



Bernhard Maunz, BSc

Dampfreformierung von Ethanol zur Bereitstellung von Synthesegas für ein Festoxidbrennstoffzellen Range-Extender-System

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

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

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, Oktober 2016

Deutsche Fassung:

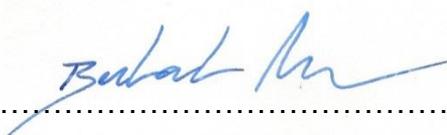
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE 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.

Graz, am 4. Oktober 2016



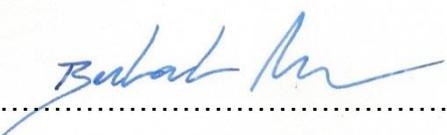
.....
Bernhard Maunz, BSc

Englische Fassung:

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. The text document uploaded in the TUGRAZonline is identically to the Master Thesis in its present form.

Graz, 4th of October 2016



.....
Bernhard Maunz, BSc

Danksagung

Zu allererst möchte ich mich bei Assoc. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Viktor Hacker und Univ.-Prof. Dr. techn. Matthäus Siebenhofer für die Möglichkeit, diese Masterarbeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, der Technischen Universität Graz durchzuführen, bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Dipl.-Ing. Gernot Voitic, der mich nunmehr seit mittlerweile zwei Jahren durch meine akademische Ausbildung begleitet, mir mit Rat und Tat zur Seite steht und stets versucht mich in die Gedankenwege und Betrachtungen aus naturwissenschaftlicher Sicht einzuführen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Karin Malli, BSc für die Betreuung und Unterstützung über die gesamte Projektlaufzeit und bei sämtlichen Mitarbeitern des Labors für das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Hier nicht unerwähnt lasse ich die Unterstützung meiner Freunde. Dabei möchte ich besonders Herrn Tobias Thaler und Herrn Christoph Rohringer für die langjährige Unterstützung als Studienkollegen und als Freunde danken, ohne die ich diesen Punkt wohl nicht erreicht hätte.

Am Ende gilt mein Dank natürlich auch meiner Familie und meiner Lebensgefährtin Stefanie, die mich stets unterstützen und mir auch in schwierigen Zeiten zur Seite gestanden sind.

Graz, Oktober 2016

Bernhard Maunz

Kurzfassung

Wasserstoff wird als hocheffizienter und umweltfreundlicher Energieträger der Zukunft gesehen. Wasserstoff hat zudem das Potential fossile Treibstoffe in der mobilen Anwendung zu ersetzen. Als sekundärer Energieträger ist Wasserstoff jedoch nur so umweltfreundlich wie die primäre Energiequelle, die zur Produktion genutzt wird. Die Generierung aus Bio-Ethanol ist daher eine zukunftssträchtige Option, elektrische Energie umweltfreundlich und CO₂-neutral bereitzustellen. In dieser Arbeit wurde die katalytische Dampfreformierung von Ethanol zu einem wasserstoffreichen Synthesegas für die Verstromung in einer Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) diskutiert. Bei der Analyse wurden sechs Katalysatoren verschiedener Hersteller, beschichtet mit den Edelmetallen Platin, Rhodium und Palladium (auf unterschiedlichen Supportmaterialien), untersucht. In einem Temperaturbereich von 500 - 850 °C wurden der Ethanol-Umsatz und die Qualität des Synthesegases evaluiert. Als Betriebsparameter wurden das Dampf/Ethanol-Verhältnis, die Raumgeschwindigkeit (GHSV) und die Katalysatoroberfläche variiert. Die resultierende Charakterisierung wurde für eine Abschätzung der Praxistauglichkeit der getesteten Katalysatoren herangezogen. Ein geträgerter Keramik-Katalysator, speziell für die Dampfreformierung von Ethanol entwickelt, überzeugte bei allen relevanten Parametern und eignete sich am besten für den geforderten Einsatzbereich.

Abstract

Hydrogen is viewed as a highly efficient and clean energy carrier, which can support the replacement of fossil fuels in mobile applications. However, as a secondary energy carrier, it is just as clean as its primary energy source. Therefore, hydrogen production out of bioethanol is one promising option to produce environmentally-friendly electrical energy with net-zero carbon dioxide emissions. For this very reason the catalytic steam reforming of ethanol to a hydrogen rich synthesis gas for conversion into electrical energy by a solid oxide fuel cell (SOFC) is discussed. Six catalysts from different manufacturers coated with noble metals platinum, rhodium and palladium (on different support materials) were investigated. At a temperature range from 500 - 850 °C ethanol conversion and the quality of the synthesis gas were evaluated. As operating parameters the steam/ethanol ratio, the gas hourly space velocity (GHSV) and the catalytic surface were varied. These experimental data were the base for the evaluation of the catalysts' practicability. A coated ceramic catalyst, especially developed for the steam reforming of ethanol delivered the best results for all tested parameters.

Inhalt

1	Einführung.....	1
1.1	Aufgabenstellung der Masterarbeit	3
1.2	Stand der Technik – Produktionsverfahren für Wasserstoff.....	3
1.2.1	Elektrolyse.....	4
1.2.2	Kohlevergasung	4
1.2.3	Reformierung	5
1.3	Festoxidbrennstoffzelle (SOFC).....	9
1.4	Verwendung des reformierten Produktgases in einer SOFC	10
2	Experimentelle Methode.....	12
2.1	Teststand und Versuchsdurchführung	12
2.2	Reaktorauslegung.....	14
2.3	Verwendete Geräte.....	17
2.4	Eingesetzte Chemikalien	19
2.5	Katalysatoren.....	21
2.5.1	Zusammensetzung.....	21
2.5.2	Betriebsparameter.....	24
2.6	Analytik	26
2.6.1	Gasanalyse	26
2.6.2	Qualitative Analyse GC-MS	27
2.6.3	Quantitative Analyse Gaschromatograph.....	28
2.6.4	Relevante Parameter	30
3	Ergebnisse und Diskussion	32
3.1	Leerrohr-Messungen	32
3.2	Katalysator 1.....	35
3.2.1	Verhältnis Ethanol zu Wasser 45 vol.% / 55 vol.%.....	35
3.2.2	Verhältnis Ethanol zu Wasser 55 vol.% / 45 vol.%.....	41

3.2.3	Verhältnis Ethanol zu Wasser 60 vol.% / 40 vol.%.....	43
3.3	Katalysator 2.....	45
3.3.1	Verhältnis Ethanol zu Wasser 45 vol.% / 55 vol.%.....	45
3.3.2	Verhältnis Ethanol zu Wasser 55 vol.% / 45 vol.%.....	48
3.3.3	Verhältnis Ethanol zu Wasser 60 vol.% / 40 vol.%.....	50
3.4	Katalysator 3.....	52
3.5	Katalysator 4.....	54
3.6	Katalysator 5.....	56
3.7	Katalysator 6.....	59
3.8	Eignung des Inertmaterials	61
3.9	Analyse der Reproduzierbarkeit.....	64
3.10	Einfluss des Ethanol zu Wasser Verhältnisses	67
3.11	Auswirkungen der Raumgeschwindigkeit	72
3.12	Einfluss der spezifischen Katalysatoroberfläche	76
3.13	Beurteilung des produzierten Synthesegases.....	78
4	Zusammenfassung.....	83
5	Anhang.....	85
5.1	Literaturverzeichnis.....	85
5.2	Abbildungsverzeichnis	89
5.3	Tabellenverzeichnis	94
5.4	Gleichungsverzeichnis	95
5.5	Abkürzungsverzeichnis	95
5.6	R&I Schema der Versuchsanlage.....	96
5.7	Pumpenkennlinien	97
5.8	Kalibration micro GC Agilent.....	98
5.9	Kalibration GC Shimadzu 2010 Plus.....	100

1 Einführung

Der weltweit steigende Energiebedarf stellt Gesellschaft und Politik vor eine immer größer werdende Herausforderung. Mit dem wachsenden Bedarf an Energie steigen zudem noch immer der Verbrauch fossiler Energieträger und die damit verbundene Problematik im Zusammenhang mit emittiertem CO₂ stark an. Abbildung 1 zeigt auf der linken Seite die weltweit wachsende Nachfrage an elektrischer Energie und die zur Generierung benötigten primären Energieträger. Die weltweit emittierte CO₂-Menge in den sechs primären Wirtschaftssektoren ist auf der rechten Seite dargestellt [1]. CO₂ trägt als Treibhausgas maßgeblich zum Klimawandel bei und die resultierenden Auswirkungen dieser Emissionen werden immer stärker präsent. Dieser Umstand wird daher zwangsweise zu einem Umdenken führen. Eine signifikante Reduktion von CO₂ gelingt aber nur durch die Reduktion des Verbrauchs von fossilen Energieträgern.

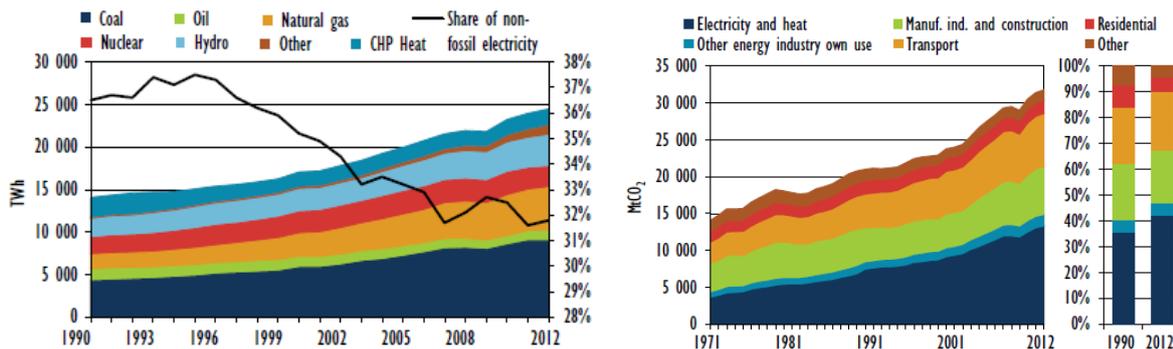


Abbildung 1: Bedarf an elektrischer Energie aufgeschlüsselt auf die primären Energieträger (links); CO₂ Emissionen der sechs primären Wirtschaftssektoren (rechts) [1].

Aufgrund der hohen volumetrischen Energiedichte (Benzin 32700 MJ/m³, Diesel 35822 MJ/m³ im Vergleich zu Wasserstoff 9,88 MJ/m³ [2]), der kostengünstigen Verfügbarkeit und der einfachen Handhabung haben sich fossile Rohstoffe in allen Wirtschaftssektoren als der am stärksten verwendete Energieträger durchgesetzt. Diese Vormachtstellung macht es für neue Technologien auf Basis erneuerbarer Energien schwer in den internationalen Märkten Fuß zu fassen. Daher sind Initiativen von Staaten und Wirtschaftsräumen zur Unterstützung und Förderung dieser Technologien unabdinglich [3]. Auf der Suche nach alternativen Lösungskonzepten hat sich Wasserstoff als Treibstoff der Zukunft mittlerweile in nahezu allen Bereichen gefestigt, ist praktisch aber noch kaum in Verwendung. Nicht zuletzt bietet Wasserstoff zwar die Möglichkeit lokale Emissionen zu vermeiden, da bei der kalten Verstromung in Brennstoffzellen als einziges Abfallprodukt Wasser anfällt [4], [5]. Jedoch ist der Haupteinsatzbereich

von Wasserstoff noch immer in der Produktion von Ammoniak und nicht im Mobilitätssektor zu finden (Abbildung 2, linke Seite). Zudem ist mit dem verstärkten Einsatz von Wasserstoff eine grundlegende Herausforderung verbunden. Denn als sekundärer Energieträger ist Wasserstoff nur so umweltfreundlich, wie der primäre Energieträger oder die primäre Energiequelle mit oder aus denen man Wasserstoff gewinnt. Diese Problematik spiegelt sich in den weltweiten Produktionsanteilen wider (Abbildung 2, rechte Seite). Mit einem Anteil von 48% ist die Dampfreformierung von Erdgas der Hauptprozess für die Wasserstoffherzeugung.

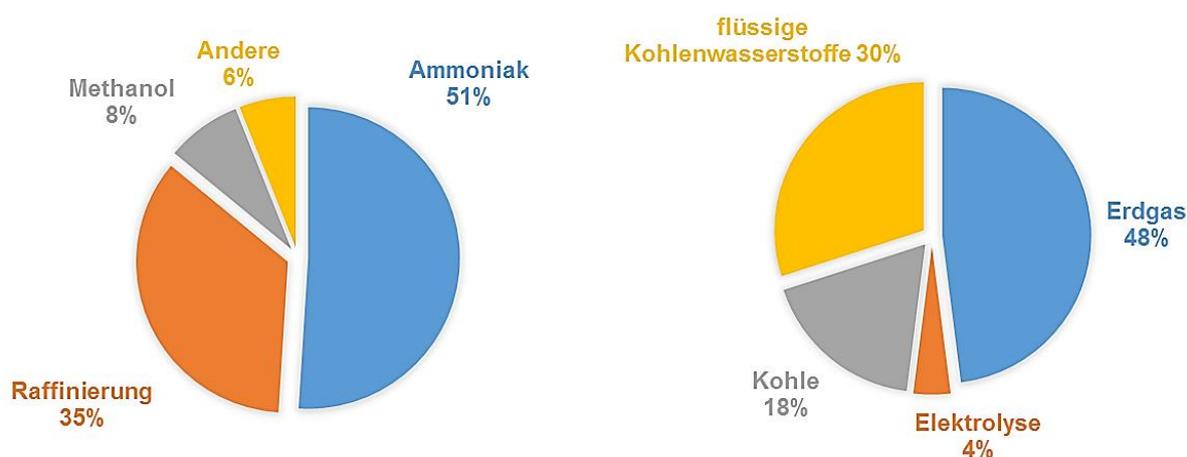


Abbildung 2: Hauptbereiche für die Verwendung von Wasserstoff (links); primäre Quellen für die Wasserstoffproduktion weltweit (rechts) [6].

Gefolgt wird dieses Verfahren von der Erdöl-Dampfreformierung mit einem Produktionsanteil von 30% und der Kohlevergasung mit 18% [6]. Alle diese Verfahren weisen aufgrund von technischen und ökonomischen Überlegungen, die Notwendigkeit fossiler Rohstoffe für die Wasserstoffproduktion auf und können dadurch eindeutig dem Bereich der nicht erneuerbaren Energieträger zugeordnet werden. Die Wasserelektrolyse mit einem weltweiten Produktionsanteil von 4% und die Verwendung von fermentierten Brennstoffen, wie Bio-Ethanol und Biogas für die Dampfreformierung, können als mögliche alternative Verfahren auf Basis erneuerbarer Energieträger genannt werden. Diese Technologien können durch eine geeignete Wahl der Energiequelle und der Rohstoffproduktion auf den Einsatz von fossilen Rohstoffen verzichten [7], [8]. Es muss jedoch angemerkt werden, dass auch für die Elektrolyse überwiegend Atomenergie und durch Kohle generierter Strom verwendet wird.

1.1 Aufgabenstellung der Masterarbeit

Zur ökologisch nachhaltigen Generierung von Wasserstoff bzw. einem wasserstoffreichen Synthesegas beschäftigt sich diese Masterarbeit mit der katalytischen Dampfreformierung eines Wasser/Ethanol-Gemisches zu Synthesegas, welches in einer Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) verstromt werden kann.

Im Zuge der Masterarbeit wurde ein Versuchsstand zur systematischen Charakterisierung von Katalysatoren zur Ethanol-Dampfreformierung umgebaut und in Betrieb genommen.

In den Versuchen wurden mehrere kommerziell verfügbare Katalysatoren hinsichtlich ihrer Eignung zur Ethanol-Katalyse unter den vorgegeben Reaktionsbedingungen evaluiert. Im zweiten Schritt erfolgten Experimente mit drei Katalysatoren bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zur Optimierung des Reformierungsprozesses für die geplante Koppelung mit einer SOFC.

1.2 Stand der Technik – Produktionsverfahren für Wasserstoff

Aufgrund der Deckung des weltweit wachsenden Bedarfs an Wasserstoff und die Nutzung neuer Rohstoffe, haben Industrie und Forschung eine Vielzahl an Produktionsverfahren entwickelt und etabliert. Diese Verfahren lassen sich in vier Technologiegruppen untergliedern [9]:

- thermochemische Verfahren,
- elektrochemische Verfahren,
- photobiologische Verfahren und
- photoelektrochemische Verfahren.

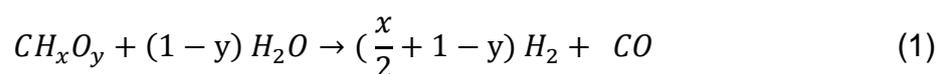
Die drei Hauptproduktionsverfahren Dampfreformierung, Kohlevergasung und Wasserelektrolyse, aus den technologischen Gruppen der thermochemischen und elektrochemischen Verfahren, sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

1.2.1 Elektrolyse

Bei der Elektrolyse wird durch das Einleiten von Gleichstrom in eine Elektrolysezelle Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten. Die Zelle besteht aus zwei Elektroden (an der Anode findet die Oxidation, an der Kathode die Reduktion statt), die über ein Anionen- bzw. Ionen-leitendes Elektrolyt in Kontakt stehen. Zusätzlich wird im Elektrolyt ein Diaphragma bzw. Separator eingesetzt, um eine Rekombination der beiden Moleküle zu verhindern. In der Praxis haben sich alkalische Wasserelektrolyse, PEM-Elektrolyse (Protonen Exchange Membran) und Fest-Oxid-Elektrolyse durchgesetzt. Der große Vorteil der Elektrolyse zeigt sich durch die hohe erreichbare Reinheit des Wasserstoffs ohne den Einsatz zusätzlicher Prozessschritte zur Aufreinigung. Bei der alkalischen Wasserelektrolyse wird eine Wasserstoffreinheit von 99,7 - 99,9% und bei der PEM-Elektrolyse eine Reinheit bis 99,999% erreicht [10], [11].

1.2.2 Kohlevergasung

Für die Wasserstoffproduktion durch Kohlevergasung wird ein Feed aus zerkleinerter Kohle in trockenem Zustand oder als Kohleschlamm zusammen mit einem Oxidationsmittel (in den meisten Fällen Sauerstoff oder Luft mit Wasserdampf) einem Vergaser zugeführt. Während der Vergasung bei 1000 - 1500 °C kommt es zu einer Umsetzung der eingesetzten Stoffe zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff nach Gleichung 1.



Das erzeugte Gasgemisch kann direkt für die Stromerzeugung herangezogen bzw. über eine Nachbehandlung zu hochreinem Wasserstoff für eine weitere Verwendung umgesetzt werden [12].

1.2.3 Reformierung

Die Reformierung von fossilen z.B. Diesel und Benzin und erneuerbaren Energieträgern z.B. Methanol und Ethanol wird generell in drei mögliche Prozessführungen unterteilt. Bei der Dampfreformierung wird der Energieträger mit Wasserdampf über die Zuführung von Wärme zu einem Synthesegas bestehend aus Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid reformiert. Der Wärmeeintrag weist bei der Dampfreformierung aufgrund der endothermen Reaktion den höchsten notwendigen Energiebedarf auf. Bei dieser Prozessführung erreicht die Wasserstoffausbeute ein Maximum. Die partielle Oxidation, unter der Zufuhr von Sauerstoff, benötigt als exotherme Reaktion keinen externen Energieeintrag. Die partielle Oxidation erbringt die niedrigste erreichbare Wasserstoffausbeute. Als energetisch günstigste Betriebsart kann die autotherme Reformierung genannt werden. Dabei wird aufgrund des zugeführten Sauerstoffs kein externer Wärmeeintrag bei einer moderaten Wasserstoffausbeute benötigt. Dieser Zustand wird durch einen optimalen Einsatz von Sauerstoff und Wasserdampf erreicht [7], [13]. Abbildung 3 zeigt die möglichen Arten der Prozessführung während der Reformierung.

