



Verena Maria Martschitsch, BSc

**Optimierung des Reformierungsprozesses für den
Reformer-Eisen-Dampf-Zyklus (RESC) zur
dezentralen Produktion und Speicherung von
Wasserstoff**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Viktor Hacker

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

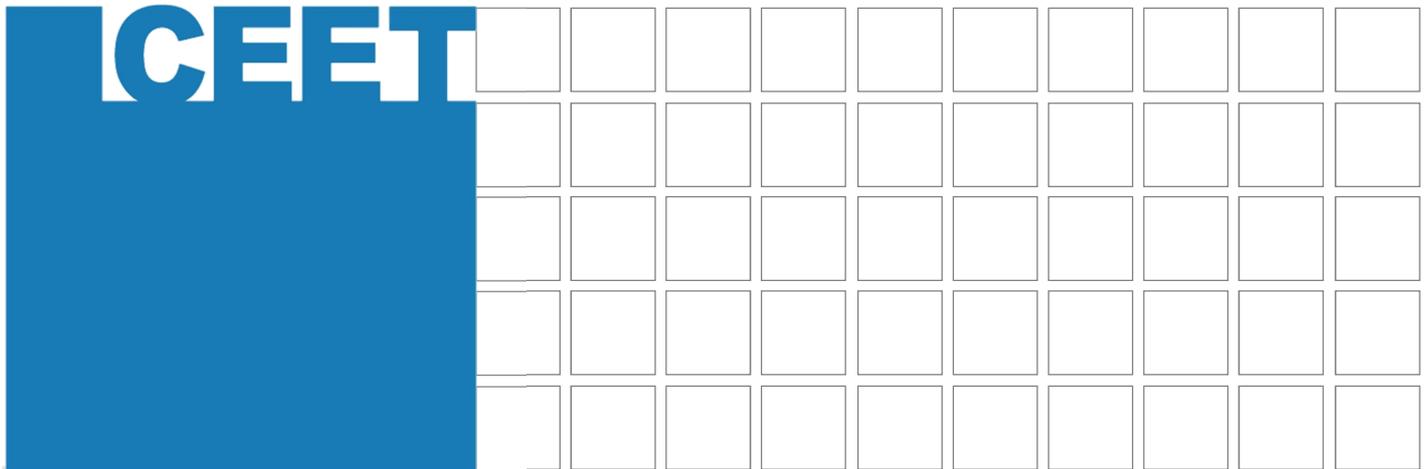
Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

10.08.2018

Datum

Martina Kersch

Unterschrift



Optimierung des Reformierungsprozesses für den Reformier-Eisen- Dampf-Zyklus (RESC) zur dezentralen Produktion und Speicherung von Wasserstoff

Verena Maria Martschitsch

Graz, August 2018



Verena Maria Martschitsch, BSc

Optimierung des Reformierungsprozesses für den Reformer-Eisen-Dampf-Zyklus (RESC) zur dezentralen Produktion und Speicherung von Wasserstoff

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieur

in

Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Viktor Hacker

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, August 2018

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 entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz,

.....

date

(signature)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen, die mich während meiner universitären Ausbildung unterstützt und begleitet haben, bedanken.

Besonderer Dank gilt:

Dem Leiter der Arbeitsgruppe Brennstoffzelle vom Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Graz Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Viktor Hacker für die Möglichkeit zur Erstellung dieser Masterarbeit.

Dipl.-Ing. Karin Malli und Dipl.-Ing. Sebastian Bock für die tolle Betreuung und die lehrreichen Stunden während der Arbeit, die eingebrachte Zeit, viele aufbauende Worte und kreative Lösungsvorschläge.

Dem Team der Arbeitsgruppe Brennstoffzelle für die abwechslungsreichen Mittagspausen und interessanten Gespräche.

Allen Angestellten des ICVT für die Hilfe und Unterstützung beim Alltag im Labor.

Meinen Studienkollegen, die im Laufe der Zeit zu guten Freunden wurden und die Studienzeit zu einem unvergesslichen Erlebnis gemacht haben.

Der Montagspartygruppe, deren Gesellschaft auch an anderen Tagen bereichernd war.

Meiner Familie, die immer für mich da ist, für die Ermöglichung des Studiums und die seelische, praktische und finanzielle Unterstützung während meiner Studienzeit.

Meinem Freund Josef, der in der letzten Phase meines Studiums eine große Unterstützung war und dessen Motivation und Begeisterung mitreißend ist.

Kurzfassung

Wasserstoff als Energieträger für automobiler Anwendungen gewinnt seit der Unterzeichnung des Klimaabkommens und der geplanten Eindämmung der Klimaerwärmung immer mehr an Bedeutung. Im Hinblick auf diese Entwicklung wurden im Rahmen der Diplomarbeit zwei Themengebiete untersucht:

- Die Charakterisierung von Katalysatorträgern zur Analyse des Wärmeübergangs bei der Methanreformierung

In industriellen Dampfreformierungsreaktoren limitiert der radiale Wärmetransport die Zuführung der Reaktionswärme. Für die Untersuchung eines innovativen Metallschaum-Trägermaterials für den Nickelkatalysator wurde ein Teststand im Technikum der TU Graz aufgebaut und in Betrieb genommen. Verschiedene Geometrien des Metallschaums wurden dabei in einem Schüttversuch dem herkömmlichen Al_2O_3 -Trägermaterial in Bezug auf Schüttdichte und Füllkörperanteil gegenübergestellt. Zur Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit wurden Versuche zur Ermittlung der radialen und axialen Temperaturverteilung für drei Füllungsszenarien mit inerten Füllkörpern durchgeführt. Die Temperaturverläufe von Al_2O_3 -Trägermaterial und Metallschaum zeigten keine signifikanten Unterschiede, es konnte keine Veränderung des Wärmeübergangs bei diesen Betriebsparametern festgestellt werden.

- Herstellung und Speicherung von Wasserstoff mit dem Eisen-Dampf-Prozess

Im zweiten Teil wurde an einem Prototyp zur Wasserstoffherstellung mittels Eisen-Dampf-Prozess (RESC) eine Parameteranalyse zur Dampfreformierung durchgeführt. Es wurde eine Analyse des Einflusses der Reformierung auf die Wasserstoffreinheit durchgeführt. Dabei wurden im Produktgas jeweils Spurenverunreinigungen von mindestens 100 ppm CO und CO_2 festgestellt. Mit dem S/C-Verhältnis von 1,2 wurde der höchste Kontaktmassenumsatz und die höchste Wasserstoffausbeute erreicht. Bei den Experimenten wurde ein maximaler Wirkungsgrad von 28,3 % bezogen auf den Heizwert des eingesetzten Methans erreicht. Es wurde keine signifikante Abnahme der Stabilität der Kontaktmasse über die Zyklen festgestellt. Dieses Verfahren bietet großes Potential für eine dezentrale Herstellung und Speicherung von Wasserstoff.

Abstract

Hydrogen as an energy source for automotive applications has become increasingly important since the signing of the Climate Agreement and the plant mitigation of global warming. Regarding to this development, two topics were examined within the scope of the diploma thesis:

- Characterization of catalyst supports for the analysis of heat transfer during methane reforming

The fast radial heat transfer in industrial steam reforming reactors presents a major challenge. For the investigation of an innovative metal foam carrier material for a nickel catalyst, a testbed was set up and put into operation at Graz University of Technology. Various geometries of the metal foam were compared in a bulk test with the conventional Al_2O_3 support material in terms of bulk density and packing ratio. To investigate the thermal conductivity, tests were carried out to determine the radial and longitudinal temperature distribution for three filling scenarios with inert packing. The temperature profiles of Al_2O_3 carrier material and metal foam showed no significant differences, no change in the heat transfer was observed at these operating parameters.

- Production and storage of hydrogen with the steam-iron process

In the second part, a parameter analysis for the steam reformer was carried out on a prototype system to produce hydrogen using the steam iron process (RESC). An analysis of the effect of steam reforming parameters on the hydrogen purity was carried out. Accompanying substances of at least 100 ppm CO and CO_2 were detected in the product gas. With an S/C ratio of 1.2 the highest oxygen carrier conversion and the highest hydrogen yield was achieved. In the experiments, a maximum efficiency of 28.3 % based on utilized methane LHV was determined. There was no significant decrease in the stability of the oxygen carrier over the cycles. This process offers great potential for the decentralized production and storage of hydrogen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Wirkungsweise von Brennstoffzellen	1
1.2	Eigenschaften von Wasserstoff	3
1.3	Herstellung von Wasserstoff	4
1.3.1	Herstellung von Wasserstoff mit Hilfe von Kohlenwasserstoffen	4
1.3.2	Herstellung von Wasserstoff durch Elektrolyse	4
1.4	Herausforderungen bei der Wasserstoffversorgung	5
1.5	Anforderungen an Qualität von Wasserstoff für automobiler Anwendungen	6
1.6	Chemical Looping Technologie	7
1.7	Motivation der Diplomarbeit	11
2	Charakterisierung von Katalysatorträgern zur Analyse des Wärmeübergangs bei der Methanreformierung	12
2.1	Theoretischer Hintergrund zur Methanreformierung	12
2.2	Charakterisierung der Katalysatoren	17
2.2.1	Versuchsdurchführung	17
2.2.2	Ergebnisse	19
2.3	Aufbau des Teststandes zur Methanreformierung	23
2.3.1	Gaszufuhr	25
2.3.2	Heizzonen	25
2.3.3	Reaktor	27
2.3.4	Kondensatoreinheit	29
2.4	Inbetriebnahme und Versuchsdurchführung	31
2.4.1	Befüllung des Reaktors	31
2.4.2	Dichtheitsprüfung	33
2.4.3	Versuchsdurchführung	34
2.5	Ergebnisse	36
2.5.1	Ergebnisse: Leerrohr	36
2.5.2	Ergebnisse: Füllung mit Al ₂ O ₃ -Trägermaterial	39
2.5.3	Ergebnisse: Füllung mit Metallschaum	42
2.6	Diskussion der Ergebnisse	45
3	Herstellung und Speicherung von Wasserstoff mittels Eisen-Dampf-Prozess	52
3.1	Theoretischer Hintergrund zum Eisen-Dampf-Prozess	52
3.2	Versuchsaufbau	56
3.2.1	Gaszufuhr	57
3.2.2	Heizzonen	57
3.2.3	Reaktor	58

3.2.4	Kondensatoreinheit.....	59
3.2.5	Analytik.....	60
3.3	Versuchsdurchführung	60
3.3.1	Versuchsvorbereitung	60
3.3.2	Reformertests	61
3.3.3	Reduktion	66
3.3.4	Oxidation	71
3.4	Ergebnisse	74
3.5	Diskussion.....	81
4	Zusammenfassung und Ausblick	85
5	Anhang.....	87
5.1	Abbildungsverzeichnis.....	87
5.2	Tabellenverzeichnis.....	90
5.3	Literaturverzeichnis	91

Symbole und Abkürzungen

"	Maßeinheit Zoll
%	Prozent
°C	Grad Celsius - Temperatureinheit
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
bar	Bar - Druckeinheit
C	Kohlenstoff
Ce	Cerium
CH ₄	Methan
CLC	Chemical Looping Combustion
CLH	Chemical Looping Hydrogen
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
DWA/PSA	Druckwechseladsorptionsanlage (Pressure Swing Adsorption)
Fe	Eisen
Fe ₂ O ₃	Hämatit
Fe ₃ O ₄	Magnetit
FeAl ₂ O ₄	Hercynit
FeO	Wüstit
GC	Gaschromatographie
GHSV	Raumgeschwindigkeit (Gas Hourly Space Velocity)
h	Zeiteinheit - Stunde
H/H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser / Wasserdampf
HZ	Heizleitung
J	Joule - Energieeinheit Nm
K	Kelvin - Temperatureinheit
Kat	Katalysatorpellet
kg	Kilogramm - Masseneinheit
kWh	Kilowattstunden
L	Liter
LFC	Flüssigkeitsmesser (Liquid Flow Controller)
LH ₂	Flüssiger Wasserstoff
m	Masse
m	Längeneinheit - Meter
MFC	Massendurchflussregler (Mass Flow Controller)
MgO	Magnesiumoxid
min	Minute
MM	Molare Masse
Mn	Mangan
mol	Stoffmenge
MV	Magnetventil

n	Stoffmenge
N ₂	Stickstoff
Na ₂ O	Natriumoxid
Ni	Nickel
Nm ³	Normkubikmeter bei 1,01325 bar und 0°C
Ø	Durchmesser
OC	Kontaktmasse (Oxygen Carrier)
Pa	Pascal - Druckeinheit
PEM-FC	Brennstoffzelle mit Protonenaustauschmembran (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
ppm	Anteile pro Million
RESC	Reformer Eisen Dampf Zyklus (Reformer Sponge Iron Cycle)
s	Sekunde
S/C	Dampf zu Kohlenstoff Verhältnis (Steam to Carbon)
SiO ₂	Siliciumdioxid
Sn	Zinn
T	Temperatur
T _c	Temperatur im Zentrum
T _{gi}	Gas Einlasstemperatur Reformer
T _{go}	Gas Auslasstemperatur Reformer
T _i	Temperatur am Einlasskranz
TiO ₂	Titan(IV)-Oxid
T _o	Temperatur am Auslasskranz
T _w	Temperatur an der Außenwand
V	Volumen
vol%	Volumsprozent
V _{SCH}	Schüttvolumen
W	Wolfram
y _i	Gaskonzentration einer Spezies i
Y*	Gleichgewichtskonzentration
Y _i	Konzentrationsverhältnis einer Spezies i
ZrO ₂	Zirkonium(IV)-Oxid
B	Luftwechselzahl
P	Dichte
ρ _{SCH}	Schüttdichte

1 Einleitung und Problemstellung

Der Weltenergiebedarf steigt kontinuierlich an. Dieses Wachstum wird größtenteils mit fossilen Brennstoffen abgedeckt. Bei der Verwendung dieser Energieträger entstehen Treibhausgase welche zur Erderwärmung beitragen. An der UN-Klimakonferenz in Paris 2015 haben sich 194 Länder das Ziel gesetzt bis zum Jahr 2050 die weltweite Klimaerwärmung durch Reduktion des CO₂-Ausstoßes auf deutlich unter 2 °C, möglichst 1,5 °C, seit Beginn der Industrialisierung 1850 zu beschränken [1]. Um dieses Ziel zu erreichen und trotzdem den wachsenden Energiebedarf zu decken, müssen erneuerbare und CO₂ neutrale Energiequellen fossile Energieträger ersetzen. Mit Wasserstoff betriebene Brennstoffzellen bieten dafür eine hervorragende Möglichkeit.

1.1 Wirkungsweise von Brennstoffzellen

Im Gegensatz zu herkömmlicher Energiegewinnung über Umsetzung eines Energieträgers durch direkte Verbrennung und damit einhergehender Freisetzung von Wärme, wird in einer Brennstoffzelle ein Energieträger durch eine elektrochemische Reaktion verstromt. Brennstoffzellen wandeln die im Kraftstoff gespeicherte chemische Energie direkt in Elektrizität um [2].

Eine Brennstoffzelle besteht aus zwei Elektroden. Zwischen den Elektronenleitern befindet sich ein fester oder flüssiger Ionenleiter, der Elektrolyt.

Eine Einteilung erfolgt hinsichtlich der Arbeitstemperatur der Brennstoffzellen in Niedertemperatur- und Hochtemperaturbrennstoffzellen. Der verwendete Elektrolyt ist entscheidend für die Namensgebung der einzelnen Typen [2].

Niedertemperaturbrennstoffzellen (80 – 200 °C) sind:

- AFC: Alkalische Brennstoffzelle (*Alkaline Fuel Cell*)
- PAFC: Phosphorsäure Brennstoffzelle (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)
- PEM-FC: Brennstoffzelle mit Protonenaustauschmembran
(*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)
- DMFC: Direktmethanol-Brennstoffzelle (*Direct Methanol Fuel Cell*)

Hochtemperaturbrennstoffzellen (600-1000 °C) sind:

- MCFC: Carbonatschmelzen-Brennstoffzelle (*Molten Carbonate Fuel Cell*)
- SOFC: Festoxid-Brennstoffzelle (*Solid Oxide Fuel Cell*)

Im Folgenden wird die Funktionsweise einer PEM-FC dargestellt, da hauptsächlich dieser Typ bei mobilen Anwendungen zum Einsatz kommt. Die PEM-FC wird mit einer Protonenaustauschmembran als Elektrolyt betrieben, siehe Abbildung 1. Dabei liefert die Gesamtreaktion als Reaktionsprodukt Wasser. Wasserstoff wird als Brennstoff an der Anode in die Brennstoffzelle geführt. An der Kathode wird als Oxidationsmittel Sauerstoff in die Brennstoffzelle geführt. An der Anode findet die Oxidation (Elektronenabgabe), an der Kathode die Reduktion (Elektronenaufnahme) statt. An beiden gasdurchlässigen Elektroden ist die Elektrolytseite mit einem Katalysator beschichtet (z.B. Platin). Zwischen den beiden Elektroden befindet sich die protonenleitfähige Membran. H_2 -Moleküle werden an der Anode dissoziiert und zu jeweils zwei Elektronen und Protonen oxidiert [1]–[3]. Die Protonen H^+ diffundieren anschließend durch die Membran zur Kathode. Die Elektroden sind in einem äußeren Stromkreis miteinander verbunden, die gebildeten Elektronen von der Anodenseite reduzieren den Sauerstoff an der Kathode. Die gebildeten O^{2-} -Ionen reagieren mit 2 H^+ -Ionen zu Wasser. Anode und Kathode werden an einen elektrischen Verbraucher angeschaltet.

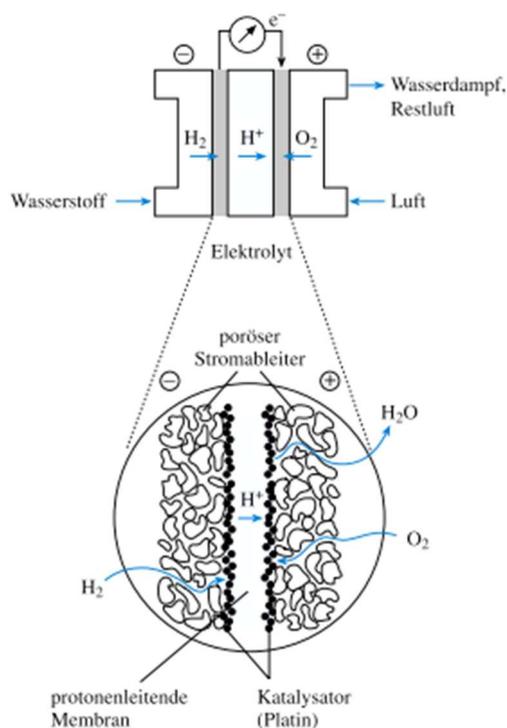


Abbildung 1: Funktionsweise einer Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle [3].

Je nach Brennstoffzellentyp erreicht die Umwandlung von chemischer Energie eines Kraftstoffes in elektrische Energie einen Wirkungsgrad von 50 bis 70 %. Dieselmotoren erreichen maximale Wirkungsgrade von 45 % [4]. Für die Automobilhersteller ist die PEM-FC eine alternative Technik für die Anwendung bei Elektroantrieben, der Gesamtwirkungsgrad ist

etwa 10% höher als der des Verbrennungsmotors. Ein weiterer Vorteil ist die CO₂-freie Betriebsweise [4].

Herausforderungen bei der Verwendung der Brennstoffzelle in mobilen Anwendungen sind die Wasserstoffspeicherung sowie die fehlende Infrastruktur zur Verteilung. Zusätzlich verlangt die PEM-FC eine hohe Reinheit des Wasserstoffs, da Verunreinigungen wie zum Beispiel Kohlenmonoxid den Katalysator in der Zelle vergiften [4].

1.2 Eigenschaften von Wasserstoff

Wasserstoff ist das kleinste Atom und leichteste und in der Natur am häufigsten vorkommende Element. Auf der Erde kommt es fast ausschließlich in gebundener Form vor (Wasser, Kohlenwasserstoffe oder in Mineralien). In der festen Erdkruste ist der Anteil des Wasserstoffes 0,88 Gew.%. Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, welches im Normzustand als zweiatomiges Molekül vorkommt. Die Energiedichte von Wasserstoff liegt gravimetrisch bei 33,3 kWh kg⁻¹ und volumetrisch bei 3 kWh Nm⁻³. Im Vergleich mit anderen Brennstoffen, wie Erdgas (13,9 kWh kg⁻¹) oder Benzin (12,7 kWh kg⁻¹) ist der gravimetrische Heizwert hoch, der volumetrische Heizwert niedrig (Benzin: 8760 kWh m⁻³). Aufgrund der niedrigen volumetrischen Energiedichte muss Wasserstoff komprimiert oder verflüssigt werden, um die Speicherdichte zu erhöhen und als Kraftstoff für mobile Anwendungen verwendet zu werden [1].

Aufgrund der geringen Dichte ist Wasserstoff ein sehr flüchtiges Gas.

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff [5].

Eigenschaft	Wert	Einheit
Dichte gasförmig	0,0899	kg Nm ⁻³
Dichte flüssig	70,79	kg Nm ⁻³
Schmelztemperatur	14,1	K
Siedetemperatur	21,15	K
Unterer Heizwert	3	kWh Nm ⁻³ (volumetrisch)
	33,3	kWh kg ⁻¹ (gravimetrisch)
Oberer Heizwert	3,5	kWh Nm ⁻³ (volumetrisch)
	39,41	kWh kg ⁻¹ (gravimetrisch)

1.3 Herstellung von Wasserstoff

Um Wasserstoff als Energieträger nutzen zu können, ist es notwendig, ihn über Umwandlungsprozesse aus Kohlenwasserstoffen oder Wasser herzustellen, da Wasserstoff nicht in seiner Reinform in der Natur vorkommt.

Für eine zukünftige Wasserstoffwirtschaft müssen große Mengen an günstigem Wasserstoff zur Verfügung stehen. Wasserstoff wird derzeit im industriellen Maßstab großteils in zentralen Anlagen hergestellt. Die industriellen Produktionsmöglichkeiten von Wasserstoff basieren derzeit auf der Erzeugung aus fossilen Kohlenwasserstoffen [6] (Kohle, Erdgas, flüssige KWs) oder mit Hilfe von Elektrizität durch Wasserelektrolyse [7], siehe Abbildung 2.

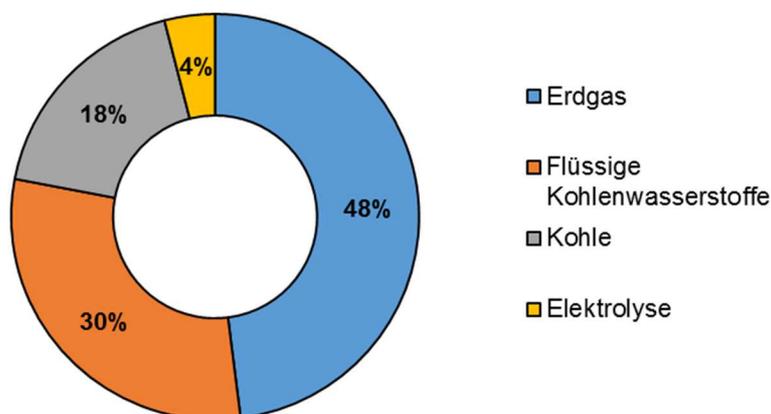


Abbildung 2: Anteile der Technologien für die Wasserstoffproduktion im industriellen Maßstab. [5]

1.3.1 Herstellung von Wasserstoff mit Hilfe von Kohlenwasserstoffen

90% des produzierten Wasserstoffs werden mit Hilfe von Kohlenwasserstoffen aus fossilen Energieträgern erzeugt. Gebräuchliche Methoden dafür sind Dampfreformierung, Partielle Oxidation oder thermisches/katalytisches Cracken [8]. 48 % des produzierten Wasserstoffs werden über die Dampfreformierung von Methan und Wasserdampf hergestellt (SMR, *Steam Methane Reforming*) [7]. Das Produktgas der Dampfreformierung besteht aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan. Der CO₂-Anteil liegt zwischen 10-20% [2].

Der SMR-Prozess zur Wasserstoffproduktion wird im Rahmen dieser Diplomarbeit untersucht.

1.3.2 Herstellung von Wasserstoff durch Elektrolyse

Aus Wasser kann Wasserstoff durch Elektrolyse gewonnen werden. Diese Technologie ist, sofern der zur Elektrolyse notwendige Strom aus 100 % erneuerbaren Energien stammt und

man von der Herstellung und Entsorgung der Anlage absieht, die einzige erprobte CO₂-freie Methode zur Wasserstoffherstellung [1], [8]. Derzeit kann die Elektrolyse aber nicht mit den Herstellungsverfahren auf Basis von Kohlenwasserstoffen konkurrieren. Die Elektrolyse hat einen Wirkungsgrad von 50-70 %, ist jedoch aufgrund der hohen Strompreise im Vergleich zu Kohle und Erdgas derzeit sehr kostenintensiv [1].

1.4 Herausforderungen bei der Wasserstoffversorgung

Eine weitere Herausforderung bei einer verbreiteten Verwendung von Wasserstoff stellt die Verteilung des Wasserstoffs zur flächendeckenden Versorgung dar. Eine zentrale Produktion mit hohem Maßstab ist kostengünstig und effizient. Für eine Verwendung des Wasserstoffs in mobilen Anwendungen ist eine lückenlose Infrastruktur notwendig. Der Transport des Wasserstoffs von einer zentralen Anlage über Pipelines, Tankfahrzeuge oder Schiffe zu einer dezentralen Versorgungsstation ist aufgrund der niedrigen volumetrischen Energiedichte von Wasserstoff teuer. Im Hinblick auf die Verwendung von erneuerbaren Energien wird Biogas aus Biomasse als Einsatzstoff zur Dampfreformierung in Betracht gezogen. Da Biomasse meist regional verfügbar ist, kann eine dezentrale Anlage diesen Rohstoff ohne lange Transportwege direkt als Einsatzstoff für die Wasserstoffproduktion verwenden [1], [7].

Zusätzlich zum Transport ist auch die Speicherung von Wasserstoff herausfordernd. Methoden der Wasserstoffspeicherung sind:

- *Druckgastanks:*

Wasserstoff wird gasförmig in Gastanks bei hohen Drücken gespeichert. In mobilen Brennstoffzellenanwendungen haben sich die Drucktanks mit einem Systemdruck von bis zu 700 bar bei Umgebungstemperatur durchgesetzt, damit lässt sich je nach Fahrzeugtyp eine Reichweite von 400 bis 600 km erreichen [2]. Die Speicherdichte ist dabei geringer als in Flüssigtanks, bei 700 bar beträgt die Energiedichte 1,3 kWh l⁻¹. Wasserstoff ist das kleinste Molekül, dadurch ist es sehr flüchtig und diffundiert durch Materialien und kleinste Undichtheiten. Bei der Wahl des Werkstoffs muss das, zusammen mit der Möglichkeit der Versprödung mitberücksichtigt werden [1].

- *Flüssigwasserstoff (Liquid Hydrogen, LH₂):*

Tiefkalter LH₂ (-253°C) wird als kryogene Flüssigkeit in vakuumisolierten Gefäßen mit Flüssigstickstoffmantel transportiert und gelagert. Flüssigwasserstoff besitzt bei 26 Kelvin und 4 bar eine Energiedichte von 2,1 kWh l⁻¹[2]. Nachteilig ist der hohe

Energieaufwand zur Verflüssigung des Wasserstoffs und die aufwändige Wärmeisolierung der Behälter. Durch das Verdampfen des flüssigen Wasserstoffs gibt es einen ständigen Verlust an Gas während der Speicherung [6].

Weitere Möglichkeiten zur Speicherung von Wasserstoff sind chemische Wasserstoffspeicher wie Hydridspeicher mit Metallyriden, Adsorption an Zeolithen oder flüssige Wasserstoffvorstufen. Diese Arten sind noch Gegenstand der Forschung [2], [6].

1.5 Anforderungen an Qualität von Wasserstoff für automobiler Anwendungen

Begleitgase aus der Dampfreformierung wirken sich nachteilig auf die Wirkungsweise und Lebensdauer von Brennstoffzellen aus. Daher wurde eine einheitliche Regelung für die maximal zulässigen Stoffmengenanteile der einzelnen Begleitgase eingeführt. Die Normen SAE J2719 und ISO 14687-2 bestimmen die Qualität und notwendige Reinheit von gasförmigen Wasserstoff für PEM-Brennstoffzellenfahrzeuge.

Characteristics (assay)	Type I, Type II
	Grade D
Hydrogen fuel index (minimum mole fraction) ^a	99,97 %
Total non-hydrogen gases	300 µmol/mol
Maximum concentration of individual contaminants	
Water (H ₂ O)	5 µmol/mol
Total hydrocarbons ^b (Methane basis)	2 µmol/mol
Oxygen (O ₂)	5 µmol/mol
Helium (He)	300 µmol/mol
Total Nitrogen (N ₂) and Argon (Ar) ^b	100 µmol/mol
Carbon dioxide (CO ₂)	2 µmol/mol
Carbon monoxide (CO)	0,2 µmol/mol
Total sulfur compounds ^c (H ₂ S basis)	0,004 µmol/mol
Formaldehyde (HCHO)	0,01 µmol/mol
Formic acid (HCOOH)	0,2 µmol/mol
Ammonia (NH ₃)	0,1 µmol/mol
Total halogenated compounds ^d (Halogenate ion basis)	0,05 µmol/mol
Maximum particulates concentration	1 mg/kg

Abbildung 3: Verzeichnis der maximal erlaubten Stoffmengenanteile der Begleitstoffe bei Betankung einer PEM-FC in einem Fahrzeug. Auszug aus der Norm ISO 14687-2:2012 Part 2.

ISO 14687-2 schreibt dabei einen Wasserstoffmengenanteil von 99,97 % vor [10]. Erlaubte Verunreinigungen sind dabei unter anderem 0,2 ppm Kohlenmonoxid. Kohlenmonoxid gilt als Katalysatorgift für die Brennstoffzelle. Gaslieferanten liefern Wasserstoff für die Anwendung in Brennstoffzellen mit einer Reinheit von 5.0, also einem Stoffmengenanteil von $\geq 99,999$ % H₂.

Um den Wasserstoff aus dem Reformer für die Anwendung in Brennstoffzellen nutzen zu können, müssen die Kontaminationen von CH_4 , CO und CO_2 aus dem Produktgas der Dampfreformierung entfernt werden, um Schädigungen der Brennstoffzelle zu vermeiden [11].

Eine Aufreinigung des Reformergases wird bei großtechnischen Anlagen üblicherweise im Anschluss an die Dampfreformierung und Wassergas Shift Reaktion in einer Druckwechseladsorptionsanlage (DWA/PSA-Anlage) durchgeführt. Das Reformergas wird bei hohem Druck über Molekularsiebe und Aktivkohle durch den Adsorber geführt. Die Begleitgase CO , CO_2 und CH_4 , die bei der Dampfreformierung von Methan mit Wasserdampf entstehen, werden an den Sieboberflächen adsorbiert. Wasserstoff wird nicht adsorbiert und kann als Produktgas entnommen werden [2].

Weitere Reinigungsverfahren sind Membrandiffusion, eine Umsetzung zu Hydriden oder eine Form der Chemical Looping Technologie.

1.6 Chemical Looping Technologie

Historisch gesehen wurde der Chemical Looping Prozess 1903 von Howard Lane entwickelt. 1911 wurde der von Lane entwickelte Prozess zur Produktion von Wasserstoff von Messerschmitt unter dem Namen Eisen-Dampf-Prozess (*Steam-Iron-Process*) patentiert. Heutzutage wird dieser Prozess als Chemical Looping Hydrogen (CLH) bezeichnet und gilt als Teilgebiet der Chemical Looping (CL) Technologie. In Abbildung 4 ist eine schematische Darstellung der Funktionsweise des CL-Prozesses dargestellt [12].

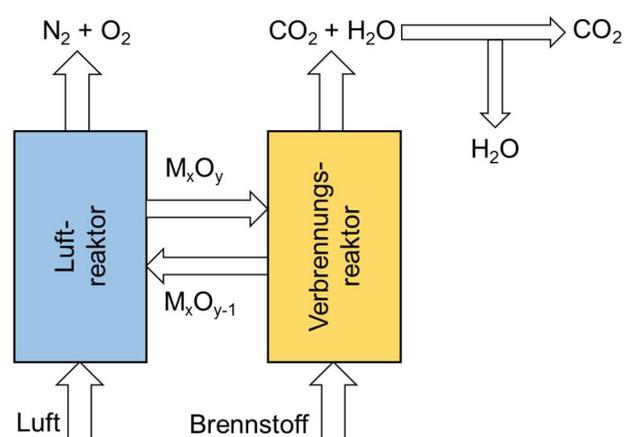


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Chemical Looping (CL) Prozesses.

In dem Prozess wird ein Metalloxid als Sauerstoffträger (Kontaktmasse / *Oxygen Carrier, OC*) verwendet. Diese Kontaktmasse wird zuerst in einem Luftreaktor mit Sauerstoff aus Luft oxidiert. Die oxidierte Kontaktmasse wird dann in einen Verbrennungsreaktor überführt. Dort reagiert der Sauerstoff aus der Kontaktmasse mit zugeführten reduzierenden Gasen (H_2 , CO_2 ,

Kohlenwasserstoffe). Die Kontaktmasse wird reduziert und zurück in den Luftreaktor geführt, wo sie mit Luft wieder oxidiert wird. Die Ausführung der CL-Technologie erfolgt meist in zwei, miteinander verbundenen Wirbelschichtreaktoren [13].

Die erreichte Wärmemenge bei Oxidation und Reduktion entspricht derselben Wärmemenge bei einer direkten Verbrennung mit Luft. Vorteil dieser Ausführung ist die flammenlose Verbrennung bei stickstofffreier Atmosphäre. Dadurch entstehen während der Oxidation des Brennstoffs keine Stickoxide, der Abgasstrom beinhaltet bei geeigneter Prozessführung fast ausschließlich CO_2 und H_2O . Durch die Kondensation des anfallenden Wasserdampf kann CO_2 getrennt und anschließend gespeichert werden (CCS Carbon Capture and Storage) [14].

Als Basismetalle für die Kontaktmasse kommen Nickel (Ni), Kupfer (Cu), Mangan (Mn), Eisen (Fe), Molybdän (Mo), Germanium (Ge) und Wolfram (W) in Frage [32]. Die Anforderungen an die Kontaktmasse sind dabei unter anderem [15]:

- Hohe Sauerstoffaustauschkapazität
- geringe Neigung zur Kohlenstoffbildung
- mechanische und thermische Stabilität während der Zyklen
- gute Strömungseigenschaften und Festigkeit gegen Abrieb (besonders wichtig bei Wirbelschichtausführungen)

Wird diesem Prozess der Chemical Looping Technologie ein weiterer Prozessschritt hinzugefügt, kann damit reiner Wasserstoff produziert werden (Chemical Looping Hydrogen CLH). Dabei kann Wasserstoff durch eine Oxidation der Kontaktmasse mit Wasserdampf erzeugt werden. Die Ausführung kann mit 3 Reaktoren (Luftoxidation, Wasserdampfoxidation und Verbrennung) durchgeführt werden. Der Prozess kann aber auch nur mit Verbrennungsreaktor und Wasserdampfoxidationsreaktor realisiert werden [15].

Die Chemical Looping Hydrogen Technologie ist sowohl in Wirbelschichtreaktoren als auch in Festbettreaktoren realisierbar.

Bei der Realisierung des Prozesses als Wirbelschicht zirkuliert die Kontaktmasse zwischen den getrennten Reaktoren oder Reaktorbereichen. Dieses System hat den Nachteil eines

komplexen Betriebes und längerer Anfahrzeiten. Dafür kann eine kontinuierliche Betriebsweise realisiert werden und damit ununterbrochen Wasserstoff produziert werden [15].

Im Festbettreaktor ist die Kontaktmasse in einem Reaktor geschüttet, die Einsatzgase werden je nach Betrieb (Oxidation oder Reduktion) umgeschaltet. Diese Ausführung bietet einen einfachen Aufbau ohne bewegte Teile [15].

Das Potential des Eisen-Dampf-Prozesses wurde von Hacker et al bereits 2003 diskutiert, welcher eine Reformereinheit mit dem Chemical-Looping-Hydrogen-Prozess in einem Festbettreaktor kombiniert. Dabei wurde Methan in einem Steam Reformer zu Synthesegas umgesetzt. Das Synthesegas wurde anschließend für die Reduktion einer eisenbasierten Kontaktmasse verwendet. Darauffolgend wurde im Oxidationsschritt Wasserdampf zu reinem Wasserstoff umgeformt. Zusätzlich wird ein Recyclestrom aus dem Reduktionsgas zurück in den Reformer geführt um den Wirkungsgrad zu erhöhen.