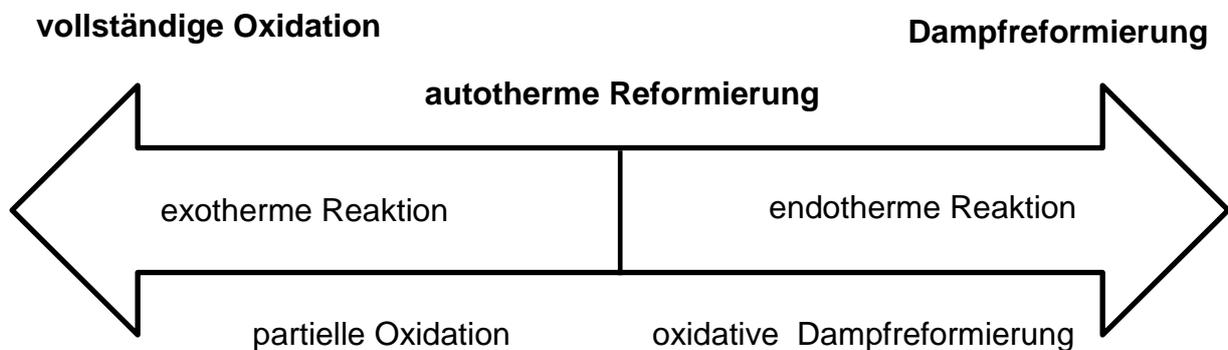
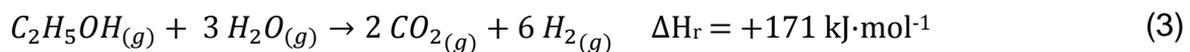


Abbildung 3: Mögliche Arten der Prozessführung während der Reformierung [13].

1.2.3.1 Ethanol-Dampfreformierung

Die Wasserstoffproduktion durch die Dampfreformierung von Bio-Ethanol bietet eine umweltfreundliche Möglichkeit elektrische Energie CO₂-neutral und kostengünstig zu generieren. Wie unter Kapitel 1.2.3 erklärt, handelt es sich bei der Reformierung um eine endotherme Reaktion, bei der Ethanol durch die Beigabe von Wasserdampf nach Gleichung 2 und 3 zu Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und teilweise zu Methan reformiert wird [14]. Die Reformierung wird praktisch durch den Einsatz von Katalysatoren auf Basis von unedlen (nicht Edelmetalle: Nickel, Kobalt) sowie edlen Metallen (Edelmetalle: Palladium, Platin, Rhodium) durchgeführt [15], [16].



Generell sind aufgrund der Thermodynamik viele Reaktionswege für die Reformierung des Ethanols zu Wasserstoff möglich. Diese hängen jedoch stark mit der Zusammensetzungen der genutzten Katalysatoren und den Betriebsparametern zusammen. Als gewollte Hauptroute für die Reaktion kann die Wasserstoffabspaltung zu Acetaldehyd in Gleichung 4 und die darauf folgende Spaltung des Acetaldehyds in Gleichung 5 und 6 angesehen werden.



Als weitere Reaktionswege finden die Spaltung zu Methan (Gleichung 7) und die daraus resultierende Methan-Dampfreformierung (Gleichung 8),



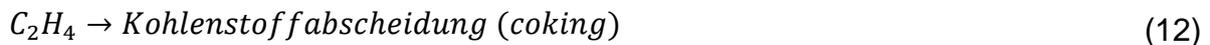
sowie die Wassergas-Shift-Reaktion nach Gleichung 9 statt.



Eine mögliche Nebenroute ergibt sich über die Formierung von Aceton durch die Kondensation von Acetaldehyd, gefolgt von einer Decarboxylierungsreaktion (Gleichung 10):



Unerwünschte Nebenreaktionswege sind die Dehydrierung (Wasserabspaltung) zu Ethen wie in Gleichung 11. Die Bildung von Ethen führt zur Kohlenstoffabscheidung (Gleichung 12) und dadurch zu einer Inaktivierung des Katalysators:



Zu weiterer Kohlenstoffablagerung kann es bei niedrigen Temperaturen durch die Boudouard-Reaktion (Gleichung 13) bzw. durch das Methan-Cracking (Gleichung 14) kommen.



Abbildung 4 ermöglicht einen Überblick über die komplexen Zusammenhänge des Reaktionsnetzwerkes und zeigt die möglichen Reaktionswege der Ethanol-Dampfreformierung auf [9], [14], [17].

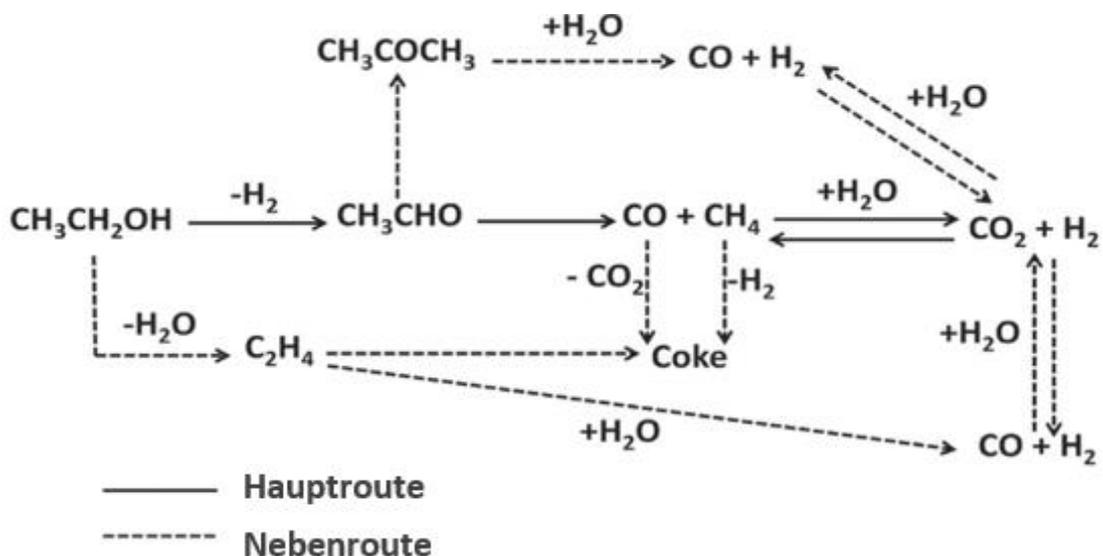


Abbildung 4: Schematisch dargestelltes Reaktionsnetzwerk der Ethanol-Dampfreformierung [17].

1.2.3.2 Verstromung des Synthesegases in Brennstoffzellen

Bei dem produzierten Reformat handelt es sich um ein wasserstoffreiches Synthesegas. Dieses besteht in Abhängigkeit des eingesetzten Katalysators, sowie unter Berücksichtigung der vorherrschenden Betriebsparameter (Reformierungstemperatur, Dampf zu Ethanol-Verhältnis und Raumgeschwindigkeit), aus Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf und nicht vollständig reformierte Kohlenwasserstoffen (z.B.: Ethen, Ethan und Methan). Durch diese Zusammensetzung ist eine direkte Verstromung in Niedertemperatur-Brennstoffzellen nicht möglich.

Kohlenstoffdioxid und Methan wirken für PEM-Brennstoffzellen (Protonen-Austausch-Membran) als Verdünnung des Brennstoffzuflusses und führen aus diesem Grund zu einer Verschlechterung des Gesamtwirkungsgrades. Kohlenstoffmonoxid führt als Katalysatorgift (> 10 ppm) auf der Anode der Brennstoffzelle zu einer Deaktivierung des Katalysators und hat dadurch fatale Folgen für den Betrieb der Zelle [18].

Um einen Betrieb aufgrund der notwendigen Reinheit des Wasserstoffs (Qualitätsbereich 5.0 entspricht 99,999%) zu ermöglichen, muss der Reformierung ein weiterer Prozessschritt zur Aufreinigung des Synthesegases nachgeschaltet werden. Nach einem durchgeführten Wassergas-Shift-Prozessschritt, zur Steigerung des Wasserstoffausbeute, kommen Verfahren wie die selektive Oxidation und selektive Methanisierung, Aufreinigung durch Membranen mit Metallhydrid-Technologien oder Pressure/Swing-Adsorption zur Abtrennung der Verunreinigungen zum Einsatz [18], [19], [20].

Ein Betrieb ohne nachgeschaltete Gasreinigung kann trotz dieser Zusammensetzung durch die Verstromung in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle, wie der Festoxidbrennstoffzelle (SOFC), durchgeführt werden. Für SOFCs können wasserstoffreiche Synthesegase mit Anteilen an Kohlenstoffmonoxid und Methan direkt als Brennstoffe genutzt werden.

1.3 Festoxidbrennstoffzelle (SOFC)

Die Festoxidbrennstoffzelle (engl. Solid Oxid Fuel Cell) bietet durch die Brennstoff-Flexibilität, die hohe Einsatztemperatur und den guten Wirkungsgrad drei fundamentale Vorteile. Im Falle von höherwertigen Kohlenwasserstoffen oder im Speziellen bei der Verwendung von kommerziellen Treibstoffen, wie Diesel, Benzin oder Kerosin, wird der Brennstoff über interne oder externe Reformierung aufgespalten [21]. Als direkte Brennstoffe dienen Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Methan, welche laut Tabelle 1 in der SOFC verstromt werden [22].

Tabelle 1: SOFC Reaktionen in Abhängigkeit des zugeführten Brennstoffes A (Anodenreaktion); K (Kathodenreaktion); OV (Gesamtreaktion).

	H ₂ als Brennstoff	CO als Brennstoff	CH ₄ als Brennstoff
A	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2 e^-$	$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2 e^-$	$CH_4 + 4 O^{2-} \rightarrow 2 H_2O + CO_2 + 8 e^-$
K	$O_2 + 4 e^- \rightarrow 2 O^{2-}$	$O_2 + 4 e^- \rightarrow 2 O^{2-}$	$2 O_2 + 8 e^- \rightarrow 4 O^{2-}$
OV	$2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$	$2 CO + O_2 \rightarrow 2 CO_2$	$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow 2 H_2O + CO_2$

Die SOFC hält in vielen Bereichen Einzug und hat sich durch die hohen Betriebstemperaturen (800 – 1000 °C) und der damit verbundenen nutzbaren Abwärme als stationäres System zur Energieversorgung in Bereichen bis 250 kW durchgesetzt [23]. Die Zellgestaltung sieht als derzeitigen Stand der Technik mit Yttrium stabilisiertes Zirconium „YSZ“ als anionen-leitendes Elektrolyt (O²⁻) vor. Anoden werden aus metallischem Nickel auf einem YSZ-Skelett und mit Strontium dotiertes Lanthan Manganit als Kathode eingesetzt [22], [24]. Für stationäre Systeme werden aufgrund ihrer einfachen Bauart und der relativ einfachen Abdichtung röhrenförmige Zellbauarten verwendet. Diese Systeme weisen jedoch geringe Leistungsdichten (0,25 - 0,30 W/cm²) auf und sind somit für mobile Anwendungen ungeeignet [25]. Um diesen Markt bedienen zu können und die oben genannten Vorteile der SOFC für mobile Applikationen zu nutzen, haben sich flache (plane) Festoxidbrennstoffzellen durchgesetzt. Flache SOFC-Stacks mit Leistungsdichten von bis zu 2 W/cm² eignen sich für den mobilen Einsatz als Range Extender bei Kraftfahrzeugen, APUs (Auxiliary Power Units) für Lastkraftwagen oder als mobile Stromaggregate im Bereich der Luft- und Schifffahrt [25].

1.4 Verwendung des reformierten Produktgases in einer SOFC

Als Kriterium für die Charakterisierung der Katalysatoren und deren objektiven Vergleich wird eine Beurteilung des produzierten Synthesegases für die direkte Verwendung in einer SOFC durchgeführt. Für diese Evaluierung werden folgende Faktoren herangezogen:

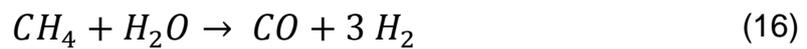
- Kohlenstoffbildung
- S/E-Verhältnis
- Methan- und Kohlenstoffmonoxid-Anteil
- Niedertemperatur-Reformierung

Um eine lange Lebensdauer und eine akzeptable Leistung der Brennstoffzelle zu gewährleisten, muss das Synthesegas eine bestimmte Zusammensetzung mit minimaler Belastung an Kohlenwasserstoffen vorweisen. Die Bildung von höherwertigen Kohlenwasserstoffen, wie Ethen (C_2H_4), sollten bei der Reformierung vollständig unterbunden werden. Diese Komponenten führen bei einer direkten Reformierung in der SOFC unweigerlich zu einer Ablagerung von Kohlenstoff an den Nickelpartikeln der Anode [21], [26]. Durch die Katalysatordeaktivierung verschlechtert sich die Leistung der Brennstoffzelle aufgrund der gestörten 3-Phasengrenze (TPB Triple-Phase-Boundary) und der damit verschlechterten Oxidation des Brennstoffes an der Anode dramatisch. Zudem kann der Betrieb mit Methan (CH_4) bei lokaler Unterversorgung mit Dampf über eine Pyrolysereaktion, dargestellt in Gleichung 15, bei Temperaturen über 650 °C zur Kohlenstoffformierung führen [18].



Ein erhöhtes Dampf/Ethanol-Verhältnis (S/E) beeinflusst die Ausbeute an Wasserstoff während der Reformierung positiv. Aufgrund der erhöhten Verfügbarkeit an Sauerstoff kommt es zu einer vollständigen Oxidation und damit verbunden zu einer verstärkten Bildung von Kohlenstoffdioxid. Es führt jedoch zur Verdünnung des zugeführten Brennstoffstroms und trägt so zu einer Verschlechterung der Brennstoffzellen-Leistung bei [13], [27]. Diese Leistungsminderung dient als Begründung, für die Forcierung eines niedrigen S/E-Verhältnisses (hoher Ethanol-Anteil) im zugeführten Feed.

Obwohl die SOFC im Stande ist CO und CH₄ direkt als Brennstoff ohne die Bildung von Zwischenprodukten, wie unter Kapitel 1.3 gezeigt, zu nutzen, treten in der Praxis vor der direkten Umsetzung der beiden Brennstoffe die Reaktionen zu den Zwischenprodukten Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid in Gleichung 16 und 17 aufgrund der schnelleren Kinetik auf [18].



Diese Nebenreaktionen führen zu einer Verschlechterung der SOFC Performance im Vergleich zu einem Betrieb bei reinem Wasserstoff [28], [29].

Um eine rasche Inbetriebnahme des gesamten Systems für mobile und stationäre Anwendungen zu gewährleisten, sollte auch eine Reformierung bei niedrigen Temperaturen (500 - 600 °C) möglich sein. Dadurch wird eine Bereitstellung des Synthesegas bereits während des Aufheizvorgangs der SOFC ermöglicht und eine Oxidation der Anode kann ausgeschlossen werden. Als Kriterien hierbei müssen ein vollständiger Umsatz des Ethanol sowie eine moderate Gaszusammensetzung erfüllt sein.

2 Experimentelle Methode

Für das Screening der Katalysatoren wurde ein vorhandener Teststand zur Reformierung von Ethanol und zur Evaluierung von Katalysatoreigenschaften umgerüstet und in Betrieb genommen. Das folgende Kapitel widmet sich dem für die Reformierung entwickelten Reaktor, den für die Versuche notwendigen Betriebsmitteln, sowie den eingesetzten Chemikalien und der verwendeten Analytik für die Untersuchung der Flüssig- und der Gasphase.

2.1 Teststand und Versuchsdurchführung

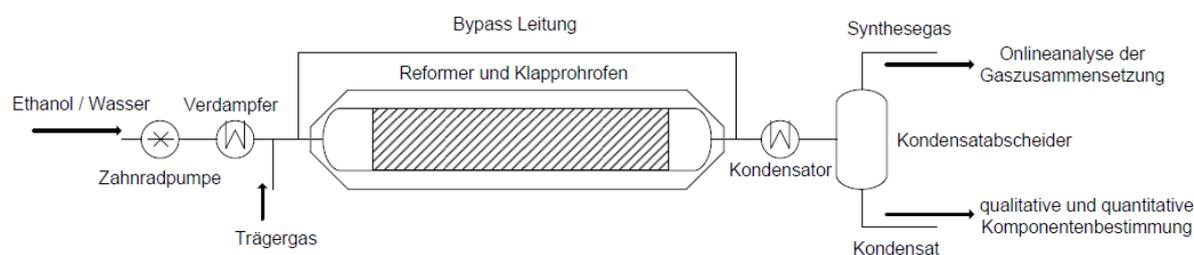


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Ethanol-Dampfreformierung und Katalysator-Charakterisierung.

In Abbildung 5 ist die schematische Darstellung des Versuchskonzeptes abgebildet. Ein Wasser/Ethanol-Gemisch wurde über eine Zahnradpumpe zu einem Direktverdampfer gefördert und nach vollständiger Verdampfung in das System eingespeist. Vor der Einleitung in den Reaktor wurde der überhitzte Dampf aus Ethanol und Wasser bei 200 °C mit 30 ml·min⁻¹ N₂ gemischt und dem Reaktor zugeführt. Der Stickstoff wurde als Referenzgasstrom für die quantitative Gasanalyse benötigt und nahm als Inertgas an der Reformierungsreaktion nicht teil. Über einen Klapprohrofen wurde die Reformierungstemperatur im Rohrreaktor gesteuert und geregelt. Um eine gleichmäßige Wärmeleitung zu gewährleisten, wurde für die Versuchsserien an den Katalysatoren des Herstellers „A“ und „B“ ein Keramikrohr zwischen dem Reaktor und dem Ofen eingesetzt (Abbildung 6). Aufgrund der starken thermischen Beanspruchung und des geringen Ausdehnungskoeffizienten der Keramik musste das Schutzrohr nach mehrfachem Bruch für alle weiteren Versuche entfernt werden.



Abbildung 6: Reaktor mit Keramikrohr im Klappofen.

Am Reaktorausgang wurde das produzierte Synthesegas einem Gegenstromkondensator mit einer zusätzlichen Außenkühlung zugeführt und auf 6 - 8 °C abgekühlt. Dadurch wurden nicht umgesetzte Edukte bzw. nicht gasförmige Produkte (Dämpfe) abgetrennt. In einer Onlinemessung mit einem Gaschromatographen wurde das getrocknete Synthesegas für die quantitative als auch qualitative Produktgasbestimmung detektiert. Das kondensierte Reformat wurde in einen Gasabscheider eingeleitet und über eine Kanüle wurden Proben für weitere Analysen abgezogen. Bei der Analyse des kondensierten Reformats wurde der Restgehalt an Ethanol zur Berechnung des Ethanol-Umsatzes ermittelt und weitere organische Verbindungen zur Beurteilung der möglichen Reaktionswege der Reformierung nachgewiesen. Ein detailliertes R&I (Rohrleitung und Instrumental) Schema des Versuchstandes ist unter Kapitel 5.6 dargestellt. Um idente Startparameter zu gewährleisten, wurde nach jedem vermessenen Betriebspunkt eine Spülphase mit $1200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1} \text{ N}_2$ und eine darauffolgende Oxidation mit synthetischer Luft bei einem Durchfluss von $500 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ durchlaufen. Von einer vollständigen Oxidation konnte ausgegangen werden, sobald der gemessene CO_2 -Gehalt im Abgas kleiner 0,1 vol.% war. Nach einer weiteren Spülphase mit $1200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1} \text{ N}_2$ wurde ein neuer Betriebspunkt zur Charakterisierung vermessen. Diese Spülphase wurde benötigt, um Sauerstoff aus dem System zu entfernen und eine autotherme Reformierung während der Startphase des nächsten Versuches zu verhindern.

2.2 Reaktorauslegung

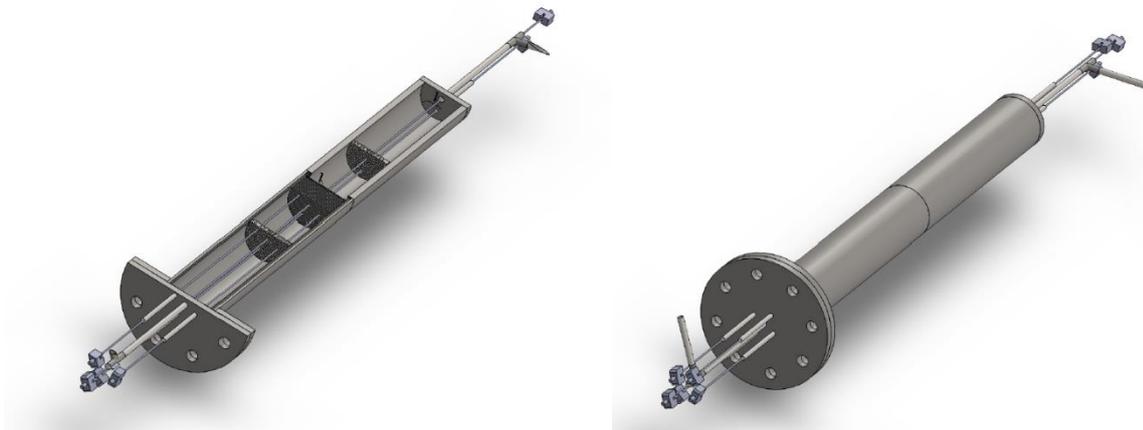


Abbildung 7: Darstellung des Reaktors im Vollschnitt (links); gesamte Baugruppendarstellung (rechts).