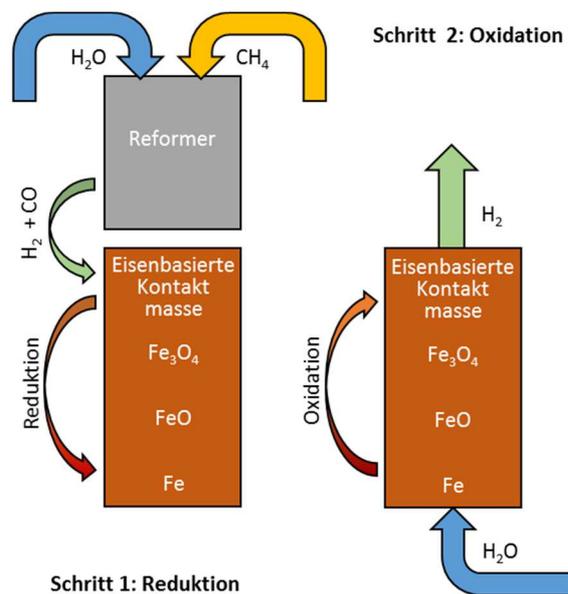


Abbildung 5: Grundsätzliches Prinzip des RESC-Prozesses an der TU Graz während der Reduktion und Oxidation.

Im Jahr 2014 wurde der Eisen-Dampf-Prozess im Festbettreaktor zur Erzeugung von Druckwasserstoff untersucht. Dabei wurde der Oxidationsprozess von Nestl et al [8] bei erhöhtem Druck bis zu 16 bar durchgeführt, um Druckwasserstoff zu erzeugen, der direkt für die Brennstoffzelle verwendet werden kann. Mit diesem Prozess konnte eine hohe Reinheit, mit einem Gesamtbetrag von 700 ppm CO₂ erreicht werden. CO wurde im Produktgas nicht detektiert.

Voitic [16] untersuchte die Herstellung der Eisenkontaktmassen aus pulverförmigen Ausgangsstoffen mittels Trockenmischung mit verschiedenen Zusatzstoffen. Bei Verwendung einer Kontaktmasse aus Eisenoxid und 5 Gew% Al_2O_3 und 5 Gew% CeO_2 konnte Druckwasserstoff von 50 bar mit einer Reinheit zwischen 99.958 % und 99.999 % erzeugt werden.

An der Technischen Universität Graz wurde 2016 eine 10 kW_{th} Prototypenanlage für den Reformer-Eisen-Dampf-Zyklus (Reformer Steam Iron Cycle - RESC) als Modifikation der CLH Technologie vorgestellt (Abbildung 5). Diese Modifikation basiert auf dem Eisen-Dampf-Prozess. In Kombination mit dem Prozess der Dampfreformierung ermöglicht RESC eine Konvertierung von Kohlenwasserstoffen in ein Synthesegas aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, welches eine Kontaktmasse reduziert. Mit Wasserdampf kann die Kontaktmasse anschließend oxidiert werden, reiner Wasserstoff entsteht. Im Unterschied zu den herkömmlichen Ausführungen der CLH Technologie als Wirbelschicht, wurde die Technologie an der TU Graz im Festbettreaktor ausgeführt.

Das Festbettreaktorsystem ist geeignet für die dezentrale Wasserstoffversorgung und die direkte Druckwasserstoffproduktion. Darüber hinaus ermöglicht diese Ausführung einen diskontinuierlichen Betrieb und kann als Wasserstoffspeichersystem verwendet werden. Indem das Eisen in seinem reduzierten Zustand gehalten wird, wird eine Speicherung der chemisch gebundenen Energie zur Wasserstofferzeugung ohne Verluste durch Diffusion oder Verdampfung erreicht [17]. Mit diesem Verfahren ist es möglich, dezentralisiert nach Bedarf Wasserstoff zu produzieren. Ist der Bedarf gedeckt, wird der Wasserdampfzufluss gestoppt. Die Kontaktmasse kann dabei in der jeweiligen Oxidationsstufe gelagert werden [8].

1.7 Motivation der Diplomarbeit

Um die Herausforderungen, energieeffiziente Wasserstoffproduktion, hohe Reinheit und dezentrale Wasserstoffversorgung, zu bewältigen, sollen im Rahmen dieser Arbeit folgende Themengebiete untersucht werden:

- Die Charakterisierung von Katalysatorträgern zur Analyse des Wärmeübergangs bei der Methanreformierung

Zur Optimierung des Wärmeübergangs für die endotherme Dampfreformierungsreaktion soll ein Teststand geplant und aufgebaut werden. Erste Charakterisierungen von verschiedenen Katalysatorträgern sollen durchgeführt werden.

- Herstellung und Speicherung von Wasserstoff mit dem Eisen-Dampf-Prozess

Parallel zur Untersuchung der Dampfreformierung wurde ein Teststand für den Eisen-Dampf-Prozess im Industriemaßstab aufgebaut. Im Rahmen dieser Arbeit sollen Validierungsversuche durchgeführt und die Einflüsse der Prozessparameter auf Speicherkapazität, Reinheit und Wasserstoffausbeute theoretisch und praktisch an der Anlage untersucht werden.

2 Charakterisierung von Katalysatorträgern zur Analyse des Wärmeübergangs bei der Methanreformierung

Aufgrund der endothermen Reaktion bei der Dampfreformierung bedarf es eines hohen Wärmeeintrags während der Dampfreformierung. Neuartige Katalysatorträger sollen den Wärmeübergang ins Zentrum verbessern und hierbei hohe Oberflächen bei geringem Druckverlust zur Verfügung stellen. In diesem Kapitel wird die Methanreformierung näher erläutert. Im Rahmen der Diplomarbeit wurden verschiedene Katalysatorträger charakterisiert. Ein Teststand zur Erprobung der Katalysatorträger wurde geplant und aufgebaut.

2.1 Theoretischer Hintergrund zur Methanreformierung

Die Dampfreformierung mit Methan ist der meist angewendete Prozess zur Herstellung von Wasserstoff.

In diesem Prozess wird ein Kohlenwasserstoff, in diesem Fall Methan aus fossiler Quelle, vorgeheizt, anschließend mit Wasserdampf vermischt und dann über ein ebenfalls beheiztes Katalysatorbett aus Nickel geführt. Dabei werden Wasserstoff (H_2), Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO_2) erzeugt (Reaktion 1 und 3). CO wird mit überschüssigem Wasserdampf über die Wassergas-Shift-Reaktion weiter zu CO_2 und H_2 umgesetzt (Reaktion 2). [18]

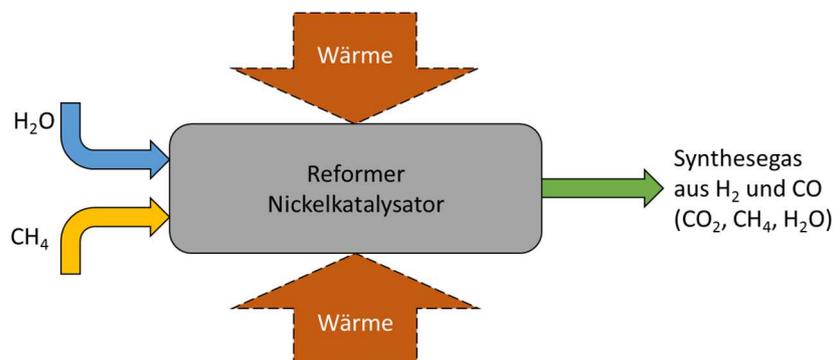
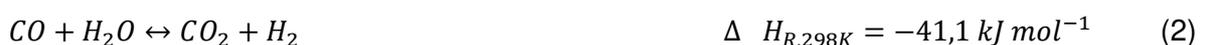


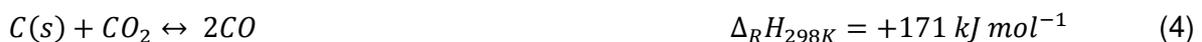
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Dampfreformierung mit Methan.

Aufgrund der stark endothermen Reaktionen (1) und (3) ist ein kontinuierlicher Wärmeeintrag notwendig, die Reaktion wird üblicherweise bei über 750 °C und einem Druck von $14 - 40\text{ bar}$ durchgeführt. [19] [20]





Ist die Wärmeleitung während der Dampfreformierung nicht gleichförmig oder gestört, kann es bei zu niedrigen Temperaturen zu Kohlenstoffbildung (Reaktion 4) kommen. Bei zu hohen Temperaturen entsteht Kohlenstoff durch CH_4 -Zersetzung (Reaktion 5). Durch die Entstehung von Kohlenstoff und Karbonnadeln kann es zu Deaktivierung des Katalysators, Aufbrechen des Trägermaterials oder höherem Gegendruck kommen, was zu einem verringerten Reaktionsumsatz führt [21].



In Abbildung 7 ist das Boudouard-Gleichgewicht zu Reaktion 4 über eine Temperatur von 700 bis 1400 Kelvin und einem Druck von 10^5 Pa aufgetragen. Hohe Temperaturen verschieben das Gleichgewicht auf die Produktseite (CO). Bei höheren Drücken verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Eduktseite, da nach dem Prinzip von Le Chatelier (Prinzip des kleinsten Zwanges) das Volumen von 2 Molekülen ($2CO$) auf ein Molekül (CO_2) reduziert wird.

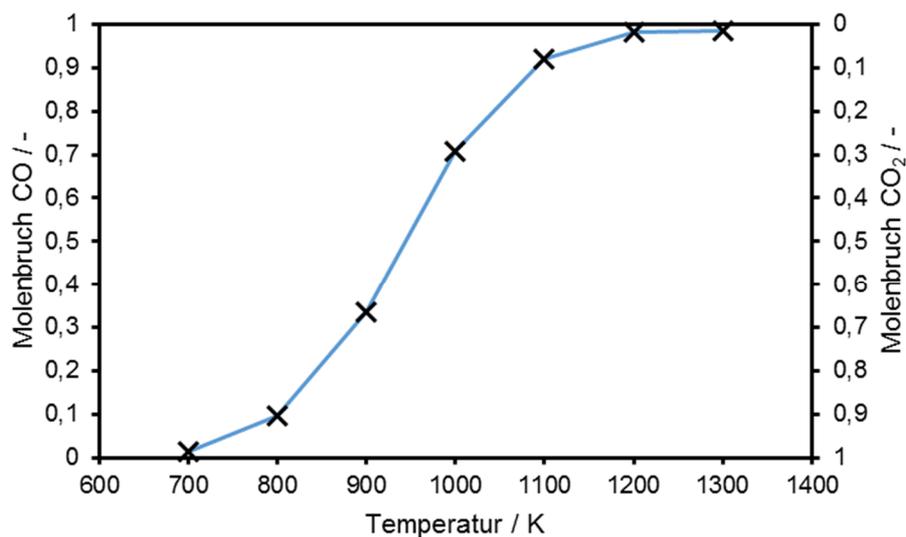


Abbildung 7: Boudouard-Gleichgewicht von 700 bis 1300 Kelvin bei 10^5 Pa [4].

Die Kohlenstoffbildung hängt auch vom S/C-Verhältnis ab. Der Partialdruck von Methan ist bei einem niedrigerem S/C-Verhältnis höher, mehr Methan kann umgesetzt werden. Dementsprechend steigt die Kohlenstoffbildung. Weiters ist weniger Wasserdampf für eine Oxidation des Kohlenstoffs vorhanden. Zusätzlich sinkt die Temperatur durch die höhere

Umsatzrate, da mehr Methan umgesetzt wird, was wiederum Kohlenstoffbildung begünstigt [4].

In industriellen Anwendungen wird als Katalysator Nickel verwendet, der auf einem keramischen Trägermaterial, bestehend aus Al_2O_3 , aufgetragen wird. Typischerweise kommen zylindrische oder kugelförmige Pellets zum Einsatz [22].

Edelmetalle wie Rhodium und Ruthenium sind ebenso als Katalysatoren geeignet, sie sind besonders bei niedrigen S/C-Verhältnissen robuster gegen Kohlenstoffabscheidung als Nickel. In industriellen Anwendungen wird trotzdem Nickel aufgrund der geringeren Kosten verwendet [23].

Für die industrielle Nutzung muss das Katalysatorbett mehrere, schwer miteinander vereinbare Eigenschaften erfüllen. Ein niedriger Druckverlust über das Katalysatorbett ist einzuhalten, was mit hoher Porosität sichergestellt werden kann. Zusätzlich sorgt eine hohe aktive Oberfläche für einen größeren Reaktionsumsatz. Ein guter radialer Wärmeaustausch ist wichtig, dies kann über Trägermaterialien mit guter Wärmeleitfähigkeit ermöglicht werden. Zusätzlich müssen die Katalysatorpellets hohe thermische und chemische Stabilität aufweisen, um langfristigen Einsatz und eine gleichförmige Wärmeverteilung während der Dampfreformierung garantieren zu können [22].

Bei Rohrreaktoren spielt besonders die radiale Wärmeübertragung eine große Rolle. Im Einlassbereich trifft das Methan-Wasserdampf-Gemisch auf den Katalysator. Die Reaktionsraten sind hier am höchsten. Die Temperatur sinkt aufgrund der endothermen Charakteristik am stärksten ab. Zudem ist das Gas durch den Ofen hier noch am geringsten vorgewärmt. In den Regionen mit niedriger Temperatur ist die Gefahr der Kohlenstoffbildung am höchsten. Richtung Reaktorausgang nimmt der radiale Temperaturgradient ab, da das Gas durch die heiße Reaktorwand weiter aufgewärmt, und die Energie über die Länge ins Zentrum des Reaktors transportiert wird.

Generell kann Wärme durch Leitung, Konvektion und Strahlung übertragen werden. Je nach übertragendem Medium und treibendem Temperaturgefälle kommt den einzelnen Übertragungsarten verschiedene Bedeutung zu. In Gasen oder Flüssigkeiten überlagert sich dem Wärmeleitvorgang aufgrund eines Temperaturgradienten ein Energietransport durch die strömende Bewegung (Konvektion) und durch Wärmestrahlung [24]. Ab einer Temperatur von 550 °C beginnen Körper zu glühen und die Strahlungswärme wird sichtbar.

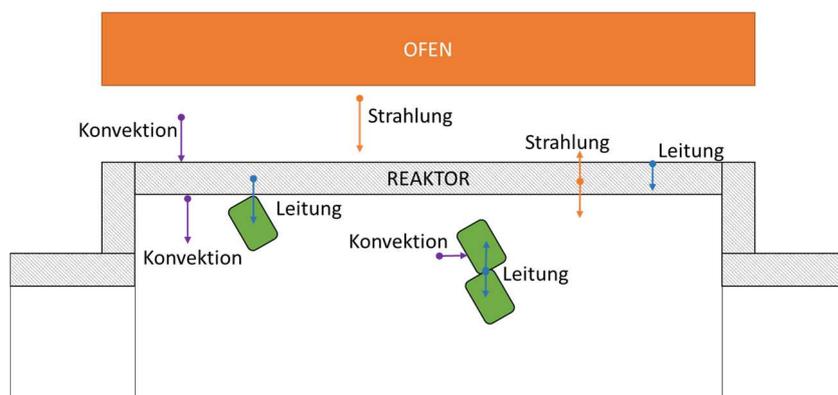


Abbildung 8: Wärmeübertragungsmechanismen im Rohrreaktor. [22,23]

Die Mechanismen der Wärmeübertragung vom Ofen in den Reaktor und im Reaktor selbst sind in Abbildung 8 dargestellt. Der Wärmetransport vom Ofen zur Reaktorwand erfolgt durch Strahlung, Wärmeleitung und Konvektion, sofern die Luft zwischen Ofen und Reaktor in Bewegung ist. Die Reaktorwand leitet Wärme und emittiert Strahlung. Gas-Pellet-Erwärmung erfolgt durch Konvektion, Pellet-Pellet-Wärmeübertragung durch Wärmeleitung [25]. Die Innenwand erwärmt das vorbeiströmende Gas durch Konvektion. Der Beitrag der jeweiligen Mechanismen zum gesamten Wärmetransport ist von unterschiedlicher Größe und hängt neben anderen Größen von den Temperaturdifferenzen, der Übertragungsfähigkeit (Wärmeübergangswiderstände, Wärmeleitwiderstände, Wärmeaustauschfläche), dem Massenstrom und der Wärmekapazität ab [26]. Der Effekt der Wärmestrahlung erhöht sich mit der Temperatur des Körpers. Die Strahlungsenergieemission eines ideal schwarzen Körpers ist proportional zur vierten Potenz seiner absoluten Temperatur. Reale Oberflächen absorbieren und emittieren weniger Strahlung als ideale schwarze Körper bei derselben Temperatur. [30]

Der Teststand an der TU Graz am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik wurde für die Verwendung eines innovativen Metallschaumträgermaterials errichtet, mit dem Ziel den Wärmeübergang von der Außenwand in das Zentrum des Reaktors

zu untersuchen. Die Struktur des Metallschaums ist durchgehend porös, dünne Streben bilden eine homogene, reproduzierbare und steuerbare Morphologie. Die Formen der Metallschaumpellets können flexibel gestaltet werden [22]. Durch die raue Oberfläche an den Streben ist der Schaum besonders für eine Beschichtung mit katalytisch aktivem Washcoat geeignet. Durch die offenen Zellen bieten die porösen Metallschäume eine hohe Oberfläche und verbesserte thermische Eigenschaften und damit einen besseren Wärme- und Stoffübergang als herkömmliche Katalysatorpellets aus Al_2O_3 . Zusätzlich steigt der Wärmeübergang durch Wärmestrahlung der Metallschaumpellets in den höheren Temperaturbereichen von 500 – 800 °C [31].

Aluminiumoxidpellets neigen dazu, beim Füllvorgang zu zerbrechen oder aufgrund thermischer Belastungen zu zerbrechen, was zu erhöhtem Druckverlust und geringerer Reaktivität führen kann. Metallschaumpellets bieten dagegen höhere thermische als auch mechanische Stabilität [22].

Im Rahmen der Diplomarbeit sollen verschiedene Katalysator-Pellets untersucht werden. Ziel ist eine Charakterisierung in Hinblick auf Wärmeübergang von der beheizten Reaktorwand ins Zentrum des Reaktors. Je besser der Wärmeübergang, desto besser wird die Reaktion umgesetzt und desto weniger Kohlenstoff wird gebildet. Der Einfluss unterschiedlicher Geometrien soll im Laufe des Projektes untersucht werden. Die Formen des Metallschaums sind Zylinder, Hexagone und Würfel. Das Al_2O_3 -Trägermaterial ist ein Zylinder mit fünf Bohrungen.

2.2 Charakterisierung der Katalysatoren

Für die Untersuchung des Wärmeübergangs wurden sechs verschiedene Katalysatorpellets zur Verfügung gestellt. Die Pellets wurden aufgrund ihrer Form, Gewicht und Größe hinsichtlich der Schüttdichte und dem Füllkörperanteil untersucht. Schüttdichte und Füllkörperanteil haben einen großen Einfluss auf den Gasfluss und die Wärmeübertragung in einer Schüttung. Große Lücken in der Schüttung verschlechtern die Wärmeübertragung und die Reaktivität in diesem Bereich.

2.2.1 Versuchsdurchführung

Für den Versuchsaufbau zum Schüttversuch wurden fünf verschiedene Geometrien von Katalysatoren aus NiCrAl mit einer Porosität von etwa 90% bereitgestellt. Zusätzlich wurden Katalysatorpellets der Firma Clariant Reformax 330 5H aus Al_2O_3 mit Nickelkatalysatorbeschichtung im Schüttversuch charakterisiert.

Die einzelnen Formen der Pellets werden im folgenden Kapitel mit Kat abgekürzt. Die Pellets sind in Abbildung 9 dargestellt. Kat 1 bis Kat 5 sind Pellets aus Metallschaum. Kat 1 bis Kat 4 sind zusätzlich noch mit Nickelkatalysator beschichtet. Kat 1 entspricht einem Metallschaumkatalysator mit der Form eines Zylinders. Kat 2 hat die Form eines gleichseitigen Würfels. Die Form von Kat 3 entspricht einem Hexagon. Kat 4, ebenfalls ein Hexagon, ist an den Stirnseiten mit hexagonförmigen Metallplättchen versehen um den Effekt der Wärmestrahlung bei höheren Temperaturen zu verstärken. Kat 5 hat dieselbe Form und Größe wie Kat 3, ist jedoch nicht zusätzlich mit Nickelkatalysator beschichtet. Kat 6 besteht aus Al_2O_3 und hat die Form eines Zylinders mit 5 axialen Bohrungen. Zur Charakterisierung des Kats wurden je zehn Stichproben und die Größe sowie das Gewicht gemessen.

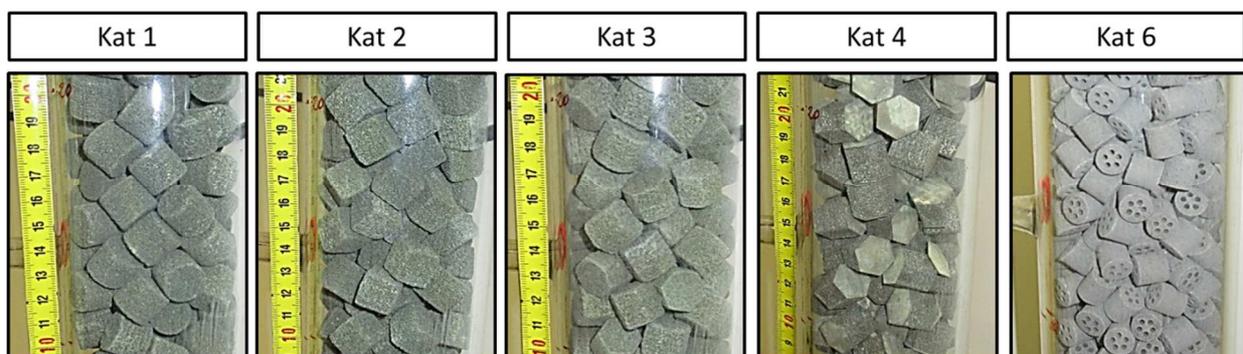


Abbildung 9: Kat 1, Kat 2, Kat 3 (Kat 5), Kat 4 und Kat 6 im Schüttversuch in der Glaskolonne.

Im Anschluss wurde der Schüttversuch durchgeführt. Eine definierte Anzahl von 185 Pellets wurden über einen Trichter in eine Glaskolonne gefüllt und die Höhe abgemessen. Dieser Versuch wurde sechs Mal wiederholt und die gemessenen Füllhöhen gemittelt. Mit Hilfe des Innendurchmessers der Glaskolonne wurde das Schüttvolumen berechnet. Daraus konnte die Schüttdichte bestimmt werden. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 10 dargestellt. Der Innendurchmesser der Kolonne beträgt 7,4 cm. Auf einer Füllhöhe von 13,5 cm wurde ein Thermoelement angebracht. Nachdem die Pellets die Füllhöhe des Thermoelements erreicht hatten, wurde das Thermoelement so platziert, dass der Messpunkt im Mittelpunkt des Rohrdurchmessers lag. Dann wurden die restlichen Pellets darüber geschüttet. Damit wurde die Bildung von Lücken um die Thermoelemente im Rektoraufbau verhindert. Dieser Vorgang entsprach dem vorgesehenen Füllvorgang im Reaktor am Teststand.

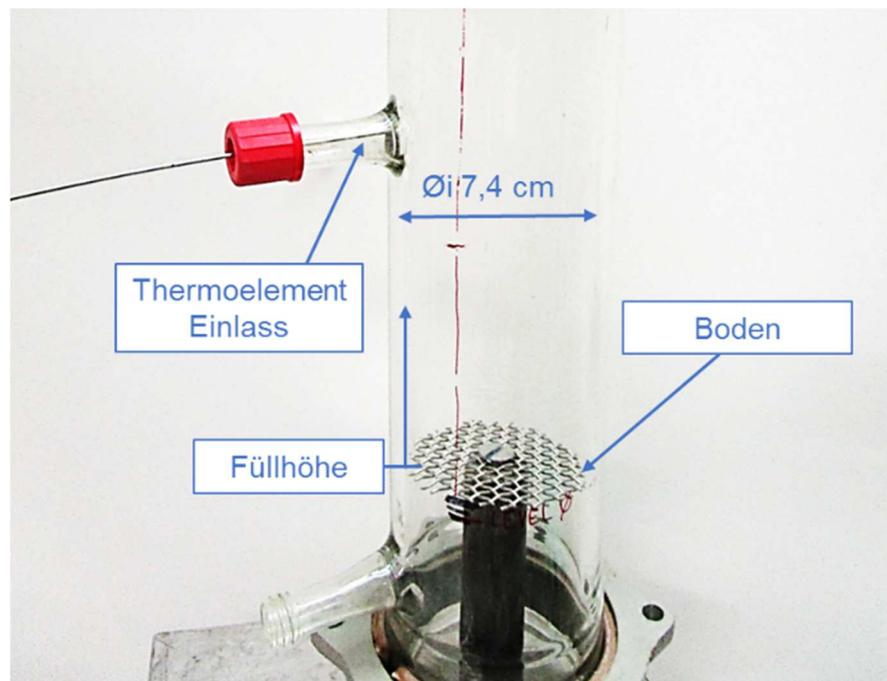


Abbildung 10: Versuchsaufbau zur Ermittlung der Schüttdichte und des Füllkörperanteils.

2.2.2 Ergebnisse

Zehn Pellets von jedem Katalysatortyp wurden entnommen und anhand ihrer Größe und ihres Gewichts charakterisiert. Die daraus ermittelten durchschnittlichen Werte sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Werte in den Klammern entsprechen der Standardabweichung. Das Volumen wurde aus den Abmessungen rechnerisch ermittelt.

Tabelle 2: Gemittelte Abmessungen, Masse und Volumen eines Pellets des jeweiligen Katalysatorträgertyps Kat 1 - Kat 6. Die Werte in den Klammern entsprechen der Standardabweichung.

Name	Form	Abmessungen			Masse / g	Volumen / cm ³
		Höhe / cm	Ø / cm			
Kat 1	Zylinder	Höhe / cm	Ø / cm		2,18 (0,09)	3,32
		1,52 (0,06)	1,67 (0,06)			
Kat 2	Würfel	a / cm	b / cm	c / cm	2,24 (0,18)	3,37
		1,50 (0,0)	1,50 (0,0)	1,49 (0,0)		
Kat 3	Hexagone	Höhe / cm	Inkreisdurchmesser / cm		2,50 (0,17)	3,37
		1,50 (0,0)	1,61 (0,01)			
Kat 4	Hexagone mit Lamellen	Höhe / cm	Inkreisdurchmesser / cm		2,94 (0,0)	3,56
		1,60 (0,01)	1,60 (0,0)			
Kat 5 inaktiv	Hexagone	Höhe / cm	Inkreisdurchmesser / cm		1,91 (0,08)	3,36
		1,50 (0,0)	1,61 (0,01)			
Kat 6 Reformax	Zylinder mit Bohrungen	Höhe / cm	Ø Pellet / cm	Ø Bohrung / cm	1,74 (0,06)	1,38
		1,30 (0,42)	1,45 (0,02)	0,15 (0,08)		

Im Hinblick auf die Masse ist Kat 4 mit Lamellen 2,94 g am schwersten. Die Lamellen, Metallplättchen an der Stirnseite, haben eine Dicke von 0,05 cm, sie sollen den Effekt der Wärmestrahlung bei höheren Temperaturen verstärken. Kat 5 entspricht den Abmessungen von Kat 3, aufgrund der fehlenden Beschichtung sind die Pellets um 0,59 g leichter. Kat 2 (Würfel) und Kat 3 (Zylinder) sind, bezogen auf Gewicht und Volumen, sehr ähnlich. Kat 6 besitzt die kleinsten und leichtesten Pellets mit einem Volumen von 1,38 cm³ und einer Masse von 1,74 g.

Im Anschluss an die Charakterisierung der Kats hinsichtlich Gewicht und Größe wurde der Schüttversuch durchgeführt. Die Ergebnisse der Schüttversuche sind in Tabelle 3 dargestellt. Kat 6 wurde nicht mit einer definierten Anzahl an Pellets vermessen. Die Werte für Kat 6 in Tabelle 3 wurden rechnerisch aus einem anderen Schüttversuch ermittelt, bei dem, in derselben Glaskolonnen, eine Höhe von 30 cm mit 677 Pellets erreicht wurde.

Laut Definition entspricht die Schüttdichte ρ_{sch} einer Masse m_s eines porösen Systems bezogen auf das Gesamtvolumen V_{sch} .

$$\rho_{sch} = \frac{m_s}{V_{sch}} \quad (6)$$

Der Füllkörperanteil kann mit dem Volumen der Schüttung gegenüber dem Gesamtvolumen berechnet werden.

$$\text{Füllkörperanteil} = \frac{\text{Anzahl Pellets} * \text{Volumen Pellet}}{\text{Füllvolumen Schüttung}} \quad (7)$$

Tabelle 3: Ergebnisse des Schüttversuchs für 6 verschiedene Metallschaumkatalysatoren / -träger. Die Werte in den Klammern entsprechen der Standardabweichung.

Name	Form	Gewicht / g	Füllhöhe / cm	Schüttdichte / g l ⁻¹	Füllkörperanteil / vol%
Kat 1	Zylinder	401,9	25,4 (1,0)	368,4 (13,83)	56,2
Kat 2	Würfel	410,6	25,1 (0,9)	380,6 (13,21)	57,8
Kat 3	Hexagone	455,2	25,1 (1,0)	422,0 (16,60)	57,8
Kat 4	Hexagone mit Lamellen	547,5	30,8 (1,0)	413,5 (13,42)	49,7
Kat 5 inaktiv	Hexagone	355,4	24,9 (0,8)	331,7 (10,7)	58,1
Kat 6 Reformax	Zylinder mit Bohrungen	321,4	8,2	912	72,5

Eine Anzahl von 185 Pellets des Kat 6 erreicht eine berechnete Füllhöhe von 8,2 cm und damit etwa ein Drittel der erreichten Füllhöhen der Metallschaumkatalysatoren (Kat 1 bis Kat 5). Die Schüttdichte ist dreimal so hoch, der Füllkörperanteil beträgt 72,5 %.

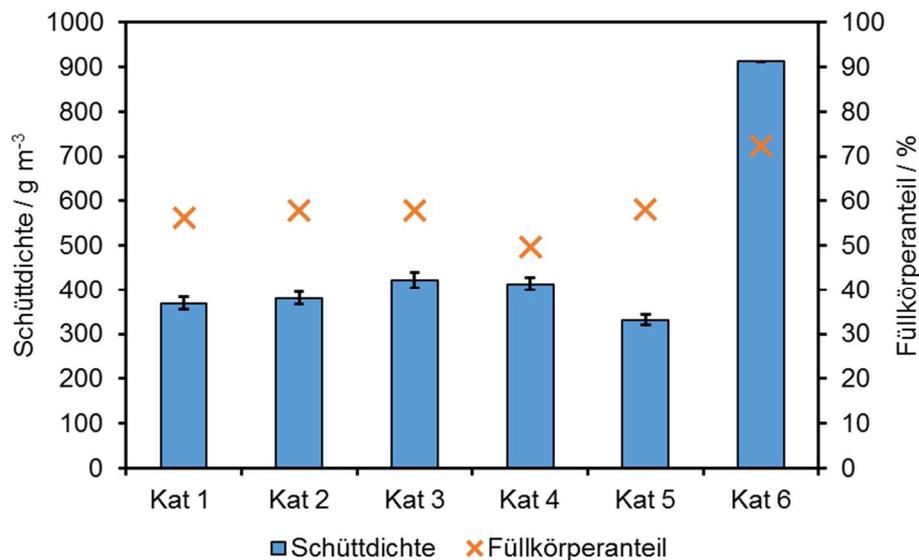


Abbildung 11: Darstellung von Schüttdichte (Balken) und Füllkörperanteil (Punkte) für die sechs verschiedenen Pellets.

Tabelle 3 und Abbildung 11 zeigen auch, dass die Hexagon förmigen Füllkörper Kat 3 die höchste Schüttdichte der Metallschaumpellets aufweisen. Kat 5 hat zwar dasselbe Volumen, erreicht jedoch aufgrund der niedrigeren Masse eine geringere Schüttdichte (siehe Tabelle 2). Kat 5 und Kat 3 entsprechen dem selben Volumen, das Gewicht unterscheidet sich um 0,6 g. Dementsprechend ist der Füllkörperanteil sehr ähnlich, da dieser nur auf das Volumen bezogen ist. Kat 4, ebenfalls ein Hexagon, hat die höchste Masse und Füllhöhe, bei der Schüttdichte liegt Kat 4 hinter Kat 3.

Kat 1, Kat 2 und Kat 3 haben ähnliche Massen. Die Schüttdichte beim Kat 1 ist am kleinsten. In Abbildung 9 ist erkennbar, dass bei Kat 2 und Kat 3 größere Lücken zwischen den Pellets liegen. Der Füllkörperanteil ist allerdings bei Kat 1 um fast zwei Prozent kleiner als bei Kat 2 und Kat 3. Kat 4 zeigt in der Abbildung 9 deutliche Lücken.

Der Füllkörperanteil liegt bei der inerten Metallschaumschüttung Kat 5 bei 58 %, bei der inerten Al₂O₃-Schüttung Kat 6 bei 72 %. Ein hoher Füllkörperanteil sorgt für einen besseren Wärmeübergang durch Leitung. Zusätzlich weist Kat 6 eine deutlich höhere Schüttdichte als Kat 5 auf. In Abbildung 11 sieht man, dass die Lücken zwischen den Pellets und zwischen

Pellets und Reaktorwand bei Kat 6 auch aufgrund der geringeren Größe der Pellets kleiner sind als bei Kat 5. Der hohe Füllkörperanteil, die hohe Schüttdichte und die geringe Lückenbildung sind vorteilhaft hinsichtlich des Wärmeübergangs bei Kat 6. Für eine Verbesserung des Wärmeübergangs durch die Verwendung der Metallschaumpellets spricht die hohe Porosität und damit einhergehende erhöhte Oberfläche, die Strahlungswärme, die die Metallschaumpellets abgeben und die verbesserte thermische Stabilität. Im Rahmen der Diplomarbeit werden die Pellets Kat 5 und Kat 6 im Teststand mit Druckluft untersucht und hinsichtlich ihres Wärmeübergangs analysiert.

2.3 Aufbau des Teststandes zur Methanreformierung

Für die Untersuchung der Temperaturverteilung in einem Dampfreformierungsreaktor wurde ein Teststand aufgebaut. Dazu wurde der Reaktor mit 32 Thermoelementen zur Überwachung ausgestattet. Drei Füllungsszenarien, Al_2O_3 -Trägermaterial, Metallschaum-Trägermaterial und Leerrohr, wurden im Rahmen der Diplomarbeit bei Betrieb mit Druckluft untersucht.

Der Teststand kann eingeteilt werden in Gaszufuhr, Heizzone, Reaktor und Kondensatoreinheit. Die Steuerung des Teststandes erfolgte mittels LabVIEW. Mit dieser Steuereinheit können Massendurchflussregler, Magnetventile, Ofenheizung und Heizleitungen gesteuert und Temperaturen und Drücke aufgezeichnet werden. Zusätzlich wurde auch die Druckluft-Gasgeschwindigkeit mit einer Messsonde aufgezeichnet. Der Grundaufbau des Teststandes ist in Abbildung 12 dargestellt.

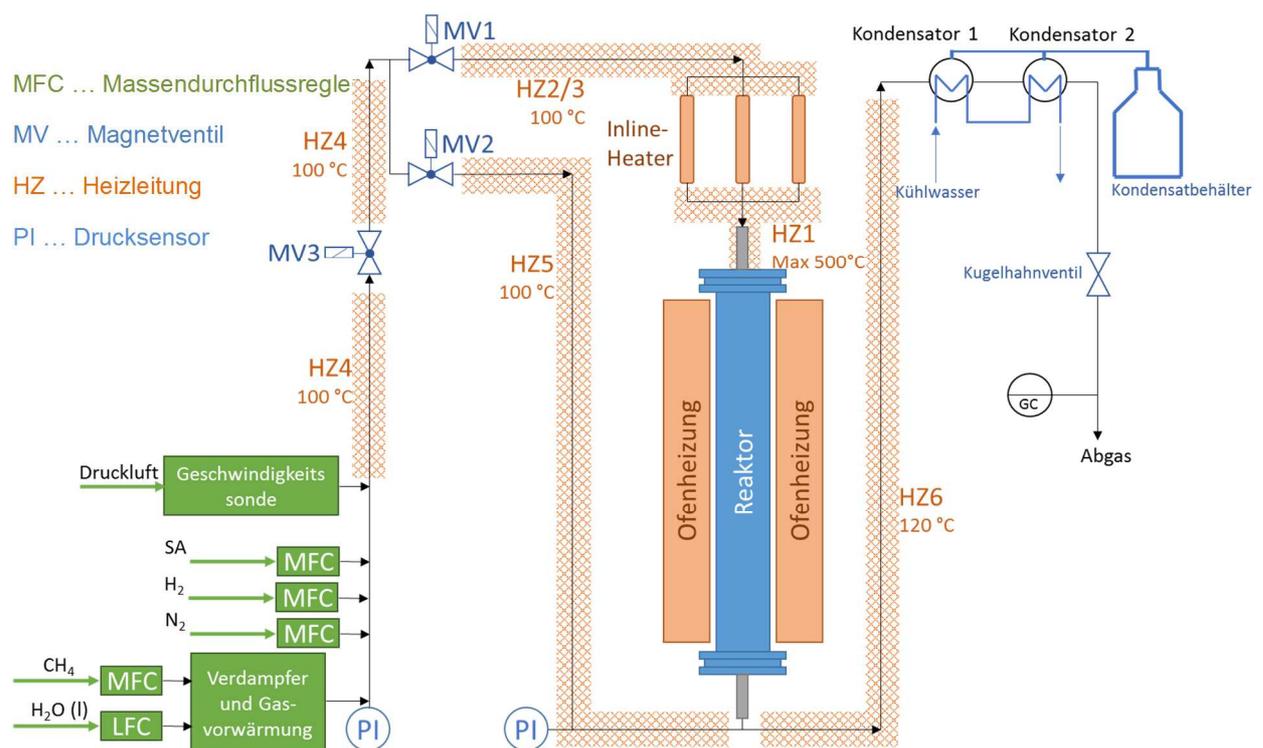


Abbildung 12: Grundaufbau des Teststandes mit der Gaszufuhr, den Heizzonen, dem Reaktor mit Ofenheizung und der Kondensatoreinheit.

Die Tätigkeit umfasste die Installation der Drucksensoren, Massendurchflussregler und Magnetventile sowie die Implementierung der Thermoelemente im Reaktor. Thermoelemente zur Regelung der Heizleitungen wurden angeschlossen. Der Einbau der Inline-Heater und der Kondensatoren wurde konstruiert und realisiert. Die Druckluft wurde installiert und der Einbau

der Gasgeschwindigkeitsmesssonde eingebaut. Die verwendeten Instrumente sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Verwendete Instrumente beim Aufbau des Teststandes zur Methan-Dampfreformierung

Ofenheizung	Klapprohrofen, Linn ElektroTherm, Nenntemperatur 1100 °C, 3 Heizzonen
Inline-Heater	Omegalux, AHP Series, Maximale Ausgangstemperatur: 540 °C
Magnetventile	Typ 6027 – Direktwirkendes 2/2-Wege-Hubankerventil Firma Bürkert
Drucksensoren	Gems 3100 Serie, Bereich von 0 – 10 bar G
Luftgeschwindigkeitssonde	TSI Air Velocity Transducer 8455
Verdampfer	aDrop DV3
Thermoelemente	Typ K, NiCr-Ni, Einsatzbereich: 750 - 1100 °C, Grenzabweichung in Klasse 1:1,5°C oder 0,004* t
Rohrleitungen	Werkstoff Nr 1.4404, X2CrNiMo17-12-2, AISI 316 L (A4L)
Reaktor	Reaktor: 1.4876, X10NiCrAlTi 3220, Incoloy 800
MicroGC	Inficon MGC 3000 Gas Analyzer
Klemmringverschraubungen	Fitok

Die Versuchsanlage wurde in einer Laborbox im Technikum am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik aufgebaut. Die Laborbox ist durch Einrichtungen wie Gassensoren für CH₄, CO₂, H₂ und CO gegen Gausaustritt abgesichert. Zusätzlich ist eine Absauganlage mit einer Luftwechselzahl von $\beta=20$ installiert. Die Laborbox ist brandsicher ausgeführt, verfügt über einen Rauchgasmelder und ist mit der Brandmeldeanlage verbunden.

2.3.1 Gaszufuhr

Für die Durchführung der Untersuchungen wurden Gase aus dem Gaslager und der Druckluftversorgungsstation in das System geleitet. Für den Teststand standen folgende Gase zur Verfügung:

- Methan (CH_4)
- Stickstoff (N_2)
- Wasserstoff (H_2)
- Wasserdampf aus Reinstwasser (H_2O)
- Synthetische Luft (79 % N_2 ; 21 % O_2)
- Druckluft (Umgebungsluft)

Reinstwasser wurde in einen Vorlagebehälter des Verdampfers (aDrop DV3) gegeben. Die Menge an Reinstwasser wurde, über einen Flüssigkeitsmesser (Liquid Flow Controller LFC) gesteuert, in den Verdampfer geleitet und dort verdampft. Im Anschluss wurde der Wasserdampfstrom bei Bedarf mit dem Methanstrom, der durch einen Massendurchflussregler (MFC Mass Flow Controller) geregelt wird, vermischt. Dieses Gasgemisch konnte dem Teststand zugeführt werden. Zusätzlich wurde die Gaszufuhr von Stickstoff, Wasserstoff und synthetischer Luft ermöglicht. Für die Regelung der Druckluft wurde eine Luftgeschwindigkeitssonde (TSI Air Velocity Transducer 8455) und ein Druckluftminderer zur Reduzierung des Drucks von 5 bar für eine Fördermenge von 480 NI min^{-1} installiert.

2.3.2 Heizzonen

Aufgrund der endothermen Dampfreformierungsreaktion ist ein hoher Wärmeeintrag notwendig. Das Aufheizen des Gases wurde an diesem Teststand mittels Heizleitungen, Inline-Heatern (Omegalux AHP Series) und der Ofenheizung (Klapprohrofen Linn Elektrotherm) für die Wärmezufuhr am Reaktor durchgeführt.

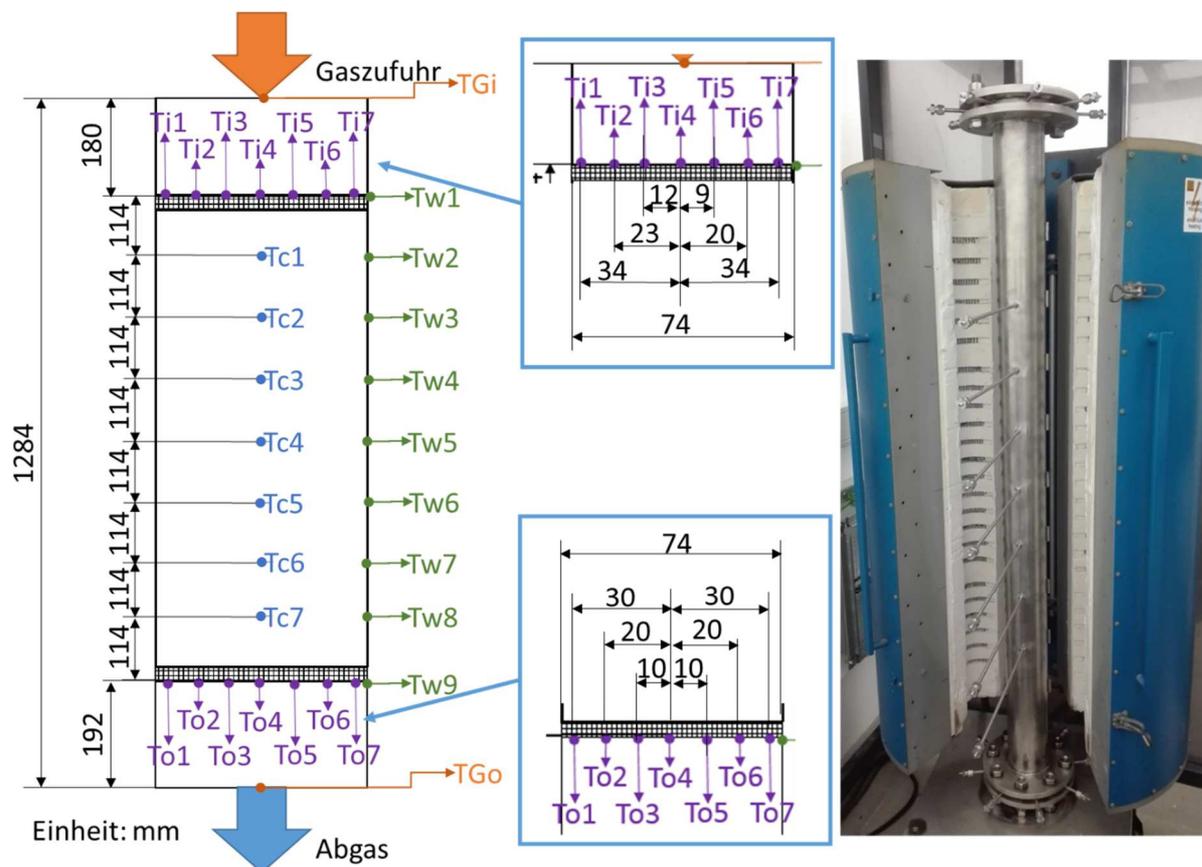
Das Gas wurde über Edelstahlrohre (Werkstoffnummer 1.4404) mit Außendurchmesser 8mm zum Reaktor geleitet. Die Rohre wurden mit Heizleitungen umwickelt. Pro Heizleitung diente ein Thermoelement der Regelung und Überwachung der Heizleitungen. Insgesamt wurden sechs Heizleitungen verbaut. Heizleitung 1 konnte bis zu 900 °C erhitzt werden und wurde zwischen Inline-Heater und Reaktoreingang verbaut. Alle anderen Heizleitungen erreichten Temperaturen von bis zu 500 °C . Heizleitung 4 wärmte das Gas von der Gaszufuhr bis zu Magnetventil 1 und Magnetventil 2. Heizleitung 5 erhitzte das Gas in der Bypassleitung. Heizleitung 2 und 3 heizte zwischen Magnetventil 1 und Inline-Heater. Heizleitung 6 wurde

zwischen Reaktorausgang und Kondensator 1 verbaut und verhinderte ein Auskondensieren innerhalb der Leitung.

Der Reaktor selbst wurde durch eine Ofenheizung mit einer Nenntemperatur von 1100 °C beheizt. Die Ofenheizung bestand aus drei Zonen, jede Zone konnte einzeln gesteuert werden. Zusätzlich zu den Heizleitungen wurden zum Vorheizen des Gases drei parallel geschaltete Inline-Heater zwischen Heizleitung 3 und Heizleitung 1 vor dem Reaktor installiert. Zum Schutz der Wachsdichtung betrug die maximale Eingangstemperatur des Gases 120 °C. Eine Ausgangstemperatur von 500 °C konnte mit den Inline-Heatern überwacht und mittels PID-Regler gesteuert werden. Die Inline-Heater wurden ebenfalls über Thermoelemente geregelt.

Sämtliche, im System verbauten, Temperatursensoren sind Thermoelemente vom Typ K mit einer Einsatztemperatur von bis zu 1250 °C.

2.3.3 Reaktor



Ti ... Einlasskranz	TGi ... Gas Einlass	Tw ... Außenwand
Tc ... Reaktorzentrum	To ... Auslasskranz	TGo ... Gas Auslass

Abbildung 13: Links: Skizze der Thermoelementpositionen im Reaktion. Rechts: der Reaktor mit der Ofenheizung (blau).

Der Reaktor besteht vollständig aus Incoloy 800-Stahl mit einem Innendurchmesser von 77,9 mm und einer Länge von 1308 mm. An beiden Enden wurde ein Flansch zur Verbindung und Dichtung beim Einbau im System angeschweißt. Zwischen der Flanschverbindung wurde ein ringförmiges Zwischenstück (Kranz) eingebaut, das als Halterung der Thermoelemente im Ein- und Auslassbereich dient. In den Zwischenräumen wurden Graphitdichtungen zur Abdichtung verwendet. Der Reaktor und die Anschlussleitungen wurden mit Schraubverbindungen im Flansch verbunden. In Abbildung 13 sieht man die einzelnen Positionen der Thermoelemente im Reaktor. Insgesamt wurden 32 Thermoelemente im Reaktor verbaut. Damit wurden radiale Temperaturprofile am Ein- und Ausgang des Reaktors, sowie axiale Temperaturverläufe im Zentrum des Reaktors und an der Außenwand aufgezeichnet. Auf der linken Seite der Abbildung erkennt man den Reaktor mit den Flanschen

oben und unten. Die Kränze in den Zwischenräumen dienen dem dichten Einbau der Thermoelemente an Ein- und Auslassgitter mit Hilfe von Klemmringverschraubungen der Firma Fitok. Die Rohrleitungen entlang des Reaktors wurden ebenfalls für den Einbau der Thermoelemente im Zentrum angebracht. Die Thermoelemente im Zentrum und an den Gittern wurden mit Klemmringverschraubungen wasserstoffdicht eingebaut.

Mit dem Kranz im Einlassbereich wurden 7 Thermoelemente (Ti1 – Ti7) zur Messung der radialen Einlasstemperaturen angebracht. Eine Rohrverbindung sorgte für die nötige Stabilität im Einbau. Die Thermoelemente wurden auf einem Gitter fixiert, sodass ein symmetrischer Abstand erreicht werden konnte. Auf einer Höhe von 180 mm wurde dann die radiale Einlasstemperatur gemessen. Zusätzlich wurde im Kranz noch ein weiteres Thermoelement (Ti) installiert, welches im Mittelpunkt auf Höhe des Kranzes die Gaseingangstemperatur aufzeichnete.

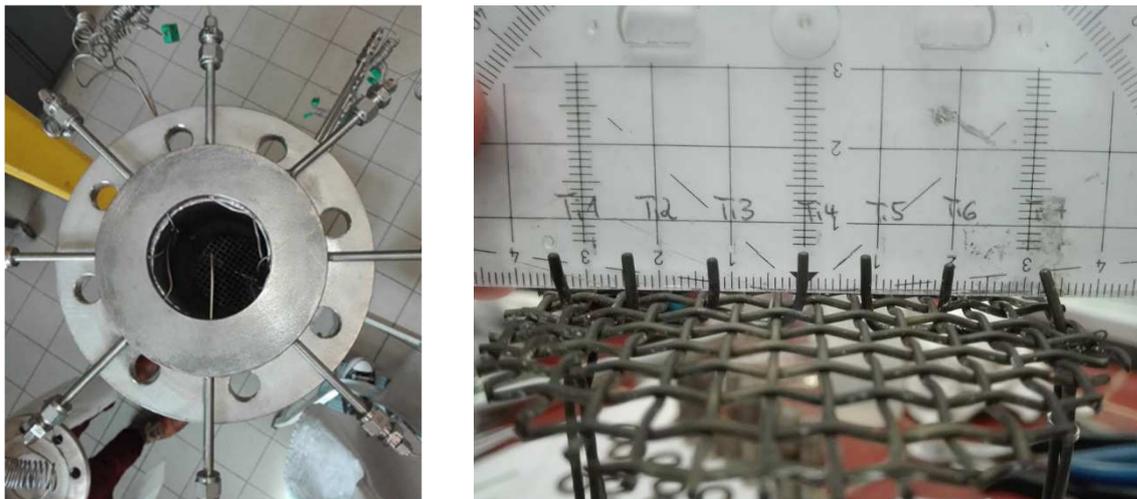


Abbildung 14: Kranz im Einlassbereich (rechts) mit den Thermoelementhalterungen (links), die am Einlassgitter angebracht sind.

Über die Länge des Reaktors wurden an der Außenwand neun Thermoelemente (Tw1 – Tw9) angebracht. Um den Einfluss der Wärmestrahlung des Ofens zu begrenzen und die Thermoelemente zu fixieren, wurden entlang des Reaktors auf der jeweiligen Messposition Hülsen angeschweißt. Innerhalb dieser Hülse wurde die Wandtemperatur an der jeweiligen Position gemessen.

Zusätzlich zur Temperaturmessung an der Außenwand wurde über die Länge des Reaktors, die Temperatur im Zentrum gemessen. Dazu wurden sieben Messstellen installiert, die

Thermoelemente (Tc1 – Tc7) auf Radius Null positioniert und mit Klemmringverschraubungen dicht verschlossen.



Abbildung 15: Auslassgitter und Befestigung der Thermoelemente; Rechts: Ansicht von oben, die Thermoelemente werden entlang der Rohre geführt und anschließend mit temperaturbeständigen Drähten am Gitter befestigt, um die Position zu fixieren. Links: Ansicht von der Seite.

Für die radialen Auslasstemperaturen wurde ebenfalls ein Kranz im Auslassbereich zwischen den Flanschen eingebaut. Auf einer Höhe von 1092 mm wurden die radialen Auslasstemperaturen (To1 – To7) gemessen. Diese wurden, wie im Eingangsbereich, mit einem Gitter befestigt und so in Position gehalten. Zusätzlich wurde das Gitter mit vier Stäben auf Position gehalten. Auf dieses Gitter wurden dann die verschiedenen Füllungen geschüttet. Auch hier wurde ein weiteres Thermoelement (To) auf Höhe von 1284 mm im Mittelpunkt zur Messung der Ausganstemperatur installiert (Abbildung 15).

2.3.4 Kondensatoreinheit

Zum Auskondensieren von Wasserdampf wurde nach dem Reaktor eine Kondensatoreinheit eingebaut. Durch Abkühlen des Gases wurde Wasserdampf zu Wasser und konnte abgetrennt werden. Damit wurde die Gasanalytik am Ausgang vor Beschädigungen durch Wassertropfen geschützt und die Trockengaszusammensetzung bestimmt

Am Reaktorauslass führte ein Rohr mit Durchmesser 12 mm das Produktgas zum Kondensator 1. Dieses Rohr wurde beheizt, um eine vorzeitige Auskondensierung des Wasserdampfes zu vermeiden. Der Kondensator bestand aus einem doppelwandigen Rohr mit jeweils zwei Einlass- und zwei Auslassöffnungen. Das Produktgas wurde im Innenrohr durchgeleitet, während im Außenrohr Wasser für die Kühlung sorgt. Im Anschluss an den

ersten Kondensator wird das Produktgas zu Kondensator 2 geführt. Der kondensierte Anteil wurde indes in einen Kondensatbehälter abgeführt.

In Kondensator 2 wurde das Produktgas im Außenrohr durchgeleitet und über das im Innenrohr laufende Wasser weiter abgekühlt. Das Produktgas wurde über das Außenrohr zusätzlich durch Luftkühlung abgekühlt. Bei Bedarf bestand die Möglichkeit, eine zusätzliche Wasserkühlung über das Außenrohr anzubringen. Nach Kondensator 2 wurde das Kondensat wieder in einen Kondensatbehälter abgeführt und das Produktgas über eine Rohrleitung mit 12 mm in den Abzug abgeführt. An jedem Kondensatbehälter wurde eine Druckausgleichsleitung installiert, die mit der Produktgasleitung verbunden wurde. Dadurch konnte der Behälter während des Betriebes entleert werden und die Kondensflüssigkeit in den Behälter fließen.

2.4 Inbetriebnahme und Versuchsdurchführung

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden Versuche mit Druckluft durchgeführt. Diese Versuche dienen einem grundlegenden Vergleich, um die Wärmeübertragung bei einem hohen Durchsatz von Luft ohne eine katalytische Reaktion zu ermitteln. Deshalb wurden die Versuche lediglich mit dem Trägermaterial und ohne Beschichtung durch den Katalysator durchgeführt. Dazu wurden drei Zustände (Leeres Rohr, Füllung mit Al_2O_3 -Trägermaterial und Füllung mit Metallschaum) untersucht.

Vor dem Start der Versuchsreihe musste der Reaktor mit den Füllkörpern bestückt werden. Anschließend wurde der Reaktor in den Teststand eingebaut. Das System wurde auf Dichtheit geprüft. Im Anschluss daran konnte mit der Versuchsdurchführung begonnen werden.

2.4.1 Befüllung des Reaktors

Der Reaktor wurde vor dem Einbau in den Teststand mit unterschiedlichen Füllkörpern befüllt, die mehrere Aufgaben erfüllen. Die Füllkörper sind in Abbildung 16 dargestellt.

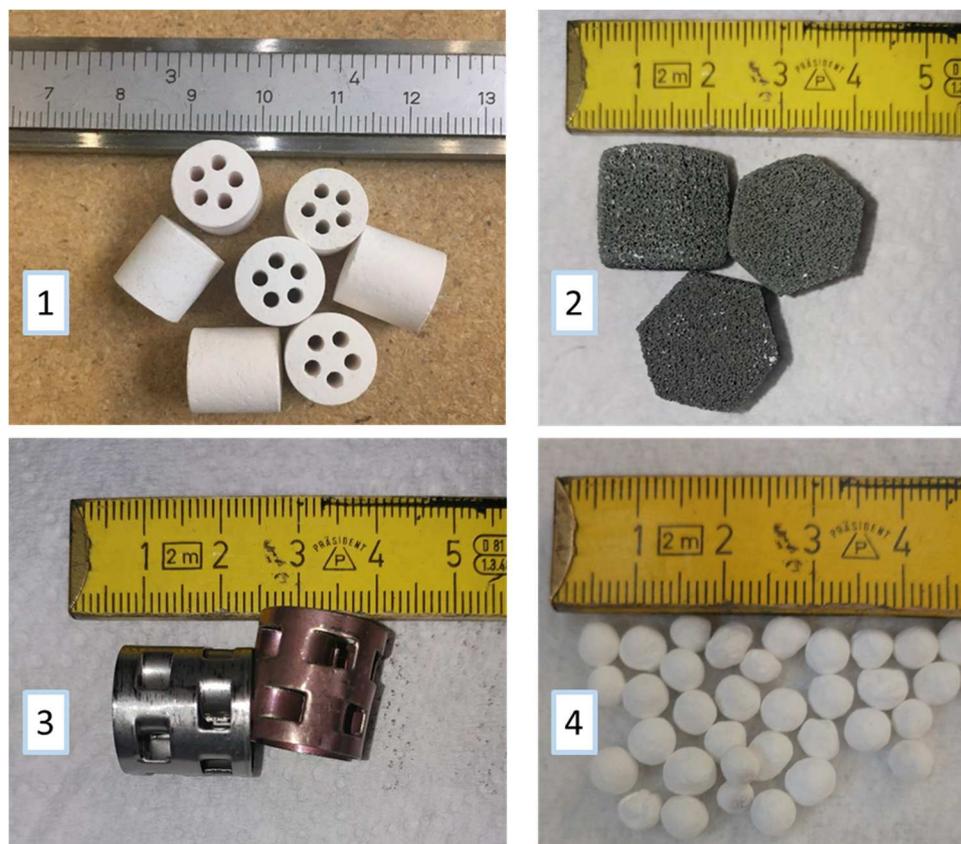


Abbildung 16: Füllkörper im Reaktor: 1: Al_2O_3 -Trägermaterial, 2: Metallschaum, 3: Flexiringe, 4: Al_2O_3 -Pellets.

Die Zonen für die Befüllung und die einzelnen Mengen für die jeweilige Befüllung sind in Abbildung 17 und Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Füllmengen der unterschiedlichen Befüllungen in den einzelnen Zonen des Reaktors.

Befüllung Al_2O_3 Trägermaterial		
Zone 1	Flexiring	282,0 g
Zone 2	Pellets Al_2O_3	120,0 g
Zone 3	Pellets Al_2O_3	80,2 g
Zone 4	Trägermaterial Al_2O_3	3299,1 g
Zone 5	Pellets Al_2O_3	200,0 g
Befüllung Metallschaum		
Zone 1	Flexiring	282,0 g
Zone 2	Pellets Al_2O_3	119,9 g
Zone 3	Pellets Al_2O_3	80,8 g
Zone 4	Metallschaum	1436,4 g
Zone 5	Pellets Al_2O_3	199,8 g
Befüllung Leerrohr		
Zone 5	Pellets Al_2O_3	200,7 g

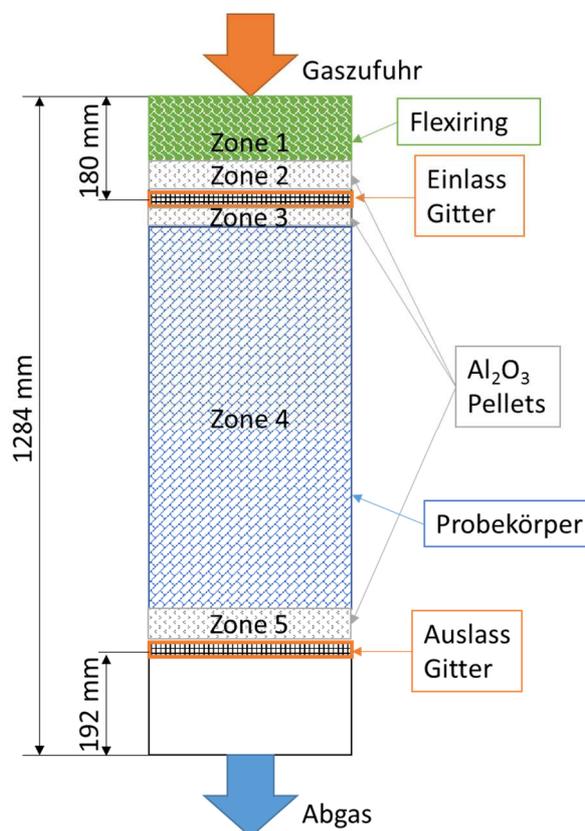


Abbildung 17: Darstellung der einzelnen Zonen im Reaktor.

Das Al_2O_3 -Trägermaterial ist das herkömmliche Trägermaterial für den Katalysator bei der Dampfreformierung. Die Form ist ein Zylinder mit 11 mm Durchmesser und 12 mm Höhe. 5 Bohrungen über die Länge des Zylinders sollen die Oberfläche vergrößern und für eine gute Durchströmung sorgen.

Zur Gegenüberstellung von Al_2O_3 -Trägermaterial wurde ein Metallschaum in Hexagon-Form zur Verfügung gestellt und entspricht Kat 5 aus den Schüttversuchen. Dieser Metallschaum war nicht mit Katalysatormaterial beschichtet. Die Hexagone mit 1,5 cm Höhe und 1,61 cm Inkreisdurchmesser bestehen hauptsächlich aus einer NiCr-Stahllegierung. Die genaue Zusammensetzung steht unter Geheimhaltung.

Die Inertschüttung mit Al_2O_3 -Pellets diente am Einlass- und Auslassgitter als Bett für die Thermoelemente und um das Gitter zu stabilisieren und einen ebenen Untergrund zu schaffen.

Die Schüttung schützt die Thermoelemente vor Strahlungseinflüssen. Die Al_2O_3 -Pellets dienen außerdem dazu, dass die Messspitzen der Thermoelemente am Auslassgitter unabhängig von der Schüttung immer mit demselben Material (Al_2O_3) in Berührung waren, um reproduzierbare Messergebnisse erzeugen zu können. Die Al_2O_3 -Pellets sind kugelförmig und haben einen Durchmesser von 7 mm.

Die Flexi-Ringe sind Füllkörper, die einen geringen Druckverlust verursachen und für eine Homogenisierung der Eingangsströmung sorgen. Dadurch kann eine gleichmäßigere Wärmeverteilung in der Vorheizzone erreicht werden. Zusätzlich zu den beiden Versuchen mit Al_2O_3 -Trägermaterial und Metallschaum wurde ebenfalls ein Leerrohrversuch durchgeführt. Für den Leerrohrversuch wurde lediglich die Zone 5 mit Al_2O_3 Pellets befüllt. Die Zonen für die Befüllung und die einzelnen Mengen für die jeweilige Befüllung sind in Abbildung 17 und Tabelle 5 dargestellt.

2.4.2 Dichtheitsprüfung

Während der Dampfreformierungen werden Gase wie Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Methan verarbeitet. Durch ihre brennbare, explosive oder toxische Charakteristik, muss die Anlage vor jedem Betrieb auf Dichtheit überprüft werden, um die Anlage und die Betreiber zu schützen.

Nach Befüllung und Installation des Reaktors im Teststand wurde das System mit Stickstoff gespült. Im Anschluss daran wurde das Kugelhahnventil am Auslass geschlossen und ein Druck von maximal 0,8 bar aufgebracht. Alle drei Magnetventile müssen für diesen Vorgang geöffnet sein. Der Stickstoffstrom wurde abgedreht und der Druck für eine halbe Stunde gehalten. Auf die zu testenden Verbindungen wurde Lecksuchspray aufgesprüht und auf Blasenbildung geachtet. Waren die Verbindungen dicht, wurde das Auslassventil langsam geöffnet und der Druck abgelassen. Während der Dichtheitsprüfung wurden die Kondensatbehälter nicht angeschlossen und ihre Verbindung mit einem Stopfen über die Klemmringverschraubung geschlossen. Nach der Dichtheitsprüfung wurde der Enddruck, der während dieser halben Stunde aufgezeichnet wurde, mit dem Anfangsdruck verglichen. Die Differenz sollte dabei nicht mehr als 0,3 mbar betragen. Bei einem Reaktorvolumen von 6,23 Litern und einem geschätzten Leitungsvolumen von 1,5 Litern beträgt ein Druckabfall von 0,3 mbar etwa 3 ml min^{-1} .

Nach der ersten Dichtheitsprüfung mit Stickstoff wurde vor jedem Versuch die Dichtheit mit Wasserstoff geprüft. Das System wurde kurz mit Wasserstoff gespült und daraufhin das Auslassventil geschlossen. Ein Druck von 0,3 bar wurde aufgebracht und die Zufuhr von Wasserstoff gestoppt. Mit dem Wasserstoffsensoren wurden die Verbindungen und Schweißnähte auf Dichtheit überprüft. Schweißnähte, Flanschverbindungen oder Zu- und Abflussleitungen die direkt mit dem Reaktor verbunden sind und damit bei den Versuchen hohen Temperaturen ausgesetzt werden, mussten vor jedem Versuch auf Dichtheit geprüft werden.

Bei der Dichtheitsprüfung auf Druck wurden die Kondensatbehälter nicht angeschlossen. Die Behälter wurden im Anschluss ohne Druck auf Dichtheit mittels Wasserstoffsensoren überprüft.

2.4.3 Versuchsdurchführung

Zur Untersuchung der Wärmeübergänge bei einer Ofenheizungstemperatur von 1000°C wurde Druckluft mit verschiedener Eingangstemperatur in den Reaktor geleitet und die Auswirkung auf die Temperatur ermittelt. Der Versuchsablauf ist unabhängig von der Füllung identisch durchgeführt worden. Um Spannungsrisse aufgrund von zu schneller Temperaturänderung zu vermeiden, wurde der Reaktor über die Ofenheizung mit einer Rampe von 2 °C min⁻¹ auf 1000 °C erwärmt. Während dieser Phase wurde ein kleiner Stickstoffstrom von 0,3 l min⁻¹ gefördert.

Sobald die Zieltemperatur der Ofenheizung von 1000 °C erreicht war, wurden die Heizleitungen auf 100 °C zugeschaltet. Die Druckluft wurde auf einen Gasvolumenstrom von 480 l min⁻¹ eingestellt. Gleichzeitig wurden die Inline-Heizer auf eine Temperatur von 100 °C eingestellt. Die Heizleitung 1 vor dem Reaktor wurde ebenfalls auf 100 °C erhitzt. Der Stickstoffstrom wurde abgeschaltet. Dieser Zustand wurde für eine Stunde beibehalten, bis nach etwa 55 Minuten die Temperaturen im Reaktor konstant blieben.

Im Anschluss daran wurde die Temperatur der Inline-Heizer und der Heizleitung 1 auf 200 °C erhöht und diese Temperatur wieder eine Stunde gehalten. Dieser Vorgang wurde in 100 °C-Schritten bis 500 °C wiederholt. Im Folgenden wird oft von Betriebspunkten mit dieser Temperatur gesprochen, dabei ist die Soll-Temperatur gemeint, auf die die Inline-Heizer geregelt wurden.

Bei Versuchsende wurde der Druckluftstrom langsam reduziert und die Temperatur der Inline-Heater ebenfalls langsam reduziert, um Spannungsrisse durch zu schnelles Abkühlen an den Schweißnähten & Verziehen der Klemmringverschraubungen zu verhindern. Ein Stickstoffstrom von 1 l min^{-1} wurde zur Druckluft zugeschaltet. Sobald die Inline-Heater auf eine Temperatur von 50 °C reduziert wurden, wurde die Druckluftzufuhr gestoppt und alle Heizleitungen abgedreht. Die Ofenheizung wurde auf eine Rampe von -2 °C min^{-1} gestellt und langsam abgekühlt.

Um einen Zusammenhang zwischen Füllkörperanteil/Schüttdichte und dem Wärmeübergang bei der Reformierung bilden zu können, ist es notwendig, Kat 1 bis Kat 4 im Reaktor zu untersuchen, da sich hier die Form ändert, nicht aber das Material. Diese Versuche wurden im Rahmen der Diplomarbeit nicht durchgeführt, da der Nickelkatalysator bei diesen hohen Temperaturen oxidiert und zerstört werden würde.

2.5 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse aus dem Keramik- als auch Metallschaum Trägermaterial Versuchen dargestellt. Ein Leerrohrversuch diente der Evaluierung des unbeladenen Reaktorzustandes bei den unterschiedlichen Versuchsparametern. Im Anschluss wurden diese miteinander verglichen und diskutiert. Die Werte in den Diagrammen zeigen für jeden Betriebspunkt die stationären Temperaturen an dem Ein- und Auslassgitter (Ti und To), an der Wand (Tw) und im Zentrum (Tc) des Reaktors. Zusätzlich wurde beim Ein- und Ausgang des Reaktors ein Thermoelement installiert, welches die Temperatur des Gasstroms an der Position Radius = 0 misst.

2.5.1 Ergebnisse: Leerrohr

Im ersten Experiment wurden die Betriebspunkte im Reaktor ohne Füllkörper durchgeführt und die einzelnen Temperaturprofile für jeden Betriebspunkt ermittelt. Damit können die Systemeigenschaften ohne Füllkörper ermittelt werden

Radiales Temperaturprofil am Einlassgitter

Am Einlassgitter ist die Temperatur am Rand (Ti1, Ti7) höher als im Zentrum (Ti4) (Abbildung 18). Der Temperaturunterschied zwischen den Thermoelementen Ti1 und T4 ist bei den Betriebspunkten 100 °C und 500 °C: $\Delta T_i(100\text{ °C}) = 57,2\text{ °C}$ und bei $\Delta T_i(500\text{ °C}) = 38,7\text{ °C}$. Hier nimmt der Temperaturunterschied bei höherer Gaseingangstemperatur ab, das Temperaturprofil wird flacher.

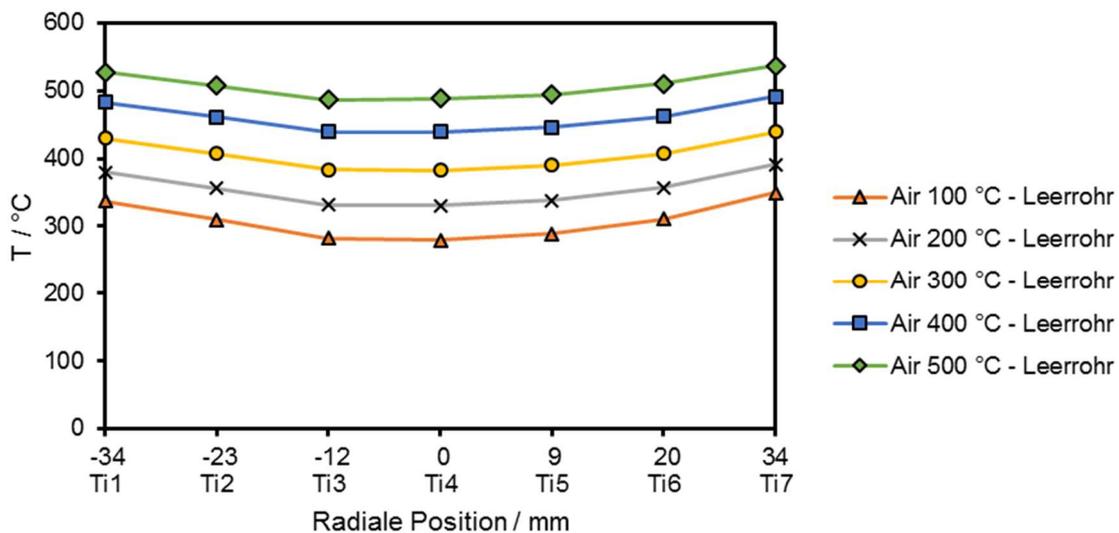


Abbildung 18: Temperaturprofil am Einlassgitter beim Leerrohrversuch für die Betriebspunkte 100 - 500°C.

Radiales Temperaturprofil am Auslassgitter

Das Temperaturprofil am Auslassgitter verhält sich, im Gegensatz zum Einlassgitter, nicht symmetrisch. Beim Betriebspunkt von 100 °C ist die Temperatur $T_{o1}(100\text{ °C}) = 594,6\text{ °C}$, das über die Achse gespiegelte Thermoelement misst allerdings eine Temperatur von $T_{o7}(100\text{ °C}) = 556,2\text{ °C}$. Dies ergibt einen Temperaturunterschied $\Delta T_{o_{\Delta 17}}(100\text{ °C}) = 38,4\text{ °C}$. Dieser Temperaturunterschied verringert sich mit steigender Eingangstemperatur.

Die Änderung der Temperatur über die Betriebspunkte ist hoch. Beim ersten Betriebspunkt ist die Temperatur im Zentrum des Auslassgitters $T_{o4}(100\text{ °C}) = 516,0\text{ °C}$, beim Betriebspunkt mit 500 °C Eingangstemperatur des Gases liegt sie bei $T_{o4}(500\text{ °C}) = 660,3\text{ °C}$. Durchschnittlich steigt die Temperatur am Thermoelement T_{o4} daher mit jedem Betriebspunkt um 35,9 °C.