Abbildung 7 zeigt den für die Ethanol-Dampfreformierung verwendeten und von der Arbeitsgruppe MeStREx (Metallic Stack Range Extender) ausgelegten Reaktor als CAD-Modell (gezeichnet in SolidWorks). Um den Einsatz mehrerer Katalysatoren zu ermöglichen, wurde bei der Planung und der Konstruktion des Reaktors ein Hülsenkonzept angewandt. Dabei wurde eine auf den Durchmesser des Katalysators angepasste Hülse in den Reaktor eingesetzt (Abbildung 8) und über Dichtungsringe aus Glimmer gegen die Außenatmosphäre abgedichtet. Am Ende einer Hülse wurde der jeweilige Katalysator über einen Ethanol beständigen Keramikleber (Resbond 940 HE von Polytec PT) befestigt und gegen Umströmung abgedichtet (Abbildung 9). Eine gleichmäßige An- bzw. Durchströmung des Katalysators wurde durch das Einsetzen eines Siebbodens 30 mm vor dem Katalysator erreicht. Durch die Füllung des Leerraumes vor dem Siebboden mit Siliziumoxid-Pellets (SiO_2 1/8" Pellets von Alfa Aesar) konnte eine Vorwärmung des zugeführten Feed-Stromes auf die geforderte Reformierungstemperatur erzielt werden.

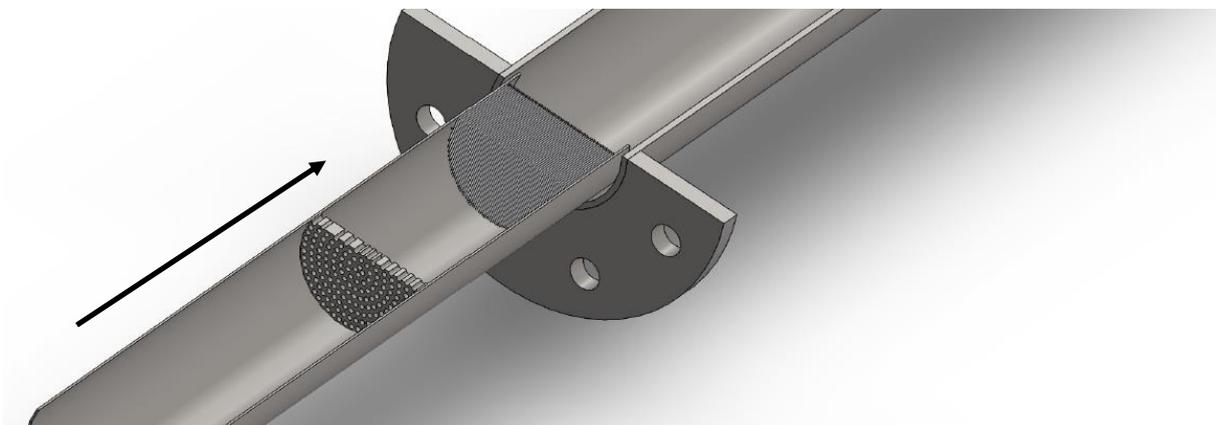


Abbildung 8: Einführen einer Katalysatorhülse in den Reaktor.

Um Hülsen mit wesentlich kleinerem Durchmesser optimal zu zentrieren, wurden zusätzlich zwischen dem Leerraum der Reaktorwand und der Katalysatorhülse Siliziumoxid-Pellets eingefüllt.

An der Seite des Anschlussflansches befanden sich außer der Gaszuleitung (\varnothing 8 mm) vier weitere Anschlussrohre für Thermoelemente vom Typ N (\varnothing 6 mm) um eine radiale Temperaturüberwachung der Katalysator-Eingangsfläche zu ermöglichen. Am Ende des Reaktors befanden sich zusätzlich zur Abgasleitung (\varnothing 8 mm) zwei weitere Anschlussrohre für Thermoelemente vom Typ N (\varnothing 6 mm) um mögliche Temperaturunterschiede über die Katalysatorlänge zu messen.

Aufgrund der starken Beanspruchung durch hohe Temperaturen (bis 950 °C) und der korrosiven Wirkung des Dampf/Ethanol-Gemisches (bei weiterführenden Versuchen durch ein Dampf/Bio-Ethanol-Gemisch) [30] wurde für alle metallischen Teile des Reaktors, Hülsen und Flansche ein hochlegierter Stahl vom Werkstoff-Typ 1.4841 (X15CrNiSi25-21) verwendet. Bei den Anschlussleitungen des Reaktors und den Schraubverbindungen handelt es sich um kommerzielle verfügbare Rohrarmaturen der FITOK Group vom Werkstoff-Typ 1.4401 (X5CrNiMo17-12-2).



Abbildung 9: Katalysator des Herstellers B verklebt in einer Hülse vor dem Einsatz im Reaktor (links); Anschlussflansch des Reaktors im Klapprohfen mit Gaszuleitung und vier Rohrleitungen für Temperaturelemente zur Temperaturüberwachung (rechts).

Um eine vollständige Charakterisierung zu ermöglichen, wird ein Temperaturprofil des Katalysators während der Reformierung ermittelt. Dabei werden Temperaturgradienten radial auf der Oberfläche und Temperaturunterschiede zwischen Katalysatoreingang und Katalysatorausgang vermessen. Zur Erstellung dieses Temperaturprofils können acht Thermoelemente am Katalysator positioniert werden.

Diese werden über 6 mm Rohrleitungen (nur für Thermoelemente) bzw. 8 mm Leitungen (am Dampfzufluss und am Synthesegasaustritt) in den Reaktor eingeführt. Abbildung 10 zeigt die platzierten Thermoelemente am Katalysatoreingang und -ausgang. Bei allen Versuchen wurden die Eingang- und Ausgangsseite des Katalysators mit je drei Thermoelementen vermessen.

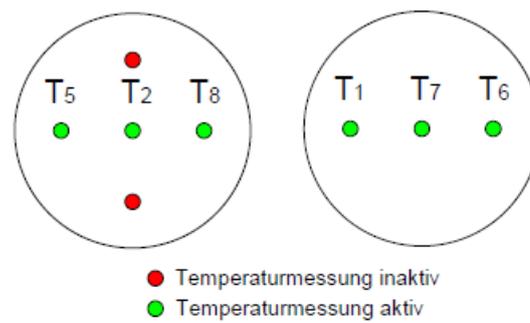


Abbildung 10: Thermoelemente zur Erstellung des Temperaturprofils am Katalysator Reaktoreingang (links) und Reaktorausgang (rechts).

2.3 Verwendete Geräte

Die Steuerung des gesamten Versuchsstandes wurde durch ein Prozessleitsystem (PLS) im Programm LabView realisiert. Tabelle 2 listet die dabei angesteuerten und benötigten Geräte und Maschinen für die Versuchsdurchführung auf. Die Durchflusssteuerung für den eingesetzten Feed-Strom wurde durch eine bei konstantem Vor- druck (ca. 4,5 bar_a) fördernde Zahnradpumpe und einem durchflussbeschränkenden Liquidflow-Kontroller umgesetzt. Für Versuche mit einem hohen Durchsatz (Dampf/Ethanol-Gemischs > 10,0 g·min⁻¹) musste zusätzlich zur Gegenstromkühlung am Kondensator eine Gleichstromkühlung an der Außenseite des Kondensatorrohres zugeschaltet werden. Die maximale Heiztemperatur des Reaktors beschränkte sich aufgrund der Zersetzungstemperatur des Keramikklebers auf 950 °C. Die Waagen für Feed und Kondensat dienten zur Aufzeichnung der eingehenden bzw. ausgehenden Flüssigkeitsströme und ermöglichten so eine Berechnung der Massenbilanz.

Tabelle 2: Verwendete Geräte und Maschinen.

Gerät	Hersteller	Typ	Anmerkung
Waage Feed	A&D	HP Series HP-30K	Ablesbarkeit: 0,1 g Wägebereich (max.): 31 kg
Waage Kondensat	Kern	PCB 2000-1	Ablesbarkeit: 0,1 g Wägebereich (max.): 2000 g
Prozesspumpe	Gather Industries	Zahnradpumpe P71058	Volumenstrom: Q = 0,02 - 5,00 l/h Differenzdruck: ΔP = bis 6,0 bar _ü Viskosität: η = 0,3 bis 1000 mPas
Frequenzumrichter	Peter electronic	-	Wasser rein: 36 Hz Ethanol/Wasser: 18 Hz
Verdampfer	aDROP (Feuchtemesstechnik)	aSTEAM (Direktverdampfer)	Druck (max.): 10 bar _ü Wasserdurchfluss (max.): 1000 g/h T _{max} : 280 °C
Kryostat (Gegenstromkühlung)	Julabo	CF41	Kühlmedium: Wasser Kühltemperatur: 4 °C
Kryostat (Gleichstromkühlung)	Lauda	E100 ecoline RE 104	Kühlmedium: Wasser Kühltemperatur: 4 °C
Reaktorofen	Carbolite	VST12 / 3-Zonen Klapprohrofen	T _{max} : 1200 °C 600 mm beheizte Länge

Sämtliche Messdaten, die zur Auswertung und Prozessführung notwendig waren, wurden über das PLS aufgezeichnet und ausgewertet. Die dafür notwendige Mess-, Steuer- und Regeltechnik ist in Tabelle 3 aufgelistet und beschrieben.

Der Gasfluss-Regler wurde bei den Versuchen für die Einleitung des Stickstoffs als Trägergas und für die Zufluss-Regelung der synthetischen Luft zur Oxidation während den Reformierungsschritten verwendet.

Tabelle 3: Verwendete Mess-, Steuer- und Regeltechnik.

Mess- und Regelsystem	Hersteller	Typenbezeichnung	Anmerkung
Durchfluss-Regler Feed	Bürkert	Liquidflow Controller H ₂ O	Durchfluss: 16,6 mln/min P ₁ = 5 bar _ü
Durchfluss-Regler Gaszufluss	red-y Vögtlin	Massflow Controller N ₂	Durchfluss: 1200 mln/min P ₁ = 2 bar _a P ₂ = 1 bar _a
Durchfluss-Regler Abgas	red-y Vögtlin	Massflow Controller H ₂	Durchfluss 500 mln/min P ₁ = 2 bar _a P ₂ = 1 bar _a
Temperatur-Regler Klapprohrofen	Eurotherm	2415CG und 2416P8	-
Prozess-Regler Heizleitungen	Emko	ESM-4450	-
Thermoelemente Reaktor	TC-direct	Typ N	-
Thermoelemente Versuchstand	RS Pro	Typ K	-
Pumpendrucksensor	Endress + Hauser	Cerabar T PMC 131	P _{max} = 400 bar _a
Prozessdrucksensor	Nagano	SKE - 10.0	P _{max} = 10 bar _a

Die auf Wasser abgestimmte Standard-Kalibrierung des Liquidflow-Kontrollers machte eine Korrektur des eingestellten Soll-Förderstroms auf den tatsächlich geförderten Ist-Durchsatz notwendig. Durch Variation des Ethanol-Anteils im Feed-Gemisch konnte ein zusätzlicher Einflussfaktor auf die Durchflussmenge beobachtet werden. Tabelle 4 zeigt die aufgenommene Förderkennlinie für den jeweiligen Ethanol-Anteil (y-Wert Soll-Fördermenge, x-Wert Ist-Fördermenge). Über eine lineare Regression konnte diese aus den Datenpunkten ermittelt und so bei der Analyse berücksichtigt werden. Die Datenpunkte für die Regressionen sind in Kapitel 5.7 dargestellt.

Tabelle 4: Regressionsgeraden für den Förderstrom der Pumpe bei unterschiedlichen Ethanol-Anteilen im Feed

Ethanol-Anteil	Regressionsgerade	R ²
45 vol.% EtOH	$y = 0,9946 \cdot x$	0,9942
55 vol.% EtOH	$y = 0,9895 \cdot x$	0,9946
60 vol.% EtOH	$y = 0,9917 \cdot x$	0,9963

2.4 Eingesetzte Chemikalien

Tabelle 5 listet die verwendeten Chemikalien für das eingesetzte Feed-Gemisch auf. Für einen ersten Probetrieb der Versuchsanlage wurde hochreines Ethanol (Reinheit > 99,9%) eingesetzt. Für die Charakterisierung der Katalysatoren und den herkömmlichen Versuchsbetrieb wurde Ethanol (Reinheit > 96,0%) verwendet.

Tabelle 5: Eingesetzte flüssige Chemikalien.

Chemikalie	Formel	Hersteller	Reinheit	Anmerkung
Ethanol 99,9 vol.%	C ₂ H ₅ OH	Merck LiChrosolv	Reinheit > 99,9%	Ausgangskemikalie Feed
Ethanol 96,0 vol.%	C ₂ H ₅ OH	Lactan GmbH. & CO KG	Reinheit > 96,0%	Ausgangskemikalie Feed
Reinstwasser	H ₂ O	Hausaufbereitung	Reinheit = 17,6 MΩ	Ausgangskemikalie Feed

Bei dem, zur Fixierung der Katalysatoren in der Hülse, verwendeten Kleber handelte es sich um einen auf Siliziumoxid basierten Keramikkleber für Hochtemperaturanwendungen. Zusätzlich wies der Kleber eine hohe Beständigkeit gegenüber Ethanol auf, wodurch eine Beeinflussung oder Nebenreaktion während der Reformierung durch Ethanol ausgeschlossen werden konnte. Um eine gleichmäßige Anströmung des Katalysators, sowie eine bessere Erwärmung des zugeführten Ethanol/Dampf-Gemisches zu erreichen, wurde für die Füllung des Leerraumes im Reaktor Inertmaterial eingesetzt (Tabelle 6)

Tabelle 6: Eingesetzte Feststoffe.

Chemikalie	Formel	Hersteller	Eigenschaften	Anmerkung
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	Alfa Aesar	1/8" Pellets	Inertmaterial für Reaktor
Siliziumoxid	SiO ₂	Alfa Aesar	1/8" Pellets	Inertmaterial für Reaktor
Keramikkleber [31]	SiO ₂	Polytec PT	Resbond 940 HE	T _{max} = 980 °C
Mineralwolle	-	-	-	Isolationsmaterial

Für den Betrieb des Versuchsstandes wurden Stickstoff als Referenz- und Trägergas, synthetische Luft als Oxidationsmittel und Druckluft als Reinigungsgas verwendet. Während der Reformierung entstandene und detektierte Gase sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Eingesetzte und während dem Prozess reformierte Produktgase.

Gas	Formel	Hersteller	Reinheit	Anmerkung
Stickstoff	N ₂	Air Liquide	5.0	Referenzgas
synthetische Luft	N ₂ , O ₂	Air Liquide	5.0	Oxidationsgas
Druckluft	N ₂ , O ₂ , CO ₂	Hausleitung	-	Reinigungsgas

2.5 Katalysatoren

Das folgende Kapitel beschreibt die Beschaffenheit und die Zusammensetzung der zu charakterisierenden Katalysatoren. Es ist anzumerken, dass es sich bei den Katalysatoren um kommerzielle Produkte handelt und aufgrund von Geheimhaltungserklärung keine Katalysatorbezeichnungen und keine Herstellernamen genannt werden dürfen. Aus rechtlichen Gründen ist es zudem nicht möglich die Katalysatoren durch Feststoffanalysen wie XRD (Röntgenbeugung) oder REM (Rasterelektronenmikroskopie) vollständig zu beschreiben.

2.5.1 Zusammensetzung

Hersteller A Katalysator 1 und 2

Bei den Katalysatoren des Herstellers A (Abbildung 11) handelt es sich um zylindrische und mit folgenden Edelmetallen beschichtete Monolithe (Honigwabenstruktur mit den Abmessungen Länge: 40 mm, \varnothing : 63 mm) [32]:

- Platin (Pt) < 1 gew.%
- Rhodium (Rh) < 1 gew.%
- Palladium (Pd) < 1 gew.%

Der Katalysator 1 ist für einen Temperaturbereich von 600 – 700 °C und eine Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 30.000 – 80.000 h⁻¹ für die Ethanol-Reformierung ausgelegt. Das laut Hersteller optimale H₂O/C Verhältnis liegt bei größer 2,0 [33].

Der Katalysator 2 ist für einen Temperaturbereich von bis zu 950 °C und eine Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 30.000 – 80.000 h⁻¹ für die Hochtemperatur-Reformierung ausgelegt. Das laut Hersteller optimale H₂O/C Verhältnis liegt bei größer 2,5 [33].

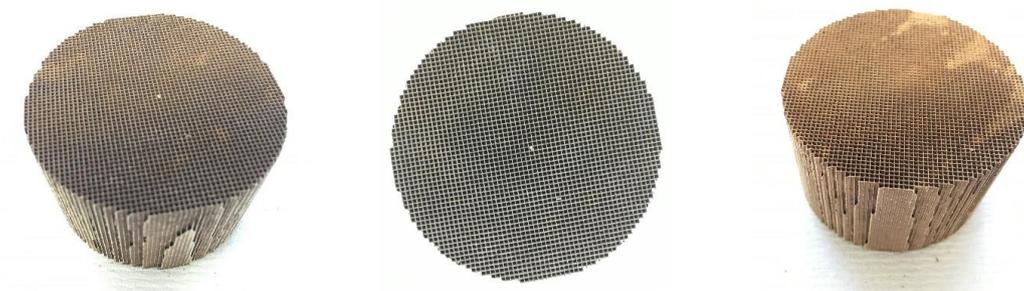


Abbildung 11: Hersteller A Katalysator 1 (links), Oberfläche Katalysator 1 (Mitte) und Katalysator 2 (rechts).

Hersteller B Metal Mesh (SREF)

Bei den Katalysatoren des Herstellers B (Abbildung 12) handelt es sich um beschichtete Gitter aus hochtemperaturfestem Stahl mit folgenden Edelmetallen [34]:

- hochtemperaturfester Stahl ~ 83 gew. %
- Spinell (MgAl_2O_4) ~ 17 gew. %
- Platinoxid (PtO) ~ 0,5 gew. %
- Rhodium (Rh) ~ 0,01 gew. %
- Lanthan (La)

Die Metal Mesh (SREF) Katalysatoren des Herstellers B sind für einen Temperaturbereich bis 950 °C für die Dampf-Reformierung ausgelegt. Die Abmessungen und Materialeigenschaften des Metallgitters sind in Tabelle 8 dargestellt [35].

Tabelle 8: Abmessungen und Materialeigenschaften des Metallgitters der Katalysatoren 3 und 4.

Katalysator 3		Katalysator 4	
Anzahl Drahtmaschen:	12	Anzahl Drahtmaschen:	20
Drahtdurchmesser:	0,5 mm	Drahtdurchmesser:	0,4 mm
Drahtöffnung:	ca. 1,24 mm	Drahtöffnung:	ca. 0,77 mm
Drahtmaterial:	1.4864 X12NiCrSi35-16	Drahtmaterial:	1.4841 X15CrNiSi25-21
Katalysatordurchmesser:	63,5 mm	Katalysatordurchmesser:	63,5 mm
Scheibendicke:	1,2 mm	Scheibendicke:	1,1 mm
Anzahl der Scheiben:	8 bzw. 16 Stk.	Anzahl der Scheiben:	9 Stk.
Katalysatorlänge:	9,6 mm bzw. 19,2 mm	Katalysatorlänge:	9,9 mm

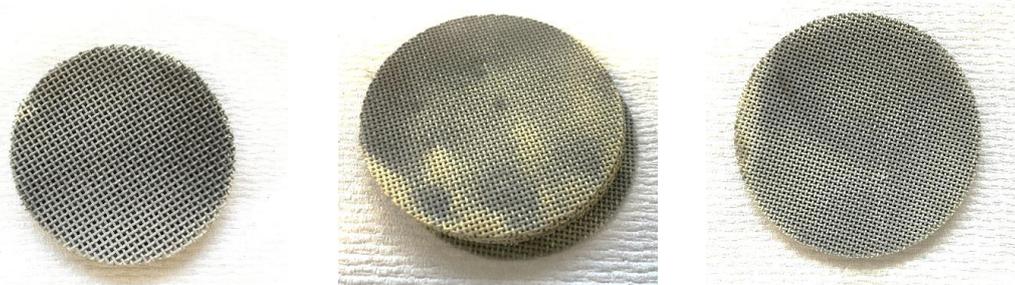


Abbildung 12: Hersteller B Katalysator 3 (links), Katalysator 3-Stapel mit 10 mm (Mitte) und Katalysator 4 (rechts).

Hersteller C

Bei dem Katalysator 5 des Herstellers C (Abbildung 13) handelt es sich um einen zylindrischen und mit folgenden Edelmetallen beschichtete Monolithen (Honigwabenstruktur mit den Abmessungen Länge: 40 mm, \varnothing : 63 mm) [36]:

- Ceroxid (CeO_2) < 2 gew.%
- Zirconiumoxid (ZrO_2) < 10 gew.%
- Rhodium (Rh) < 1 gew.%

Der Katalysator 5 des Herstellers C ist für die Ethanol-Reformierung ausgelegt.