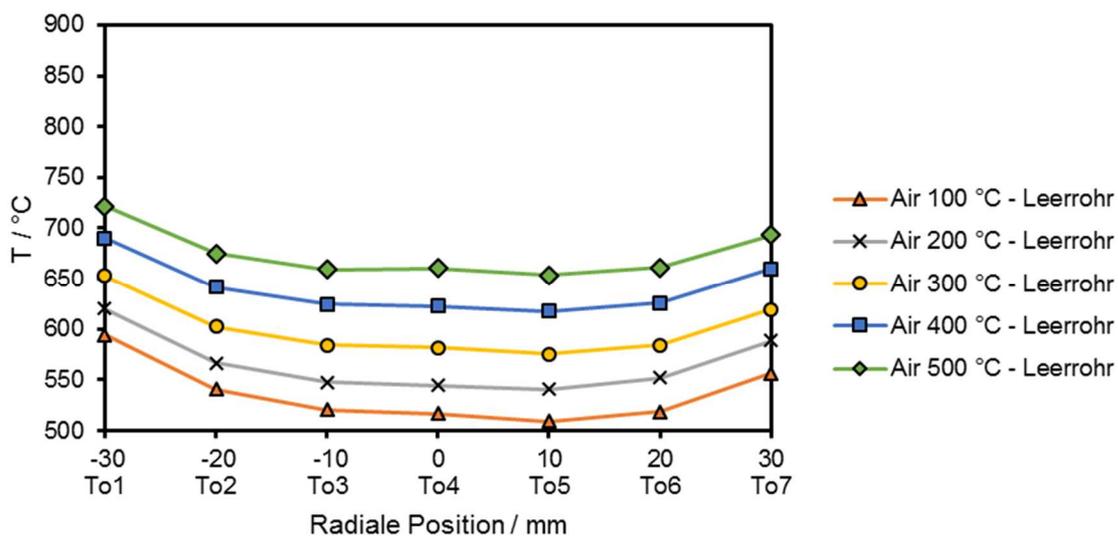


Abbildung 19: Temperaturprofil am Auslassgitter beim Leerrohrversuch für die Betriebspunkte 100 – 500 °C.

Axiales Temperaturprofil im Reaktorzentrum

Der axiale Temperaturverlauf im Zentrum des Rohres ist in Abbildung 20 dargestellt. Die Temperatur beim Aufheizen des Reaktors liegt deutlich höher als während der Betriebspunkte. Durch den geringen Stickstoffstrom beim Aufheizen kann in der selben Zeit mehr Gas über die Innenwand des Reaktors aufgeheizt werden. Bei den Versuchen mit Druckluftstrom (Betriebspunkte 100°C bis 500°C) ist die Temperatur geringer, da eine kürzere Kontaktzeit des Gases mit der Innenwand den Wärmeübergang verschlechtert.

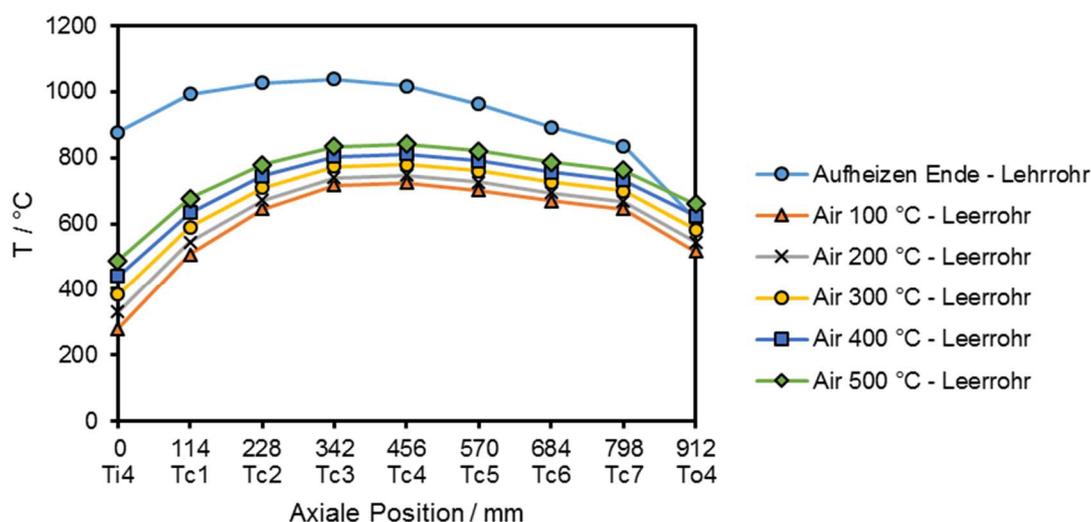


Abbildung 20: Axialer Temperaturverlauf im Zentrum des Reaktors bei allen 5 Betriebspunkten (100 – 500 °C) und am Ende des Aufheizvorganges für den Leerrohrversuch.

Axiales Temperaturprofil an der Außenwand

Die Temperaturen an der Außenwand steigen über die Länge bis zur Mitte hin an. Die Kühlung der Außenwand am Eingang erfolgt über den kühleren Luftstrom im Reaktor. Die Temperaturen sinken ab der Mitte des Reaktors ab. Ungleichmäßige Isolierung kann zu einem Kamineffekt zwischen Außenwand und Ofenheizung führen.

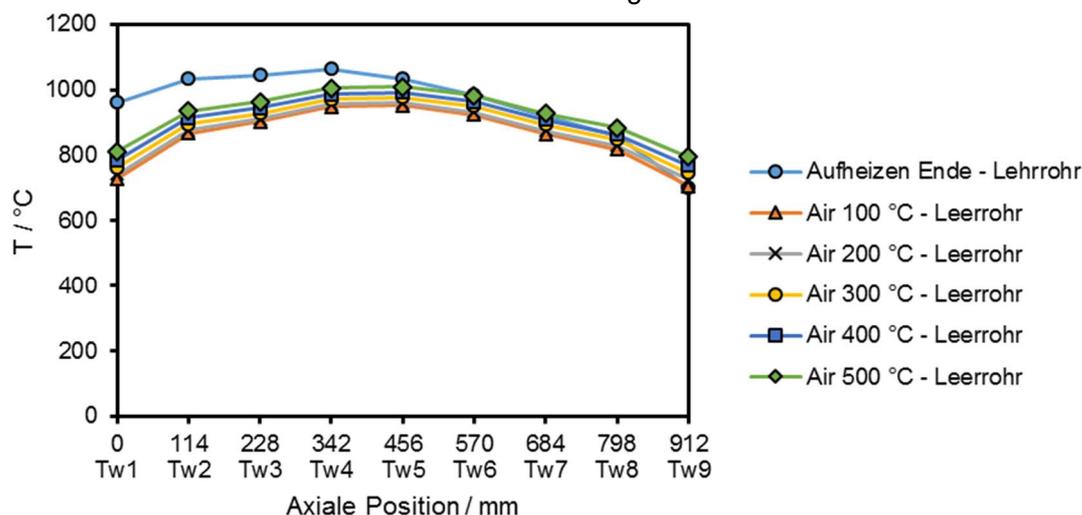


Abbildung 21: Axialer Temperaturverlauf an der Außenwand des Reaktors für alle 5 Betriebspunkte und am Ende des Aufheizvorganges beim Leerrohrversuch.

2.5.2 Ergebnisse: Füllung mit Al₂O₃-Trägermaterial

Das Temperaturverhalten des Al₂O₃-Trägermaterials wurde bei unterschiedlichen Vorheiztemperaturen der Druckluft untersucht. Aus den Messungen ergaben sich Temperaturprofile an mehreren Stellen des Reaktors. Diese werden im Folgenden näher erläutert.

Radiales Temperaturprofil am Einlassgitter

Das Temperaturprofil über den Durchmesser am Einlassgitter (Abbildung 22) zeigt alle Betriebspunkte. Dabei ist ersichtlich, dass bei einer Solltemperaturerhöhung der Inline-Heater um 100 °C die Temperatur am Einlassgitter um etwa 50 °C steigt. Das Temperaturprofil zeigt dabei eine höhere Temperatur am Reaktorrand (Ti1, Ti7) und eine niedrigere Temperatur im Zentrum (Ti4).

Je höher die Eingangstemperatur wird, desto flacher wird das Temperaturprofil, da der Temperaturgradient zwischen Reaktorwand und Zentrum kleiner wird. Bei der Gaseingangstemperatur von 100 °C beispielweise liegt die Temperaturdifferenz zwischen Ti4 und Ti1 bei $\Delta T_i(100\text{ °C}) = 26,4\text{ °C}$. Bei 500 °C Gaseingangstemperatur liegt die Temperaturdifferenz nur mehr bei $\Delta T_i(500\text{ °C}) = 18,9\text{ °C}$. Dieser Effekt dreht sich um, wenn die Gaseingangstemperatur höher ist als die Temperatur an der Reaktorwand. Dann kühlt die Reaktorwand den Gasstrom ab.

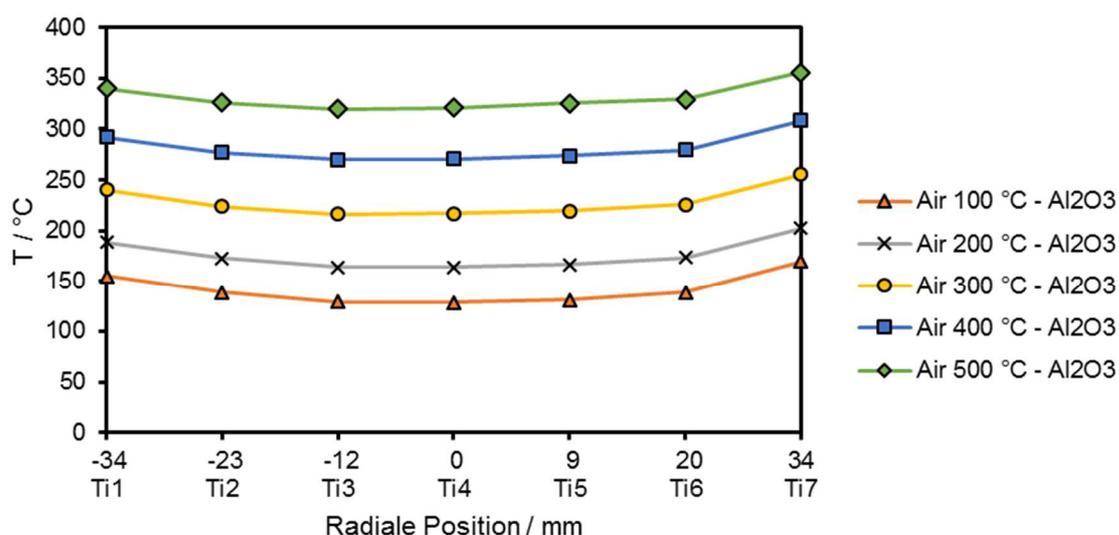


Abbildung 22: Temperaturprofil am Einlassgitter für die 5 Betriebspunkte (100 - 500°C) bei Al₂O₃-Trägermaterial Füllung.

Radiales Temperaturprofil am Auslassgitter

Das Temperaturprofil über den Durchmesser am Auslassgitter (Abbildung 23) ist ähnlich dem beim Einlassgitter. Die Temperaturen steigen mit steigendem Radius an. Auch hier sinkt die Temperaturdifferenz zwischen To1 und To4 bei den Betriebspunkten 100 °C und 500 °C mit steigender Gaseingangstemperatur: $\Delta T_o(100\text{ °C}) = 23,4\text{ °C}$ und $\Delta T_o(500\text{ °C}) = 18,3\text{ °C}$. Die Änderung der Temperatur über die Betriebspunkte ist niedriger und liegt bei $T_{o4}(100\text{ °C}) = 762,4\text{ °C}$ und bei $T_{o4}(500\text{ °C}) = 839,3\text{ °C}$, da der Einfluss der Gaseingangstemperatur am Reaktorende schwächer ist. Eine Gaseinlasstemperaturerhöhung von 100 °C am Gaseintritt sorgt also am Reaktorende für eine durchschnittliche Temperaturerhöhung am Thermoelement To4 von 16,4 °C.

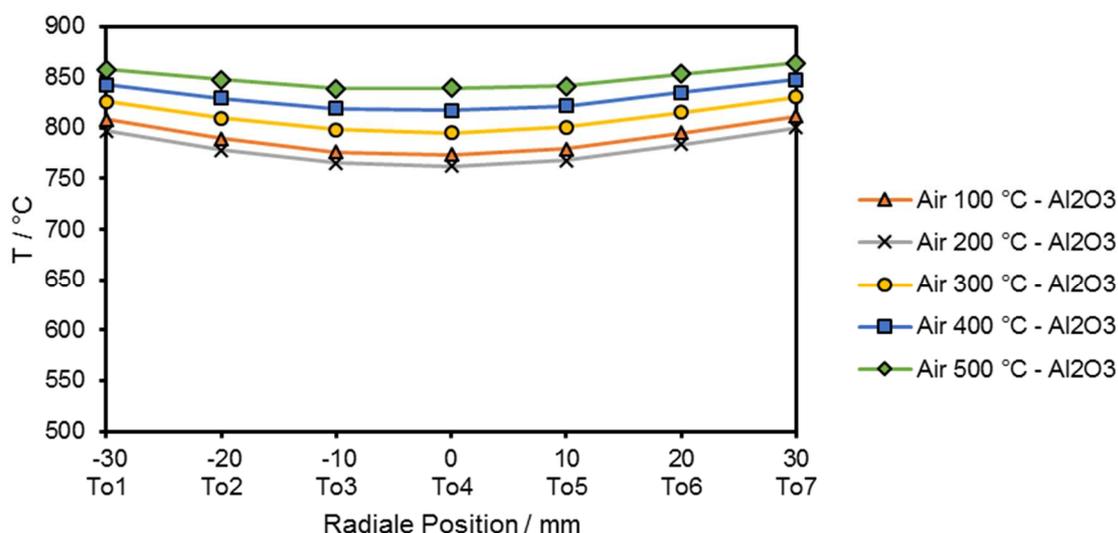


Abbildung 23: Temperaturprofil am Auslassgitter für die 5 Betriebspunkte (100 - 500°C) bei Al₂O₃-Trägermaterial

Axiales Temperaturprofil im Reaktorzentrum

Der axiale Temperaturverlauf wurde an der Außenwand des Reaktors und im Zentrum des Reaktors aufgezeichnet. Ti4 und To4 sind zusätzlich zu den Temperaturelementen Tc1 – Tc7 aufgetragen, da diese ebenfalls auf der zentralen Achse liegen und deren Anfang und Ende bilden. Im Zentrum des Reaktors wird deutlich, dass die Temperatur mit zunehmender Länge und entsprechend mehr Wärmeübertragung steigt (Abbildung 24). In der Vorheizzone ist die Temperatur niedriger, da das eintretende Gas aufgewärmt werden muss. Der Temperaturanstieg wird geringer am Ende des Reaktors, dies kann über den Kamineffekt erklärt werden, welcher dafür verantwortlich ist, dass warme Luftmassen nach oben aufsteigen.

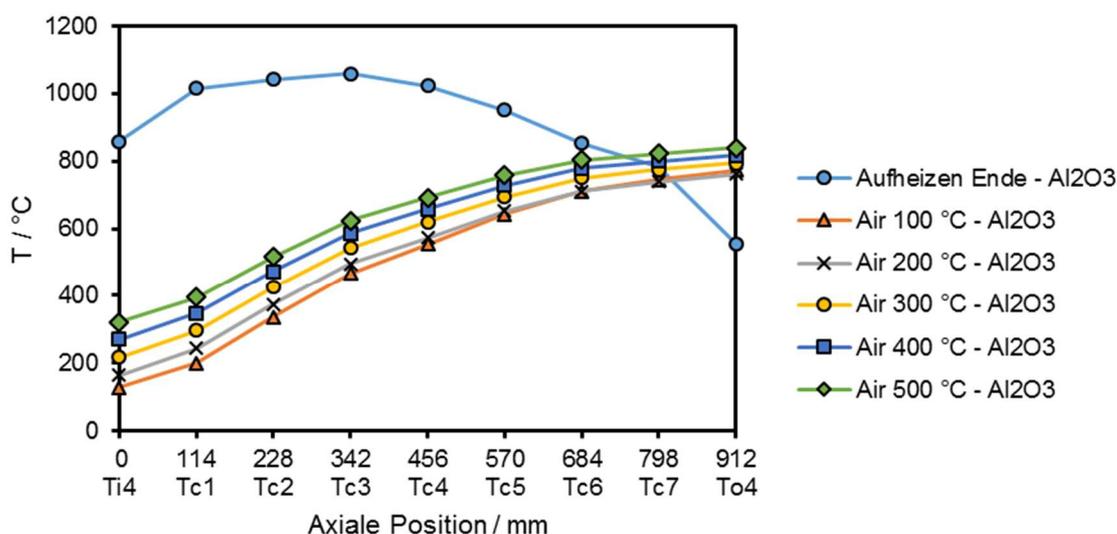


Abbildung 24: Axialer Temperaturverlauf im Zentrum des Reaktors bei allen 5 Betriebspunkten (100 – 500°C) und am Ende des Aufheizvorganges. Der Reaktor ist mit Al_2O_3 -Trägermaterial gefüllt.

Axiales Temperaturprofil an der Außenwand

Einen ähnlichen Temperaturverlauf zeigen auch die Thermoelemente, die an der Außenwand des Reaktors angebracht wurden. Besonders am Ende des Aufheizvorganges ist der Kamineffekt, der im Hohlraum zwischen Klapprohren und Reaktor entstand, deutlich zu sehen. (Abbildung 25)

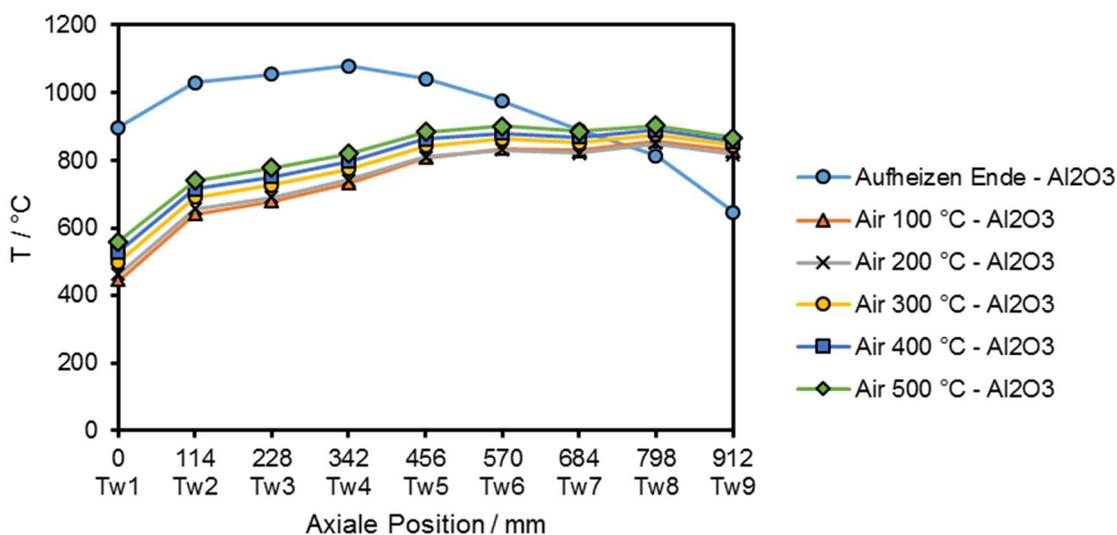


Abbildung 25: Axialer Temperaturverlauf an der Außenwand des Reaktors bei allen 5 Betriebspunkten (100 – 500°C) und am Ende des Aufheizvorganges. Der Reaktor ist mit Al_2O_3 -Trägermaterial gefüllt.

2.5.3 Ergebnisse: Füllung mit Metallschaum

Zur Befüllung des Reaktors mit Metallschaum der Bauart Kat 5 wurden ebenfalls Temperaturprofile für jeden Betriebspunkt während des Experiments aufgezeichnet.

Radiales Temperaturprofil am Einlassgitter

Das Temperaturprofil am Einlassgitter (Abbildung 26) zeigt für alle fünf Betriebspunkte eine niedrigere Temperatur im Zentrum. Mit zunehmendem Radius wird die Temperatur höher. Der Temperaturunterschied zwischen T_{i1} und T_{i4} beträgt $\Delta T_i(100\text{ °C}) = 25,7\text{ °C}$, bei dem letzten Betriebspunkt $\Delta T_i(500\text{ °C}) = 8,8\text{ °C}$. Dadurch zeigt sich, dass das Temperaturprofil flacher wird, je geringer der Temperaturgradient zwischen Gastemperatur und Wandtemperatur ist. Generell stellt sich bei jedem Wechsel des Betriebspunkt (Einlasstemperatur wird um 100 °C erhöht) eine Temperaturerhöhung am Einlassgitter von etwa 50 °C ein.

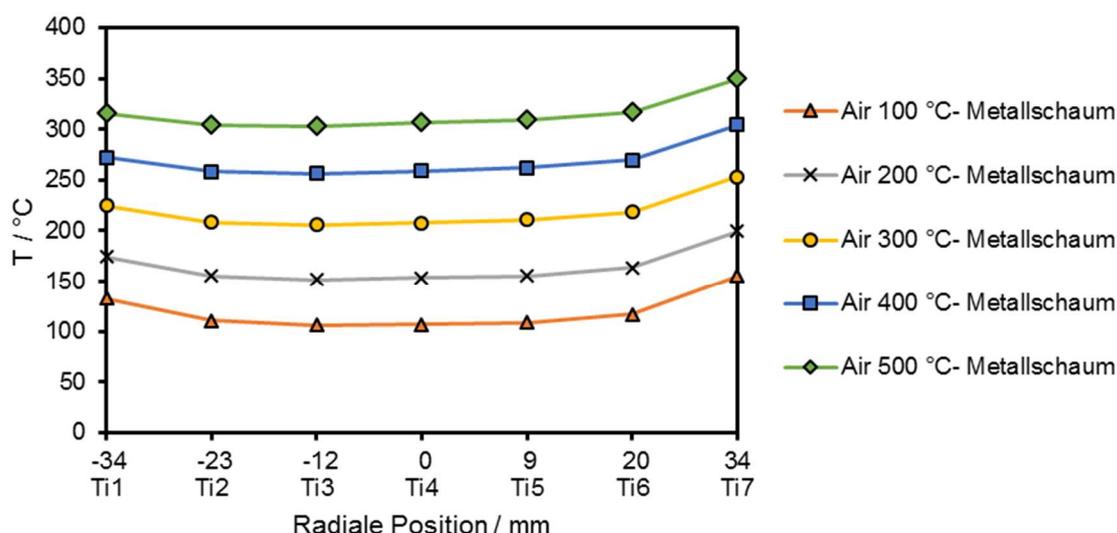


Abbildung 26: Temperaturprofil am Einlassgitter für die 5 Betriebspunkte (100 - 500 °C) bei Metallschaum Füllung.

Radiales Temperaturprofil am Auslassgitter

Der Temperaturverlauf über den Durchmesser am Auslassgitter (Abbildung 27) zeigt dasselbe Verhalten wie das Temperaturprofil am Einlassgitter. Die Randtemperatur bei T_{i1} und T_{i7} ist höher als im Zentrum bei T_{i4} . Auch hier sinkt die Temperaturdifferenz bei den Betriebspunkten 100 °C und 500 °C mit steigender Gaseingangstemperatur von $\Delta T_o(100\text{ °C}) = 39,3\text{ °C}$ auf $\Delta T_o(500\text{ °C}) = 27,7\text{ °C}$.

Die Temperaturänderung am Auslassgitter zwischen den Betriebspunkten ist geringer als beim Einlassgitter, da die Gaseintrittstemperatur weniger Einfluss am Reaktorende hat. Die

Differenz beträgt beim ersten Betriebspunkt $To4(100\text{ °C}) = 790,9\text{ °C}$, beim letzten Betriebspunkt $To4(500\text{ °C}) = 854,3\text{ °C}$. Eine Gaseinlasstemperaturerhöhung von 100 °C am Gaseintritt sorgt also am Reaktorende für eine durchschnittliche Temperaturerhöhung am Thermoelement $To4$ von $15,9\text{ °C}$.

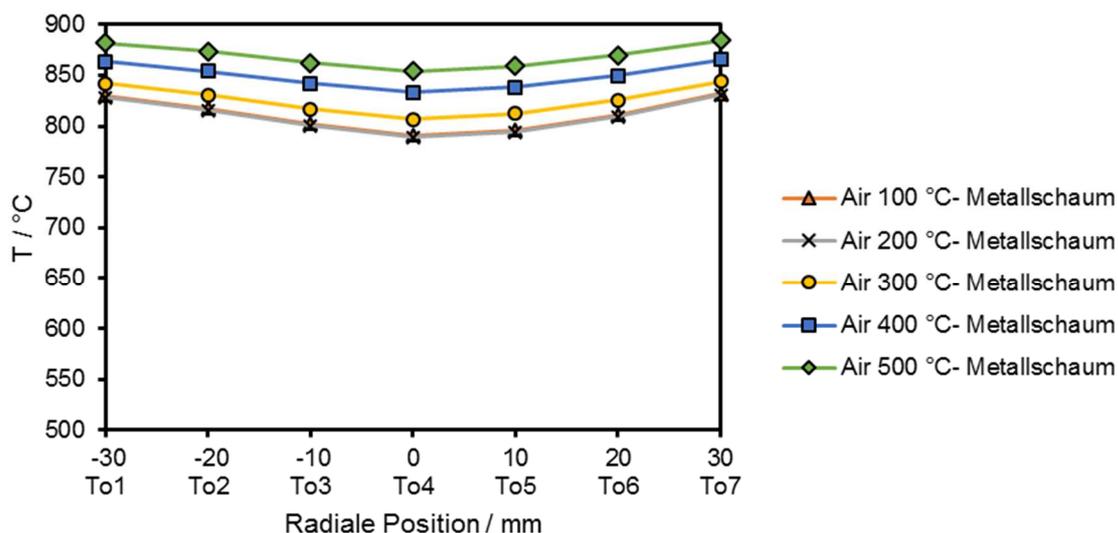


Abbildung 27: Temperaturprofil am Auslassgitter für die 5 Betriebspunkte (100-500°C) bei Metallschaum Füllung.

Axialer Temperaturverlauf im Reaktorzentrum

Der axiale Temperaturverlauf im Zentrum des Reaktors ($Ti4$, $Tc1$ - $Tc7$, $To4$) ist in (Abbildung 28) dargestellt. Die Temperatur steigt mit zunehmendem Weg in der Heizzone an. Das Gas tritt mit einer niedrigen Temperatur in den Reaktor ein und wird dort durch die heiße Wand und die heißen Füllkörper aufgewärmt.

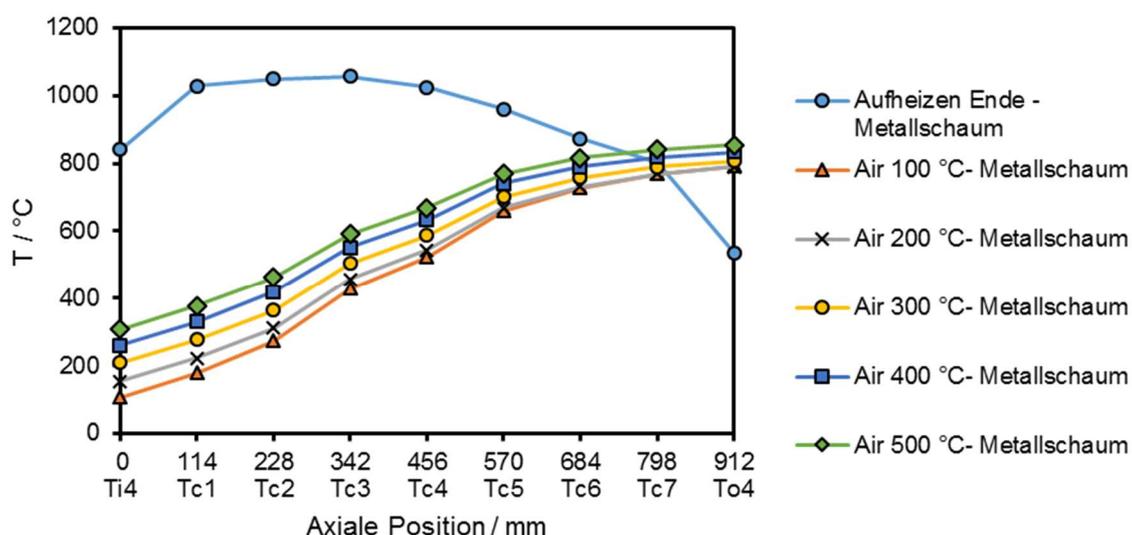


Abbildung 28: Axialer Temperaturverlauf im Zentrum des Reaktors bei allen 5 Betriebspunkten (100 - 500 °C) und am Ende des Aufheizvorganges. Der Reaktor ist mit Metallschaum gefüllt.

Der Anstieg der Temperatur ist auch hier, wie bei der Füllung mit Al_2O_3 , am Ende des Reaktors flacher, da die Wärme aufgrund des Kamineffektes nach oben steigt und daher weniger Wärme an die Füllung abgegeben wird.

Axialer Temperaturverlauf an der Außenwand

An der Außenwand des Reaktors zeigt sich wie im Zentrum besonders beim Aufheizvorgang der Kamineffekt (Abbildung 29). Die Temperatur am Anfang des Reaktors ist niedriger als am Ende, da das Gas mit einer niedrigen Temperatur eintritt und über den Reaktor aufgeheizt wird.

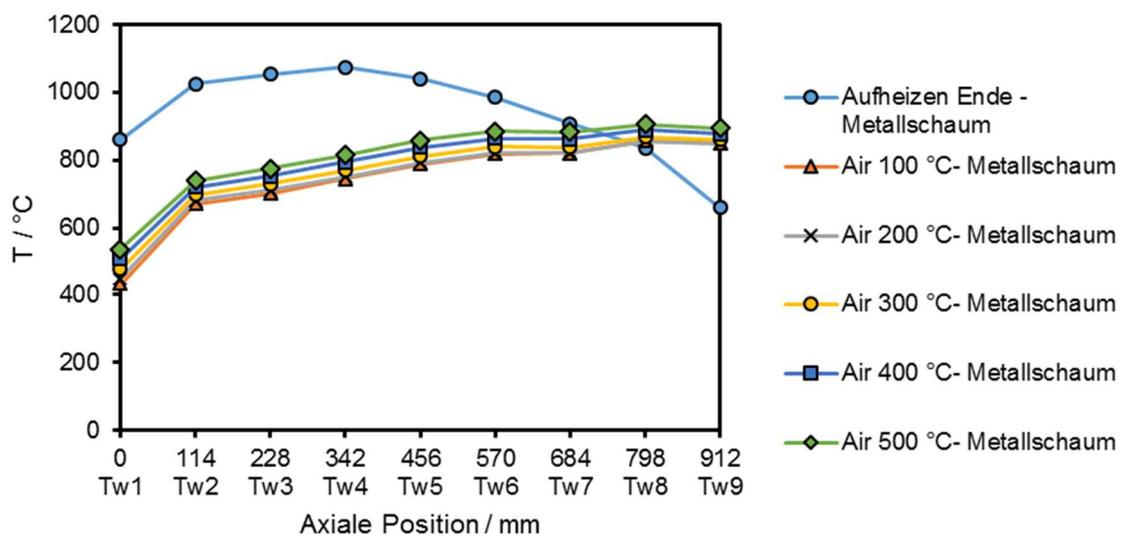


Abbildung 29: Axialer Temperaturverlauf an der Außenwand des Reaktors bei allen 5 Betriebspunkten (100 - 500°C) und am Ende des Aufheizvorganges. Der Reaktor ist mit Metallschaum gefüllt.

2.6 Diskussion der Ergebnisse

Fünf Gaseinlasstemperaturen (100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C) wurden für drei verschiedene Füllungszenarien (Al_2O_3 -Trägermaterial, Metallschaum und Leerrohr) bei einer Ofenheizungstemperatur von 1000 °C untersucht.

Tabelle 6: Volumenstrom der Druckluft und Druckdifferenz für die Betriebspunkte am Ende des Aufheizens und bis 500 °C für alle drei Füllszenarien.

	Volumenstrom	p1	p2	ΔP
	NI min^{-1}	bar	bar	bar
Aufheizen Ende - Leerrohr	0	0,01	0,01	0
Air 100 °C – Leerrohr	487,7	0,91	1,54	0,63
Air 200 °C – Leerrohr	483,1	0,86	1,5	0,64
Air 300 °C – Leerrohr	486,8	0,88	1,47	0,59
Air 400 °C – Leerrohr	477,5	0,94	1,49	0,55
Air 500 °C – Leerrohr	476,6	0,81	1,6	0,79
Aufheizen Ende - Al_2O_3	0	0,05	0,06	0,01
Air 100 °C - Al_2O_3	480,3	0,96	1,59	0,63
Air 200 °C - Al_2O_3	483,9	1,01	1,6	0,59
Air 300 °C - Al_2O_3	480,3	0,94	1,63	0,69
Air 400 °C - Al_2O_3	478,4	0,95	1,6	0,65
Air 500 °C - Al_2O_3	477,5	0,91	1,7	0,79
Aufheizen Ende - Metallschaum	0	0,02	0,02	0
Air 100 °C- Metallschaum	474,7	0,99	1,48	0,49
Air 200 °C- Metallschaum	480,3	0,98	1,56	0,58
Air 300 °C- Metallschaum	483,1	0,97	1,55	0,58
Air 400 °C- Metallschaum	479,4	1	1,56	0,56
Air 500 °C- Metallschaum	492,3	1,04	1,6	0,56

Über die Dauer der Versuche wurden der Volumenstrom des Gases und der Druck vor und nach dem Reaktor aufgezeichnet (Tabelle 6). Der Volumenstrom ändert sich nur geringfügig. Die Schwankungen um $480,3 \text{ NI min}^{-1}$ können aufgrund von Regelabweichungen oder durch Entnahme anderswo im Druckluftsystem entstehen.

Der Druck wurde am Beginn des Teststandes kurz nach der Gaszufuhr und nach dem Reaktorauslass gemessen. Die Position der ersten Druckmessung wurde aufgrund der gemeinsam verwendeten Infrastruktur mit anderen Testständen gewählt. Im Hinblick auf die Druckdifferenz kann keine Aussage über die Füllung im Reaktor getroffen werden, da die hohe Leitungslänge größere Auswirkungen auf die Druckdifferenz hat. Kolaczowski et al. zeigt die Druckdifferenz über die Schüttung für Metallschaumwürfel (10 mm) im Vergleich zu Al_2O_3 -Trägermaterial (Zylinder 8 mm x 8 mm mit 3 mm Bohrung). Bei einer Druckdifferenz von

0,1 bar kann dafür beim Metallschaum ($0,014 \text{ kg s}^{-1}$) ein höherer Massenstrom als bei Al_2O_3 -Trägermaterial ($0,009 \text{ kg s}^{-1}$) erreicht werden. [22]

Für eine aussagekräftige Druckdifferenzmessung wäre es daher sinnvoll, bei weiteren Versuchen die Differenz direkt am Schüttungsbett zu messen.

Während der Versuche wurden Temperaturprofile im Reaktor für den Einlassbereich, den Auslassbereich, sowie über die Länge im Zentrum und über die Länge an der Außenwand aufgezeichnet. Die Temperaturprofile für den Betriebspunkt 300 °C werden im Folgenden diskutiert und miteinander verglichen.

Radiales Temperaturprofil am Einlassgitter

Abbildung 30 zeigt den radialen Temperaturverlauf am Einlassgitter beim Betriebspunkt von 300 °C für das Leerrohr und die Füllungen mit Al_2O_3 -Trägermaterial und Metallschaum.

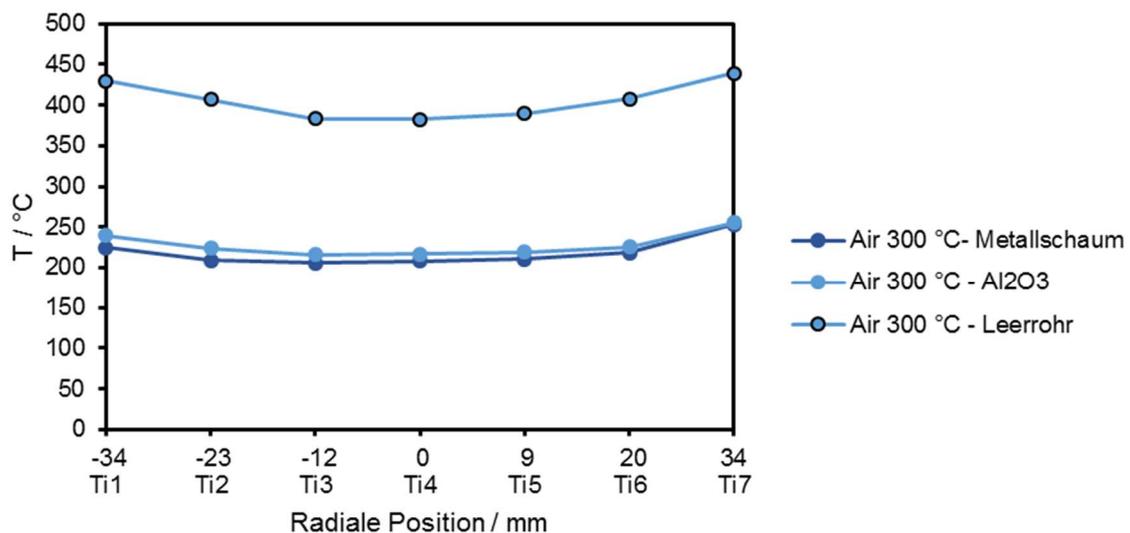


Abbildung 30: Radiales Temperaturprofil am Einlassgitter für alle drei Füllszenarien bei 300 °C Gaseinlasstemperatur.