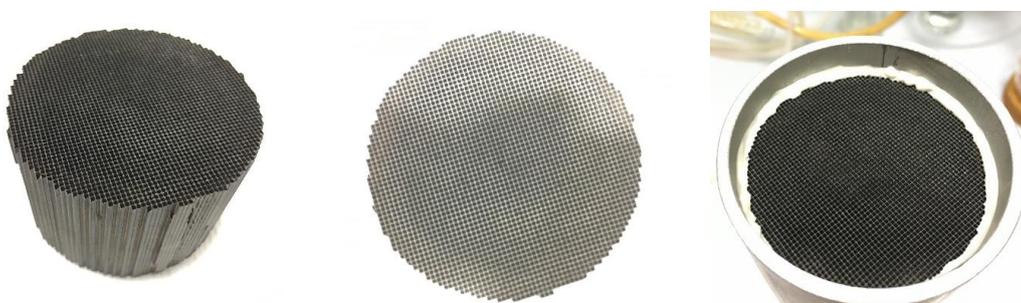


Abbildung 13: Hersteller C Katalysator 5 (links), Oberfläche (Mitte) und in Hülse verbaut (rechts).

Hersteller D

Bei dem Katalysator 6 des Herstellers D (Abbildung 14) handelt es sich um zylindrisch verbaute und beschichtete Metallfolien (Länge: 25 mm, \varnothing : 51 mm). Die Metallfolien sind von einem Metallmantel umrandet und für die Ethanol-Reformierung entwickelt.



Abbildung 14: Hersteller D Katalysator 6 (links), Oberfläche (Mitte) und in Hülse verbaut (rechts).

2.5.2 Betriebsparameter

Als vordefinierter Betriebsparameter der Versuche wurde die Reformierungstemperatur in einem Bereich von 500 - 850 °C bei einem Temperaturintervall von 50 °C festgelegt. Als Durchflussmenge wurden 5,0 g·min⁻¹ und 2,5 g·min⁻¹ eingesetzt und als Betriebsparameter die Abhängigkeit der Durchflussmenge zum Katalysatorvolumen bestimmt. Diese Abhängigkeit ist über die Raumgeschwindigkeit GHSV (Gas Hourly Space Velocity) gegeben [37], [38]. Die Raumgeschwindigkeit (Gleichung 18) berechnet sich als Gasvolumenstrom (\dot{V}_{Gas}) durch den Katalysator bezogen auf das vorhandene Katalysatorvolumen ($V_{Katalysator}$) in Gleichung 19. Das Katalysatorvolumen berechnet sich aus dem mittleren Durchmesser (D_{Mittel}) und der Länge des Katalysators ($L_{Katalysator}$). Der berechnete Gasvolumenstrom wird auf folgende Bedingungen bezogen: $P_{Bezug} = 1,013$ bar und $T_{Bezug} = 293,15$ K.

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{Gas}}{V_{Katalysator}} \quad (18)$$

$$V_{Katalysator} = \frac{D_{Mittel} * \pi}{4} * L_{Katalysator} \quad (19)$$

Die resultierenden Raumgeschwindigkeiten (GHSV) sind in Tabelle 9 für die jeweiligen Katalysatoren in Abhängigkeit der Ethanol-Konzentration im Feed dargestellt.

Tabelle 9: Berechnete Raumgeschwindigkeiten (GHSV) für die eingesetzten Betriebsparameter der verwendeten Katalysatoren.

Katalysator	D ₁	D ₂	D _{Mittel}	Länge	Fläche	Volumen	Gasstrom	GHSV
[-]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm ²]	[l]	[m ³ ·h ⁻¹]	[h ⁻¹]
Kat. 1 45vol%	62,7	63,0	62,9	40,7	3102	0,126	0,286	2400
Kat. 1 55vol%	62,7	63,0	62,9	40,7	3102	0,126	0,264	2200
Kat. 1 60vol%	62,7	63,0	62,9	40,7	3102	0,126	0,252	2140
Kat. 2 45vol%	63,0	63,0	63,0	40,2	3117	0,125	0,286	2500
Kat. 2 55vol%	63,0	63,0	63,0	40,2	3117	0,125	0,264	2300
Kat. 2 60vol%	63,0	63,0	63,0	40,2	3117	0,125	0,252	2200
Kat. 4	63,3	63,3	63,3	9,9	3147	0,031	0,144	5000
Kat. 3 5.0g	63,4	63,4	63,4	9,6	3157	0,030	0,286	10100
Kat. 3 2.5g	63,4	63,4	63,4	9,6	3157	0,030	0,144	5100
Kat. 3	63,4	63,4	63,4	19,2	3157	0,061	0,144	2600
Kat. 5	63,0	62,0	62,5	40,1	3068	0,123	0,286	2500
Kat. 6	51,1	51,1	51,1	25,2	2051	0,052	0,144	3000

Die Verweilzeit (τ) am Katalysator bei direkter Durchströmung kann über die Beziehung des Katalysatorvolumens bezogen auf den Gasdurchfluss und somit als Kehrwert der Raumgeschwindigkeit (GHSV) berechnet werden (Gleichung 20):

$$\tau = \frac{1}{GHSV} = \frac{V_{Katalysator}}{\dot{V}_{Gas}} \quad (20)$$

Als weiterer Einflussparameter für die Reformierung wurde der Anteil an Ethanol im Feed bestimmt. Dieses molare Verhältnis von Dampf zu Ethanol S/E (steam to ethanol ratio) ergibt sich als Quotient der beiden Molenströme (\dot{n}_{H_2O} Molenstrom des Wasserdampfes und \dot{n}_{EtOH} Molenstrom an Ethanol) und ist in Gleichung 21 dargestellt.

$$S/E = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{EtOH}} \quad (21)$$

Bei den folgenden Versuchen wurden drei unterschiedliche Verhältnisse untersucht. Die volumetrischen Verhältnisse beziehen sich im Folgenden auf die Standardumgebungsbedingungen $P_{Standard} = 1,013 \text{ bar}$ und $T_{Standard} = 296,15 \text{ K}$:

- S/E = 4,0 (Ethanol zu Wasser 45 vol.% / 55 vol.%)
- S/E = 2,7 (Ethanol zu Wasser 55 vol.% / 45 vol.%)
- S/E = 2,2 (Ethanol zu Wasser 60 vol.% / 40 vol.%)

2.6 Analytik

Für die Charakterisierung der Katalysatoren wurden die Zusammensetzung des Synthesegases, die Selektivität der für die SOFC relevanten Produktgase, die Umsetzung der flüssigen Edukte zu gasförmigen Produkten, der Umsatz an Ethanol im zugeführten Feed-Gemisch sowie das Temperaturprofil am Katalysator während der Reformierung herangezogen. Zur Bestimmung dieser Parameter wurden folgenden Analysemethoden und Geräte verwendet.

2.6.1 Gasanalyse

Die Gasanalyse des Synthesegases wurde online während der Reformierung mit einem micro Gaschromatographen (microGC 3000) der Firma Agilent durchgeführt. Für die Messungen wurden zwei Module mit integrierten Trennsäulen vor je einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zur Analyse verwendet.

Modul A bestand aus einer 5 Å Molsiebsäule (Durchmesser: 320 µm mit einer 12 µm hohen stationären Phase und einer Länge von 10 m). Dieser Säule vorgeschaltet war eine PLOT U Säule (Durchmesser: 320 µm mit einer 30 µm hohen stationären Phase und einer Länge von 3 m). Das Modul wurde im Backflush-Betrieb unter dem Trägergas Argon (Ar) betrieben.

Modul B bestand aus einer Plot U Säule (Durchmesser: 320 µm mit einer 30 µm hohen stationären Phase und einer Länge von 8 m). Das Modul wurde im Fixed-Betrieb unter dem Trägergas Helium (He) betrieben.

Die Analysemethode sah für beide Kolonnen eine Injektor-Temperatur von 100 °C bei konstantem Säulendruck von 40,00 psi vor. Die Säulentemperatur der Molekularsiebsäule betrug 110 °C bei einer Laufzeit von 70 s und einer Backflush Zeit von 9,5 s. Die Säulentemperatur der Plot U Säule betrug 80 °C bei einer Laufzeit von 60 s.

Die bei der quantitativen Analyse verwendete Kalibration ist unter Kapitel 5.8 einsehbar. Zur Überprüfung der bestehenden Kalibrierung wurden Prüfgase [39], [40] vermessen und eine Ergänzung zur bestehenden Kalibration durchgeführt (Tabelle 10).

Tabelle 10: Für Gasanalytik verwendete Gase [39], [40].

Gas	Komponenten	Hersteller	Zusammensetzung laut Hersteller	Anmerkung
Helium	He	Air Liquide	5.0	Trägergas Gaschromatographie
Argon	Ar	Air Liquide	5.0	Trägergas Gaschromatographie
Prüfgas 1	N ₂ , H ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄	Air Liquide	H ₂ = 72,400 vol.% N ₂ = 20,696 vol.% CO ₂ = 2,951 vol.% CO = 2,470 vol.% CH ₄ = 1,483 vol.%	Standard für Kalibration
Prüfgas 2	N ₂ , H ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄	Air Liquide	H ₂ = 87,900 vol.% N ₂ = 11,195 vol.% CO ₂ = 0,385 vol.% CO = 0,204 vol.% CH ₄ = 0,316 vol.%	Standard für Kalibration
Prüfgas 3	N ₂ , H ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄	Air Liquide	H ₂ = 29,890 vol.% N ₂ = 13,060 vol.% CO ₂ = 30,040 vol.% CO = 15,010 vol.% CH ₄ = 12,000 vol.%	Standard für Kalibration
Prüfgas 4	N ₂ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	Linde Gase	N ₂ = 84,97 vol.% C ₂ H ₂ = 4,89 vol.% C ₂ H ₄ = 5,09 vol.% C ₂ H ₆ = 5,05 vol.%	Standard für Kalibration
Prüfgas 5	N ₂ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	Linde Gase	N ₂ = 97,00 vol.% C ₂ H ₂ = 0,98 vol.% C ₂ H ₄ = 1,00 vol.% C ₂ H ₆ = 1,02 vol.%	Standard für Kalibration

2.6.2 Qualitative Analyse GC-MS

Eine qualitative Analyse des kondensierten Reformats wurde zur Bestimmung sämtlicher auftretender organischer Komponenten durchgeführt. Hierbei wurde ein GC-MS, Gaschromatograph vom Typ Shimadzu GC 2010 mit einem Massendetektor vom Typ GCMS QP 2010 Plus gekoppelt. Als Trennsäule wurde eine Agilent VF-1701 MS Säule

(Durchmesser: 250 μm mit einer Filmdicke von 25 μm bei einer Länge von 60 m) bestehend aus 14% Cyanopropyl / Phenyl und 86% PDMS (Polydimethylsiloxan) verwendet.

Die Methode sah eine Injektion bei 250 °C im Split-Modus (30:1) des Autoinjektors AOC-5000 vor. Der Säulendruck im System wurde konstant auf 121,2 kPa gehalten. Die Trennsäulen-Starttemperatur lag bei 400 °C und wurde für 10 min gehalten. Danach wurde die Temperatur mit einer Aufheizrate von 10 °C·min⁻¹ auf 200 °C erhöht und für 4 min gehalten. Die Methodendauer lag bei 30 min und einem verwendeten Trägergasstrom Helium (He) von 34,2 ml·min⁻¹. Die Temperatur der Ionenquelle wurde konstant auf 200 °C bei einer Interfacetemperatur von 240 °C gehalten.

2.6.3 Quantitative Analyse Gaschromatograph

Die quantitative Analyse des kondensierten Reformats wurde mit einem Gaschromatographen vom Typ Shimadzu 2010 Plus bei einer Proben temperatur von 5 °C durchgeführt. Es wurde eine gepackte Quarzglaskapillarsäule vom Typ SUPEL-Q Plot (Durchmesser: 530 μm mit einer Filmdicke von 20 μm bei einer Länge von 30 m) verwendet. Der Trennsäule nachgeschaltet, befanden sich ein Flammenionisationsdetektor (FID) zur Analyse von Acetaldehyd, Ethanol, Essigsäure und Ethylacetat sowie ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zur Bestimmung des Wassers.

Die Methode sah eine Injektion bei 250 °C im Split-Modus (30:1) des Autoinjektor AOC-20i vor. Der Säulendruck im System wurde konstant auf 26,9 kPa gehalten. Die Trennsäulen-Starttemperatur lag bei 100 °C und wurde für 3 min gehalten. Danach wurde die Temperatur mit einer Aufheizrate von 3 °C·min⁻¹ auf 175 °C erhöht. Im letzten Programmabschnitt wurde eine Erhöhung auf 200 °C mit einer Aufheizrate von 30 °C·min⁻¹ durchgeführt und das Temperaturniveau für 10 min gehalten. Die Methodendauer lag bei 38,8 min und einem verwendeten Trägergasstrom Helium (He) von 20 ml·min⁻¹. Die Temperatur des FID und WLD wurde konstant auf 250 °C gehalten.

Aufgrund der hohen Flüchtigkeit und der geringen Siedetemperatur von Acetaldehyd (C_2H_4O $T_s = 21\text{ °C}$ [41]) war es unter herkömmlichen Umgebungsbedingungen kaum möglich geeignete Standards für die Kalibration des Gaschromatographen herzustellen. Daher sind die detektierten Massen an Acetaldehyd im Reformat als Richtwerte für die vorkommende Größenordnung der Verbindung zu betrachten, können jedoch nicht für eine tatsächliche Bestimmung der vorhandenen Masse verwendet werden. Die für die Kalibration unter Kapitel 5.9 verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Für quantitative Bestimmung der flüssigen Komponenten im Reformat verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Formel	Hersteller	Reinheit	Anmerkung
Ethanol 99,9 vol.%	C_2H_5OH	Merck LiChrosolv	Reinheit > 99,9%	Standard für Kalibration
Reinstwasser	H_2O	Hausaufbereitung	Reinheit > 99,5%	Standard für Kalibration
Acetaldehyd	C_2H_4O	Fluka Analytical	Reinheit > 99,5%	Standard für Kalibration
Essigsäure	CH_3COOH	Merck	Reinheit > 99,9%	Standard für Kalibration
Ethylacetat	$C_4H_8O_2$	Merck	Reinheit > 99,5%	Standard für Kalibration
1,4-Dioxan	$C_4H_8O_2$	Merck	Reinheit > 99,0%	Spülmittel für Gaschromatographie

2.6.4 Relevante Parameter

Gaszusammensetzung und Selektivität der Produktgase

Die Zusammensetzung des Synthesegases wurde über eine Onlinemessung mit einem micro Gaschromatographen realisiert. Die Gasproben wurden am Ausgang des Kondensators über einen Bypass der Abgasleitung in einem Intervall von ca. 3 min angesaugt. Alle Proben wurden in situ qualitativ und quantitativ analysiert. Über die arithmetisch gemittelten Gasströme der Komponenten H_2 ($\dot{V}_{H_2(g)}$), CO ($\dot{V}_{CO(g)}$) und CH_4 ($\dot{V}_{CH_4(g)}$) und dem zugeführten Ethanol ($\dot{V}_{EtOH(fl)}$) kann analog zu Gleichung 22 die Selektivität der für die SOFC relevanten Produktgase berechnet werden [42].

$$Selektivität = \frac{\dot{V}_{H_2(g)} + \dot{V}_{CO(g)} + \dot{V}_{CH_4(g)}}{\dot{V}_{EtOH(fl)}} \quad (22)$$

Umgesetzte Menge des Feeds zu Gas

Die Massenbilanz des Systems wurde durch Ermittlung des Masseneingangstromes (m_{Feed}) und der Masse des Kondensats ($m_{Reformat}$) über zwei mit dem Prozessleitsystem verbunden Waagen aufgestellt. Der Umsatz an Feed zu Gas wurde analog zu Gleichung 23 berechnet.

$$Umsatz_{Feed\ zu\ Gas} = \frac{m_{Feed} - m_{Reformat}}{m_{Feed}} \quad (23)$$

Ethanol Umsatz

Für die Bestimmung des Ethanol-Umsatzes wurde die Masse an Ethanol im Feed-Gemisch ($m_{EtOH,Feed}$) und in einer am Ende der Reformierung gezogenen Probe des Kondensats ($m_{EtOH,Reformat}$) analysiert. Über Gleichung 24 konnte der Umsatz an Ethanol berechnet werden [42]. Die Ethanol-Masse wurde dabei über einen Gaschromatographen zusammen mit den Komponenten Acetaldehyd, Ethylacetat, Essigsäure und Wasser quantitativ ermittelt.

$$Umsatz_{EtOH} = \frac{m_{EtOH,Feed} - m_{EtOH,Reformat}}{m_{EtOH,Feed}} \quad (24)$$

Temperaturprofil

Um eine thermische Belastung des Katalysators einschätzen zu können, wurde das Temperaturprofil an sechs Messpunkten ermittelt und über die gesamte Versuchsdauer aufgezeichnet. Abbildung 15 zeigt dabei die fünf charakteristischen Zonen, die sich während der Reformierung an einem Betriebspunkt darstellen ließen. Diese traten bei unterschiedlichen Katalysatoren stärker bzw. schwächer ausgeprägt auf.

- ① Leichter Anstieg der Temperatur durch das erstmalige Durchströmen des zuvor mit Stickstoff inertisierten Reaktors mit heißem Dampf. Die leichte Temperaturerhöhung tritt aufgrund der erhöhten Wärmeleitfähigkeit des Dampfes und der damit verbundenen besseren Wärmeübertragung auf [43].
- ② Starker Temperaturabfall durch die benötigte Reaktionswärme für die stark endotherme Reformierung des Ethanol [44].
- ③ Manuelle Ansteuerung des Reaktorofens durch Erhöhung der Heizleistung, um das ursprüngliche Temperaturniveau und somit den Betriebspunkt für die Reformierung trotz benötigter Reaktionswärme zu erreichen.
- ④ Automatische Regelung der Ofensteuerung zum eingestellten Betriebspunkt.
- ⑤ Stationäre Phase für die Charakterisierung des Katalysators während der Ethanol-Reformierung.

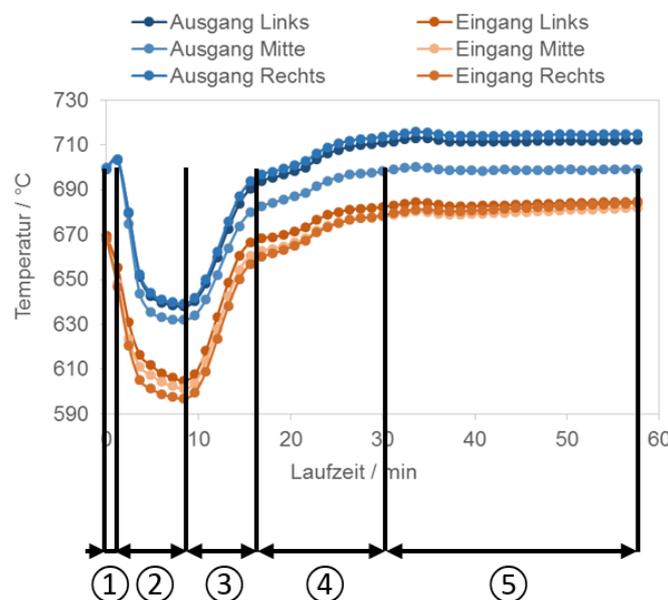


Abbildung 15: Temperaturprofil mit charakteristischen Zonen am Beispiel des Katalysators 1 bei einem Ethanol-Anteil von 55 vol.% (S/E = 2,7) im Feed und einer Betriebstemperatur von 700 °C.

3 Ergebnisse und Diskussion

Das folgende Kapitel 3 beinhaltet alle für die Charakterisierung notwendigen Messreihen und deren Interpretation. Des Weiteren werden alle relevanten Vergleiche, wie Einflüsse des gewählten Inertmaterials, Untersuchung des Einflusses von Raumgeschwindigkeiten (GHSV) auf das Reformierungsverhalten, die Katalysatorperformance und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ermittelt.

3.1 Leerrohr-Messungen

Um den Einfluss des Reaktors auf die katalytische Dampfreformierung beurteilen zu können, wurden im Vorfeld Leerrohr-Messungen über den gesamten Temperaturbereich durchgeführt. Dabei wurde eine leere Hülse für den Einbau der Katalysatoren eingesetzt und mit Thermoelementen zur Überwachung des Reaktionsraumes ausgestattet. Um einen qualitativen Vergleich zwischen dem Leerrohr- und den Katalysatorversuchen zu gewährleisten, wurde die Hülse zusätzlich mit dem Inertmaterial SiO₂ und Keramikwolle befüllt. Die eingesetzte Feed-Menge betrug konstant 5,0 g·min⁻¹ bei einem molaren Mischungsverhältnis von S/E = 4 (Ethanol 45 vol.% zu Wasser 55 vol.%).