Am Einlassgitter zeigt sich beim Leerrohrversuch ein Temperaturprofil im Bereich von 430 °C . In diesem Versuch befindet sich am Einlassgitter keine Schüttung mit Al_2O_3 -Pellets. Die Thermoelementspitzen sind Wärmeübertragung durch Strahlung von der Wand ausgesetzt, die Außenwandtemperaturen bei diesem Versuch betragen $T_{w1} = 760 \text{ °C}$. Strahlung trägt bei Stahl ab einer Temperatur von über 500 °C zur Wärmeübertragung bei. Die Wärme an der Innenwand des Reaktors wird über das kühlere, vorbeiströmende Gas mittels Konvektion abgeführt. Der Temperaturunterschied zwischen Ti7 und Ti4 beträgt $\Delta T_{\text{Leer } 47} = 56,8 \text{ °C}$.

Die Temperaturen am Einlassgitter bei den Füllungszuständen Al_2O_3 -Trägermaterial und Metallschaum sind deutlich niedriger zwischen 200 und 250 °C . Die Temperaturprofile sind einander sehr ähnlich, da die Schüttung bis zu diesem Bereich gleich ist. Bei dem gefüllten

Rektor findet ein besserer Wärmeübergang statt, als im unbefüllten Zustand. Aufgrund der großen Oberfläche und dem verlängerten Gasweg durch die Füllung findet eine Wärmeübertragung auf das einströmende Gas statt, das gleichzeitig zur Kühlung des Bereiches führt. Es gilt für beide Füllszenarien gleichermaßen, da in dieser Zone die Füllungen ident sind. Die Thermoelemente sind mit Al_2O_3 -Pellets vor Strahlung geschützt. Dies ist auch der Grund für die geringere Temperatur in diesem Bereich im Vergleich zum Leerrohrversuch. Der Druckluftfluss ist bei allen drei Füllszenarien zwischen 480 und 487 NI min^{-1} . Der Temperaturunterschied zwischen Ti7 am Rand und Ti4 im Zentrum beträgt für die beiden Füllungen $\Delta T_{\text{Metall } 47} = 45,3 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\Delta T_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 47} = 38,7 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Abweichung zwischen Al_2O_3 -Trägermaterial und Metallschaum kann durch eine Regelabweichung bei den Inline-Heatern, verschiedene Isolierungszustände oder unterschiedliche Berührungspunkte der Thermoelementspitzen (Kontakt mit Füllmaterial oder Luft) erklärt werden.

Axiales Temperaturprofil an der Außenwand des Reaktors

Das Temperaturprofil der Versuche mit Leerrohr, Al_2O_3 -Trägermaterial und Metallschaum über die Länge des Reaktors an der Außenwand ist in Abbildung 31 dargestellt.

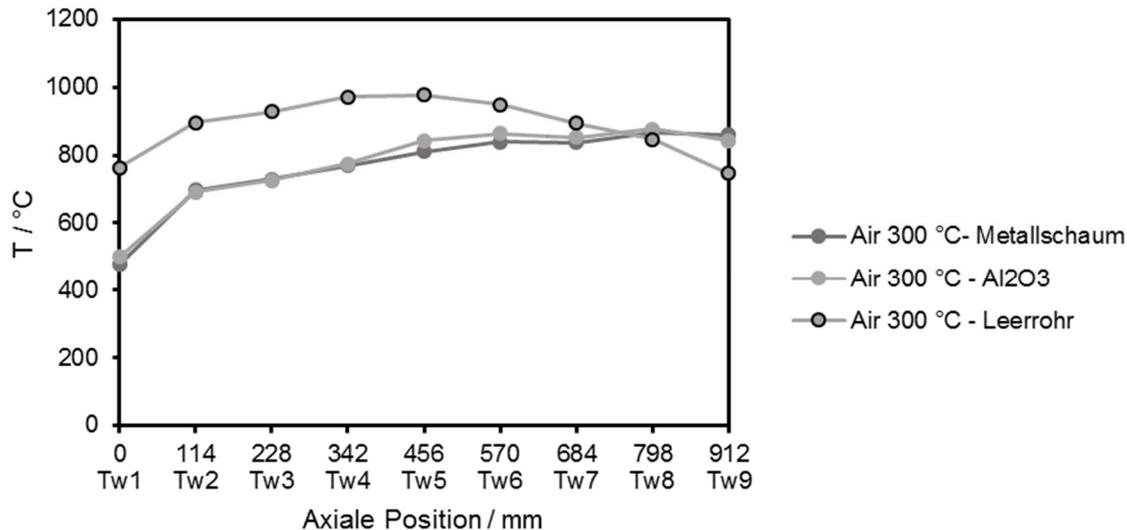


Abbildung 31: Axiales Temperaturprofil an der Außenwand des Reaktors für alle drei Füllszenarien bei 300 °C Gaseinlasstemperatur.

Das Temperaturprofil an der Außenwand des Reaktors zeigt beim Leerrohrversuch an den Ein- und Ausgängen niedrigere Temperaturen als in der Mitte. Für die Wärmeübertragung steht im Leerrohr nur die Reaktorinnenwand als Austauschfläche zur Verfügung. In den Randbereichen wird mit der Ofenheizung nicht nur der vom Heizmantel bedeckte Bereich, sondern über Wärmeleitung und Strahlung auch der Ein- und Auslassbereich des Reaktors,

beheizt. Daher wird an Ein- und Austrittsbereichen mehr Wärmeenergie über die größere Austauschfläche übertragen. In der Mitte wird das durchströmende Gas mit der zur Verfügung stehenden Austauschfläche nur schlecht erhitzt. Das erklärt die parabolische Form des Temperaturprofils beim Leerrohr.

Die Temperaturprofile der befüllten Reaktoren zeigen, bis auf das Reaktorende, niedrigere Temperaturen als beim Leerrohr. Durch die Füllkörper und die dementsprechende Vergrößerung der Wärmeaustauschfläche kann die Wärme von der Wand über die Pellets an das Gas besser übertragen werden. Zusätzlich wird die Energieübertragung durch den Temperaturgradienten zwischen Gas und Wand beschleunigt. Bei T_{w1} ist die Reaktorwand am kältesten, da hier das vergleichsweise kalte Gas auf die heißen Pellets trifft und aufgrund des hohen Temperaturgradienten am meisten Energie aufnimmt. Mit zunehmender Länge steigt die Temperatur des Gases und der Temperaturgradient sinkt. Das Gas nimmt weniger Energie auf und die Reaktorwand kühlt weniger stark ab. Im Vergleich zum stromlosen System (Ende der Aufheizphase) zeigen die Temperaturkurven, dass das eintretende Gas die Befüllung und somit die Außenwand mitaufheizt.

Axiales Temperaturprofil im Reaktorzentrum

In Abbildung 32 ist das axiale Temperaturprofil für alle drei Füllzustände im Zentrum des Reaktors von T_{c1} bis T_{c7} dargestellt. T_{i4} misst die Temperatur im Zentrum am Einlassgitter, T_{o4} die Temperatur im Zentrum am Auslassgitter.

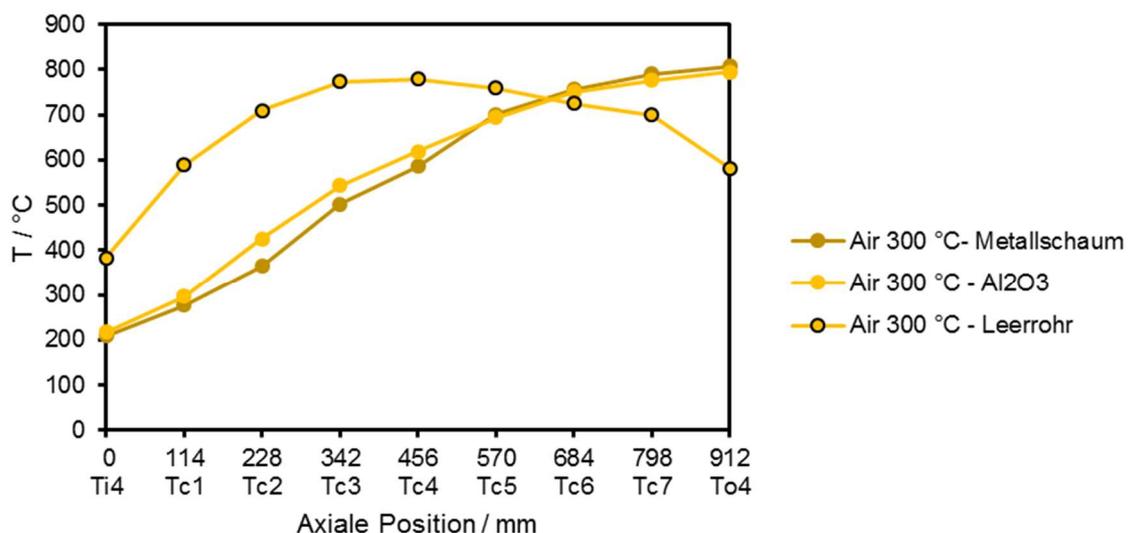


Abbildung 32: Axiales Temperaturprofil im Reaktorzentrum für alle drei Füllszenarien bei 300 °C Gaseinlasstemperatur.

Die Temperatur steigt mit zunehmender Länge bis T_{c4} an. Die Temperatur an den Ein- und Austrittsbereichen ist niedriger als in der Mitte. Die Temperatur im Zentrum des Reaktors ist

beim Leerrohrversuch bis Tc6 höher als beim gefüllten Reaktor. Die Thermoelemente im Zentrum sind durch die fehlende Füllung wieder der Wärmestrahlung der Reaktorwand ausgesetzt. Zusätzlich wird das Thermoelement über Leitung durch den Kontakt mit der Reaktorwand aufgeheizt. Wie beim Temperaturprofil an der Außenwand erklärt, sind die Randzonen des Reaktors aufgrund der höheren Austauschfläche und dem damit besseren Wärmeübergang auf die Luft kälter. Dies führt zu dem Phänomen, dass an den Randbereichen der Heizzone der Einfluss der Strahlung geringer ist und die Temperatur dementsprechend sinkt. Die parabolische Form im Zentrum über die Länge ist deutlich ausgeprägter, als an der Außenwand.

Die Temperaturprofile sind für beide Schüttungen im befüllten Reaktor ähnlich. Die maximale Temperaturabweichung zwischen Al_2O_3 und Metallschaum liegt am Punkt Tc2 bei $\Delta T = 60,7 \text{ °C}$. Der Füllkörperanteil liegt bei der Metallschaumschüttung bei 58 %. Bei der Al_2O_3 -Schüttung liegt der Füllkörperanteil bei 72 %. Ein höherer Füllkörperanteil sorgt für einen besseren Wärmeübergang durch Leitung. Die höhere Porosität der Metallschaumschüttung bedeutet jedoch einen längeren Weg des Gases durch die Poren, was wiederum eine höhere Kontaktzeit bedeutet. Die anzunehmende Erhöhung der Temperatur beim Al_2O_3 -Trägermaterial bleibt aus und wird vom Metallschaum vermutlich über den Wärmeübergang durch Strahlung und Konvektion kompensiert.

Radiales Temperaturprofil am Auslassgitter

Das radiale Temperaturprofil am Auslassgitter für die drei Füllzustände ist in Abbildung 33 dargestellt.

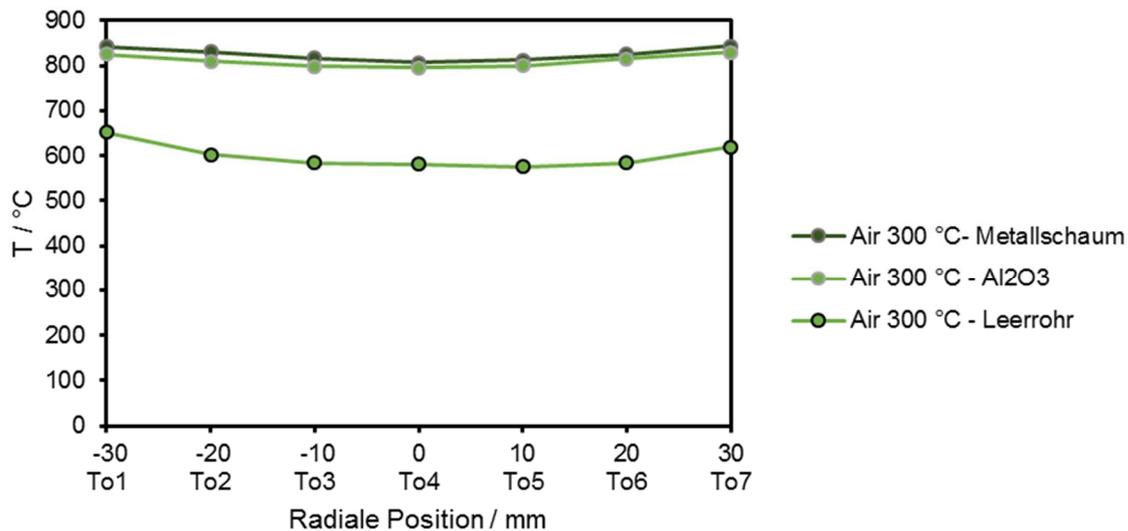


Abbildung 33: Radiales Temperaturprofil am Auslassgitter für alle drei Füllszenarien bei einer Gaseinlasstemperatur von 300°C.

Am Auslassgitter sind die Thermoelemente bei allen drei Füllszenarien mit Al₂O₃-Pellets zugeschüttet. Beim Leerrohr stellt sich im Vergleich zum gefüllten Reaktor ein deutlich geringeres Temperaturprofil ein. Das Gas wurde wesentlich weniger aufgeheizt. Die Temperaturmessung durch die Thermoelemente am Einlassgitter und im Zentrum des Reaktors wird durch Strahlung und Wärmeleitung durch den Kontakt mit der Wand verfälscht. Das Temperaturprofil der Füllung Al₂O₃-Trägermaterial liegt im Gegensatz zu Zentrum und Einlassgitter unter dem der Metallschaumschüttung. Der Temperaturunterschied der einzelnen Füllszenarien zwischen To4 und To7 liegt bei: $\Delta T_{\text{Leer } 47} = 38,18 \text{ °C}$, $\Delta T_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 47} = 34,8 \text{ °C}$ und $\Delta T_{\text{Metall } 47} = 36,9 \text{ °C}$.

Zwischen Al₂O₃-Trägermaterial und Metallschaum kann bei allen Temperaturprofilen kein signifikanter Unterschied im Hinblick auf die Wärmeübertragung von der Reaktorwand zum Gas festgestellt werden. Das Al₂O₃-Trägermaterial erreichte im Schüttversuch einen Füllkörperanteil von 72 %, die Pellets sind dicht gepackt. Bei dieser Schüttung leistet die Wärmeleitung einen hohen Beitrag zur Wärmeübertragung. Die poröse Metallschaumfüllung erreichte im Schüttversuch einen Füllkörperanteil von 58 %. Durch die hohe Porosität wird die Austauschoberfläche vergrößert, der Weg des Gases durch die Schüttung verlängert und damit die Kontaktzeit des Gases mit der Pelletoberfläche vergrößert. Zusätzlich wird über die

Metallschaumpellets Wärmestrahlung abgegeben. Die Effekte kompensieren möglicherweise den Nachteil des geringeren Füllkörperanteils, weshalb während der Druckluftversuche keine Unterschiede hinsichtlich der Wärmeübertragung festgestellt wurden.

3 Herstellung und Speicherung von Wasserstoff mittels Eisen-Dampf-Prozess

Eine Kombination der Methan-Dampfreformierung und des Eisen-Dampf Prozesses zur Gasreinigung und zur Erzeugung von reinem Wasserstoff wird in einem Laborprototypen erprobt. In diesem System reduzieren Produktgase aus der Dampfreformierung H_2 und CO eine eisenbasierte Kontaktmasse. Im Anschluss wird Wasserdampf in den Reaktor eingeleitet, die Kontaktmasse wird oxidiert und Wasserstoff entsteht. Im Rahmen der Diplomarbeit werden Einflüsse der Prozessparameter auf Wasserstoffreinheit, theoretische Wasserstoffausbeute und Speicherfähigkeit untersucht.

3.1 Theoretischer Hintergrund zum Eisen-Dampf-Prozess

Der Reformer Steam Iron Cycle (RESC) stellt eine Kombination aus einer Dampf-Reformer-Einheit und einer eisenbasierten Kontaktmasse zur Herstellung von reinem Wasserstoff dar. Die theoretischen Grundlagen zur Dampfreformierung sind in Kapitel 2, *Charakterisierung von Katalysatorträgern zur Analyse des Wärmeübergangs bei der Methanreformierung*, näher erläutert. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit den theoretischen Hintergründen zum Eisen-Dampf-Prozess.

Seit 2016 ist am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Graz ein 10 kW_{th} Prototyp zur Untersuchung der Herstellung und Speicherung von Wasserstoff mittels Eisen-Dampf-Prozess aufgebaut. Die Kontaktmasse wird, wie für Chemical-Looping-Prozesse üblich, zyklisch reduziert und oxidiert. Methan wird gemeinsam mit Wasserdampf vorgeheizt und im Reformer zu einem Synthesegas aus CO , CO_2 , H_2 und H_2O umgesetzt. Anschließend wird das Gas über die Kontaktmasse geführt, dort reduzieren die Bestandteile CO und H_2 die Kontaktmasse von Magnetit zu Wüstit und Eisen. In einem zweiten Prozessschritt wird Wasserdampf über die Kontaktmasse geleitet, welcher die Kontaktmasse wieder zu Magnetit oxidiert, wobei Wasserstoff entsteht.

Die erste Reaktion reduziert die Kontaktmasse von Magnetit (Fe_3O_4) zu Wüstit (FeO) (Gleichung 8). Im zweiten Schritt reagiert die Kontaktmasse von Wüstit (FeO) mit H_2 und CO_2 zu Eisen (Fe) (Gleichung 9) [20].



Das Baur-Glaessner-Diagramm zeigt den Zusammenhang zwischen den drei Oxidationsstufen von Eisen (Eisen Fe, Wüstit FeO und Magnetit Fe₃O₄) und die dazugehörigen Gleichgewichtskonzentrationen y^* von Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid. Die Gleichgewichtszusammensetzung von H₂O/ H₂ wird durch die durchgehende, grüne Linie beschrieben. Die Gleichgewichtszusammensetzung von CO₂/CO wird mit der blauen, strichlierten Linie dargestellt.

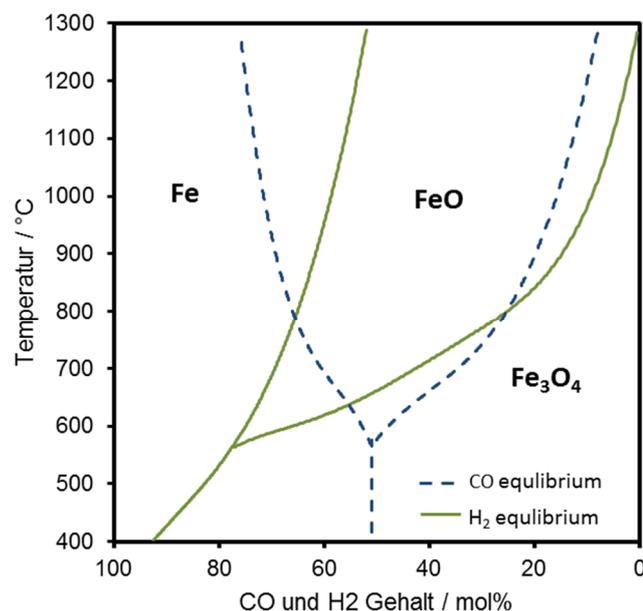


Abbildung 34: Baur-Glaessner Diagramm mit den Gleichgewichtslinien von CO und H₂ zwischen den Oxidationsstufen Eisen Fe, Wüstit FeO und Magnetit Fe₃O₄.

Die Konzentrationsverhältnisse Y_i (%) ergeben sich aus den einzelnen Gaskonzentrationen y_i (%), entsprechend der Gleichungen (10) und (11) [20], [27].

$$Y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{H}_2} + y_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (10)$$

$$Y_{\text{CO}_2} = \frac{y_{\text{CO}_2}}{y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2}} \quad (11)$$

Abhängig von der Zusammensetzung des Reformergases kann daraus abgeleitet werden, welche Reduktionsstufe erreicht werden kann. Gleichzeitig kann aus dem Baur-Glaessner-Diagramm auch die Gleichgewichtskonzentration Y^* für Reaktionen der gasförmigen Spezies mit den jeweiligen Eisenoxiden abgeleitet werden [20].

Bei einer Temperatur von 800 °C ergeben die Gleichgewichtskonzentrationen $Y^*_{\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}, 800^\circ\text{C}} = 75 \%$ und $Y^*_{\text{CO}_2, \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}, 800^\circ\text{C}} = 74,8 \%$ für die Umwandlung von Magnetit zu Wüstit während der Reduktion. Ein Eintrittsgas mit einem höheren Konzentrationsverhältnis kann Magnetit nicht reduzieren. Dasselbe Verhalten gilt für die Gleichgewichtslinie von Wüstit zu Eisen. Die Gleichgewichtskonzentrationen bei 800 °C betragen hier $Y^*_{\text{H}_2\text{O}, \text{FeO} - \text{Fe}, 800^\circ\text{C}} = 34,7 \%$ und $Y^*_{\text{CO}_2, \text{FeO} - \text{Fe}, 800^\circ\text{C}} = 34,5 \%$.

Dieses Verhalten ist besonders wichtig für die Wahl eines geeigneten Steam-to-Carbon Ratio (S/C) im Feed. Beim S/C-Verhältnis handelt es sich um das Verhältnis des Molenstroms aus Wasser und kohlenstoffhaltigen Verbindungen (Gleichung 12). Dabei gilt, je niedriger das S/C-Verhältnis, desto höher ist der Anteil an H₂ und CO im Produktgas. Je höher der Anteil, desto größer ist der Abstand zur Gleichgewichtskonzentration. Mit einem niedrigen S/C-Verhältnis kann die Kontaktmasse von Fe₃O₄ zu FeO und weiter zu Fe reduziert werden. Durch das größere treibende Konzentrationsgefälle erhöht sich die Menge an Wasserstoff, die im Anschluss während der Oxidation hergestellt werden kann.

$$\frac{S}{C} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CH}_4}} = \frac{\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{MM_{\text{H}_2\text{O}}}}{\frac{m_{\text{CH}_4}}{MM_{\text{CH}_4}}} \quad \left[\frac{\frac{\text{kg h}^{-1}}{\text{g mol}^{-1}}}{\frac{\text{kg h}^{-1}}{\text{g mol}^{-1}}} \right] \quad (12)$$

Die Oxidation der Kontaktmasse erfolgt in einem zweiten Schritt, wobei heißer Wasserdampf im Gegenstrom über die Kontaktmasse geführt wird (Gleichung 11 und 12).



Der ständige Wechsel der Kontaktmasse zwischen Reduktions- und Oxidationsreaktion setzt die Kontaktmasse chemischen, thermischen und mechanischen Belastungen aus [28].

Anforderungen an die Kontaktmasse sind dadurch insbesondere [15]:

- Hohe Sauerstoffaustauschkapazität
- Geringes Risiko für Kohlenstoffbildung
- Hohe Stabilität bei kontinuierlicher Reduktion und Oxidation
- Hohe Reaktivität
- Geringe Material- und Herstellungskosten
- Umweltfreundlichkeit

Als aktive Kontaktmassenbestandteile zeigen lediglich Eisen, Wolfram, Germanium und Molybdän vielversprechende Ergebnisse [32]. Hauptsächlich werden aber eisenbasierte Kontaktmassen verwendet, da diese günstiger in der Beschaffung sind, einen hohen Schmelzpunkt und gute thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen besitzen und geringe Kohlenstoffbildung aufweisen. ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 und Al_2O_3 werden als inerte Additive verwendet, um die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Kontaktmasse zu verbessern [15].

Bei Al_2O_3 als Additiv, wie es hier am Teststand verwendet wird, besteht die Gefahr einer Verbindung der aktiven Komponente mit dem Additiv zu Hercynit ($FeAl_2O_4$). Hercynit ist nicht reaktiv und nimmt daher nicht mehr an der Reduktion oder Oxidation der Kontaktmasse teil. Abhilfe können hier Additive wie Magnesiumoxid (MgO) schaffen [15].

3.2 Versuchsaufbau

Der RESC-Prototypenreaktor, welcher im Rahmen der Diplomarbeit verwendet wird, ist für Untersuchungen der Wasserstoffproduktion im industriellen Maßstab ausgelegt. Er wurde in derselben Laborbox wie der Dampfreformierungs-Teststand aus Kapitel 2 aufgebaut. Die Gaszufuhr, die Gasanalyse mit dem MicroGC und die Steuereinheit, sowie die Sicherheitseinrichtungen können von beiden Testständen genutzt werden.

Der Teststand kann in mehrere Segmente eingeteilt werden: die Gaszufuhr, den Reaktor, die Heizzone und die Kondensatoreinheit und Analytik. Die Gaszufuhr und Teile der Heizzone wurden mit einem Labview-Programm gesteuert.

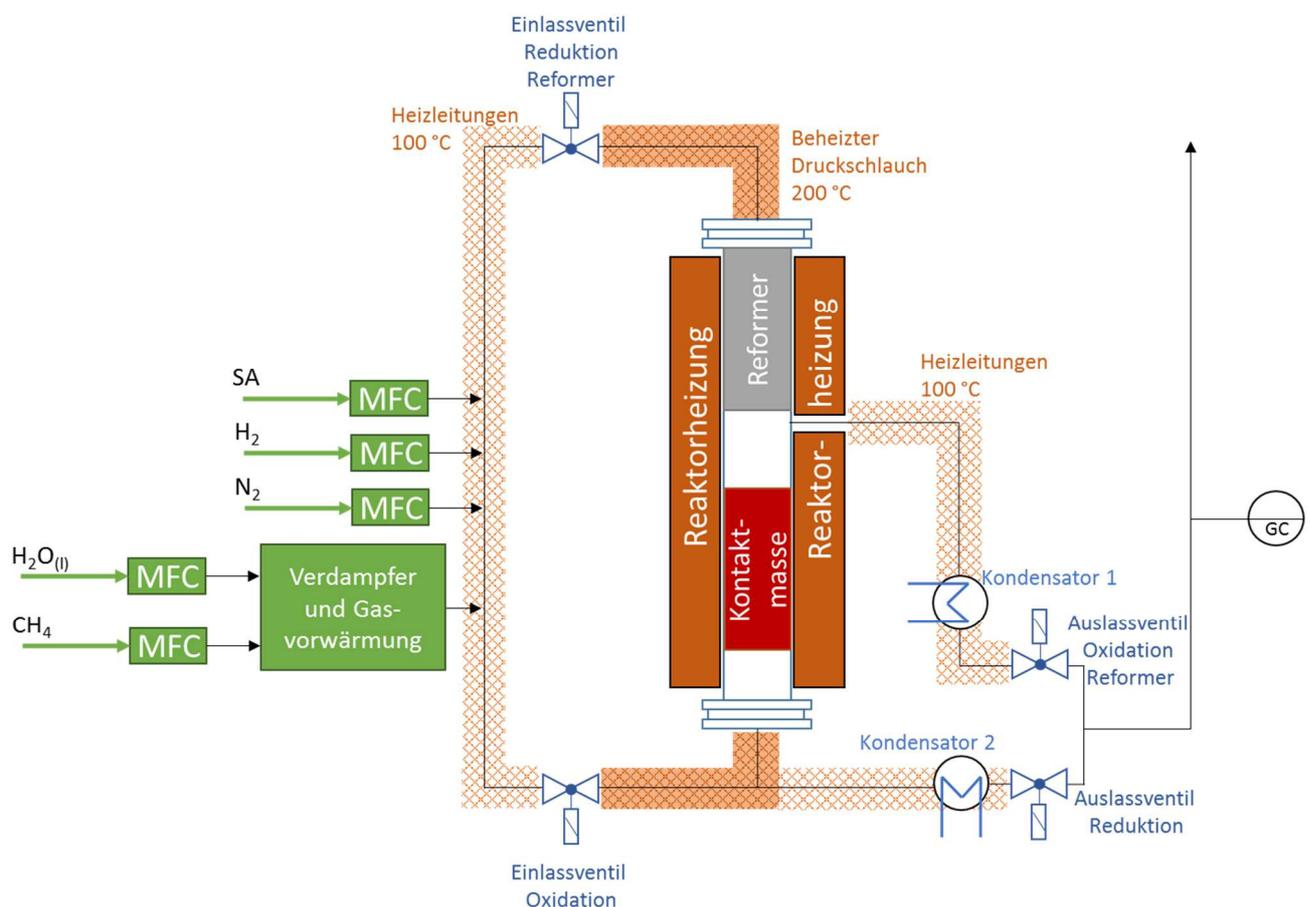


Abbildung 35: Versuchsaufbau des Eisen-Dampf Prozesses mit den Heizzonen, der Gaszufuhr, dem Reaktor und den Kondensatoren.

3.2.1 Gaszufuhr

Der Versuchsstand für den Eisen-Dampf-Prozess teilte sich die Gaszufuhr (in Abbildung 35 in grün dargestellt) mit dem Teststand zur Untersuchung der Katalysatoren. Dafür wurde die Leitung in Richtung Eisen-Dampf-Reaktor geöffnet, und zum anderen Teststand hin abgeschlossen.

Der Versuchsstand konnte daher, wie in Kapitel 2 erwähnt, mit den Gasen Stickstoff, Luft, Wasserstoff, Methan und Wasserdampf betrieben werden. Reinstwasser wurde im Verdampfer verdampft und mittels Flüssigkeitsregler geregelt. Methan wurde ebenfalls in den Verdampfereinheit geführt und konnte dort, geregelt durch einen Massendurchflussregler, bei Bedarf mit Wasserdampf vermischt werden. Das Gasgemisch wurde in der Vorheizzone auf 200 °C vorgeheizt, ehe es in den Reaktor geführt wurde.

Die Gase Stickstoff, Synthetische Luft und Wasserstoff wurden ebenfalls mit einem Massendurchflussregler (Fa. Bronkhorst) geregelt, sie konnten aber nicht gleichzeitig in den Reaktor geführt werden.

3.2.2 Heizzonen

Der Reaktor wurde von außen mit einer Heizung von (Fa. IsoHeat) beheizt, diese konnte in vier Zonen eingeteilt und separat geregelt werden. Die metallummantelten Heizleitungen wurden direkt um den Reaktor gewickelt, mit einem Blech ummantelt und mit 5 cm Keramikwolle isoliert. Von der Gaszufuhr zum Teststand führten beheizte Rohrleitungen, die mit Heizleitungen umwickelt waren und mit Keramikwolle isoliert wurden. Zu beiden Reaktoreingängen führte ein beheizter Druckschlauch von Eltherm mit einer maximalen Temperatur von 200 °C. Vom Reaktor führten von beiden Ausgängen Rohre zu den beiden Kondensatoren. Diese Rohre wurden mit Heizleitungen beheizt um ein zu frühes Auskondensieren des Dampfes zu vermeiden. Die mit Heizleitungen umwickelten Rohre wurden über das LabView-Steuerungsprogramm geregelt. Der beheizte Druckschlauch von Eltherm und die Reaktorheizung von IsoHeat wurden in der Versuchsbox separat gesteuert.

3.2.3 Reaktor

Der Reaktor kann in zwei Teile eingeteilt werden: Die Reformereinheit und die CL-Einheit. Der obere Abschnitt der Reformereinheit ist mit 3,4 kg eines nickelbasierten Katalysators auf Al_2O_3 -Trägermaterial (Clariant ReforMax® 330 LDP, 10-Loch-Ring, 19x16 mm) befüllt, der die Reformierungsreaktion ermöglicht. Die Reformereinheit hat mit einer Länge von 40 cm ein Volumen von 4,5 Liter. Nach einem leeren Zwischenraum beginnt die CL-Einheit, die mit einer pelletierten Kontaktmasse befüllt ist. Diese Kontaktmasse besteht aus 80 % Fe_2O_3 als Aktivkomponente und 20 % Al_2O_3 Pulver als Supportmaterial und ist mit zusätzlichem Inertmaterial aus Aluminiumoxid-Pellets (1/8“ Pellets, Alfa Aesar) gemischt. Das Volumen der Kontaktmassenzone beträgt 4,6 Liter und hat eine Schütthöhe von 41 cm. In der Vorheizzone und vor dem Reaktorausgang befinden sich Aluminiumoxidpellets (1/8“ Pellets, Alfa Aesar), um den Feedgasstrom (Dampfreformierung & Reduktion sowie Oxidation) vorzuheizen.



Abbildung 36: Komponenten im Reaktor: 1: Clariant ReforMax 330LDP Nickelkatalysator auf Al_2O_3 -Support, 2: Kontaktmasse aus 80% Fe_2O_3 und 20% Al_2O_3 vermisch mit Al_2O_3 -Pellets (1/8“, Alfa Aesar), 3: Inertmaterial Al_2O_3 Pellets (1/8“, Alfa Aesar) für die Vorheizzonen. (Foto: TU Graz / Bock)

Die Füllmenge im Katalysator für die einzelnen Versuche ist in Tabelle 7 dargestellt, Abbildung 36 zeigt die einzelnen Komponenten im Reaktor.

Tabelle 7: Menge an Füllkörpern im Reaktor für den Eisen-Dampf-Prozess der einzelnen Komponenten.

Füllkörper	Menge / g
Al_2O_3 Pellets	2250
ReforMax®	3400
Kontaktmasse +	4523 +
Al_2O_3 Pellets	2000
Al_2O_3 Pellets	2700
	= 6523

Der Reaktor besitzt zwei Eingänge und zwei Ausgänge, die über vier Magnetventile gesteuert wurden. Der Reaktor kann als reiner Reformier betrieben werden, indem das Gas nach der Reformereinheit abgezogen wird. Im Reaktor wurden acht Thermolemente angebracht: Jeweils eines in den beiden Vorheizzonen für Reformier und Oxidation mit einem Abstand von 3 cm vom Zentrum, vier Thermolemente wurden in der Reformereinheit installiert, jeweils zwei im Zentrum und auf dem Radius 3 cm. In der Mitte der Kontaktmassenschüttung wurden ebenfalls zwei Thermolemente befestigt. In der Abbildung 37 nicht dargestellt, ist das Thermolement, welches an der Wand bei der Reformereinheit angebracht wurde.

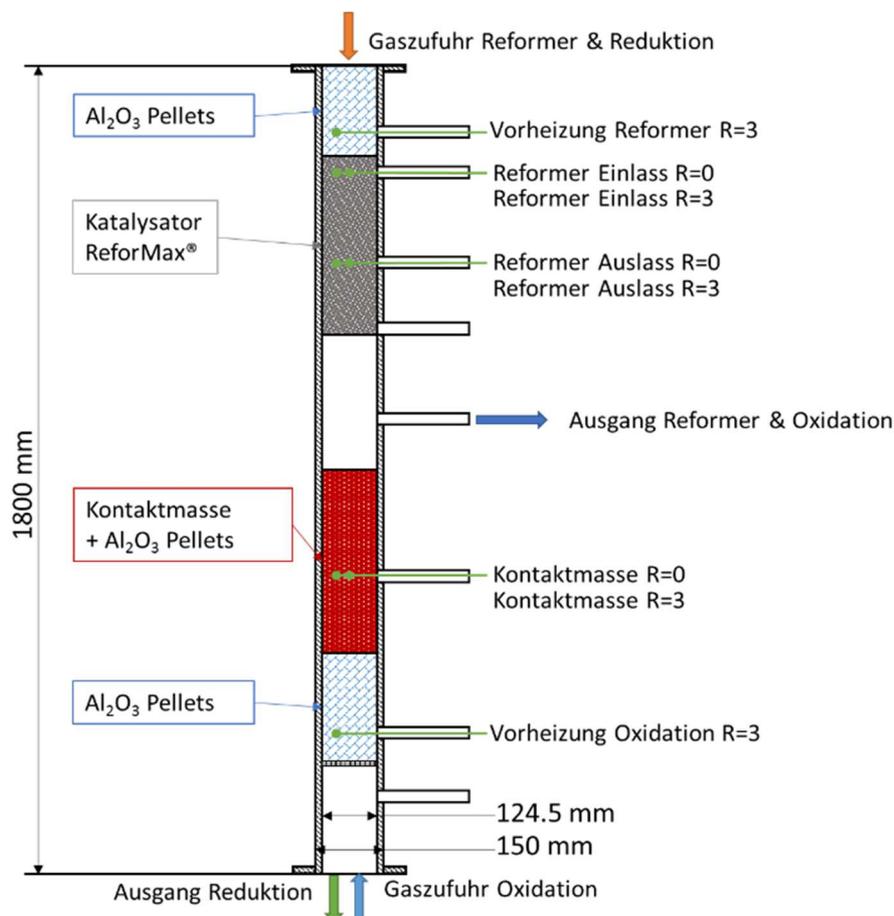


Abbildung 37: Reaktorschema mit Ein-/Ausgängen, Befüllung und Thermolementen.

3.2.4 Kondensatoreinheit

Zum Abscheiden des Wasserdampfes nach dem Reaktor wurden zwei Kondensatoren, jeweils einer für Reduktion und Oxidation, installiert. Von den beiden Reaktorausgängen führte jeweils eine beheizte Rohrleitung zu den Kondensatoren (Lamellenrohrbündelkühler), die im Kreuz-Gegenstrom mit Wasser betrieben werden. Nach dem Kondensator wurden die beiden Abgasleitungen zusammengeführt und über ein Rohr zu einem Tropfenabscheider weiter zum Micro-GC geführt. Dort wurde das Gas analysiert und anschließend in die Abluft geführt.

3.2.5 Analytik

Die trockene Produktgaszusammensetzung wurde mit einem Inficon Micro GC 3000 Gas Analyzer nach der Kondensation und einem Tropfenabscheider analysiert. Die Auswertung der Analyse erfolgte mit dem Programm EZIQ. Stickstoff wurde im gesamten Versuchsverlauf als interner Standard zugesetzt, um den Gesamtgasfluss am Ausgang zu bestimmen. Als Verbindungselemente zwischen den einzelnen Rohrleitungen und zur dichten Fixierung von Thermoelementen dienten Klemmringverschraubungen der Firma Fitok.

3.3 Versuchsdurchführung

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden mehrere Versuche am RESC-Prototypen durchgeführt. Die Auswirkungen von verschiedenen Methanflüssen auf die trockene Reformergaszusammensetzung wurden im Rahmen von Reformertests untersucht. Verschiedene S/C-Verhältnisse wurden verwendet um den Einfluss auf die Wasserstoffproduktion zu ermitteln.

3.3.1 Versuchsvorbereitung

Vor dem Beginn der Versuchsvorbereitung erfolgte ein Dichtetest. Dazu mussten die Kondensatbehälter abgeschlossen werden. Danach wurde mit Stickstoff ein Überdruck von 0,15 bar angelegt. Dieser Überdruck wurde etwa eine Stunde lang gehalten. Die Differenz sollte nicht mehr als 0,01 mbar betragen. Die Verbindungsstellen der Anlage wurden während des Dichtetests mit Lecksuchspray auf Undichtheit überprüft und gegebenenfalls nachgezogen. Anschließend wurden die Behälter wieder angeschlossen. Die Anschlüsse zu den Behältern wurden nach dem Dichtetest ebenfalls mit Wasserstoff überprüft. Dazu wurde jedoch kein Druck angelegt.

Vor dem Start des Versuchs wurde der Reaktor mit Stickstoff gespült. Dafür wurde die Magnetventilstellung für Reduktion und Oxidation abwechselnd verwendet. Die Zusammensetzung des Abgasstromes wurde mit dem Micro GC überwacht. Wenn kein Sauerstoff mehr im Abgasstrom detektiert werden konnte, war der Spülvorgang beendet.

Einen Tag vor dem Versuch musste die Reaktorheizung gestartet werden. Der Reaktor wurde mit einer Temperaturrampe von 1 °C min^{-1} auf eine Temperatur von 920 °C in den oberen drei Heizzonen (Reformer) und auf eine Temperatur von 850 °C in der unteren Heizzone erhitzt. Der Reaktor wurde dabei mit einem geringen Stickstofffluss gespült.

Für den Betrieb mussten die Methan-Gasflaschen geöffnet werden und das Ventil zur Methanzufuhr geöffnet werden. Die Heizschläuche der Gaszufuhr und die Heizleitungen um die Rohrleitungen wurden aktiviert. Die Verdampfereinheit musste mit Reinstwasser gefüllt und die Begleitheizung eingeschaltet werden. Die Pumpe wurde, zur Schonung des Geräts, erst kurz vor Versuchsbeginn eingeschaltet. Zusätzliche Sensoren für Kohlenmonoxid und Wasserstoff wurden zur Sicherstellung des Personenschutzes während des gesamten Versuchs in der Versuchsbox platziert.

Der Hahn des Kühlwassers für die Kondensatoren musste geöffnet werden. Die Kondensatbehälter wurden soweit entleert, dass der Wasserstand über dem Auslasshahn liegt.

Das MicroGC Fusion musste eingeschaltet sein und die Anzahl der Probenahmen und Analysen eingestellt werden.

Während des Betriebes musste stets dafür gesorgt sein, dass:

- Genügend Reinstwasser im Verdampfer vorhanden war
- Die Kondensatbehälter regelmäßig entleert wurden
- Die Temperaturen vor dem Kondensator maximal 300 °C und nach dem Kondensator maximal 25 °C betragen.
- Keine Undichtheiten auftraten, daher wurden die Gasleitungen regelmäßig mit dem Wasserstoffsensoren überprüft.

3.3.2 Reformertests

Wie bereits in der Aufgabenstellung erwähnt werden die Einflüsse der Prozessparameter auf Wasserstoffreinheit, theoretische Wasserstoffausbeute und Speicherfähigkeit untersucht. Im Rahmen der Literaturrecherche wurde bereits theoretisch gezeigt, dass die Gaskonzentrationen nach der Dampfreformierung einen Einfluss auf die Reduktion der Kontaktmasse haben. Deswegen wurden, um die Effizienz des Prozesses zu maximieren, verschiedene S/C-Verhältnisse für die Dampfreformierung untersucht.

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden Reformertests für S/C 1,2 und 3 durchgeführt. Dafür wurde die Raumgeschwindigkeit variiert und die Volumenströme dementsprechend angepasst. Da in industriellen Dampfreformierungsanlagen ein S/C von 3 oder höher üblich ist, um Kohlenstoffablagerungen am Katalysator zu vermeiden, sollte dieses Verhältnis zusätzlich untersucht werden. [23]

Tabelle 8: Versuchsmatrix mit Feedgasmenge für die Reformertests für S/C 1,2 und 3.

CH ₄ / %		120	110	100	90	80	70	60	50
CH ₄ / NI min ⁻¹		18,1	16,6	15,1	13,6	12,1	10,6	9,1	7,6
S/C = 1,2	H ₂ O / g min ⁻¹	17,5	16	14,6	13,1	11,7	10,2	8,7	7,3
S/C = 3		43,7	40,1	36,4	32,8	29,2	25,5	21,9	18,2

Für die Basisberechnung der Dampfreformierung wurde eine Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 800 h⁻¹ vom Hersteller vorgeschlagen. Die Berechnung der umzusetzenden Methanmenge erfolgte über das Volumen des Katalysators von 4,5 Liter bei einem S/C Verhältnis von 3, wie es bei der industriellen Dampfreformierung üblich ist. Vier verschiedene Feedgasmengen von Methan wurden pro S/C-Verhältnis untersucht, um vergleichbare Ergebnisse zu erreichen. Die Feedströme von Methan und Wasserdampf für die einzelnen Reformertests sind in Tabelle 8 dargestellt.

Für die Reformertests wurde am Reaktor das Einlassventil, *Reformer und Reduktion*, und das Auslassventil, *Reformer und Oxidation*, geöffnet. Die Raumgeschwindigkeit ändert sich mit dem S/C-Verhältnis. Die, vom Hersteller empfohlene, GHSV von 800 h⁻¹ gelten für das S/C-Verhältnis 3. Mit einem sinkenden S/C-Verhältnis nimmt nur die Menge an Wasserdampf ab. Die Menge an Methan bleibt für die verschiedenen Verhältnisse konstant. Die erreichte Trockengaszusammensetzung für verschiedene CH₄-Flüsse und S/C-Verhältnisse ist in Abbildung 38 dargestellt.

Die Simulation der Reformergaszusammensetzung wurde in Aspen Plus bei 800 °C und 1 bar durchgeführt. Als Zustandsgleichung wurde die Peng-Robinson Zustandsgleichung verwendet. Die Ergebnisse der Gleichgewichtszusammensetzung wurden von Sebastian Bock von der TU Graz zur Verfügung gestellt und sind ebenfalls für beide S/C Verhältnisse in Abbildung 38 eingetragen.

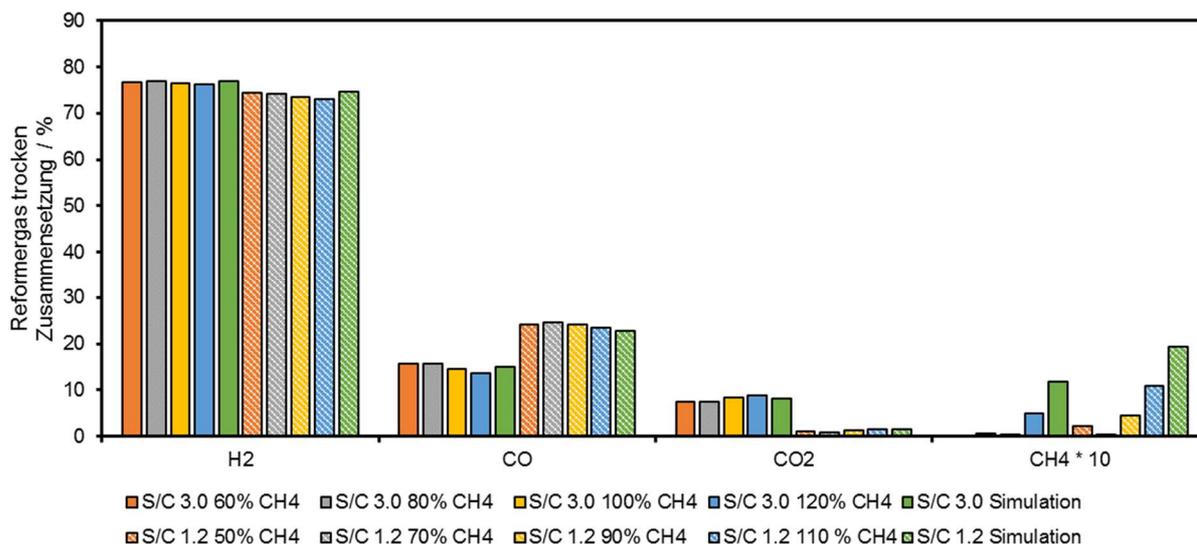


Abbildung 38: Trockene Reformergas Zusammensetzung für verschiedene S/C Verhältnisse und CH₄-Flüsse. Die Methanzusammensetzung wurde für eine bessere Sichtbarkeit mit dem Faktor 10 multipliziert.

Für H₂, CO und CO₂ sind die Simulationsergebnisse konsistent mit den Ergebnissen aus den Experimenten. Mit steigender Feedmenge sinkt der Methanumsatz aufgrund der limitierten Katalysatorperformance. Dies führt zu einem geringeren Umsatz von Methan im Reformier bei hohen Gasdurchsätzen.

Ein schematischer Temperaturverlauf im Reformier bei einer Dampfreformierung von S/C 1,2 und 50 % Methanfeed wurde aufgezeichnet und ist in Abbildung 39 dargestellt. 50 % Methanfeed und S/C 1,2 entsprechen einer GHSV von 220 h⁻¹. Der Methanfeed betrug dabei 7,54 NL min⁻¹, der Wasserdampf feed 7,28 g min⁻¹: Die Reformiertests wurden bei einer Reformiertemperatur von 920 °C durchgeführt.

Die Reformier Vorheizung R=3 zeigt einen Startwert von 800 °C. Zum Zeitpunkt 0 wird erstmals zum inerten Stickstofffluss Methan und Dampf zugeführt. Die Temperaturmessstelle Reformier Vorheizung R=3 sinkt über die Versuchsdauer um $\Delta T=100$ °C ab, da das eintretende Gasgemisch beim Einlass eine geringere Temperatur hat und diese Zone kühlt. Die Wandtemperatur in der Vorheizzone steigt über die Dauer von 1 h von der Ausgangstemperatur 650 °C um $\Delta T=16$ °C an.

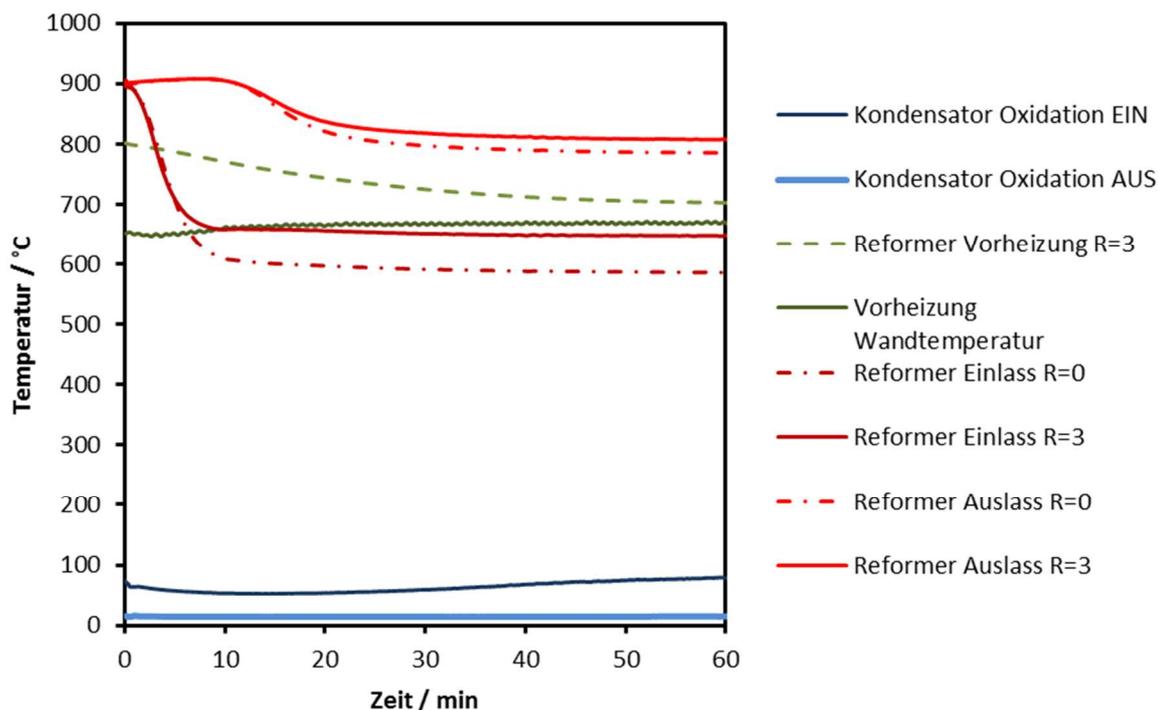


Abbildung 39: Temperaturverlauf über die Dauer eines Reformertests bei S/C 1,2 und 50% Methanfeed bei einer Reformertemperatur von 920 °C.

Am Reformereinlass ist das Gasgemisch durch den Reaktor vorgewärmt, die Starttemperatur beträgt für $T_{\text{ein}(R=0)} = 895 \text{ °C}$ und $T_{\text{ein}(R=3)} = 905 \text{ °C}$. Am Reformereinlass beträgt die Temperatur am Beginn der Dampfreformierung $T_{\text{aus}(R=0)} = 897 \text{ °C}$ und $T_{\text{aus}(R=3)} = 899 \text{ °C}$. Zu Beginn des Versuchs sind die Temperaturen im Zentrum ähnlich jenen an der Wand. Am Reformereinlass sinkt die Temperatur mit der endothermen Reformierungsreaktion sofort ab. Die Temperatur im Zentrum $R=0$ sinkt stärker ab als an der Wand. Nach etwa 15 Minuten bleiben die Temperaturen konstant bei $T_{\text{ein}(R=0)} = 590 \text{ °C}$ und bei $T_{\text{ein}(R=3)} = 650 \text{ °C}$. Am Reformerauslass bleibt die Temperatur für die ersten 10 Minuten konstant, dann sinkt auch an diesen Messstellen die Temperatur. Nach 30 Minuten sind die Temperaturen konstant bei $T_{\text{aus}(R=0)} = 790 \text{ °C}$ und $T_{\text{aus}(R=3)} = 815 \text{ °C}$. Durch die stetige Wärmezufuhr über die Außenwand in den Reaktor stellt sich ein radiales Temperaturprofil ein. Im Zentrum des Reaktors wirkt sich die endotherme Reformierungsreaktion stärker aus und entzieht mehr Wärme als über die Außenwand zugeführt werden kann. Die Temperaturen am Auslass sind höher, da das Gas über die Länge des Reformers weiter aufgeheizt wird.

Bei höheren GHSV-Raten ist die Einlasstemperatur im Reaktor geringer, da hier eine größere Gasmenge befördert wird, die bereits in der Vorheizzone weniger Wärmeenergie aufnehmen kann und dementsprechend mit geringerer Temperatur in den Reformer eintritt. Zusätzlich sinkt auch die Temperatur im Reformer bei höheren GHSV-Raten mehr ab, da ein erhöhter

Stoffmengenstrom im Reaktor umgesetzt und dementsprechend mehr Wärme zur Dampfreformierung benötigt wird.

Zusätzlich zu den Reformertests bei S/C 3 und S/C 1,2 mit den jeweiligen Methanfeeds wurden noch zwei Reformertests bei einer Methanfeed-Rate von 90% mit einem S/C-Verhältnis von 1,4 und 1,6 durchgeführt (Abbildung 40). Bei höherem S/C-Verhältnis entsteht deutlich weniger Kohlenmonoxid. Bei S/C 1,2 wird weniger Methan umgesetzt.

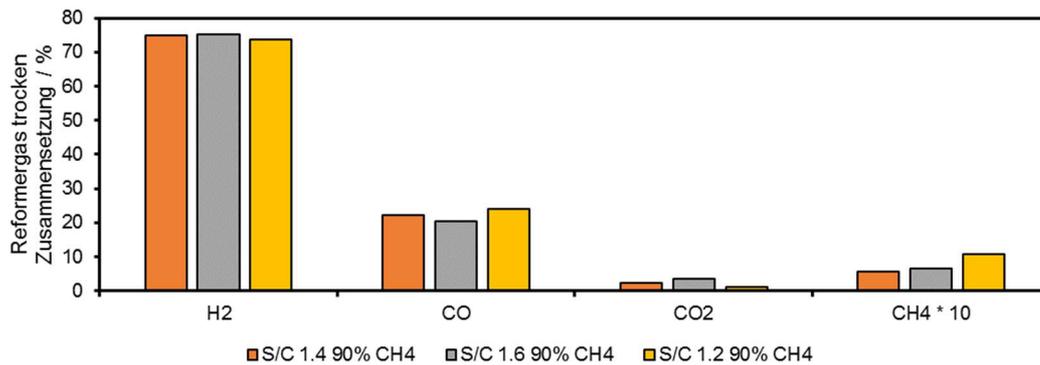


Abbildung 40: Trockene Reformergas Zusammensetzung für S/C 1,2, S/C 1,4 und S/C 1,6 bei einer CH₄-Rate von 90 %. Die Methanzusammensetzung wurde für eine bessere Sichtbarkeit mit dem Faktor 10 multipliziert.

3.3.3 Reduktion

Bei der Reduktion wird das Gas aus der Reformereinheit in das eisenbasierte Kontaktmassenbett geführt und die Kontaktmasse damit reduziert. Aus den Reformergasbestandteilen CO und H₂ entsteht CO₂ und H₂O.

Tabelle 9: Gaskonzentrationen für Wasserdampf und Kohlendioxid bei den jeweiligen S/C Verhältnissen.

S/C	1,2	3	1,4	1,6
$y_{\text{Ref,H}_2\text{O}}$	0,06	0,33	0,1	0,13
$y_{\text{Ref,CO}_2}$	0,06	0,35	0,1	0,14

Aus den Reformertests erhält man die Konzentrationsverhältnisse $y_{\text{Ref,H}_2\text{O}}$ und $y_{\text{Ref,CO}_2}$. Für die Gaskonzentration von $y_{\text{Ref,H}_2\text{O}}$ wurde die Menge an H₂O aus der Atombilanz berechnet, da der, im Abgasstrom vorhandene Wasserdampf auskondensiert, vor der Analyse abgeschieden wird und dadurch nicht direkt gemessen werden kann. Je höher das S/C Verhältnis, desto höher ist die Konzentration an Wasserdampf und CO₂ im Reformergas. Die experimentell bestimmte Gleichgewichtszusammensetzung für CO₂ bei verschiedenen S/C-Verhältnissen ist im Baur-Glaessner-Diagramm in Abbildung 41 dargestellt.

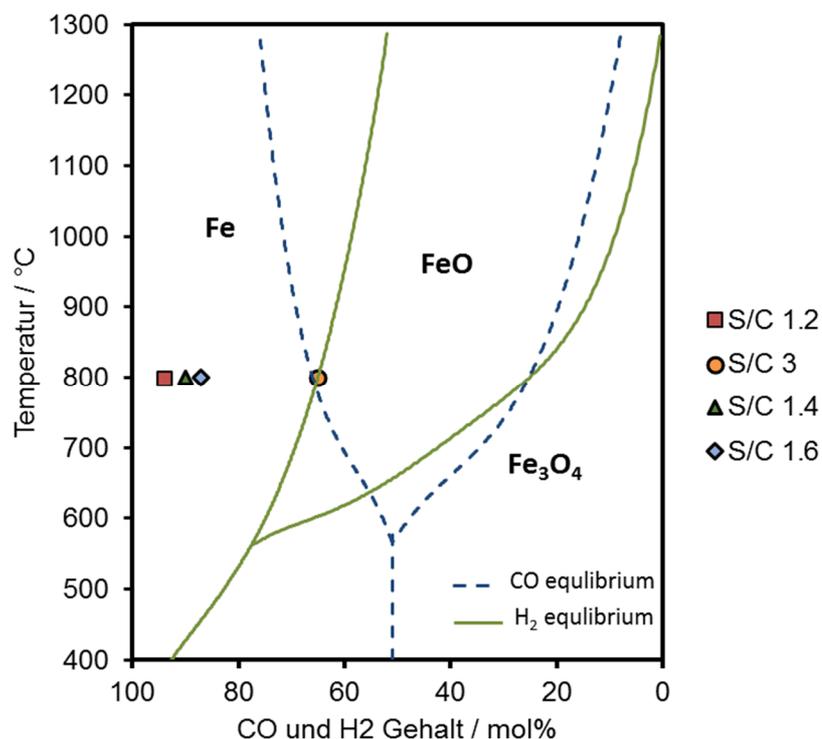


Abbildung 41: Baur-Glaessner-Diagramm mit den entsprechenden relativen Kohlenmonoxidkonzentrationen ($1 - Y_{\text{CO}_2}$) bei verschiedenen S/C-Verhältnissen.

Bei einem niedrigen S/C-Verhältnis von 1,2 ist der Abstand zur Gleichgewichtskonzentration höher. Daher ist auch der Konzentrationsgradient höher, was dazu führt, dass mehr

Reformergas für die Reduktion von Magnetit zu Wüstit und weiter zu Eisen verbraucht wird. Mit einem hohen S/C-Verhältnis von 3 ist die Konzentration des Reformergases sehr nah am Gleichgewicht von Wüstit zu Eisen. Magnetit wird hierbei zu Wüstit reduziert, aber die Reduktion von Wüstit zu Eisen wird durch den niedrigen Konzentrationsgradienten gehemmt. Je geringer also $Y_{\text{Ref,H}_2\text{O}}$ und $Y_{\text{Ref,CO}_2}$, desto höher ist der Konzentrationsgradient und desto effektiver ist die Reduktion der Kontaktmasse. [27]

Zusätzlich kann aus den Reformertests und der Reduktion der Nutzungsgrad von Wasserstoff und Kohlenmonoxid ermittelt werden. Die in der Kontaktmasse verfügbare umgesetzte Menge an Sauerstoff, welcher mit H_2 und CO aus dem Reformergas zu H_2O und CO_2 reagiert, kann mit Hilfe der Kontaktmassenmenge (m_{OC}) und die Molmasse ($MM_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$) berechnet werden:

$$n_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{OC}} * 0,8}{MM_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} * 2 \text{ mol Fe} \quad (13)$$

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{Fe}} * \frac{2}{3} \quad (14)$$

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden Zyklus 8 bis Zyklus 16 durchgeführt. Die Ergebnisse von Zyklus 17 und Zyklus 18 wurden zum Vergleichen der Daten mit weiteren Betriebspunkten zur Verfügung gestellt:

Zyklus		S/C	Reaktorheizung		CH4 Rate	CH4	H2O	N2	HW 1-4	HW 5	Eltherm Heizung
			Zone 1÷3	Zone 4							
			°C	°C	%	NI min ⁻¹	g min ⁻¹	NI min ⁻¹	°C	°C	°C
Zyklus 8	Reduktion	1,2	920	800	90	13,56	13,12	5	120	250	200
Zyklus 8	Oxidation		880	800	0	0	66,67	5	120	250	200
Zyklus 9	Reduktion	1,2	920	800	90	13,56	13,12	5	120	250	200
Zyklus 9	Oxidation		880	800	0	0	66,67	5	120	250	200
Zyklus 10	Reduktion	1,2	920	850	90	13,56	13,12	5	120	250	200
Zyklus 10	Oxidation		880	850	0	0	66,67	5	120	250	200
Zyklus 11	Reduktion	1,2	920	850	90	13,56	13,12	5	120	250	200
Zyklus 11	Oxidation		880	850	0	0	66,67	5	120	250	200
Zyklus 12	Reduktion	1,2	920	850	90	13,56	13,12	5	120	250	200
Zyklus 12	Oxidation		880	850	0	0	66,67	5	120	250	200
Zyklus 13	Reduktion	1,2	920	850	90	13,56	13,12	5	120	250	200
Zyklus 13	Oxidation		880	850	0	0	66,67	5	120	250	200
Zyklus 14	Reduktion	1,2	920	850	90	13,56	13,12	5	120	250	200
Zyklus 14	Oxidation		880	850	0	0	66,67	5	120	250	200
Zyklus 15	Reduktion	3	920	850	60	9,08	21,87	5	120	250	200
Zyklus 15	Oxidation		880	850	0	0	16,67	5	120	250	200
Zyklus 16	Reduktion	3	920	850	60	9,08	21,87	5	120	250	200
Zyklus 16	Oxidation		880	850	0	0	16,67	5	120	250	200
Zyklus 17	Reduktion	1,6	920	850	90	13,56	17,43	5	120	250	200
Zyklus 17	Oxidation		880	850	0	0	16,67	5	120	250	200
Zyklus 18	Reduktion	1,4	920	850	90	13,56	15,27	5	120	250	200
Zyklus 18	Oxidation		880	850	0	0	33,33	5	120	250	200

Abbildung 42: Betriebsbedingungen während der Zyklusversuche. Zyklus 17 und Zyklus 18 wurden für einen Vergleich zur Verfügung gestellt.

Zyklus 8 und 9 wurden mit einem S/C-Verhältnis von 1,2 bei einer Temperatur von 800°C im Kontaktmassebett durchgeführt. Die Temperatur der Heizzonen 1 bis 3, die den Reformerteil

des Reaktors beheizt, betrug dabei 920 °C. Die Höchsttemperatur für die Katalysator-Pellets beträgt laut Hersteller 880 °C.

Diese Betriebsbedingungen waren der Ausgangspunkt für weitere Versuche.

Bei der Reduktion werden die Magnetventile - Einlassventil, *Reduktion / Reformer*, und Auslassventil, *Reduktion* - geöffnet. Die anderen beiden Magnetventile sind geschlossen. Während des Versuchs wird ein Stickstoffstrom von 5 NL min⁻¹ als interner Standard verwendet. Dieser ermöglicht eine anschließende Berechnung der Produktgasströme über die Zusammensetzung des trockenen Produktgases. Der austretende H₂O-Strom wird durch eine H₂-Atombilanz bestimmt.

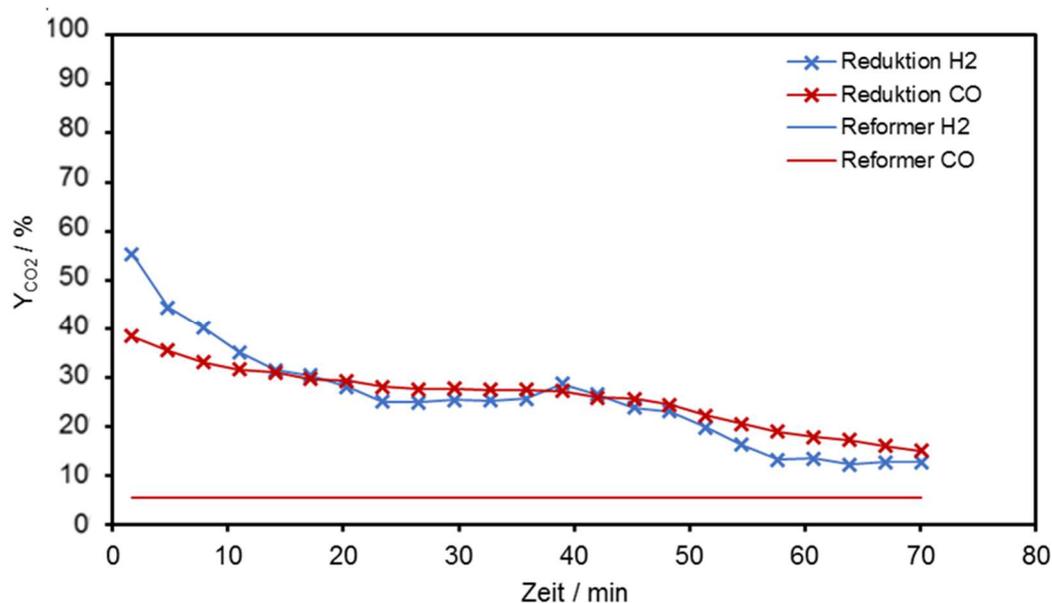


Abbildung 43: Reduktionskurven von H₂ und CO bei Zyklus 8 über die Dauer des Reduktionszyklus bei S/C 1.2 und 13,6 NL min CH₄.

Damit ist es möglich die Gaskonzentrationen Wasserdampf zur Summe aus Wasserstoff und Wasserdampf sowie Kohlendioxid zur Summe aus Kohlendioxid und Kohlenmonoxid zu bilden. Diese Gaskonzentrationen geben an, wieviel an Wasserstoff und Kohlenmonoxid aus dem Reformergas im Reaktorbett reduziert wurden. Der Verlauf der umgesetzten Menge an Wasserstoff und Kohlenmonoxid ist in Abbildung 43 dargestellt. Mit den Ergebnissen aus den Reformertests kann der Fortschritt der Kontaktmassenreduktion über eine O₂-Bilanz abgeschätzt werden. Da der H₂O-Strom im Produktgas nicht direkt bestimmt werden kann, wird das Verhältnis in den folgenden Abbildungen nicht mehr dargestellt. Die CO-Umsatzkurve liefert ausreichend Informationen über die Wirkungsweise der Reduktion. Über die Dauer von 1 h und 15 Minuten wurden theoretisch 18,5 mol O₂ aus der Kontaktmasse mit CO und H₂

reduziert (entspricht $0,81 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2$). Die Kontaktmasse wurde über die Dauer der Reduktion zu 59,2 % zu Eisen reduziert, der Umsatzverlauf ist in Abbildung 44 dargestellt.

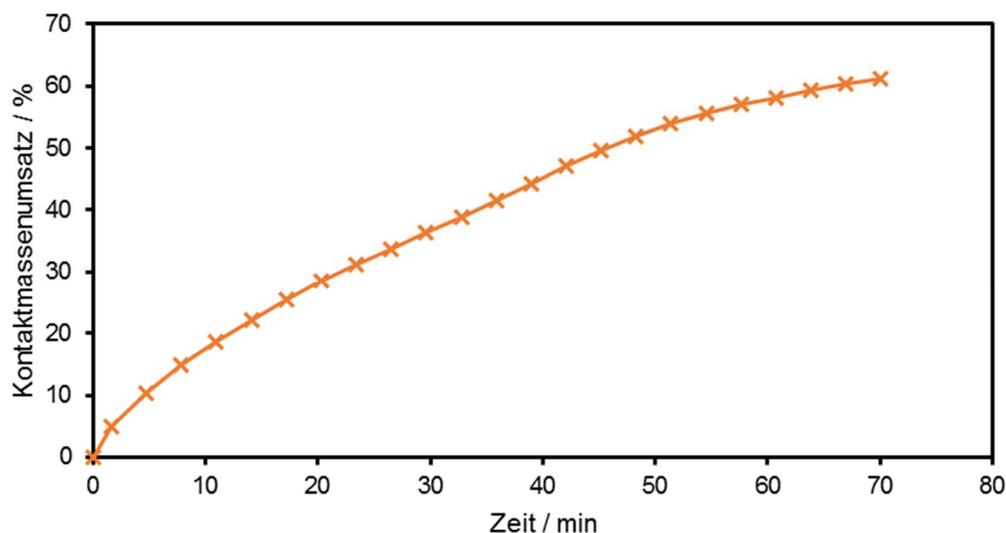


Abbildung 44: Kontaktmassenumsatz zu Eisen über die Dauer der Reduktion bei Zyklus 8.

Die Trockengaszusammensetzung während der Reduktion besteht im Wesentlichen aus 60 – 65 % H_2 , ~ 20 % CO , 10 % N_2 und 5-10 % CO_2 . Geringe Anteile aus nicht umgesetzten CH_4 wurden ebenfalls nachgewiesen.

Der Temperaturverlauf während der Reduktion ist in Abbildung 45 dargestellt.

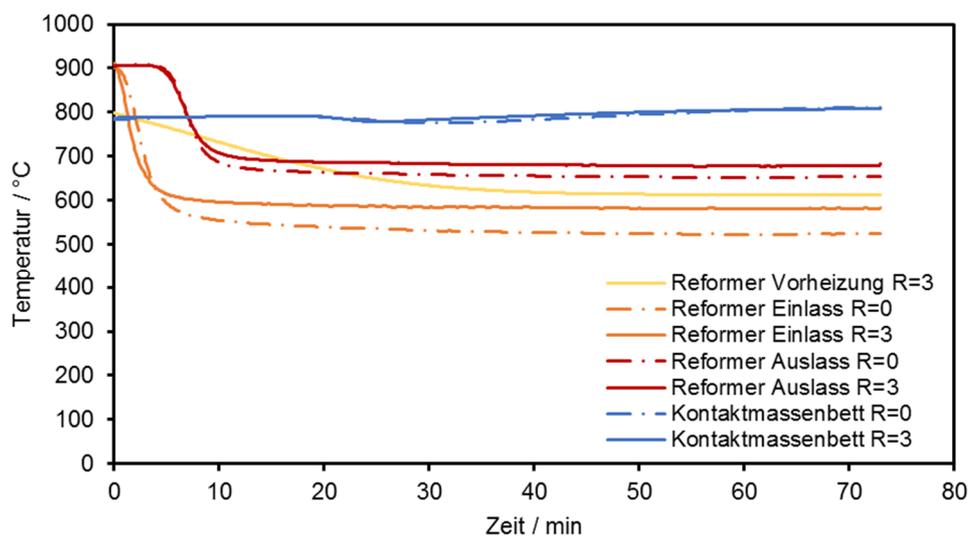


Abbildung 45: Temperaturverlauf während der Reduktion bei S/C 1,2 und 13.6 NI/min CH_4 .

Die Temperatur der Vorheizung sinkt mit der Dauer des Versuchs von einer Starttemperatur von 800 °C auf eine Temperatur von 610 °C . Die Temperatur an der Messstelle Reformer Einlass R=0 und R=3 sinkt, aufgrund der endothermen Reaktion an den Katalysatorpellets rasch ab. Nach etwa 5 Minuten stellt sich die Temperatur im Zentrum R=0 bei 550 °C und bei R=3 bei 600 °C ein.

Die Temperatur an den Messstellen Reformer Auslass R=0 und R=3 liegt vor dem Gaseintritt bei 900 °C. Die Temperatur ändert sich mit dem Gasstrom zunächst nicht, nach 5 Minuten sinkt die Temperatur ab. Da das Gas zuerst am Einlass auf den vorgeheizten Katalysator trifft und dort die stark endotherme Reaktion stattfindet, in der Methan und Wasserdampf zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid und weitere Reaktionsprodukte reagiert, wird die Reaktionswärme über die gespeicherte Wärme des Katalysators entnommen. Diese Reaktion verbraucht Energie und führt zu einer Abkühlung der Katalysatoroberfläche. Durch die Temperatursenkung wird in diesem Bereich weniger umgesetzt und die Reaktionsfront wandert nach unten. Daher sinkt die Temperatur am Reformer-Auslass erst später.

Die Temperatur am Auslass des Reformers ist höher als am Einlass, da entlang der Strömungsrichtung des Gases an der Katalysatorfläche keine gleichmäßige Temperaturverteilung vorherrscht. Entlang des Reformers nimmt die Reaktionsrate durch den höheren Umsatz der Dampfreformierungsreaktion ab. Daher sinkt die benötigte lokale Wärmemenge entlang des Reaktors in Strömungsrichtung ab, wodurch ein Temperaturprofil einstellt [29]. Die Temperatur im Kontaktmassenbett liegt am Beginn der Reduktion bei 790 °C. Nach einer Reduktionszeit von etwa 20 Minuten sinkt die Temperatur an der Messstelle des Thermoelementes. Durch die endotherme Charakteristik der Reduktionsreaktion von Magnetit zu Eisen deutet dies darauf hin, dass die Reaktionsfront die Temperaturmessstelle erreicht hat (Abbildung 46). Wenn die gesamte Kontaktmasse reduziert ist, wird das Gas nicht mehr umgesetzt. Die Temperatur steigt an, da keine endotherme Reaktion mehr stattfindet und Wärme entzieht.