Die Abbildung 16 zeigt dabei den erzielten Umsatz an Ethanol über den gesamten Temperaturbereich der durchgeführten Messungen. Eine Reformierung im Bereich unter 550 °C ist bei einem erzielten Umsatz unter 10% kaum möglich. Ein nahezu vollständiger Umsatz wird ab einer Reformierungstemperatur von 750 °C erreicht.

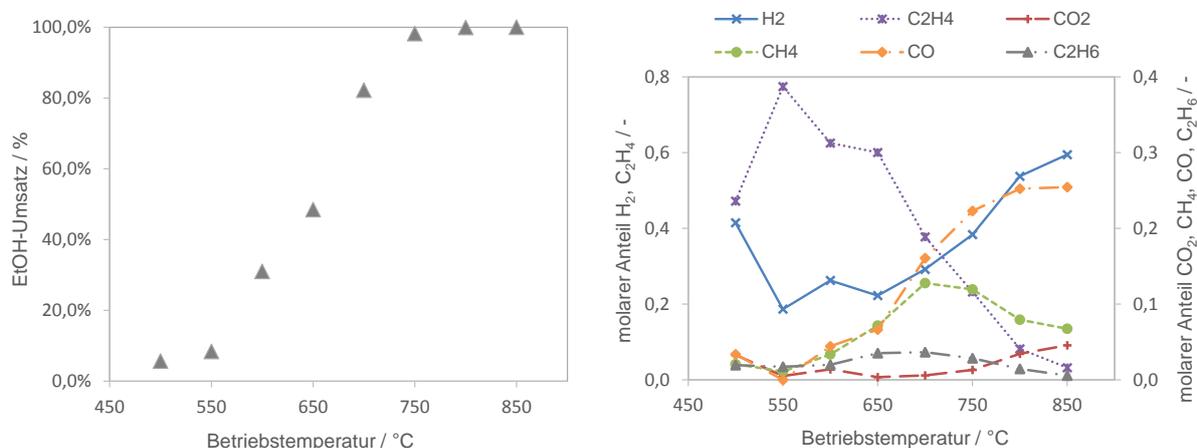


Abbildung 16: Ethanol-Umsatz im Leerrohr in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur des Reaktors (links); Zusammensetzung des Synthesegases bei der jeweiligen Reformierungstemperaturen im Leerrohr (rechts).

Die Zusammensetzung des produzierten Synthesegases zeigt eine ausgeprägte Bildung von Ethen (C_2H_4) in einem niedrigen Temperaturbereich bis $700\text{ }^\circ\text{C}$. Eine für SOFC geeignete Produktion von Synthesegas, wäre bei keiner der getesteten Betriebstemperaturen möglich, da selbst bei einer Betriebstemperatur von $850\text{ }^\circ\text{C}$ ein Restanteil von Ethen größer $3\text{ mol}\%$ vorhanden ist [21]. Diese starke Präsenz von Ethen weist auf einen möglichen Reaktionsweg über die Dehydratation des Ethanols zu Ethen und damit auf eine unerwünschte Reformierungsreaktion hin [17]. Ab einer Temperatur von $750\text{ }^\circ\text{C}$ überwiegt der Anteil an produziertem Wasserstoff die Anteile aller anderen Kohlenwasserstoffe, trotz einer ansteigenden Methankonzentration. Die Konzentrationen von CO und CO_2 zeigen einen Anstieg des CO-Anteils mit Erhöhung der Temperaturen [45].

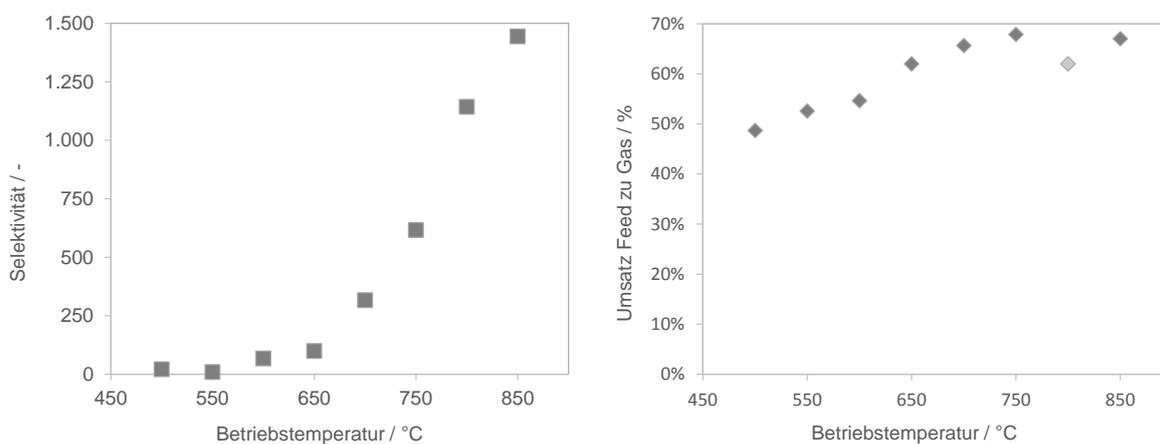


Abbildung 17: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) im Leerrohr ($S/E = 4,0$).

Abbildung 17 bildet die Selektivität als Summe der produzierten Synthesegase H_2 , CO und CH_4 während der Reformierung, sowie die umgesetzte Menge an eingesetztem Feed (Ethanol und Wasser) in Abhängigkeit der jeweiligen Betriebstemperatur ab. Die umgesetzte Menge an Feed weist einen steigenden Trend mit zunehmender Betriebstemperatur auf und deckt sich mit dem steigenden Umsatz an Ethanol. Der vom Trend abweichende Umsatz bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ wird auf eine unzureichende Genauigkeit bei der Massenbestimmung durch die Waagen zurückgeführt. Dieser Ungenauigkeit liegt eine rapide Abnahme der Kondensatmenge mit zunehmender Betriebstemperatur zugrunde. Aufgrund des verbesserten Umsatzes von Ethanol und dem damit verbundenen erhöhten Bedarf an Dampf, kommt es zu einer starken Reduktion der Kondensatmenge.

Die Selektivität der verwendbaren Produktgase steigt ab 650 °C mit zunehmender Temperatur stark an. Dieses Verhalten lässt sich durch den Anstieg der H₂- und CO-Konzentrationen im Synthesegas begründen (Abbildung 16).

Abbildung 18 zeigt auf der linken Seite das charakteristische Temperaturprofil im Rohrinneren während der gesamten Versuchslaufzeit. Die leichte Temperaturerhöhung zu Beginn lässt sich wie in Kapitel 2.6.4 bereits erläutert, durch das erstmalige Befüllen des zuvor mit Stickstoff inertisierten Reaktionsraum durch das heiße Dampf/Ethanol-Gemische begründen. Die verbesserte Wärmeleitfähigkeit von Dampf im Vergleich zu Gas führt zu einer verbesserten Wärmeübertragung und resultiert in einer erhöhten detektierten Temperatur [43]. Der geringe Temperaturunterschied ($\Delta T = T_n - T_{n-1}$) auf der rechten Seite der Abbildung 18 zeigt eine leicht endotherme Reaktion, welche lokal an den Temperaturmesspunkten stattfindet. Aufgrund des dennoch hohen Umsatzes kann davon ausgegangen werden, dass die Reformierung und der damit verbundene Energiebedarf an Wärme über das gesamte Reaktorvolumen gleichmäßig verteilt ist und daher nicht über das Thermoelement detektiert werden kann. Aufgrund von fehlenden Thermoelementen konnte in dieser Versuchsreihe die Temperatur in der Mitte des Katalysatorausgangs nicht detektiert werden.

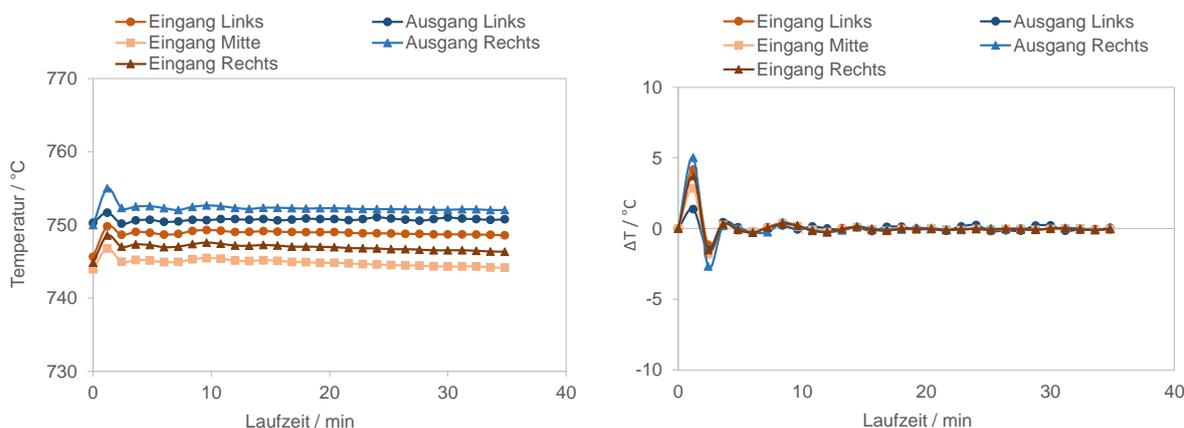


Abbildung 18: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750$ °C im Leerrohr ($S/E = 4,0$).

3.2 Katalysator 1

Die nachfolgenden Versuche zeigen die Analyse, des unter Kapitel 2.5.1 definierten, für Ethanol-Reformierung entwickelten monolithischen Katalysators des Herstellers A. Die Versuchsparameter behandeln einen Temperaturbereich von 450 °C bis 850 °C bei Variation des molaren Verhältnisses im Feed von H₂O zu EtOH (S/E = Steam to Ethanol ratio):

- S/E = 4,0 (Ethanol zu Wasser 45 vol.% / 55 vol.%), GHSV = 2400 h⁻¹
- S/E = 2,7 (Ethanol zu Wasser 55 vol.% / 45 vol.%), GHSV = 2200 h⁻¹
- S/E = 2,2 (Ethanol zu Wasser 60 vol.% / 40 vol.%), GHSV = 2140 h⁻¹.

Bei einem Verhältnis von 4,0 wurden zwei Versuchsserien mit Aluminiumoxid (Al₂O₃) bzw. mit Siliziumoxid (SiO₂) als Inertmaterial durchgeführt. Aufgrund der hohen Aktivität und negativen Beeinflussung der Reformierung des Aluminiumoxids wurde für alle weiteren Versuchsserien Siliziumoxid als Reaktorfüllung eingesetzt.

3.2.1 Verhältnis Ethanol zu Wasser 45 vol.% / 55 vol.%

Um Einflüsse des Füllmaterials im Reaktor während der Reformierung des Ethanols auszuschließen bzw. zu minimieren, wurden Versuche mit Aluminiumoxid (Al₂O₃) und Siliziumoxid (SiO₂) als mögliches Inertmaterial durchgeführt und diese hinsichtlich ihrer Aktivität analysiert. Bei beiden Versuchsreihen wurde der Katalysator bei einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 2400 h⁻¹ und einem Feed-Durchsatz von 5,0 g·min⁻¹ Dampf/Ethanol-Gemisch betrieben.

3.2.1.1 Al₂O₃ als verwendetes Inertmaterial

Der Katalysator 1 weist bei allen Betriebspunkten einen Umsatz an Ethanol größer als 80% und ab 500 °C größer als 90% auf (Abbildung 19). Ab einer Betriebstemperatur von 600 °C wird Ethanol vollständig umgesetzt. Die Zusammensetzung des produzierten Synthesegases zeigt bereits bei niedrigen Temperaturen eine geringe Bildung von Ethan (C₂H₆) und Ethen (C₂H₄) auf. Bei Temperaturen ab 650 °C stabilisiert sich die Ethen-Konzentration bei 0,11 mol% wobei ein Auftreten von Ethan nicht mehr nachgewiesen wird. Über den gesamten Temperaturbereich lässt sich die abfallende Kon-

zentration an Methan (CH_4) zu Gunsten der stetig steigenden produzierten Wasserdampfmenge feststellen. Die Verschiebung des Gleichgewichts von CO/CO_2 auf die Seite des Kohlenstoffmonoxids kann ab einer Temperatur von $650\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet werden.

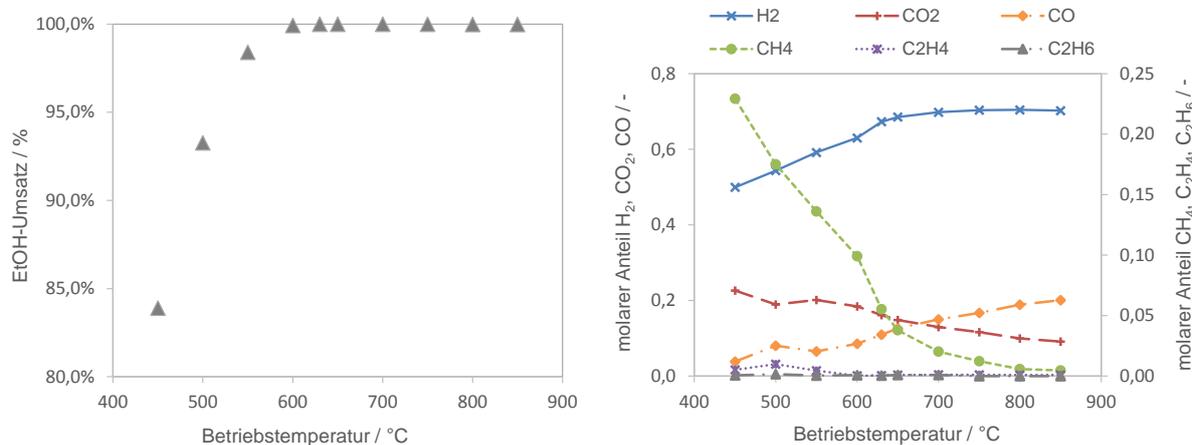


Abbildung 19: Ethanol-Umsatz am Katalysator 1 mit Al_2O_3 als Inertmaterial (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 1 mit Al_2O_3 als Inertmaterial (rechts).

Die Selektivität der Produktgase steigt über den gesamten Temperaturbereich an und bleibt ab $750\text{ }^\circ\text{C}$ konstant (Abbildung 20). Der Umsatz des Feeds zu Gas weist einen leicht steigenden Trend auf. Dieser steigende Trend lässt sich durch den unvollständigen Ethanol-Umsatz bei niedrigen Temperaturen und der vollständigen Ethanol-Reformierung bei erhöhten Temperaturen erklären. Bei höheren Temperaturen und zunehmendem Ethanol-Umsatz steigt zusätzlich die benötigte Menge an Dampf an, welche schlussendlich nicht mehr auskondensiert werden kann.

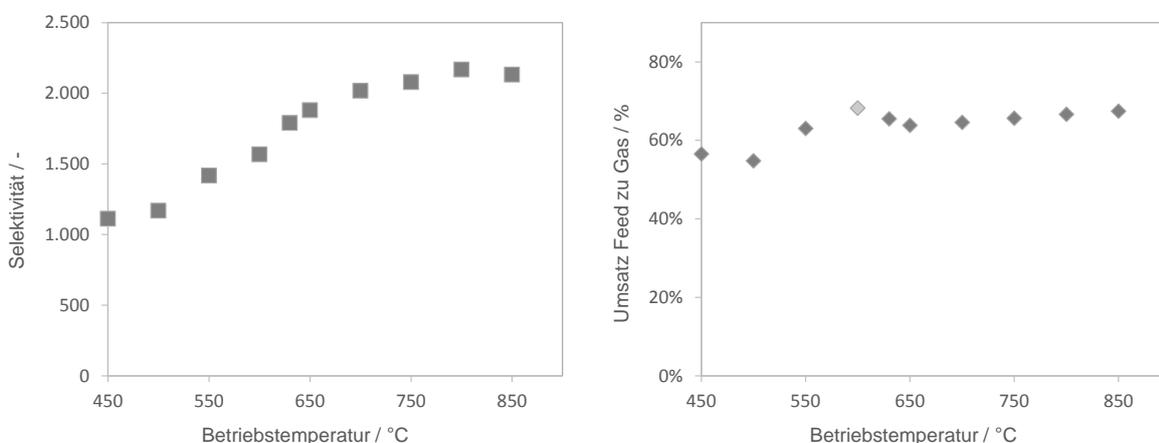


Abbildung 20: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 1 mit Al_2O_3 als Inertmaterial ($S/E = 4,0$).

Der Temperaturverlauf unterscheidet sich in diesem konkreten Versuch von allen anderen durchgeführten Messreihen durch die leicht abgeänderte Versuchsdurchführung. Abbildung 21 zeigt den Temperaturabfall und die damit verbundene lokale Abkühlung des Katalysators aufgrund der endothermen Reaktion der Ethanol-Reformierung [13]. In dieser Versuchsserie wurde eine Starttemperatur vorgegeben, wodurch sich aufgrund des reaktionsbedingten Wärmebedarfs der gewünschte Betriebspunkt ohne zusätzliche Regelung des Reaktorofens eingestellt hat [44], [46]. Die Temperaturgradienten am Katalysator weisen auf eine ungleichmäßige Anströmung und die damit verbundenen Temperaturunterschiede an der Katalysatoroberfläche hin. Es wird davon ausgegangen, dass Oberflächenbereiche mit höherer Aktivität (bedingt durch einen erhöhte Anteil an katalytischer Oberfläche oder durch starke lokale Anströmung) einen größeren Temperaturunterschied als Bereiche mit geringerer katalytischer Aktivität aufweisen. Es ist anzumerken, dass zusätzlich zur ungleichmäßigen Anströmung des Katalysators eine nicht ideale Platzierung der Thermoelemente zu einem Auftreten von Temperaturunterschieden führte kann.

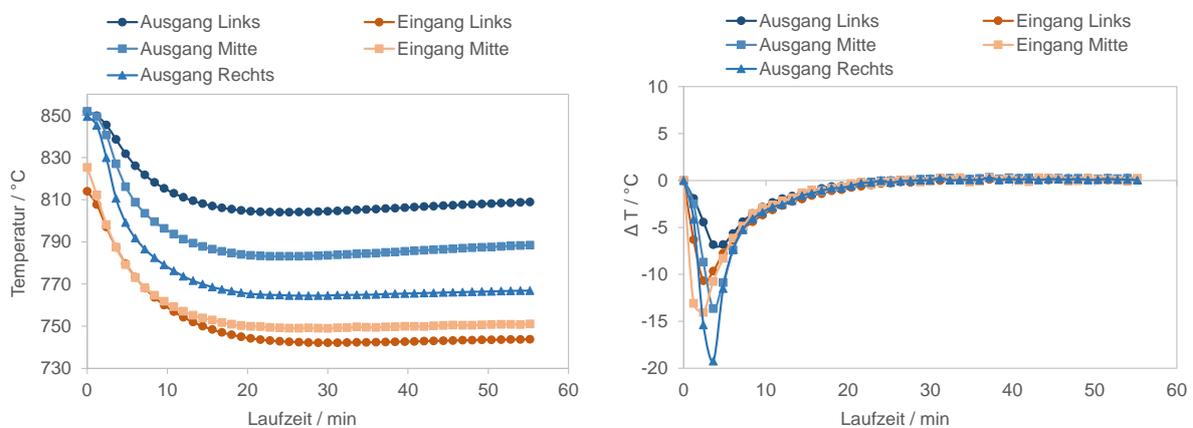


Abbildung 21: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ am Katalysator 1 mit Al_2O_3 als Inertmaterial ($S/E = 4,0$).

3.2.1.2 SiO₂ als verwendetes Inertmaterial

Unter Einsatz des Siliziumoxids zeigt sich am Katalysator 1 des Herstellers A ein signifikant höherer Umsatz des Ethanols. Bereits bei einer Betriebstemperatur von 500 °C kann ein Umsatz im Bereich von 99,5% nachgewiesen werden (Abbildung 22). Ab 650 °C zeigt sich ein vollständiger Umsatz des eingesetzten Anteils an Ethanol im Feed. Die Zusammensetzung des Synthesegases weist ab 600 °C keine Konzentrationen von Ethen oder Ethan auf. Bei Betriebspunkten mit niedrigerer Temperaturen liegen die maximalen Konzentrationen des Synthesegases bei 0,3 mol% Ethen und 0,2 mol% Ethan. Eine potentielle Anwendung als vorgeschalteter Reformkatalysator für ein SOFC-System ergibt sich durch den niedrigen Methangehalt im Synthesegas. Dieser wird ab 700 °C vernachlässigbar klein. Durch diese vollständige Reformierung von Ethanol zu Wasserstoff ohne die Bildung von Kohlenwasserstoffen ist es möglich auf erhöhten Temperaturniveaus wasserstoffreiche Synthesegase zu produzieren.

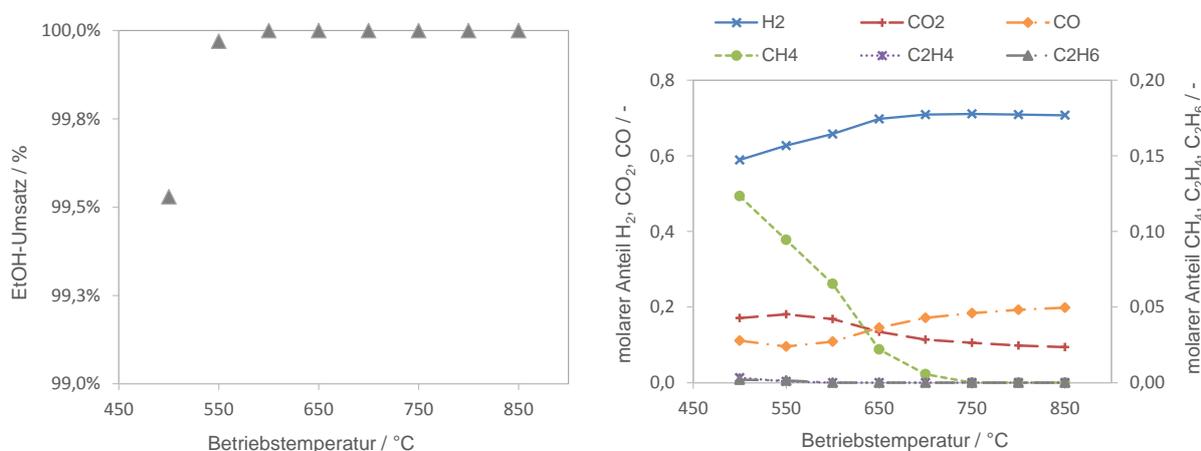


Abbildung 22: Ethanol-Umsatz am Katalysator 1 mit SiO₂ als Inertmaterial (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 1 mit SiO₂ als Inertmaterial (rechts).

Die Betrachtung der Reformatanalyse (Tabelle 12) zeigt das eingesetzte Feed-Gemisch mit einem signifikanten Ethanol-Anteil. Bei einer Betriebstemperatur von 500 °C wurden mehrere bei der Reformierung entstandene Zwischenprodukte detektiert. Dazu gehören Acetaldehyd, nicht umgesetztes Ethanol und Essigsäure. Die Betriebstemperatur von 800 °C zeigt keinen Restethanol-Anteil sowie keine anderen Kohlenwasserstoffe.

Tabelle 12: Komponentenanalyse des eingesetzten Feeds, des Reformats bei 500 °C und des Reformats bei 800 °C, bei der Reformierung am Katalysator 1 mit SiO₂ als Inertmaterial (S/E = 4,0).

Komponente	Feed		Reformat T = 500 °C		Reformat T = 800 °C	
	Masse [mg]	Anteil [gew.%]	Masse [mg]	Anteil [gew.%]	Masse [mg]	Anteil [gew.%]
Acetaldehyd	0,000	0,000	< 0,001	0,070	0,000	0,000
Ethanol	0,119	37,540	0,001	0,160	0,000	0,000
Essigsäure	0,000	0,000	< 0,001	0,010	0,000	0,000
Ethylacetat	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Wasser	0,199	62,460	0,362	99,760	0,344	100,000

Abbildung 23 zeigt einen steigenden Trend der Selektivität bis zu einer Betriebstemperatur von 750 °C. Der erhöhte Umsatz des Feeds von 600 °C auf 650 °C und der damit erkennbare Sprung auf der rechten Seite in Abbildung 23 lässt sich über den, ab dieser Betriebstemperatur, vollständigen Umsatz an Ethanol und den damit verbundenen erhöhten Umsatz an Dampf begründen.

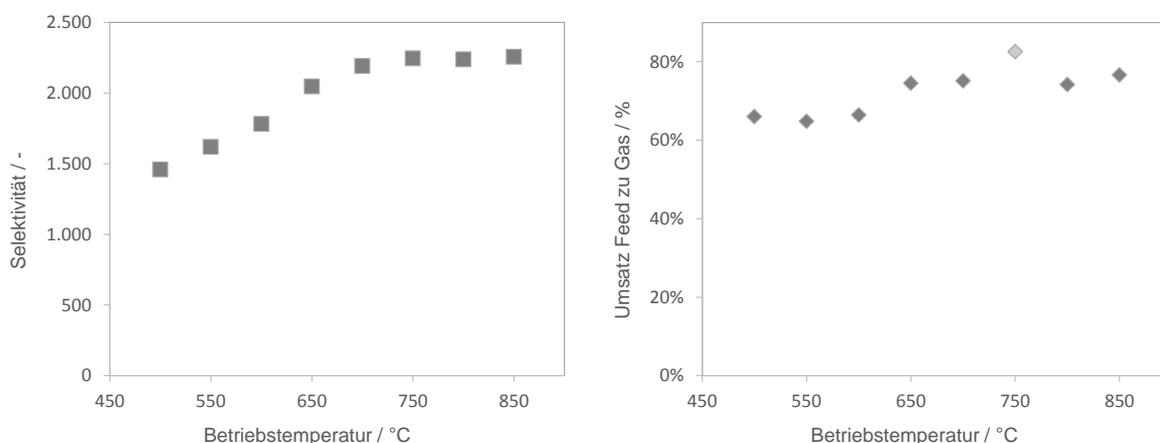


Abbildung 23: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 1 mit SiO₂ als Inertmaterial (S/E = 4,0).

Der Temperaturverlauf über die gesamte Versuchsdauer (Abbildung 24) zeigt einen starken Temperaturabfall durch die gestartete Reformierung innerhalb der ersten zehn Minuten. Die Temperaturdifferenzen zeigen einen nahezu identen Abfall der Temperatur an der Eingangs- bzw. Ausgangsseite des Katalysators. Der größere Temperaturunterschied in der Mitte des Katalysators ergibt sich durch ein symmetrisches Anströmungsprofil um die Reaktor- bzw. Katalysatormitte.

Es zeigt sich die zeitliche Versetzung des Temperaturabfalls aufgrund der Durchströmung des Reaktors. Zusätzlich kann im Bereich 10 – 20 Minuten eine positive Temperaturänderung beobachtet werden. Diese Änderung wird auf das Erhöhen der zugeführten Heizleistung zur Temperaturregulierung zurückgeführt.

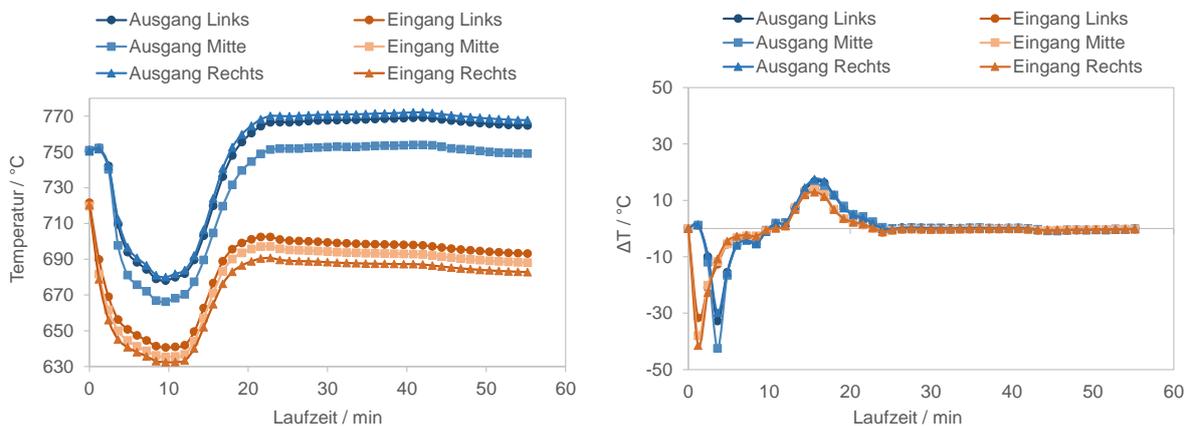


Abbildung 24: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750 \text{ °C}$ am Katalysator 1 mit SiO_2 als Inertmaterial ($S/E = 4,0$).

3.2.2 Verhältnis Ethanol zu Wasser 55 vol.% / 45 vol.%

Die Reformierung bei einem S/E von 2,7 (55 vol.% Ethanol im Feed) zeigt ab einer Betriebstemperatur von 600 °C einen vollständigen Umsatz des eingesetzten Ethanols. Bei der niedrigsten getesteten Reformierungstemperatur von 500 °C ist ein Ethanol-Umsatz von 99% erzielt worden (Abbildung 25). Die Zusammensetzung des Synthesegases zeigt bei niedrigen Reformierungstemperaturen eine sehr geringe Konzentration an Kohlenwasserstoffen. Ethan- und Ethen-Konzentrationen liegen bei allen Temperaturen unter 1,0 mol%. Die Reformierung bei niedrigen Temperaturen führt zu einer Bildung von Methan in einem Konzentrationsbereich von bis zu 13,7 mol%. Diese nimmt jedoch mit steigender Temperatur ab, bis bei 750 °C kein Methan im Produktgas mehr vorhanden ist. Das Synthesegas ist ab einer Reformierungstemperatur von 750 °C vollständig frei von Kohlenwasserstoffen.

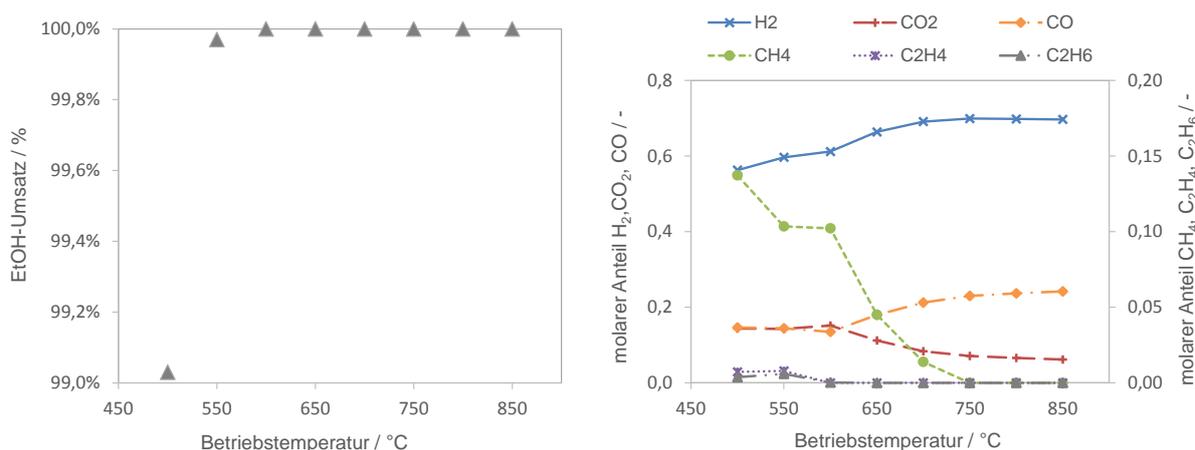


Abbildung 25: Ethanol-Umsatz am Katalysator 1 bei einem S/E von 2,7 (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 1 (rechts).

Die molaren Anteile von CO und CO₂ sind bis 600 °C annähernd gleich und führen bei weiterer Erhöhung der Temperatur zu einem Ansteigen des CO-Anteils und einem Abfall des CO₂-Anteils. Es ist eine Verschiebung der Grenztemperatur zu beobachten, bei der der CO-Anteil den CO₂-Anteil erstmalig überwiegt. Bei einer Zusammensetzung S/E = 4,0 (Kapitel 3.2.1.2) liegt diese bei 650 °C und ist um 50 °C größer als im Vergleich zu dieser durchgeführten Zusammensetzung (S/E = 2,7) bei 600 °C. Dies lässt sich über die verringerte Menge an zugeführten Dampf und damit verbunden die verringerte Menge an verfügbarem Sauerstoff für die vollständige Oxidation des Kohlenstoffs begründen [13], [47].

Die Reformierung zeigt ab 500 °C über den gesamten Temperaturbereich einen Feed zu Gas-Umsatz von ca. 85%. Der geringere Umsatz bei 500 °C lässt sich auf den nicht vollständigen Ethanol-Umsatz zurückführen (Abbildung 26). Die Selektivität steigt über den gesamten Temperaturbereich an.

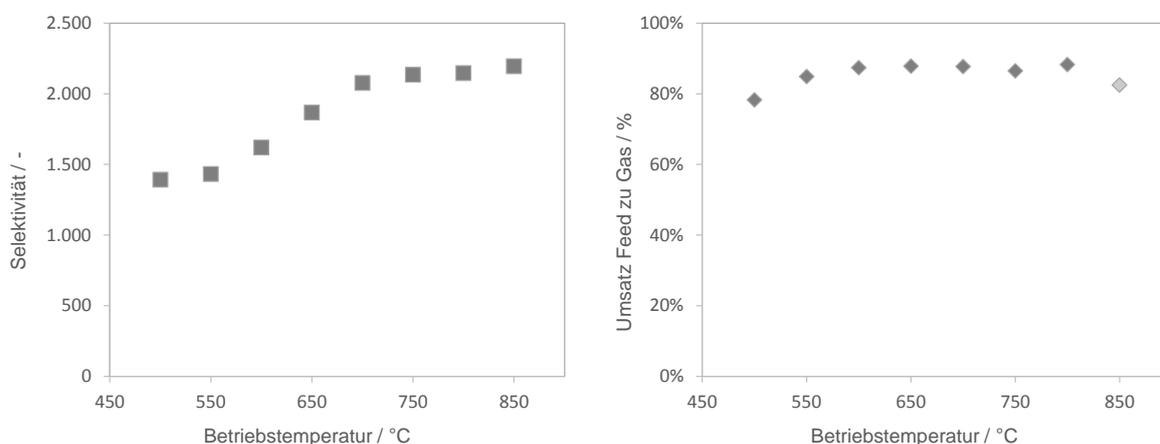


Abbildung 26: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 1 bei S/E von 2,7.

Das Temperaturprofil in Abbildung 27 bildet einen starken Temperaturabfall innerhalb der ersten fünf Minuten und damit verbundene Temperaturdifferenzen von bis zu 50 °C, aufgrund der benötigten Reaktionswärme, ab. Abbildung 27 zeigt hier zusätzlich die starke Temperaturdifferenz zwischen Katalysatoreingang und Katalysatorausgang und die zeitliche Verzögerung der Temperaturunterscheide aufgrund der benötigten Zeit für die Durchströmung des Katalysators.

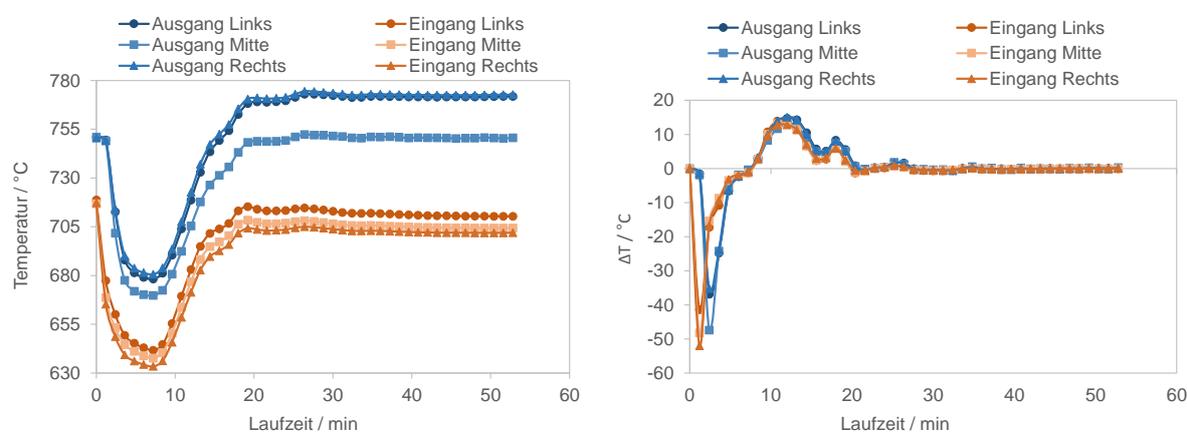


Abbildung 27: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei T = 750 °C am Katalysator 1 bei einem S/E von 2,7.

3.2.3 Verhältnis Ethanol zu Wasser 60 vol.% / 40 vol.%

Bei den Reformierungen mit einem S/E von 2,2 konnten erste stärkere Einflüsse durch die Reduktion der Dampfmenge und der damit verbundenen Erhöhung des Ethanol-Anteils nachgewiesen werden. Dies wird darauf zurückgeführt, dass durch die signifikante Erhöhung der Kohlenstofffraktion im Feed eine Annäherung an das minimale vom Hersteller gesetzte Grenzverhältnis des Katalysators ($S/E > 2,0$) erfolgte [33]. Der Ethanol-Umsatz (Abbildung 28) sinkt bei der ersten Betriebstemperatur von 500 °C auf 90% ab. Für alle weiteren Betriebstemperaturen liegt der Umsatz trotz geänderten S/E Verhältnisses bei 100%. Die Zusammensetzung des Synthesegases zeigt bei 500 °C einen Ethen-Anteil von ca. 5,0 mol%. Dieser sinkt mit Erhöhung der Betriebstemperatur stark. Ab einer Temperatur von 650 °C kann kein Ethen mehr nachgewiesen werden. Während der Reformierung zeigt der Katalysator bis zu einer Betriebstemperatur von 800 °C die Bildung von Methan. Die Bildung von Ethan liegt bei allen Betriebspunkten unter 1,0 mol% und wird wie Ethen ab 650 °C unterbunden.

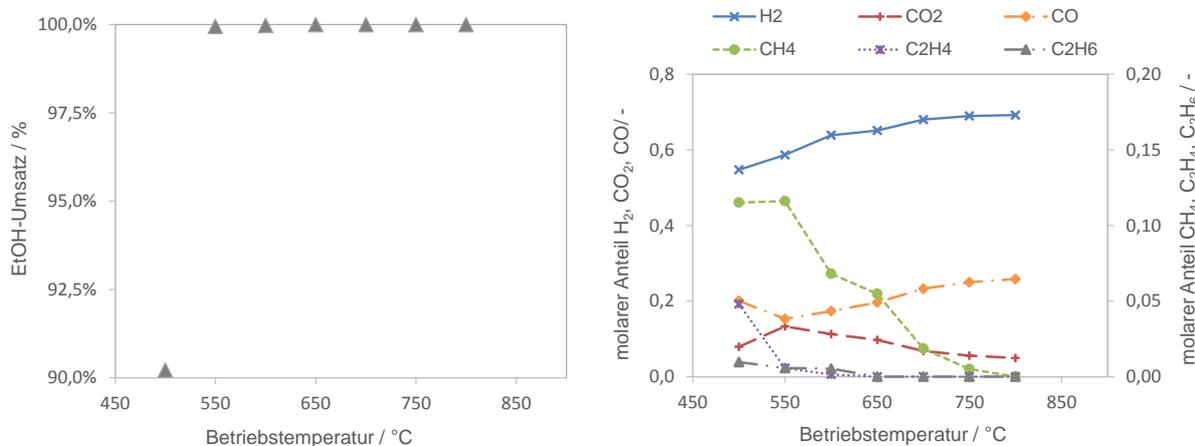


Abbildung 28: Ethanol-Umsatz am Katalysator 1 bei einem S/E von 2,2 (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 1 (rechts).

Die Synthesegaszusammensetzung zeigt, dass es bei allen Betriebspunkten zu einer bevorzugten Bildung von CO gegenüber CO₂ kommt. Ab 550 °C kann ein starker Anstieg der Kohlenstoffmonoxid-Konzentration beobachtet werden. Diese weitere Verschiebung der Grenztemperatur bei der, der CO-Anteil den CO₂-Anteil erstmalig überwiegt, erfüllt die unter Kapitel 3.2.2 aufgestellte Erwartung hinsichtlich des Einflusses auf die Oxidation von Kohlenstoff. Die verringerte Menge an zugeführten Dampf und

damit verbunden, die verringerte Menge an verfügbarem Sauerstoff führt zu einer nicht vollständigen Oxidation von Kohlenstoff.