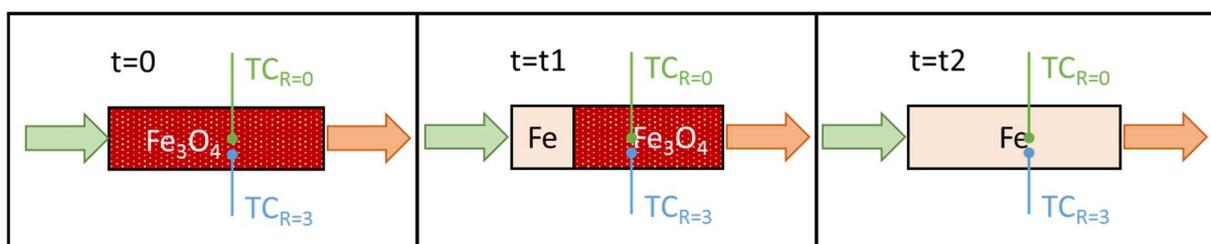


Abbildung 46: Wandernde Reaktionsfront in der Kontaktmasse während der Dauer der Reduktion von Fe_3O_4 zu Fe.

Die Reduktion wurde jeweils nach etwa 1 Stunde und 10 Minuten abgebrochen, wenn der Umsatz von CO und H_2 unter 20 % betrug.

3.3.4 Oxidation

Bei der Oxidation wird Wasserdampf bei einer Temperatur von 800°C über die reduzierte Kontaktmasse geführt. Dabei wird die Kontaktmasse oxidiert, der eingesetzte Wasserdampf wird zu Wasserstoff reduziert.

Nach der Reduktion wurde der Methanstrom und Wasserdampfstrom ausgeschaltet. Über die Zeit des Umschaltens und zum Spülen der Leitung wurde das System weiterhin mit Stickstoff gespült. Daraufhin wurden die Magnetventile - Einlassventil, *Reduktion / Reformer*, sowie Auslassventil, *Reduktion* - geschlossen. Dafür wurden die Magnetventile, Einlassventil, *Oxidation*, und das Auslassventil, *Oxidation / Reformer*, geöffnet. Die Gasströme wurden dadurch nur über das Kontaktmassenbett geführt und im Anschluss abgezogen und im Kondensator kondensiert. Der Reformerbereich wurde vermieden, um den Katalysator nicht zu hohen Temperaturen auszusetzen und dadurch dessen Stabilität zu gewährleisten. Während der Oxidation wurde die Solltemperatur der Reformerheizung in Zone 1-3 zusätzlich auf 880 °C gesenkt.

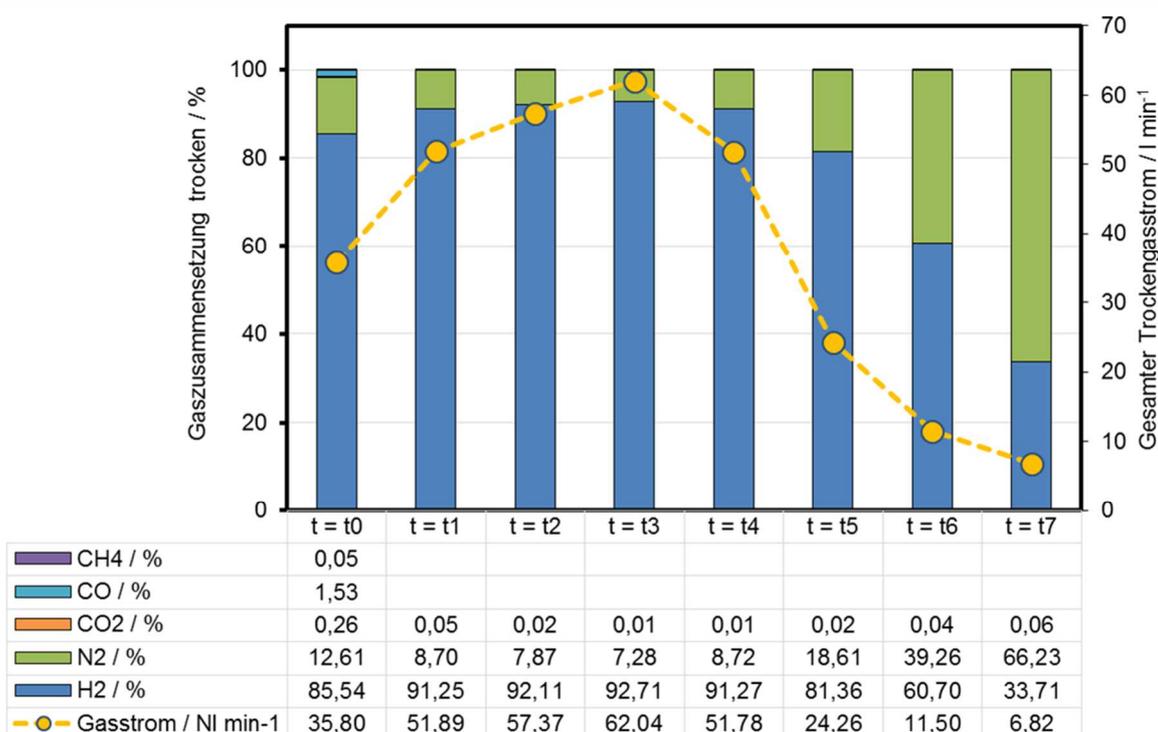


Abbildung 47: Trockengaszusammensetzung während der Oxidation bei 66,7 g min⁻¹ Wasserdampfeintrag und 5 NI min⁻¹ Stickstoff.

Für die Oxidation wurden in den ersten Versuchen (Zyklus 8 bis Zyklus 12) 66,7 g min⁻¹ Wasserdampf und 5 NI min⁻¹ Stickstoff als interner Standard zugeführt. Der Trockengasstrom stieg zunächst an, die Oxidation der Kontaktmasse wandelte den eingesetzten Wasserdampf

in Wasserstoff um. Mit fortgeschrittener Oxidation wurde weniger Wasserdampf in Wasserstoff umgesetzt, der Trockengasstrom verringerte sich, der Wasserdampf ging ohne Reaktion durch die Kontaktmasse und wurde im Kondensator abgeschieden (Abbildung 47).

Bei der ersten Messung nach 33 Sekunden konnten im Produktgas Verunreinigungen von CH_4 , CO und CO_2 nachgewiesen werden. Zum Zeitpunkt der zweiten Messung nach 3,5 Minuten konnte CH_4 und CO vom MicroGC nicht mehr nachgewiesen werden, wobei die Detektionsgrenze bei 180 ppm CH_4 bzw. 320 ppm CO lag. Über die Dauer von etwa 30 Minuten stieg die H_2 -Konzentration erst, blieb dann konstant und sank anschließend wieder ab. Geringe Konzentrationen von CO_2 (0.01 – 0.05 %) wurden weiterhin detektiert. Am letzten Messpunkt wurde ein Anstieg der CO_2 -Konzentration beobachtet.

Der Umsatz des Wasserdampfes über die Oxidationsdauer von Zyklus 8 ist in Abbildung 48 dargestellt. Am Beginn der Oxidation steigt die Umsatzkurve von 37 % innerhalb von 10 Minuten auf den Höchstwert von 69 % Umsatz an. Über die gesamte Oxidationsdauer wird dabei eine theoretische Menge von 70,6 g Wasserstoff hergestellt. Der maximale Trockengasstrom von $62,04 \text{ NI min}^{-1}$ bei einem Wasserstoffanteil von 92,71 % entspricht einer erzeugten Wasserstoffmenge von $57,5 \text{ NI min}^{-1}$. Dies entspricht einer Leistung von 10,31 kW, bezogen auf den unteren Heizwert (LHV) von Wasserstoff.

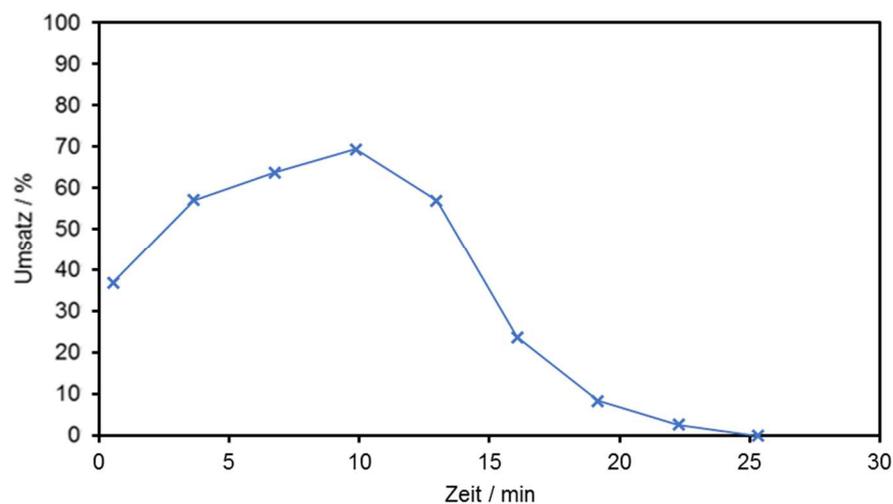


Abbildung 48: Umsatzkurve von Zyklus 8 während der Oxidation bei einem Eintrag von $66,7 \text{ g min}^{-1}$ Wasserdampf und 5 NI min^{-1} Stickstoff.

Der Temperaturverlauf während der Oxidation (Abbildung 49) zeigt einen Temperaturgradienten von über $200 \text{ }^\circ\text{C}$, der aufgrund der exothermen Reaktion von Eisen (Fe) und Wüstit (FeO) zu Magnetit (Fe_3O_4) auftritt. Die Maximaltemperatur im Zentrum des

Kontaktmassenbettes beträgt 953 °C, an der Wand auf selber axialer Position beträgt die Maximaltemperatur 928 °C, wobei die eingestellte Solltemperatur der Ofenheizung 800 °C beträgt. Die Temperatur im Reformer (Reformer Auslass R=0) bleibt während der Oxidation konstant bei 880 °C. Die Temperatur im Vorheizbett der Oxidation sinkt aufgrund der niedrigen Gaseintrittstemperatur von circa 200 °C von anfänglichen 690 °C auf 280 °C ab. Nachdem ein Großteil der Kontaktmasse oxidiert wurde, sinkt die Temperatur im Kontaktmassenbett auf 730 °C ab.

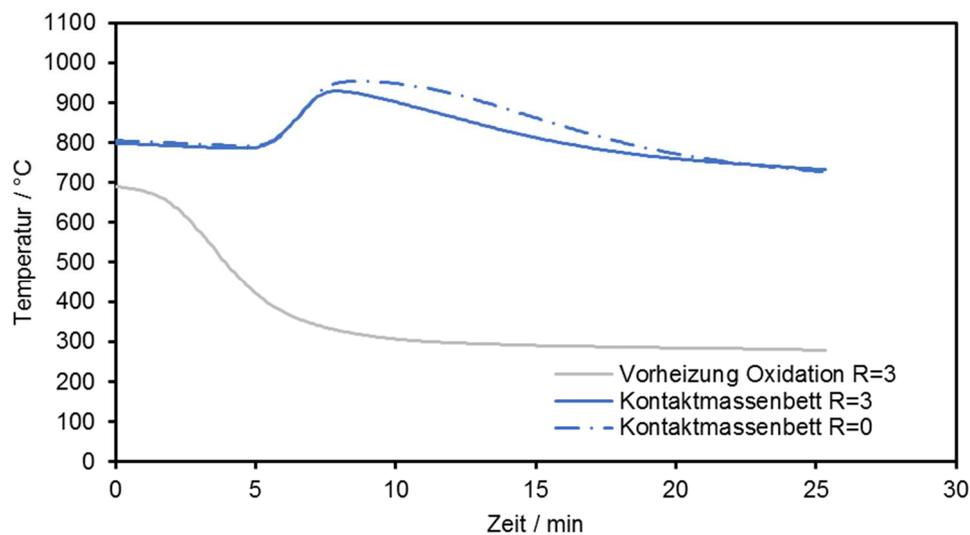


Abbildung 49: Temperaturverlauf von Zyklus 8 im Kontaktmassenbett während der Oxidation von $66,7 \text{ g min}^{-1}$ Wasserdampf und 5 NI min^{-1} Stickstoff.

3.4 Ergebnisse

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden verschiedene Betriebsweisen in elf Zyklen durchgeführt. Die folgenden Ergebnisse zeigen Vergleiche bei:

- Änderung der Kontaktmassentemperatur zur Erhöhung des Nutzungsgrades
- Verbesserte Bestimmung der Wasserstoffreinheit
- Einfluss des S/C-Verhältnisses auf die Wasserstoffproduktion

Änderung der Kontaktmassentemperatur zur Erhöhung des Nutzungsgrades

In einer ersten Versuchsreihe wurde eine Temperaturerhöhung im Kontaktmassebett von 800 auf 850 °C untersucht. Damit sollte ermittelt werden, ob dies zu einer Erhöhung des berechneten Kontaktmassenumsatzes führt.

In Abbildung 50 ist der relative Gasumsatz sowie die Temperatur während der Reduktion von Zyklus 8 bei 800 °C und Zyklus 10 bei 850 °C dargestellt. Bei erhöhter Betriebstemperatur zeigte sich eine Erhöhung des Umsatzes von CO zu CO₂. Da die Reduktionsdauer bei Zyklus 10 vier Minuten länger ist, ist der berechnete Kontaktmassenumsatz um 8 % höher als in Zyklus 8. Für die gleiche Reduktionsdauer liegt der Kontaktmassenumsatz bei Zyklus 10 bei 66,4 %, bei Zyklus 8 bei 59,2 %. In Zyklus 8 wurden 18,5 mol, in Zyklus 10 20,7 mol Sauerstoff umgesetzt. Die Erhöhung der Kontaktmassentemperatur von 800°C auf 850°C führt bei derselben Reduktionsdauer zu einer Erhöhung des Kontaktmassenumsatzes um 12 %.

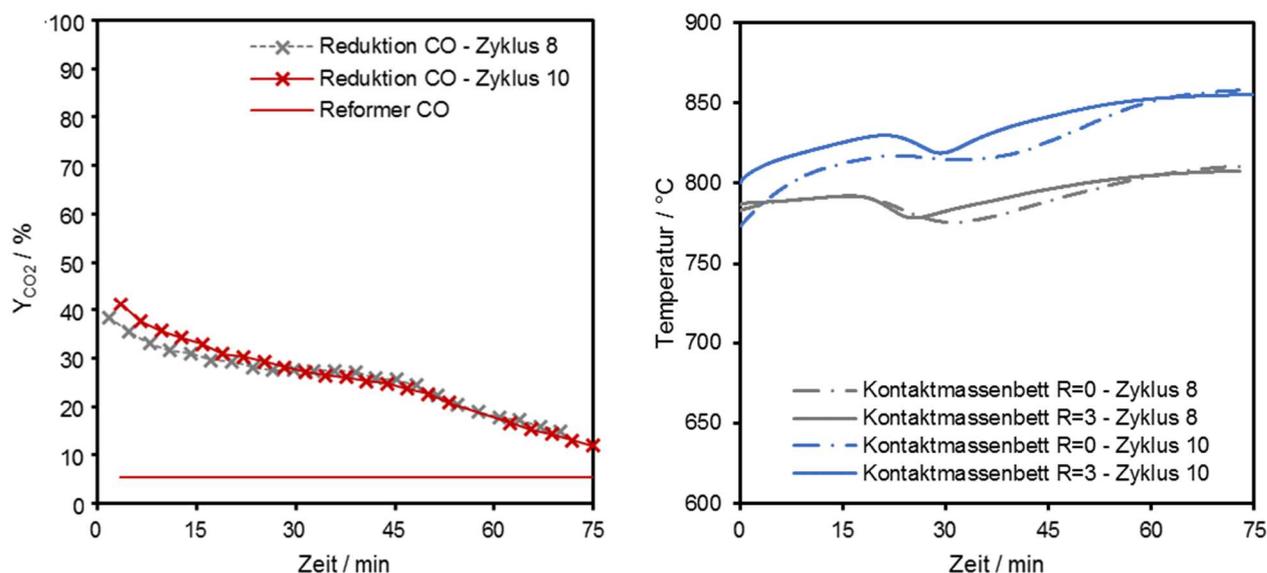


Abbildung 50: Darstellung von Y_{CO_2} (links) und der Temperatur während der Reduktion von Zyklus 8 und Zyklus 10 (800 zu 850°C im Kontaktmassenbett) (rechts).

Die Temperaturen im Reformerbett werden durch die Erhöhung der Temperatur im Kontaktmassebett nicht beeinflusst. Durch die Versuchsführung ist das Kontaktmassenbett zu Beginn der Reduktion noch nicht vollständig aufgeheizt. Die Temperatur im Kontaktmassenbett R=3 beim Zyklus 10 liegt bei 800 °C, im Zentrum des Kontaktmassenbettes ist die Temperatur erst bei 775 °C und dadurch noch unterhalb der Starttemperaturen von Zyklus 8. Bei Zyklus 8 beträgt die maximale radiale Temperaturdifferenz während der Reduktion 9,9 °C. Die maximale radiale Temperaturdifferenz liegt bei Zyklus 10 bei $\Delta T_{R,KM,Red10} = 27,7 \text{ °C}$ am Start und bei Minute 40 bei $\Delta T_{R,KM,Red10} = 17,1 \text{ °C}$.

Die Ergebnisse der Oxidation (Abbildung 51) zeigen, dass die Umsatzkurve von H₂O erst zu einem späteren Zeitpunkt sinkt, aber auch erst später beginnt. Die Temperaturen entsprechen am Beginn der Oxidation den Sollwerten der Reaktorheizung und liegen bei Zyklus 8 bei 800 °C und bei Zyklus 10 bei 850 °C.

Die produzierte Wasserstoffmenge während der Oxidation im Zyklus 10 ist mit 81,4 g um 15 % höher als in Zyklus 8, der höhere Kontaktmassenumsatz während der Reduktion wird bestätigt. Die Temperatur an der Messstelle im Kontaktmassenbett steigt bei Zyklus 10 im Zentrum des Reaktors um $\Delta T_{Ox10(R=0)} = 206,75 \text{ °C}$. Bei Zyklus 8 beträgt der Temperaturanstieg $\Delta T_{Ox8(R=0)} = 158,58 \text{ °C}$.

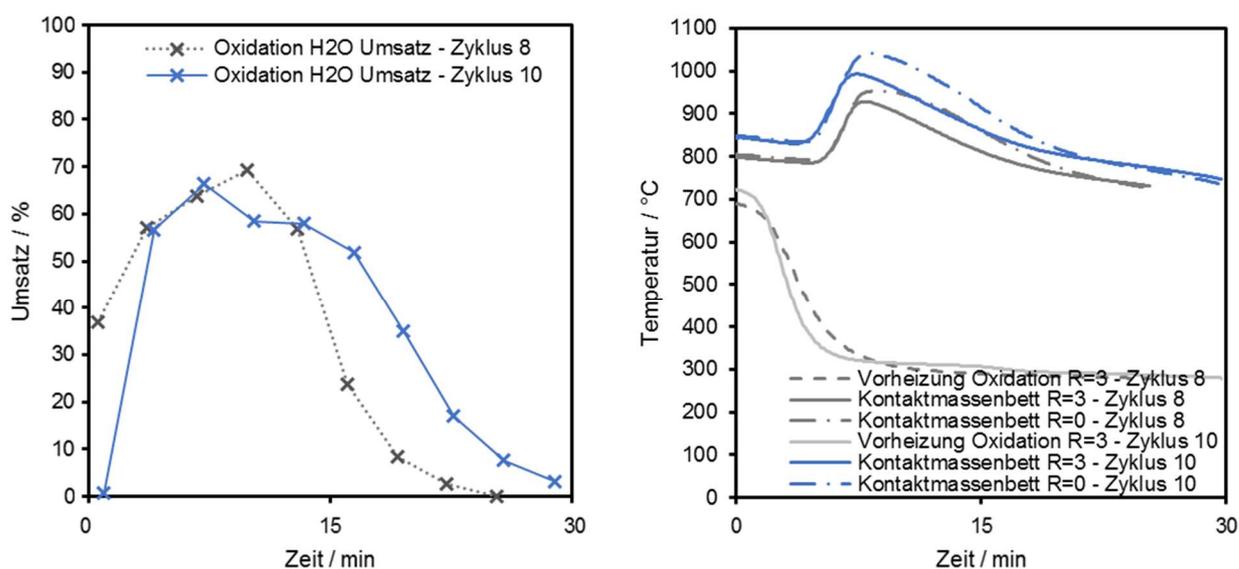


Abbildung 51: Umsatzkurve von H₂O zu H₂ (links) und Temperaturverlauf (rechts) während der Oxidation.

Spurengasanalyse während der Oxidation bei $16,7 \text{ g min}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$

Zur erweiterten Bestimmung der Wasserstoffreinheit wurde eine Spurengasanalyse mit dem Micro GC 3000 durchgeführt. Das GC wurde auf eine Detektionsgrenze von 5 ppm CO kalibriert. Diese Methode beansprucht jedoch mehr Zeit, wodurch nur alle 10 Minuten Messungen durchgeführt werden konnten. Daher wurde der H_2O -Strom für die Oxidation auf $16,7 \text{ g min}^{-1}$ reduziert, um trotzdem eine ausreichende Anzahl an Messpunkten zu erhalten. Die Gesamtzeit der Oxidation verlängerte sich dadurch auf ungefähr 1 Stunde und 45 Minuten.

In Abbildung 52 ist Zyklus 13 im Vergleich mit Zyklus 10 dargestellt. Die Solltemperatur der Reaktorheizung im Kontaktmassenbett beträgt in beiden Zyklen $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

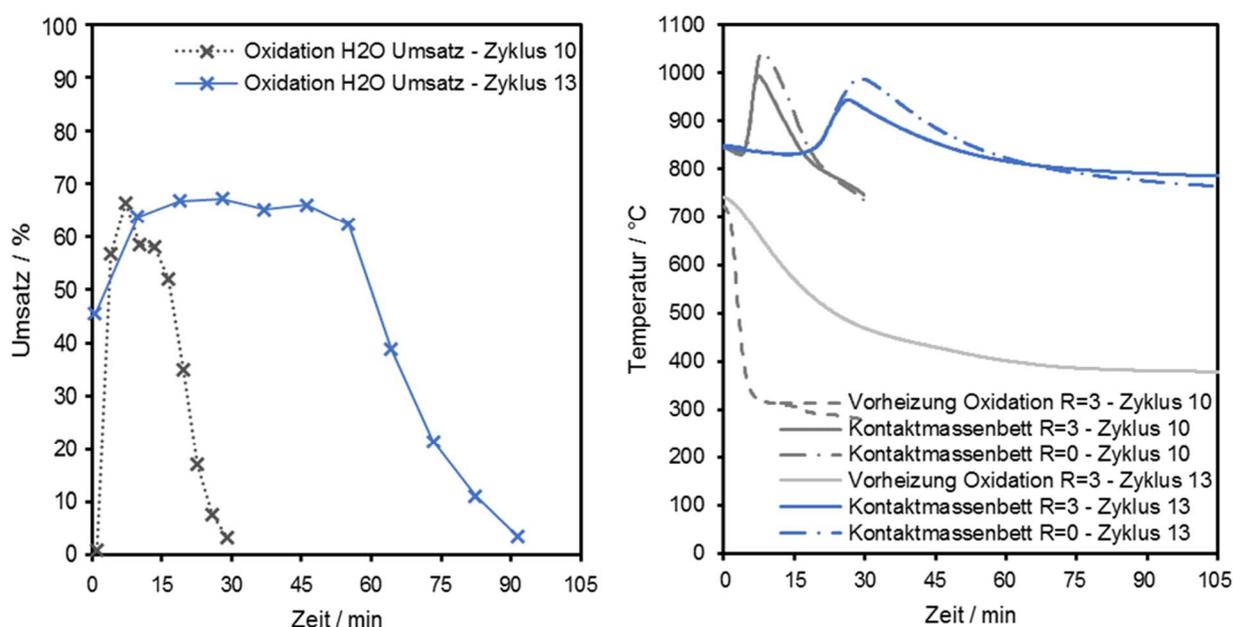


Abbildung 52: Vergleich der Umsatzkurve (links) und des Temperaturverlaufs (rechts) zwischen Zyklus 10 ($66,7 \text{ g min}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$) und Zyklus 13 ($16,7 \text{ g min}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$) während der Oxidation.

Auf den Gasumsatz während der Oxidation hat eine Verringerung des Eingangstromes von Wasserdampf auf $16,7 \text{ g min}^{-1}$ keinen Einfluss. Trotz der geringeren Feedmenge wird bei allen Versuchen ein gleichbleibender Umsatz erzielt. Das bedeutet, dass nicht die Kinetik bestimmend für die Ausbeute ist, sondern das thermodynamische Gleichgewicht den Umsatz begrenzt. Die geringeren Feedgasströme über eine längere Zeitdauer zeigen einen gleichbleibenden Gasumsatz zu den Zyklen 10, 11 und 12. Der Temperaturanstieg durch die exotherme Oxidationsreaktion ist geringer ($\Delta T_{13(R=0)} = 158 \text{ }^\circ\text{C}$ statt $\Delta T_{10(R=0)} = 206 \text{ }^\circ\text{C}$), da weniger Wasserdampf mit der Kontaktmasse reagiert.

Die Trockengaszusammensetzung (Abbildung 53) zeigt besonders im ersten Messpunkt einen hohen Anteil an Verunreinigungen mit 2,98 % Kohlendioxid und 0,53 % Methan. Kohlenmonoxid wird im ersten Messpunkt nicht detektiert. Der Anteil an Wasserstoff liegt bei 65,27 %. Die späteren Messpunkte zeigen keine weiteren Verunreinigungen des Produktgases mit Methan. Die Anteile von CO und CO₂ liegen ab dem Messpunkt t₃ in einem Bereich von 400 - 100 ppm. Verglichen mit Zyklus 8 ist es durch den Einsatz der zusätzlichen Plot-Q Säule im GC und die Verringerung des Massenstroms möglich, CO zu detektieren. Die Anteile von Kohlenmonoxid und Methan sind vergleichbar mit denen in Zyklus 8. Durch die höhere relative Menge an Stickstoff als interner Standard sinkt der relative Anteil an Wasserstoff im Produktgas auf 75%.

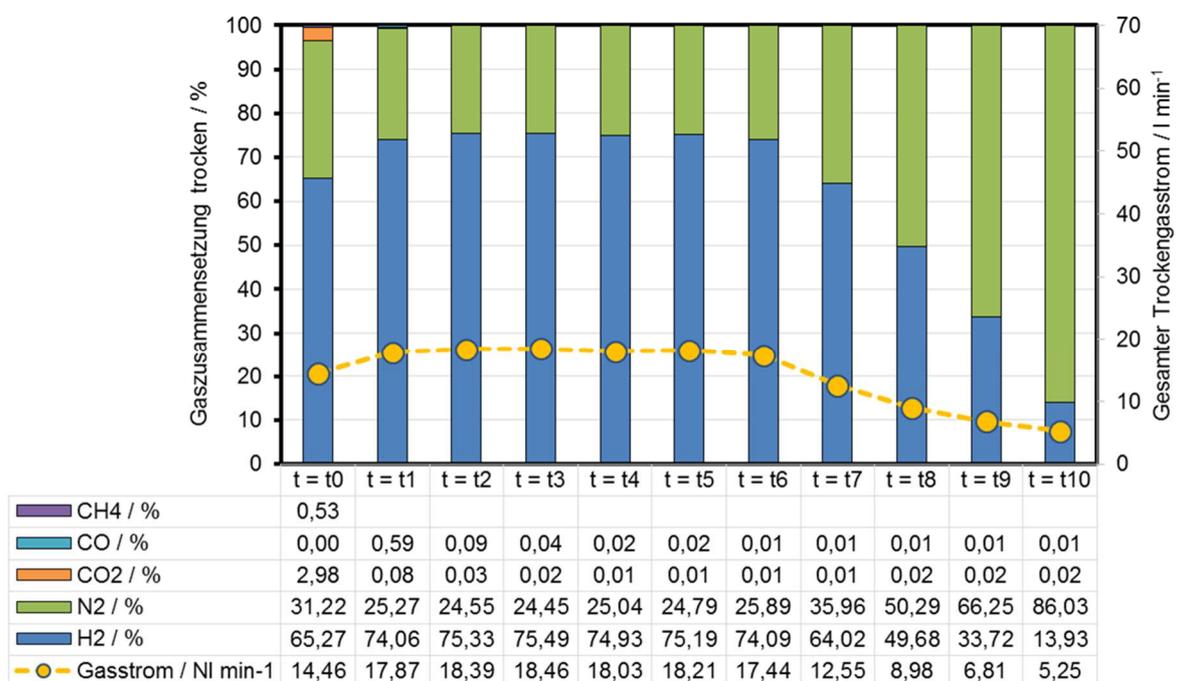


Abbildung 53: Gaszusammensetzung und Gasstrom (trocken) während der Oxidation in Zyklus 13 bei einem H₂O-Feed von 16,7 g min⁻¹.

Einfluss des S/C-Verhältnisses auf die Wasserstoffproduktion

Für den Vergleich verschiedener S/C-Verhältnisse wurden folgende S/C durchgeführt:

- **S/C 1,2** (Zyklus 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14)
- **S/C 3** (Zyklus 15,16)
- Die Ergebnisse für **S/C 1,4** (Zyklus 18) und **S/C 1,6** (Zyklus 17) werden zum Vergleich berücksichtigt, wurden aber nicht im Rahmen der Diplomarbeit gemessen.

In Abbildung 54 sind die jeweiligen Kurven für Y_{CO_2} eingetragen. Die Geraden im Diagramm beschreiben die jeweilige Gleichgewichtszusammensetzung der Reduktion. Zu Beginn der Reduktion verhalten sich die Kurven von S/C 1,2, S/C 1,4 und S/C1,6 ähnlich. Nach 45 Minuten sinken die Kurven bis etwa 5 % über ihre zugehörige maximale Umsatzrate ab. Beim S/C-Verhältnis von 3 wurde die Reduktion nach 30 Minuten beendet. Wie im Baur-Glaessner-Diagramm dargestellt, kann die Kontaktmasse mit dem entstehenden Reformergas nicht weiter reduziert werden. Die Temperatur steigt bei S/C 3 an und zeigt keine ausgeprägte Reaktionsfront. Der Temperaturverlauf sinkt schnell, das deutet auf eine höhere Reaktionsrate der endothermen Reaktion bei niedrigeren S/C-Verhältnissen hin. Je höher das S/C-Verhältnis desto langsamer und geringer ist die Temperaturdifferenz (siehe Abbildung 54).

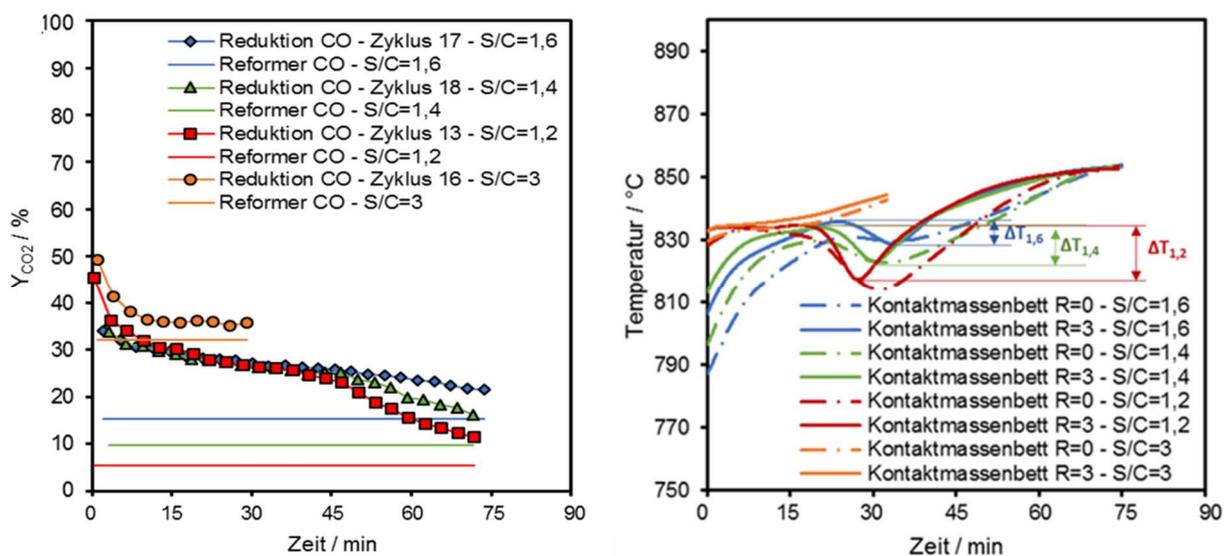


Abbildung 54: Umsatzkurve (links) und Temperaturverlauf (rechts) während der Reduktion für die Zyklen 13, 16, 17 und 18 mit verschiedenen S/C-Verhältnissen.

Die Temperaturänderung beträgt für S/C 1,2 $\Delta T_{1,2} = -17$ °C. Für die höheren S/C Verhältnisse beträgt die Änderung, wie in Abbildung 54 dargestellt: $\Delta T_{1,4} = -7$ °C und $\Delta T_{1,6} = -1,5$ °C. Die Kontaktmasse wird langsamer reduziert.

Die Oxidation dauert bei einer, mit S/C 3 reduzierten Kontaktmasse trotz einem Wasserdampfstrom von $16,7 \text{ g min}^{-1}$ nur 30 Minuten.

Zyklus 18, reduziert mit S/C 1,4, wurde mit einem Wasserdampfstrom von $33,4 \text{ g min}^{-1}$ oxidiert, daher ist die Oxidation früher beendet. Die Zyklen 13, 16 und 17 wurden mit $16,7 \text{ g min}^{-1}$ Wasserdampf oxidiert. Auf die theoretische Wasserstoffausbeute hat dies keinen Einfluss. Die Temperatur im Kontaktmassenbett R=0 bei Zyklus 18 (S/C 1,4) steigt auf ein ähnliches Temperaturniveau, wie Zyklus 13 (S/C 1,2). Die Temperaturanstiege für die Zyklen 13, 16, 17 und 18 sind: $\Delta T_{13(R=0)} = 158 \text{ }^\circ\text{C}$, um $\Delta T_{16(R=0)} = 19 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T_{17(R=0)} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\Delta T_{18(R=0)} = 153 \text{ }^\circ\text{C}$.

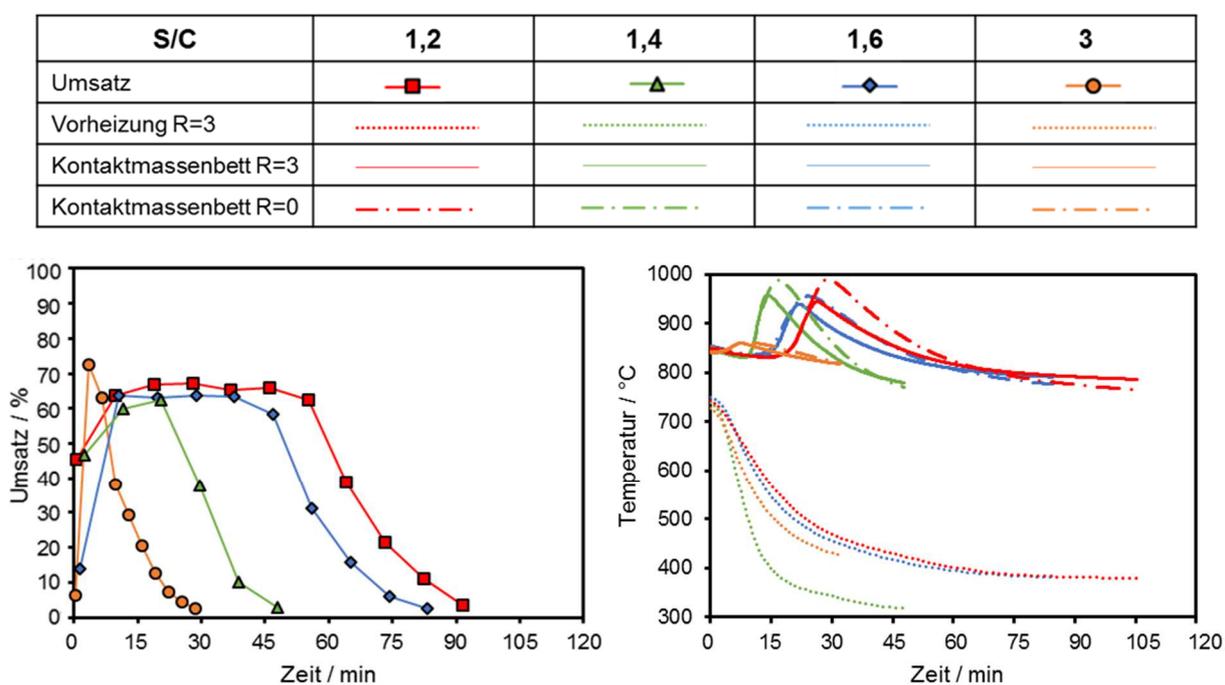


Abbildung 55: Umsatzverlauf (links) und Temperaturverlauf (rechts) während der Oxidation für die Zyklen 13, 16, 17 und 18 mit verschiedenen S/C-Verhältnisse.