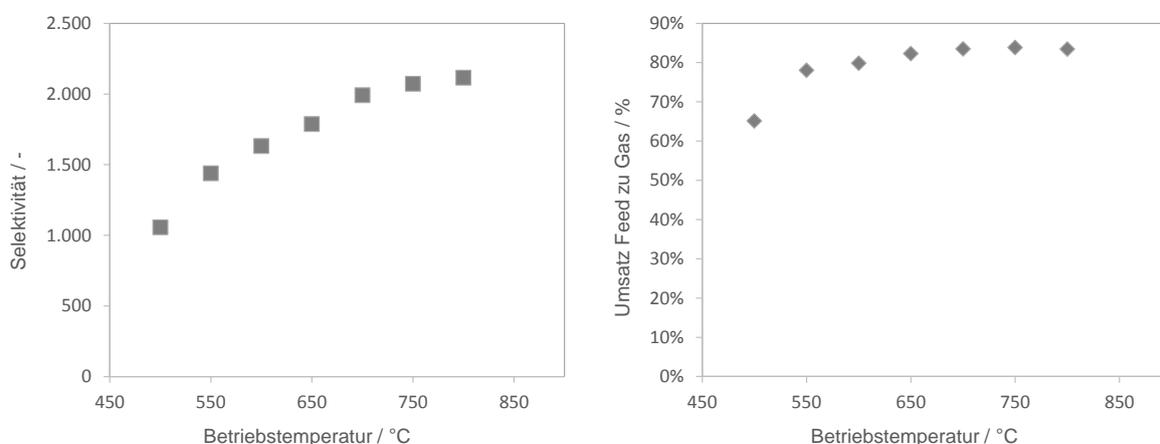


Abbildung 29: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 1 bei einem S/E von 2,2.

Der Umsatz an Feed zu Synthesegas zeigt zwischen 500 °C und 550 °C einen stärkeren Anstieg. Dies lässt sich durch den geringeren Ethanol-Umsatz bei 500 °C begründen. Ab einem Temperaturniveau von 650 °C stellt sich ein Umsatz von ca. 83% ein (Abbildung 29). Die Selektivität steigt wie in den zuvor durchgeführten Versuchsreihen über den gesamten Temperaturbereich an.

Die Temperaturprofile während der Reformierung bei 750 °C und einem S/E von 2,2 in Abbildung 30 zeigen ein ähnliches Profil wie bei einem S/E von 2,7. Es kommt zu einem starken Temperaturgradienten während der ersten Durchströmung von bis zu 50 °C am Katalysatorausgang. Aufgrund der starken lokalen Abkühlung am Katalysator und der damit verbundenen notwendigen Heizleistung, war eine Versuchsdurchführung bei 850 °C nicht möglich.

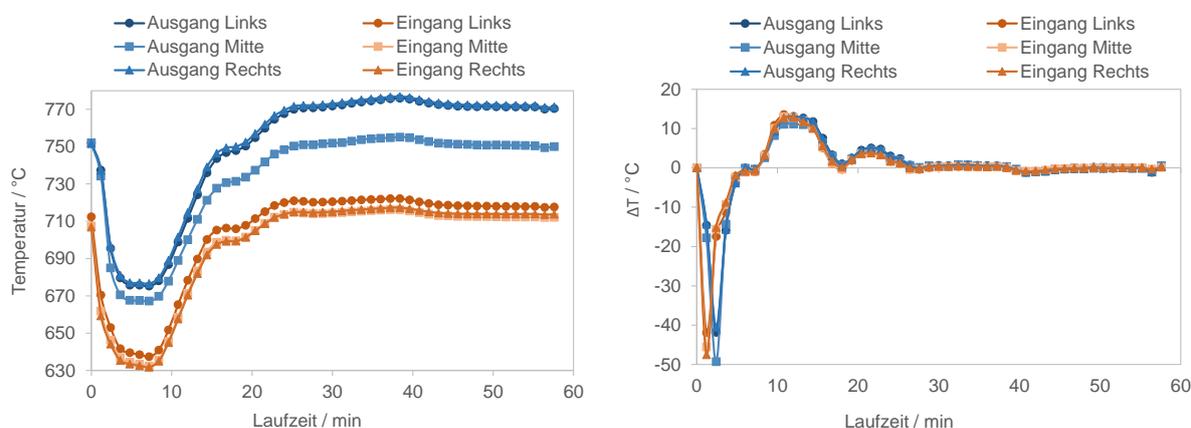


Abbildung 30: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750$ °C am Katalysator 1 bei einem S/E von 2,2.

3.3 Katalysator 2

Die nachfolgenden Versuche zeigen die Analyse des unter Kapitel 2.5.1 definierten, für Hochtemperatur-Reformierung entwickelten monolithischen Katalysators des Herstellers A. Die Versuchsparameter behandeln einen Temperaturbereich von 500 °C bis 850 °C und einen Feed-Durchsatz von $5,0 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ Dampf/Ethanol-Gemisch bei Variation des molaren Verhältnisses im Feed von H_2O zu EtOH (S/E = Steam to Ethanol ratio):

- S/E = 4,0 (Ethanol zu Wasser 45 vol.% / 55 vol.%), GHSV = 2500 h^{-1}
- S/E = 2,7 (Ethanol zu Wasser 55 vol.% / 45 vol.%), GHSV = 2300 h^{-1}
- S/E = 2,2 (Ethanol zu Wasser 60 vol.% / 40 vol.%), GHSV = 2200 h^{-1} .

3.3.1 Verhältnis Ethanol zu Wasser 45 vol.% / 55 vol.%

Abbildung 31 zeigt den Ethanol-Umsatz bei einem S/E von 4,0. Bei 500 °C liegt dieser bei 94% und steigt ab den folgenden Betriebstemperaturen auf 100% an. Die Zusammensetzung des Synthesegases besitzt bei 500 °C einen hohen Anteil von Ethen und Methan. Der Anteil an Ethen sinkt mit 550 °C rapide ab, bis bei einer Temperatur von 650 °C keine Ethen-Bildung sowie keine Ethan-Bildung mehr auftritt. Die Reformierung zu Methan erfolgt in einem Temperaturbereich von 500 °C bis 700 °C liegt jedoch maximal bei 6,0 mol%. Die CO und CO_2 Konzentrationen zeigen im Bereich zwischen 550 °C und 650 °C eine verstärkte Bildung von Kohlenstoffdioxid.

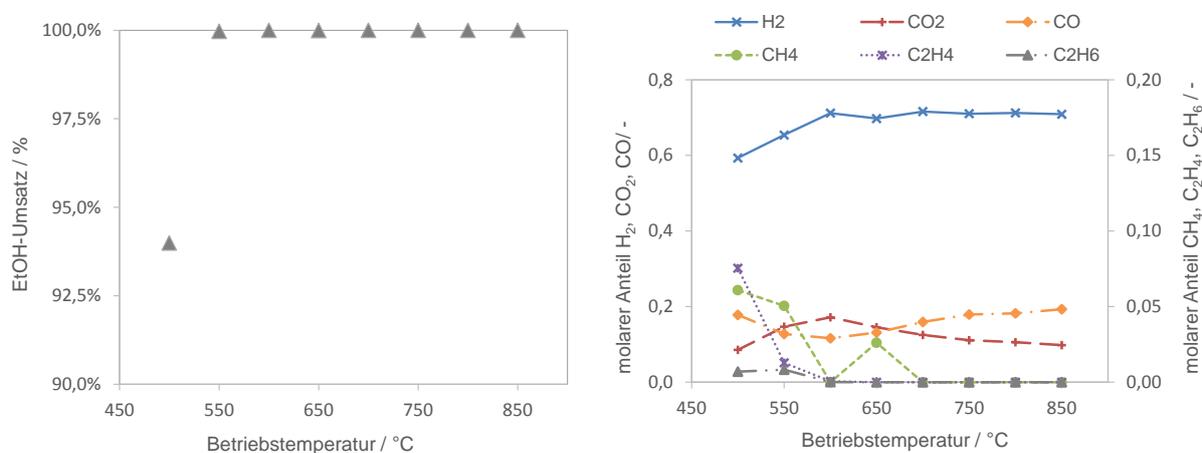


Abbildung 31: Ethanol-Umsatz am Katalysator 2 bei einem S/E von 4,0 (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 2 (rechts).

Die vom Trend abweichende Methan-Konzentration bei 600 °C wird auf eine fehlerhafte Detektion dieser Komponente bei der Versuchsdurchführung zurückgeführt.

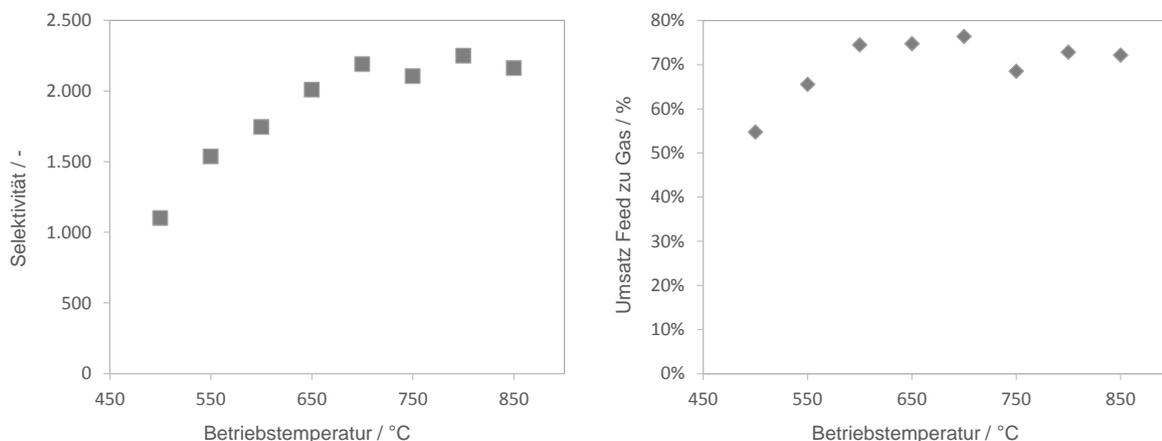


Abbildung 32: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 2 bei einem S/E von 4,0.

Abbildung 32 zeigt die Selektivität der verwendbaren Synthesegase (H_2 , CO , CH_4), welche bis 700 °C linear ansteigt. Der leichte Abfall bei 750 °C zeigt sich auch im Umsatz Feed zu Gas. Dieser steigt im niedrigen Temperaturbereich von 500 °C bis 600 °C stark an. Ab 650 °C ist kein klarer Trend erkennbar. Der Umsatz liegt in diesem Bereich zwischen 68% und 76%. Aufgrund der Zusammensetzung des Synthesegases (Abbildung 31) die keine besonderen Abweichungen aufzeigt, wird bei der verschlechterten Selektivität sowie bei dem Umsatz Feed zu Gas bei 750 °C von einem Problem während der Massendetektion ausgegangen.

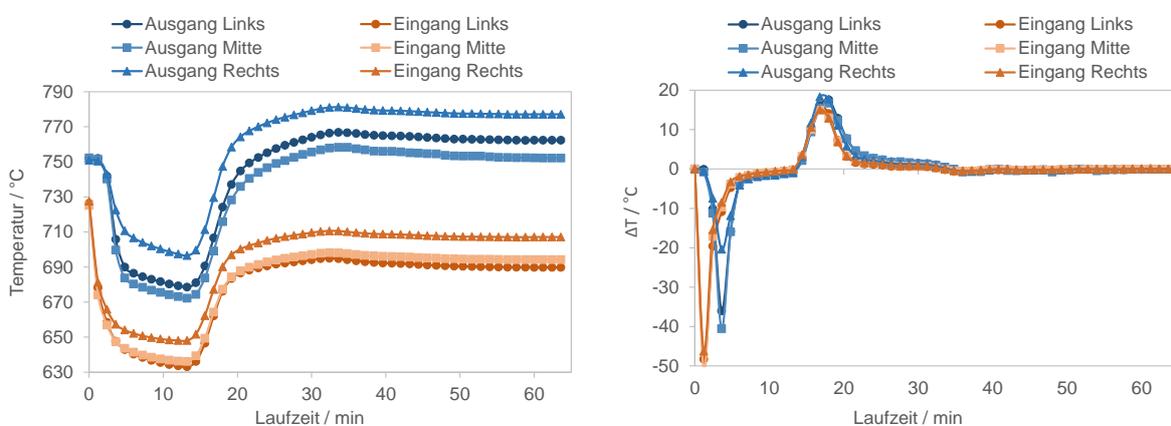


Abbildung 33: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750$ °C am Katalysator 2 bei einem S/E von 4,0.

Die Temperaturprofile zeigen am Katalysator 2 bereits bei einem S/E = 4,0 einen ähnlich starken Temperaturabfall wie der Katalysator 1 bei einem S/E von 2,2. Dem ersten rapiden Temperaturabfall folgt ein moderater Abfall über eine Dauer von zehn Minuten (Abbildung 33). Die Betrachtung der Temperaturdifferenzen zeigt eine stärkere Beeinflussung des Katalysatoreingangs mit einem $\Delta T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ als am Katalysatorausgang mit einem $\Delta T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Der ausgeprägte Gradient zur linken Seite des Katalysatorrandes weist zudem auf eine ungleichmäßige Anströmung des Katalysators oder eine möglicherweise fehlerhafte Platzierung der Thermoelemente in diesem Bereich hin.

3.3.2 Verhältnis Ethanol zu Wasser 55 vol.% / 45 vol.%

Bei einem S/E von 2,7 zeigt sich in Abbildung 34 eine Verschlechterung des Ethanol-Umsatzes bei 500 °C auf 91,6%. Ab 600 °C kann von einem vollständigen Umsatz des Ethanols im zugeführten Feed ausgegangen werden. Die Zusammensetzung des Synthesegases zeigt eine verstärkte Bildung von Ethen und Ethan bei niedrigen Reformierungstemperaturen. Durch diese Bildung von Kohlenwasserstoffen besteht ein negativer Einfluss auf die Selektivität des Katalysators (Abbildung 35) und auf die produzierte Wasserstoffmenge. Ethen- und Ethan-Anteile im Synthesegas treten ab 700 °C nicht mehr auf. Der Methangehalt sinkt konstant von 6,7 mol% bei 500 °C auf 0 mol% bei 800 °C ab. Der Anteil an Kohlenstoffmonoxid überwiegt bei allen Betriebspunkten den Anteil an Kohlenstoffdioxid.

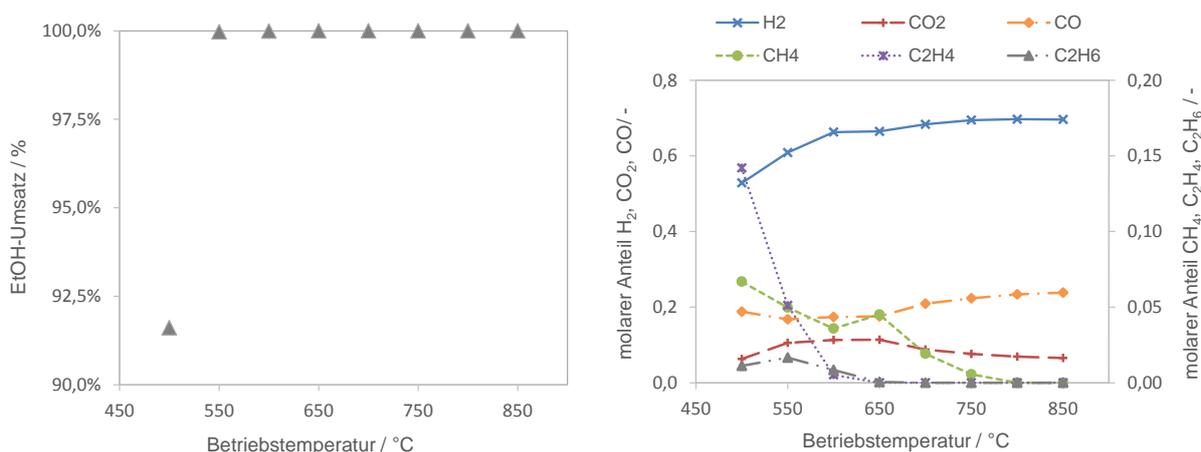


Abbildung 34: Ethanol-Umsatz am Katalysator 2 bei einem S/E von 2,7 (links), Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 2 (rechts).

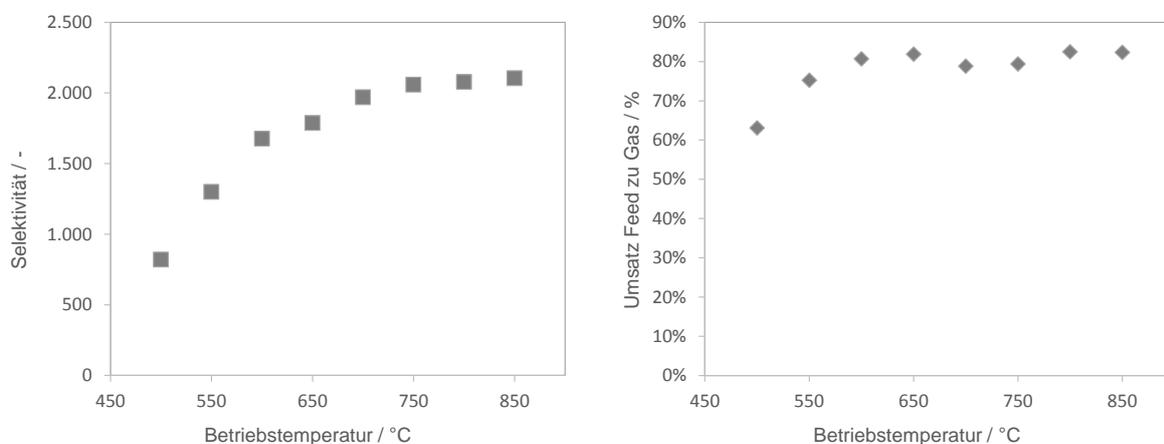


Abbildung 35: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 2 bei einem S/E von 2,7.

Abbildung 35 zeigt die steigende Selektivität der verwendbaren Synthesegase. Diese steigt ähnlich wie der Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxid-Anteil im Synthesegas Abbildung 34 mit zunehmender Temperatur bis 700 °C stark und in den darauffolgenden Betriebspunkten nur mehr gering an. Der Umsatz an zugeführtem Feed steigt in einem Bereich von 500 °C (63,0%) bis 600 °C (80,7%) an und pendelt sich bei ca. 82% ein.

Das Temperaturprofil (Abbildung 36) zeigt einen ähnlichen Verlauf wie bei einem S/E von 4,0 (Kapitel 3.3.1). Die Temperaturdifferenzen weisen einen ausgeprägten Abfall am Katalysatoreingang um 55 °C auf und zeigen so einen starken Temperaturgradienten in radialer Richtung. Der Katalysatoreingang zeigt hingegen einen maximalen Temperaturabfall von 35 °C und deutet damit auch auf thermische Spannungen entlang der Längsachse des Katalysators hin. Zudem zeigt sich die bereits unter Kapitel 3.3.1 erwähnte ungleichmäßige Anströmung noch stärker ausgeprägt.

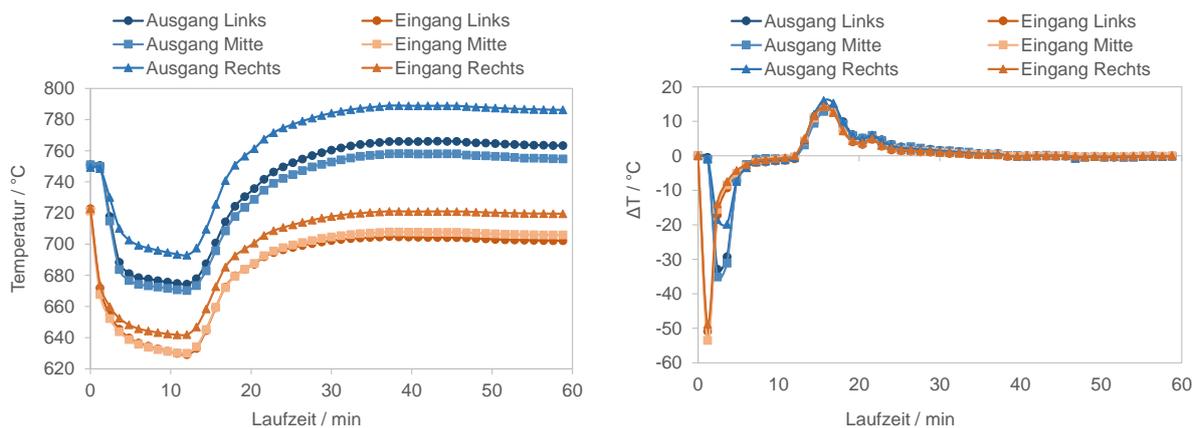


Abbildung 36: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750$ °C am Katalysator 2 bei einem S/E von 2,7.