Die berechnete produzierte Wasserstoffausbeute während der Oxidation für alle durchgeführten Zyklen ist in Abbildung 56 dargestellt. Zusätzlich aufgetragen sind die Zyklen 17 und 18 mit dem S/C-Verhältnis von 1,4 und 1,6, die nicht im Rahmen der Diplomarbeit gemessen wurden. Für die Zyklen 13, 17 und 18 beträgt die Einsatzmenge an Methan bei der Reduktion $13,56 \text{ NI min}^{-1}$. Bei Zyklus 16 mit S/C 3 beträgt die Einsatzmenge nur $9,08 \text{ NI min}^{-1}$ bei deutlich kürzerer Reduktionsdauer und ist somit nicht direkt vergleichbar.

Durch die Erhöhung der Kontaktmasstemperatur konnte im Durchschnitt eine Erhöhung der produzierten Wasserstoffmenge um 10% bei gleichbleibender Reduktionsdauer festgestellt werden. Die Wasserstoffausbeute ist bei S/C 1,4 und S/C 1,6 trotz gleichbleibender Reduktionstemperatur signifikant geringer (18 - 24%) als bei S/C 1,2.

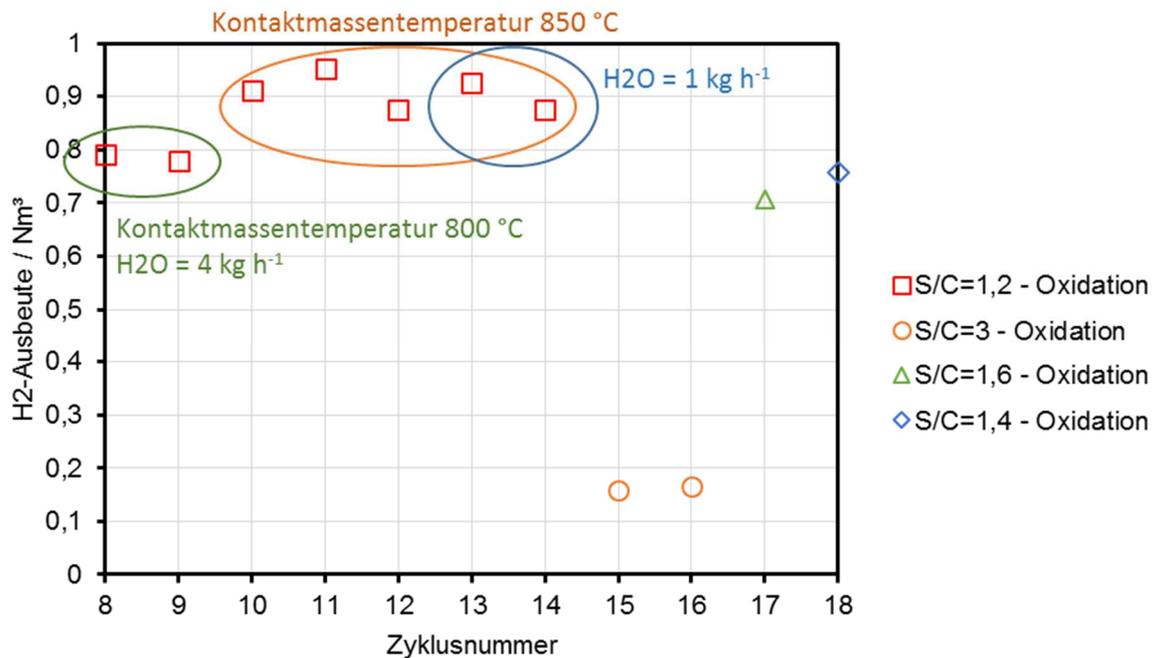


Abbildung 56: Produzierte Wasserstoffmenge bei Oxidation für die Zyklen 8 bis 18.

Der energetische Nutzungsgrad der Anlage kann über die unteren Heizwerte (LHV) von Wasserstoff und Methan, mit der produzierten Menge an Wasserstoff gebildet werden (Gleichung 15).

$$\eta = \frac{n_{H_2} * LHV_{H_2}}{n_{CH_4} * LHV_{CH_4}} \quad (15)$$

Für Zyklus 16 (S/C 3) ergibt sich ein Nutzungsgrad von 19,2 %. Für Zyklus 13 (S/C 1,2) ergibt sich ein Nutzungsgrad von 26,6 %.

3.5 Diskussion

Reinheit des Produktgases

Für die Verwendung des Wasserstoffs in einer PEMFC sind maximale Verunreinigungen von 0,2 ppm CO und 2 ppm CO₂ erlaubt. Bei der Reduktion mit S/C 1,2 und anschließender Oxidation wurde ein Gas mit einem CO Anteil von mindestens 100 ppm CO und CO₂ erzeugt.

Das Vorliegen von CO₂ und CO im Produktgas der Oxidation kann auf zwei mögliche Ursachen zurückzuführen sein:

Einerseits ist es möglich, dass es während der Reduktion zu Kohlenstoffablagerungen gekommen ist. *Nestl et al.*[8] gibt an, dass die Kohlenstoffablagerungen während der Reduktion möglicherweise nicht gleichmäßig über das Kontaktmassenbett verteilt stattfinden, sondern nur an den Ein- und Ausgängen des Kontaktmassebettes. Daher wird zuerst der Kohlenstoff am Eingang mit dem Wasserdampf oxidiert und als CO₂ am GC erkannt. Am Ende des Kontaktmassenbetts steht zunächst kein Wasserdampf mehr für die Oxidation des Kohlenstoffs zur Verfügung. Erst wenn das Kontaktmassenbett fortgeschritten oxidiert ist, gelangt genügend Wasserdampf bis ans Ende des Kontaktmassebetts, um dortige Kohlenstoffablagerungen zu oxidieren. Bei diesem Versuch liegen allerdings sowohl der Kontaktmasseneingang als auch der –Ausgang in einer niedrigeren Temperaturzone, was die Kohlenstoffablagerung in diesen Bereichen begünstigt. Bei diesem Versuchsaufbau wurden Verunreinigungen von 700 ppm CO₂ gemessen. Kohlenmonoxid wurde nicht detektiert. [8]

Eine weitere mögliche Ursache ist, dass durch Porendiffusion während der Reduktion noch CO und CO₂ in den Poren der Kontaktmasse eingeschlossen ist. In späteren Versuchen, durchgeführt von Sebastian Bock und Robert Zacharias, wurde der Reaktor zwischen Reduktion und Oxidation für eine Stunde mit Stickstoff gespült. Dadurch konnte eine deutliche Reduktion von CO und CO₂ im Produktgas erreicht werden, Methan wurde im Produktgas nicht mehr detektiert.[17] Dies spricht für die Porendiffusion als Ursache der Verunreinigungen. Zusätzlich muss zukünftig auch darauf geachtet werden, dass die Zu- und Ableitungen des Reaktors sowie eventuell vorhandene Totzonen vollständig gespült werden.

Optimales S/C-Verhältnis

Der berechnete Kontaktmassenumsatz für alle durchgeführten Zyklen während der Reduktion ist in Tabelle 10 dargestellt. Hier zeigt sich, dass der gemittelte Umsatz der Kontaktmasse mit etwa 68 % bei S/C 1,2 und einer Temperatur von 850 °C am höchsten ist. Bei S/C 1,4 und 1,6 konnten nur etwa 64 % Umsatz erzielt werden. Bei S/C 3 wurden nur 17 % der Kontaktmasse von Fe₃O₄ zu Fe reduziert.

Tabelle 10: Kontaktmassenumsatz und berechnete umgesetzte Sauerstoffmole über die Dauer der Reduktion für alle durchgeführten Zyklen.

	S/C	Solltemperatur Kontaktmassenbett	Dauer der Reduktion min	Umgesetzte Mole O ₂ mol	Umsatz Reduktion %
Zyklus 8	1,2	800	70,07	18,51	61,28
Zyklus 9	1,2	800	80,25	19,25	63,72
Zyklus 10	1,2	850	74,92	21,14	69,98
Zyklus 11	1,2	850	75,88	22,22	73,55
Zyklus 12	1,2	850	77,55	22,38	74,09
Zyklus 13	1,2	850	71,83	18,85	62,40
Zyklus 14	1,2	850	69,47	18,66	61,76
Zyklus 15	3	850	25,78	5,16	17,07
Zyklus 16	3	850	29,05	4,80	15,89
Zyklus 17	1,6	850	73,58	19,42	64,27
Zyklus 18	1,4	850	71,63	19,38	64,14

Abbildung 56 zeigt sich deutlich, dass durch eine Reduzierung des S/C-Verhältnis bei der Reduktion mehr Wasserstoff am Oxidationsschritt produziert werden kann. In Abbildung 54 zeigt sich auch, dass bei niedrigerem S/C-Verhältnis ein höherer Umsatz des Reformergases erreicht werden kann.

Für den Zyklus mit der höchsten, produzierten Wasserstoffmenge (Zyklus 11) ergibt sich dadurch ein Nutzungsgrad von 28,3 %.

Obwohl der Nutzungsgrad von 28,3 % nicht hoch ist, bieten sich folgende Vorteile dieser Anwendung an:

Mit dem Konzept dieser Anlage erspart man sich die aufwendige Reinigung bei der Dampfreformierung über die PSA-Anlage. In nachstehenden Versuchen von Sebastian Bock und Robert Zacharias konnte eine Wasserstoffreinheit von 5.0 erreicht werden. Zusätzlich bietet sich die Möglichkeit der chemisch gebundenen Speicherung des Wasserstoffs in Eisen, bei der keine Verluste über die Zeit auftreten. Dadurch ergibt sich die Chance, eine dezentrale

und flächendeckende Herstellung von Wasserstoff aufzubauen und mobile Anwendungen zu versorgen.

Zusätzliche Erhöhungen der Effizienz können durch ein Nachverbrennen des Produktgases aus dem Reduktionsprozess gebildet werden, um Wärme für den Reformierungsprozess bereitzustellen. Weiteres ist es möglich, den Oxidationsprozess unter Druck durchzuführen, wobei komprimierter Wasserstoff hergestellt werden kann. Damit können Einsparungen in der anschließenden Komprimierung erreicht werden. Weiteres bietet die Chemical Looping Technologie die Option des Carbon Capture. Durch die Kondensation des Wasserdampfs ist es möglich, einen reinen CO₂-Strom zu speichern.

Derzeit wird an der TU Graz der Einsatz von Biogas aus Biomasse als Einsatzstoff für den RESC-Prozess geprüft. Damit könnte eine CO₂-neutrale und erneuerbare Energiequelle für die Wasserstoffproduktion erschlossen werden.

Einfluss des Massenstroms bei der Oxidation

Eine Verringerung des Wasserdampfstromes von 66,7 g min⁻¹ auf 16,7 g min⁻¹ zeigt wie erwartet keinen Einfluss auf den erzielten Wasserstoffumsatz. Zyklus 13 und 14 weisen eine ähnliche Wasserstoffausbeute auf wie die vorangegangenen Zyklen. Durch die Verringerung des Wasserdampfstromes auf 16,7 g min⁻¹ war es in diesem Versuchsaufbau möglich, Kohlenmonoxid während der Oxidation auf 5 ppm genau zu detektieren.

Bock et al [17] hat für eine Temperatur von 850°C die adiabate Reaktionstemperatur berechnet. Demnach steigt die Temperatur durch die Oxidationsreaktion von Fe zu Fe₃O₄ auf 1074 °C an. Die maximal erreichte Temperatur während der Oxidation betrug 1048 °C bei Zyklus 11.

Durch den geringeren Massenstrom kommt es während der Oxidation zu einem geringeren Temperaturanstieg durch die exotherme Oxidationsreaktion. Bei Zyklus 10, welcher mit einer Fördermenge von 66,7 g min⁻¹ stieg die Temperatur bei der Oxidation innerhalb von fünf Minuten um $\Delta T_{10(R=0)} = 206$ °C. Dieser schnelle Anstieg der Temperatur über zehn Minuten sorgt für hohe thermische Belastungen in der Kontaktmasse. Zusätzlich erfährt der Reaktor hohe thermische Spannungen, welche die Lebensdauer des Materials beeinflussen.

Bei der Oxidation der Kontaktmasse mit S/C 1,2, betrug der Temperaturanstieg bei einer Fördermenge von 16,7 g min⁻¹ Wasserdampf $\Delta T_{13(R=0)} = 158$ °C in einem Zeitraum von zehn

Minuten. Mit der geringeren Fördermenge ist die Kontaktmasse und auch der Reaktor weniger starken Temperaturgradienten ausgesetzt und damit geringeren thermischer Belastungen.

Stabilität der eingesetzten Kontaktmasse

Am Kontaktmassenteststand der TU Graz wurde die Kontaktmasse von Sebastian Bock und Robert Zacharias in 20 Zyklen auf ihre Stabilität geprüft. Die Umwandlungsstabilität kann aus der Gesamtmassenänderung nach dem Reduktions- und Oxidationszyklus berechnet werden. Die Massenänderung wurde in einem thermogravimetrischen Analysesystem analysiert. Nach einem anfänglichen sinken der erreichbaren Massenänderung beleibt diese ... Nach drei Zyklen bleibt die Gesamtmassenänderung konstant. [17]

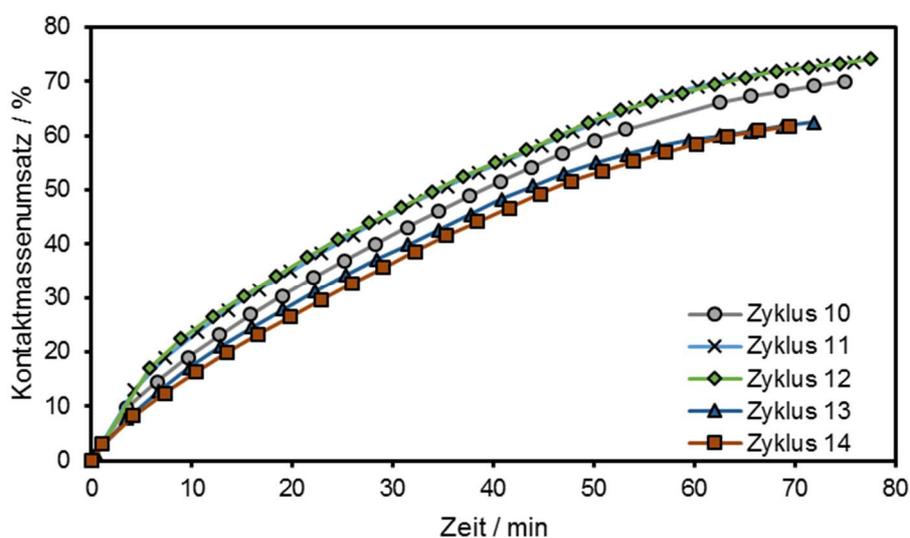


Abbildung 57: Berechneter Kontaktmassenumsatz für Zyklus 10 bis 14 über die Dauer der Reduktion.

Ein Vergleich des Kontaktmassenumsatzes für die Zyklen 10 bis 14 (Abbildung 57), welche unter denselben Betriebsbedingungen durchgeführt wurden, zeigt, dass keine eindeutige Aussage über eine Abnahme des Umsatzes und damit Abnahme der Stabilität der Kontaktmasse getroffen werden kann. Zyklus 14 zeigt den geringsten Kontaktmassenumsatz, Zyklus 11 und 12 den höchsten. Um eine deutliche Aussage darüber treffen zu können, ob die Kontaktmasse im Prototypenbetrieb stabil bleibt, sind weitere Versuche notwendig.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Um die Herausforderungen der energieeffizienten Wasserstoffproduktion mit hoher Reinheit für die dezentrale Wasserstoffversorgung zu bewältigen, wurden im Rahmen dieser Arbeit folgende Themengebiete untersucht:

- Die Charakterisierung von Katalysatorträgern zur Analyse des Wärmeübergangs bei der Methanreformierung

Zur Optimierung des Wärmeübergangs für die endotherme Dampfreformierungsreaktion wurde ein Teststand im Technikum geplant und aufgebaut. Drei verschiedene Füllszenarien mit inerten Pellets wurden mit Druckluft bei verschiedenen Eingangstemperaturen getestet. Dabei konnte anhand der Eigenschaften des Materials (Metallschaum zu Al_2O_3) keine Veränderung hinsichtlich der Temperaturverteilung im Reaktor festgestellt werden. Erste Charakterisierungen von verschiedenen Katalysatorträgern wurden durchgeführt. Dabei konnten Schüttdichte und Füllkörperanteil im Reaktor ermittelt werden.

Im Hinblick auf einen Einfluss des Füllkörperanteils auf den Wärmeübergang kann anhand der Schüttversuche noch keine Aussage getroffen werden. Ein hoher Füllkörperanteil führt aufgrund der höheren Katalysatormenge im selben Reaktorvolumen zu einem höheren Reaktionsumsatz.

Für zukünftige Untersuchungen zur Wärmeübertragung sollten unterschiedliche Geometrien von Metallschaumfüllkörpern untersucht werden um den Einfluss der Form im Vergleich zum Al_2O_3 -Trägermaterial eruieren zu können. Zusätzlich müssen die Vorteile der Metallschaum-Pellets wie Porosität, geringerer Druckverlust, höhere aktive Oberfläche und bessere Stabilität während der Reformierungsreaktion untersucht werden um diese mit dem Al_2O_3 -Trägermaterial hinsichtlich der besseren Einsetzbarkeit bei der Methanreformierung vergleichen zu können.

- Herstellung und Speicherung von Wasserstoff mit dem Eisen-Dampf-Prozess

Parallel zur Untersuchung der Dampfreformierung wurde ein Teststand für den Eisen-Dampf-Prozess im Industriemaßstab aufgebaut. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Validierungsversuche durchgeführt und die Einflüsse der Prozessparameter auf Speicherfähigkeit, Reinheit und Wasserstoffausbeute theoretisch und praktisch an der Anlage

untersucht. Hinsichtlich der Wasserstoffreinheit wurde während der Versuche festgestellt, dass im Produktgas Verunreinigungen von CO und CO₂ auftreten. Dies ist entweder auf Kohlenstoffablagerungen an der Kontaktmasse während der Reduktion zurückzuführen oder auf Diffusionsvorgänge, die durch längere Spülzeiten zwischen Reduktion und Oxidation verringert werden könnten. Ein maximaler energetischer Nutzungsgrad von 28,3 %, gebildet mit den unteren Heizwerten (LHV) von Methan und Wasserstoff, sowie der Einsatzmenge an Methan und der produzierten Menge an Wasserstoff, konnte erreicht werden.

Je niedriger das S/C-Verhältnis gewählt wurde, desto höher war der Kontaktmassenumsatz während der Reduktion sowie die produzierte Wasserstoffmenge während der Oxidation. Bezogen auf die Wasserstoffausbeute der durchgeführten Versuche war es nicht möglich, Aussagen über eine Abnahme der Reaktivität und damit einhergehenden Verlust der Stabilität über die Zyklen zu treffen. Für diese Aussage wären weitere Tests notwendig.

Die Anlage kann für eine dezentrale Herstellung und Speicherung von Wasserstoff bei Tankstellen mit Anschluss an das Erdgasnetz betrieben werden. Wasserstoff kann bei Bedarf erzeugt und nach einer Kompression getankt werden. Der Eisen-Dampf-Prozess soll zukünftig auch auf CO₂-neutrale und regenerative Energiequellen (Bio Methanol, Bio-Ethanol oder Biogas aus Biomasse) angepasst werden.

5 Anhang

5.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Funktionsweise einer Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle [3].	2
Abbildung 2: Anteile der Technologien für die Wasserstoffproduktion im industriellen Maßstab. [5]	4
Abbildung 3: Verzeichnis der maximal erlaubten Stoffmengenanteile der Begleitstoffe bei Betankung einer PEM-FC in einem Fahrzeug. Auszug aus der Norm ISO 14687-2:2012 Part 2.	6
Abbildung 4: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Chemical Looping (CL) Prozesses.	7
Abbildung 5: Grundsätzliches Prinzip des RESC-Prozesses an der TU Graz während der Reduktion und Oxidation.	9
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Dampfreformierung mit Methan.	12
Abbildung 7: Boudouard-Gleichgewicht von 700 bis 1300 Kelvin bei 10^5 Pa [4].	13
Abbildung 8: Wärmeübertragungsmechanismen im Rohrreaktor. [22,23]	15
Abbildung 9: Kat 1, Kat 2, Kat 3 (Kat 5), Kat 4 und Kat 6 im Schüttversuch in der Glaskolonne.	17
Abbildung 10: Versuchsaufbau zur Ermittlung der Schüttdichte und des Füllkörperanteils.	18
Abbildung 11: Darstellung von Schüttdichte (Balken) und Füllkörperanteil (Punkte) für die sechs verschiedenen Pellets.	21
Abbildung 12: Grundaufbau des Teststandes mit der Gaszufuhr, den Heizzonen, dem Reaktor mit Ofenheizung und der Kondensatoreinheit.	23
Abbildung 13: Links: Skizze der Thermoelementpositionen im Reaktor. Rechts: der Reaktor mit der Ofenheizung (blau).	27
Abbildung 14: Kranz im Einlassbereich (rechts) mit den Thermoelementhalterungen (links), die am Einlassgitter angebracht sind.	28
Abbildung 15: Auslassgitter und Befestigung der Thermoelemente; Rechts: Ansicht von oben, die Thermoelemente werden entlang der Rohre geführt und anschließend mit temperaturbeständigen Drähten am Gitter befestigt, um die Position zu fixieren. Links: Ansicht von der Seite.	29
Abbildung 16: Füllkörper im Reaktor: 1: Al_2O_3 -Trägermaterial, 2: Metallschaum, 3: Flexiringe, 4: Al_2O_3 -Pellets.	31
Abbildung 17: Darstellung der einzelnen Zonen im Reaktor.	32
Abbildung 18: Temperaturprofil am Einlassgitter beim Leerrohrversuch für die Betriebspunkte 100 - 500°C.	36
Abbildung 19: Temperaturprofil am Auslassgitter beim Leerrohrversuch für die Betriebspunkte 100 – 500 °C.	37

Abbildung 20: Axialer Temperaturverlauf im Zentrum des Reaktors bei allen 5 Betriebspunkten (100 – 500 °C) und am Ende des Aufheizvorganges für den Leerrohrversuch.	38
Abbildung 21: Axialer Temperaturverlauf an der Außenwand des Reaktors für alle 5 Betriebspunkte und am Ende des Aufheizvorganges beim Leerrohrversuch.	38
Abbildung 22: Temperaturprofil am Einlassgitter für die 5 Betriebspunkte (100 - 500°C) bei Al ₂ O ₃ -Trägermaterial Füllung.....	39
Abbildung 23: Temperaturprofil am Auslassgitter für die 5 Betriebspunkte (100 - 500°C) bei Al ₂ O ₃ -Trägermaterial Füllung.....	40
Abbildung 24: Axialer Temperaturverlauf im Zentrum des Reaktors bei allen 5 Betriebspunkten (100 – 500°C) und am Ende des Aufheizvorganges. Der Reaktor ist mit Al ₂ O ₃ -Trägermaterial gefüllt.....	41
Abbildung 25: Axialer Temperaturverlauf an der Außenwand des Reaktors bei allen 5 Betriebspunkten (100 – 500°C) und am Ende des Aufheizvorganges. Der Reaktor ist mit Al ₂ O ₃ -Trägermaterial gefüllt.....	41
Abbildung 26: Temperaturprofil am Einlassgitter für die 5 Betriebspunkte (100 - 500 °C) bei Metallschaum Füllung.....	42
Abbildung 27: Temperaturprofil am Auslassgitter für die 5 Betriebspunkte (100-500°C) bei Metallschaum Füllung.....	43
Abbildung 28: Axialer Temperaturverlauf im Zentrum des Reaktors bei allen 5 Betriebspunkten (100 - 500 °C) und am Ende des Aufheizvorganges. Der Reaktor ist mit Metallschaum gefüllt.....	43
Abbildung 29: Axialer Temperaturverlauf an der Außenwand des Reaktors bei allen 5 Betriebspunkten (100 - 500°C) und am Ende des Aufheizvorganges. Der Reaktor ist mit Metallschaum gefüllt.....	44
Abbildung 30: Radiales Temperaturprofil am Einlassgitter für alle drei Füllszenarien bei 300 °C Gaseinlasstemperatur.....	46
Abbildung 31: Axiales Temperaturprofil an der Außenwand des Reaktors für alle drei Füllszenarien bei 300 °C Gaseinlasstemperatur.....	47
Abbildung 32: Axiales Temperaturprofil im Reaktorzentrum für alle drei Füllszenarien bei 300 °C Gaseinlasstemperatur.....	48
Abbildung 33: Radiales Temperaturprofil am Auslassgitter für alle drei Füllszenarien bei einer Gaseinlasstemperatur von 300°C.....	50
Abbildung 34: Baur-Glaessner Diagramm mit den Gleichgewichtslinien von CO und H ₂ zwischen den Oxidationsstufen Eisen Fe, Wüstit FeO und Magnetit Fe ₃ O ₄	53
Abbildung 35: Versuchsaufbau des Eisen-Dampf Prozesses mit den Heizzonen, der Gaszufuhr, dem Reaktor und den Kondensatoren.....	56
Abbildung 36: Komponenten im Reaktor: 1: Clariant ReforMax 330LDP Nickelkatalysator auf Al ₂ O ₃ -Support, 2: Kontaktmasse aus 80% Fe ₂ O ₃ und 20% Al ₂ O ₃ vermischt mit Al ₂ O ₃ -Pellets (1/8", Alfa Aesar), 3: Inertmaterial Al ₂ O ₃ Pellets (1/8", Alfa Aesar) für die Vorheizzonen. (Foto: TU Graz / Bock)	58
Abbildung 37: Reaktorschema mit Ein-/Ausgängen, Befüllung und Thermoelementen.....	59

Abbildung 38: Trockene Reformergas Zusammensetzung für verschiedene S/C Verhältnisse und CH ₄ -Flüsse. Die Methanzusammensetzung wurde für eine bessere Sichtbarkeit mit dem Faktor 10 multipliziert.	63
Abbildung 39: Temperaturverlauf über die Dauer eines Reformertests bei S/C 1,2 und 50% Methanfeed bei einer Reformertemperatur von 920 °C.	64
Abbildung 40: Trockene Reformergas Zusammensetzung für S/C 1,2, S/C 1,4 und S/C 1,6 bei einer CH ₄ -Rate von 90 %. Die Methanzusammensetzung wurde für eine bessere Sichtbarkeit mit dem Faktor 10 multipliziert.	65
Abbildung 41: Baur-Glaessner-Diagramm mit den entsprechenden relativen Kohlenmonoxidkonzentrationen (1-Y _{CO2}) bei verschiedenen S/C-Verhältnissen.	66
Abbildung 42: Betriebsbedingungen während der Zyklusversuche. Zyklus 17 und Zyklus 18 wurden für einen Vergleich zur Verfügung gestellt.	67
Abbildung 43: Reduktionskurven von H ₂ und CO bei Zyklus 8 über die Dauer des Reduktionszyklus bei S/C 1.2 und 13,6 NL min CH ₄	68
Abbildung 44: Kontaktmassenumsatz zu Eisen über die Dauer der Reduktion bei Zyklus 8.	69
Abbildung 45: Temperaturverlauf während der Reduktion bei S/C 1,2 und 13.6 NL/min CH ₄	69
Abbildung 46: Wandernde Reaktionsfront in der Kontaktmasse während der Dauer der Reduktion von Fe ₃ O ₄ zu Fe.	70
Abbildung 47: Trockengaszusammensetzung während der Oxidation bei 66,7 g min ⁻¹ Wasserdampfeintrag und 5 NI min ⁻¹ Stickstoff.	71
Abbildung 48: Umsatzkurve von Zyklus 8 während der Oxidation bei einem Eintrag von 66,7 g min ⁻¹ Wasserdampf und 5 NI min ⁻¹ Stickstoff.	72
Abbildung 49: Temperaturverlauf von Zyklus 8 im Kontaktmassenbett während der Oxidation von 66,7 g min ⁻¹ Wasserdampf und 5 NI min ⁻¹ Stickstoff.	73
Abbildung 50: Darstellung von Y _{CO2} (links) und der Temperatur während der Reduktion von Zyklus 8 und Zyklus 10 (800 zu 850°C im Kontaktmassenbett) (rechts).	74
Abbildung 51: Umsatzkurve von H ₂ O zu H ₂ (links) und Temperaturverlauf (rechts) während der Oxidation.	75
Abbildung 52: Vergleich der Umsatzkurve (links) und des Temperaturverlaufs (rechts) zwischen Zyklus 10 (66,7 g min ⁻¹ H ₂ O) und Zyklus 13 (16,7 g min ⁻¹ H ₂ O) während der Oxidation.	76
Abbildung 53: Gaszusammensetzung und Gasstrom (trocken) während der Oxidation in Zyklus 13 bei einem H ₂ O-Feed von 16,7 g min ⁻¹	77
Abbildung 54: Umsatzkurve (links) und Temperaturverlauf (rechts) während der Reduktion für die Zyklen 13, 16, 17 und 18 mit verschiedenen S/C-Verhältnissen.	78
Abbildung 55: Umsatzverlauf (links) und Temperaturverlauf (rechts) während der Oxidation für die Zyklen 13, 16, 17 und 18 mit verschiedenen S/C-Verhältnisse.	79
Abbildung 56: Produzierte Wasserstoffmenge bei Oxidation für die Zyklen 8 bis 18.	80
Abbildung 57: Berechneter Kontaktmassenumsatz für Zyklus 10 bis 14 über die Dauer der Reduktion.	84

5.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff [5].	3
Tabelle 2: Gemittelte Abmessungen, Masse und Volumen eines Pellets des jeweiligen Katalysatorträgertyps Kat 1 - Kat 6. Die Werte in den Klammern entsprechen der Standardabweichung.....	19
Tabelle 3: Ergebnisse des Schüttversuchs für 6 verschiedene Metallschaumkatalysatoren / -träger. Die Werte in den Klammern entsprechen der Standardabweichung.....	20
Tabelle 4: Verwendete Instrumente beim Aufbau des Teststandes zur Methan-Dampfreformierung	24
Tabelle 5: Füllmengen der unterschiedlichen Befüllungen in den einzelnen Zonen des Reaktors.....	32
Tabelle 6: Volumenstrom der Druckluft und Druckdifferenz für die Betriebspunkte am Ende des Aufheizens und bis 500°C für alle drei Füllszenarien.	45
Tabelle 7: Menge an Füllkörpern im Reaktor für den Eisen-Dampf-Prozess der einzelnen Komponenten.....	58
Tabelle 8: Versuchsmatrix mit Feedgasmenge für die Reformertests für S/C 1,2 und 3.	62
Tabelle 9: Gaskonzentrationen für Wasserdampf und Kohlendioxid bei den jeweiligen S/C Verhältnissen.	66
Tabelle 10: Kontaktmassenumsatz und berechnete umgesetzte Sauerstoffmole über die Dauer der Reduktion für alle durchgeführten Zyklen.....	82

5.3 Literaturverzeichnis

- [1] J. Lehmann, S. B. Heidelberg, H. Johannes, J. Lehmann, and E. Ulrich, *Wasserstoff und Brennstoffzelle*. 2017.
- [2] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik*. 2016.
- [3] M. Binnewies, M. Finze, M. Jäckel, P. Schmidt, H. Willner, and G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 2016.
- [4] E. Riedel and C. Janiak, "Allgemeine und Anorganische Chemie," *Anorg. Chemie*, no. 8, pp. 247–378, 2015.
- [5] Linde Gas GmbH, "Wasserstoff - Datentabelle," 2017.
- [6] V. Hacker, S. Nestl, and T. Friedrich, "Progress in hydrogen production and storage technologies," *Int. Conf. Domest. Use Energy*, pp. 192–196, 2016.
- [7] M. Balat, "Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 15, pp. 4013–4029, 2008.
- [8] S. Nestl, G. Voitic, M. Lammer, B. Marius, J. Wagner, and V. Hacker, "The production of pure pressurised hydrogen by the reformer-steam iron process in a fixed bed reactor system," *J. Power Sources*, vol. 280, pp. 57–65, 2015.
- [9] O. Machhammer and A. Bode, "ökologische Betrachtung zur Herstellung von Wasserstoff in Großanlagen," no. 4, pp. 409–418, 2015.
- [10] "ISO 14687-2 Hydrogen fuel — Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles," vol. 2012, 2012.
- [11] M. Steinberger and R. Öchsner, "Verwertung von wasserstoffreichen Gasgemischen in PEM-Brennstoffzellensystemen," in *Nachhaltige Energieversorgung und Integration von Speichern*, Detlef Schulz, 2015, pp. 147–152.
- [12] M. Luo *et al.*, "Review of hydrogen production using chemical-looping technology," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. April 2017, pp. 3186–3214, 2018.
- [13] A. Nandy, C. Loha, S. Gu, P. Sarkar, M. K. Karmakar, and P. K. Chatterjee, "Present status and overview of Chemical Looping Combustion technology," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 59, pp. 597–619, 2016.
- [14] E. Jerndal, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, "Thermal analysis of chemical-looping combustion.," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 84, no. September 2006, pp. 795–806, 2006.
- [15] G. Voitic and V. Hacker, "Recent advancements in chemical looping water splitting for the production of hydrogen," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 98267–98296, 2016.
- [16] V. Hacker, "A novel process for stationary hydrogen production : the reformer sponge iron cycle (RESC)," vol. 118, pp. 311–314, 2003.
- [17] S. Bock, R. Zacharias, and V. Hacker, "Production of high purity hydrogen with the fixed bed RESC process prototype." .
- [18] C. Sprung, B. Arstad, and U. Olsbye, "Methane Steam Reforming Over Ni/NiAl₂O₄ Catalyst: The Effect of Steam-to-Methane Ratio," *Top. Catal.*, vol. 54, no. 16–18, pp. 1063–1069, 2011.
- [19] M. de Jong, A. H. M. E. Reinders, J. B. W. Kok, and G. Westendorp, "Optimizing a steam-methane reformer for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34,

- no. 1, pp. 285–292, 2009.
- [20] S. D. Fraser, M. Monsberger, and V. Hacker, “A thermodynamic analysis of the reformer sponge iron cycle,” vol. 161, pp. 420–431, 2006.
- [21] M. A. Nieva, M. M. Villaverde, A. Monzón, T. F. Garetto, and A. J. Marchi, “Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts,” *Chem. Eng. J.*, vol. 235, pp. 158–166, 2014.
- [22] S. T. Kolaczkowski, S. Awdry, T. Smith, D. Thomas, L. Torkuhl, and R. Kolvenbach, “Potential for metal foams to act as structured catalyst supports in fixed-bed reactors,” *Catal. Today*, vol. 273, pp. 221–233, 2016.
- [23] M. Mundhwa and C. P. Thurgood, “Methane steam reforming at low steam to carbon ratios over alumina and yttria-stabilized-zirconia supported nickel-spinel catalyst: Experimental study and optimization of microkinetic model,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 168, no. August, pp. 27–39, 2017.
- [24] H. D. Baehr and K. Stephan, *Wärme- und Stoffübertragung*. 2016.
- [25] V. Vogl, “CFD simulation of a methane steam reformer for the steam-iron process,” no. November, 2016.
- [26] D. A. Latham, K. B. McAuley, B. A. Peppley, and T. M. Raybold, “Mathematical modeling of an industrial steam-methane reformer for on-line deployment,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 8, pp. 1574–1586, 2011.
- [27] V. Martschitsch, S. Bock, R. Zacharias, and V. Hacker, “3rd International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells in 10 th International Summer School on Advanced Program 3rd International Workshop on Hydrogen and Fuel Cell,” *Adv. Stud. Polym. Electrolyte Fuel Cells - Work. Hydrot. Fuel Cells*, vol. 10, 2017.
- [28] S. Kumar, *Clean Hydrogen Production Methods*. 2015.
- [29] R. Leinfelder, “Reaktionskinetische Untersuchungen zur Methan-Dampf-Reformierung und Shift-Reaktion an Anoden Oxidkeramischer Brennstoffzellen,” *Erlangen-Nurnberg, Ger.*, 2004.
- [30] Kreith, F., & Manglik, R. M. (2016). *Principles of Heat Transfer* (8th ed.). Boston: Cengage Learning.
- [31] Zhao, C. Y., Lu, T. J., Hodson, H. P., & Jackson, J. D. (2004). The temperature dependence of effective thermal conductivity of open-celled steel alloy foams. *Materials Science and Engineering A*, 367(1–2), 123–131.
- [32] Thaler, M. (2009). *Kontaktmassenentwicklung für den Metall-Dampf-Prozess zur Erzeugung und Speicherung von Wasserstoff für Brennstoffzellen*. Graz University of Technology.