3.3.3 Verhältnis Ethanol zu Wasser 60 vol.% / 40 vol.%

Durch eine weitere Verringerung des S/E Verhältnisses auf 2,2 ist auch eine weitere Verschlechterung des Ethanol-Umsatzes um 2,2% bei einer Betriebstemperatur von 500 °C in Abbildung 37 ersichtlich. Dieser beläuft sich bei 500 °C auf 89,4% und erreicht ab einer Betriebstemperatur von 600 °C einen vollständigen Umsatz. Die Synthesegaszusammensetzung zeigt zudem eine wesentliche Verschlechterung in Bezug auf die Bildung von Kohlenwasserstoffen im niedrigen Temperaturbereich. Diese Verschlechterung wird durch den erhöhten Ethen-Anteil verursacht. Mit einem Anteil von 22,4 mol% bei einer Betriebstemperatur von 500 °C kann auch eine starke Verschlechterung der produzierten Menge an Wasserstoff aufgrund der im Ethen gebundenen Wasserstoffmoleküle beobachtet werden. Diese fällt auf 49,2 mol% und erreicht erst ab 650 °C moderate Anteile in einem Bereich von 67,1 mol%. Die Bildung von Ethen und Ethan kann ab einer Reformierungstemperatur von 750 °C zur Gänze unterbunden werden. Reformierung zu Methan kann bei keinem getesteten Betriebspunkt vollständig ausgeschlossen werden. Der Anteil an CO steigt über den gesamten Temperaturbereich an, während der CO₂-Anteil ab 600 °C leicht absinkt.

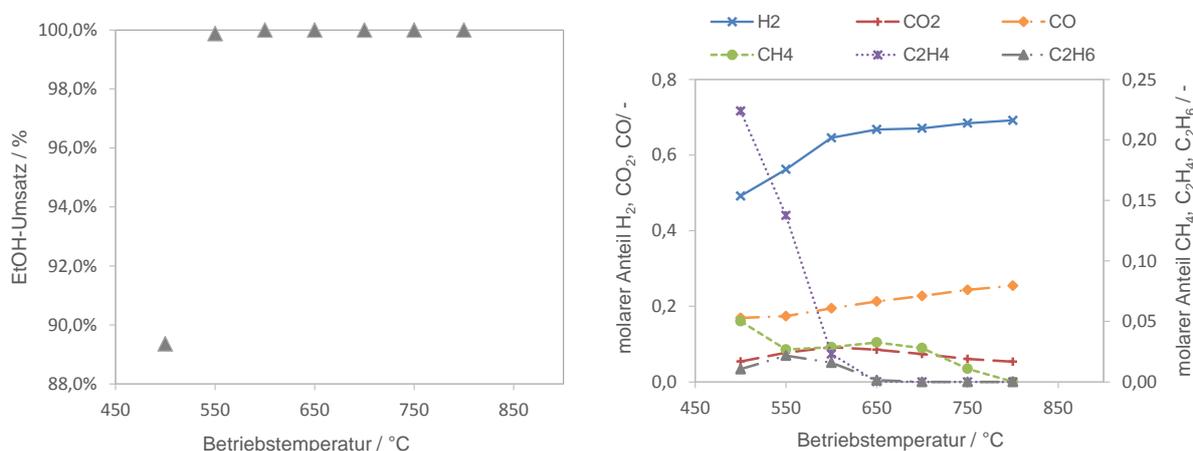


Abbildung 37: Ethanol-Umsatz am Katalysator 2 bei einem S/E von 2,2 (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 2 (rechts).

Die Selektivität in Abbildung 38 zeigt einen steigenden Verlauf mit einem vom Trend abweichenden Datenpunkt bei 700 °C. Der Umsatz an Feed zu Gas steigt durch den vollständigen Ethanol-Umsatz bei 600 °C sprunghaft an. Im Bereich von 600 °C bis 800 °C kann ein Anstieg auf einen Umsatz von 85,7% beobachtet werden.

Der Wert bei 700 °C wurde in diesem Verlauf aufgrund der ungenauen Ermittlung des Kondensatgewichts als nicht aussagekräftig erachtet.

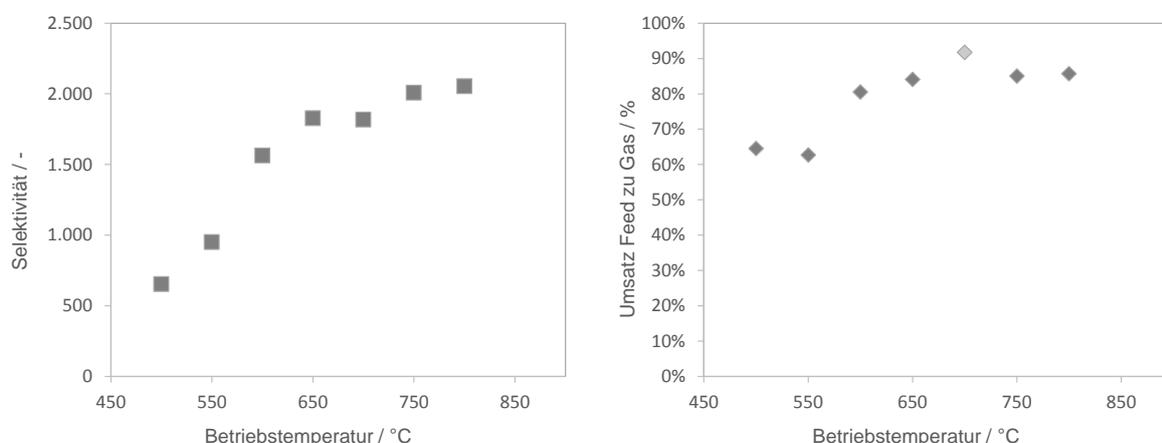


Abbildung 38: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 2 bei einem S/E von 2,2.

Die Temperaturprofile in Abbildung 39 zeigen einen geringeren Temperaturunterschied als die zuvor durchgeführten Versuche aus Kapitel 3.3.1 und Kapitel 3.3.2. Zudem fällt der Unterschied zwischen Katalysatoreingang und -ausgang wesentlich geringer aus. Der maximale Abfall am Eingang beträgt 45 °C sowie am Ausgang 40 °C. Durch die unterschiedlichen Gradienten an den Seiten des Katalysatorausgangs wird auch hier von einer unsymmetrischen Anströmung ausgegangen. Ähnlich wie bei den Versuchen mit niedrigem S/E Verhältnis am Katalysator 1 konnte auch in diesem Fall keine Reformierung bei 850 °C aufgrund der unzureichenden Heizleistung durchgeführt werden.

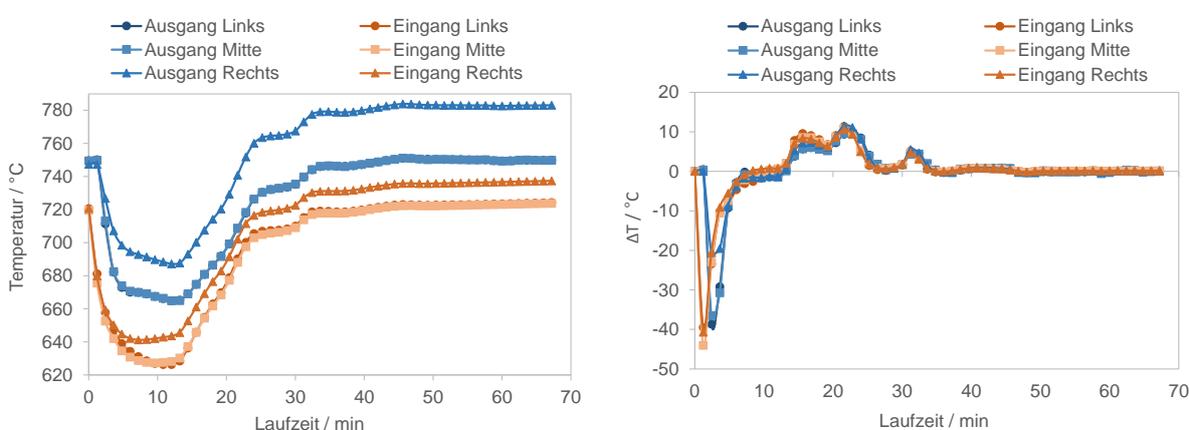


Abbildung 39: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750$ °C am Katalysator 2 bei einem S/E von 2,2.

3.4 Katalysator 3

Die nachfolgenden Versuche zeigen die Analyse des unter Kapitel 2.5.1 definierten, für Dampf-Reformierung entwickelten Metallgitter-Katalysators des Herstellers B. Die Versuchsparameter behandeln einen Temperaturbereich von 500 °C bis 850 °C, einen Feed-Durchsatz von $2,5 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ Dampf/Ethanol-Gemisch bei einem molaren Verhältnis von $S/E = 4,0$ (Ethanol zu Wasser 45 vol.% / 55 vol.%) und einem GHSV = 5100 h^{-1} .

Der in Abbildung 40 gezeigte Ethanol-Umsatz weist einen linearen Anstieg von 23,2% bei einer Betriebstemperatur von 500 °C bis 99,4% bei 650 °C auf. Ab 700 °C zeigt sich ein vollständiger Umsatz an Ethanol. Aufgrund des niedrigen Umsatzes und der Zusammensetzung des Synthesegases, welches reich an Kohlenwasserstoffen ist, wird von einer teilweisen Inaktivität des Katalysators bis zu einer Betriebstemperatur von 650 °C ausgegangen. Im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 550 °C liegt der Ethen-Gehalt im produzierten Synthesegas bei 38,0 mol% und ist damit nach Wasserstoff mit einem Anteil von 47,0 mol% die zweitstärkste detektierte Gasfraktion. Der Anteil an Ethen sinkt mit steigender Betriebstemperatur ab, bis bei 750 °C die Bildung ausgeschlossen werden kann. Methan ist bei allen Betriebstemperaturen bis 800 °C präsent und weist einen maximalen Wert von 5,2 mol% bei einer Betriebstemperatur von 600 °C auf. Die Konzentration an Ethan liegt im unteren Temperaturbereich unter 2,1 mol% und wird ab 750 °C nicht mehr nachgewiesen. Der Kohlenstoffmonoxid-Anteil ist bei allen Betriebspunkten höher als der Kohlenstoffdioxid-Anteil.

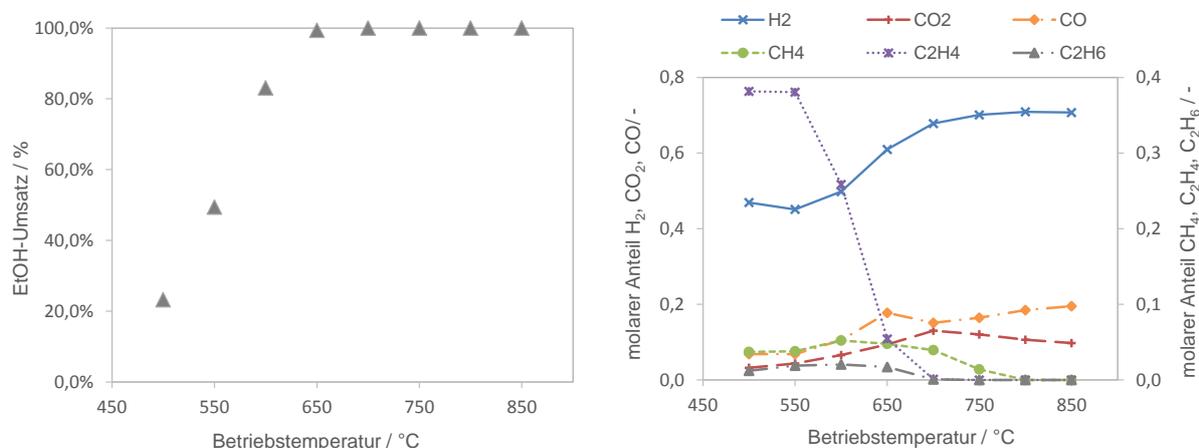


Abbildung 40: Ethanol-Umsatz am Katalysator 3 (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 3 (rechts).

Die in Abbildung 41 abgebildete umgesetzte Menge an Feed zu Synthesegas zeigt einen steigenden Trend bis zu einer Temperatur von 750 °C (74,1%) und sinkt mit Erhöhung der Betriebstemperatur bis 850 °C (72,5%) wieder leicht ab. Der Anstieg der Selektivität verläuft von einem sehr niedrigen Bereich stark steigend in einer s-förmigen Kurve und bleibt ab 800 °C konstant.

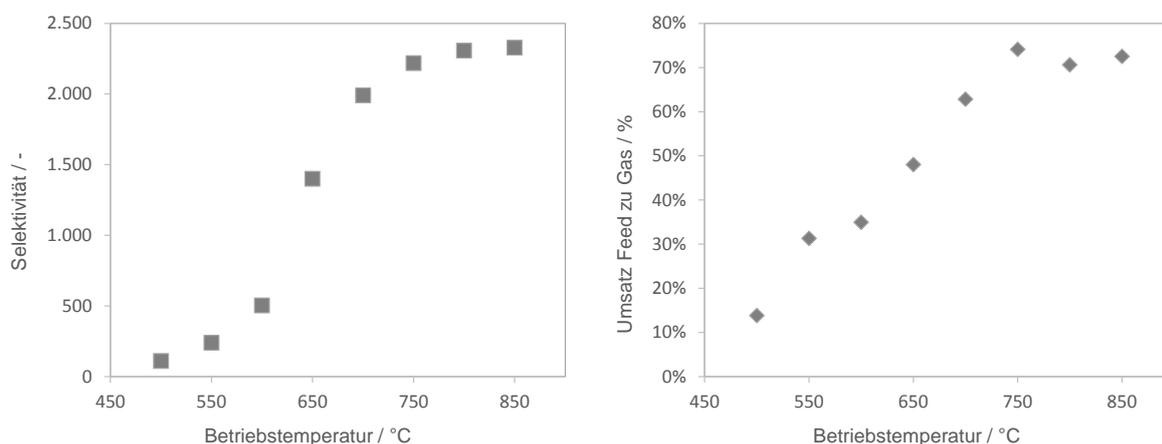


Abbildung 41: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 3.

Die Temperaturunterschiede in Abbildung 42 der Reformierung bei 750 °C zeigen einen stärkeren Temperaturabfall am Katalysatoreingang als am -ausgang. Die maximale durch die endotherme Reaktion verursachte Temperaturdifferenz liegt bei 28 °C. Aufgrund der erhöhten Differenz in der Katalysatormitte und den annähernd gleichen Differenzen an den Katalysatorrändern wird von einer gleichmäßigen Anströmung der Katalysatoroberfläche ausgegangen. Die wesentlich kürzere Länge des Katalysators zeichnet sich aufgrund der kurzen zeitlichen Verzögerung des Temperaturabfalls zwischen Katalysatoreingang und -ausgang ab.

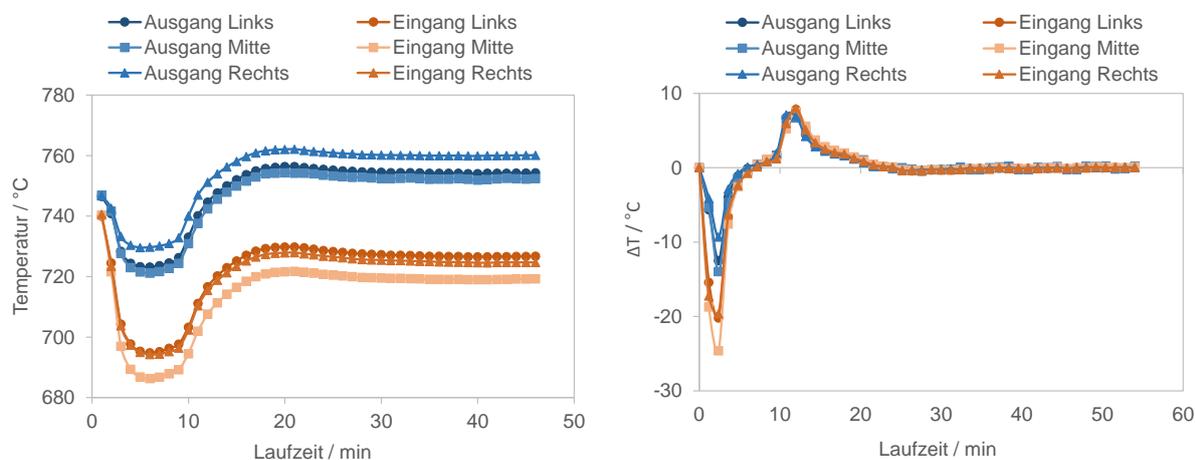


Abbildung 42: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750$ °C am Katalysator 3.

3.5 Katalysator 4

Die nachfolgenden Versuche zeigen die Analyse des unter Kapitel 2.5.1 definierten, für Dampf-Reformierung entwickelten Metallgitter-Katalysators des Herstellers B mit erhöhter Maschendichte. Die Versuchsparameter behandeln einen Temperaturbereich von 500 °C bis 850 °C, einen Feed-Durchsatz von 2,5 g·min⁻¹ Dampf/Ethanol-Gemisch bei einem molaren Verhältnisses S/E = 4,0 (Ethanol zu Wasser 45 vol.% / 55 vol.%) und einem GHSV = 5000 h⁻¹.

Der Ethanol-Umsatz, dargestellt in Abbildung 43, steigt wie am Katalysator 3 unter Kapitel 3.4 in einem Bereich von 500 °C bis 650 °C linear an. Der minimale Umsatz bei einer Betriebstemperatur von 500 °C liegt bei 27,8%. Ab 700 °C wird von einem vollständigen Ethanol-Umsatz ausgegangen. Die Zusammensetzung des Synthesegases weist eine erhöhte Bildung von Ethen bis 650 °C auf. Ab 700 °C wird kein Ethan und Ethen mehr gebildet. Bis 750 °C enthält das Synthesegas < 8 mol% Methan. Der Betriebspunkt bei 550 °C zeigt sich im Verlauf des molaren Anteils an CO in der Zusammensetzung des Synthesegases als vom Trend abweichender Betriebszustand. Der geringe Anteil an CO geht mit einem Einbruch an produziertem Methan und einer im Vergleich zu den anderen Betriebspunkten ungewöhnlich hohen Konzentration an Ethen einher.

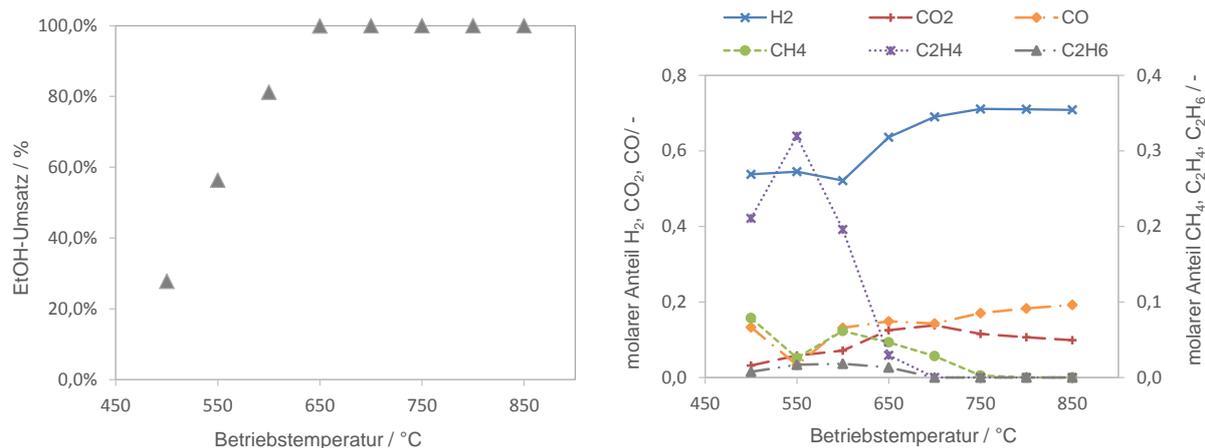


Abbildung 43: Ethanol-Umsatz am Katalysator 4 (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 4 (rechts).

Der Umsatz an Feed steigt mit zunehmender Betriebstemperatur an und weist eine sprunghafte Erhöhung zwischen 600 °C und 650 °C, bedingt durch den vollständigen Umsatz an Ethanol auf.

Diese sprunghafte Erhöhung spiegelt sich auch in der Selektivität der verwendbaren Synthesegase wider. Die Selektivität des Katalysators 4 verläuft ähnlich der Selektivität des Katalysators 3 aus Kapitel 3.4 und steigt in Form einer s-förmigen Kurve an.

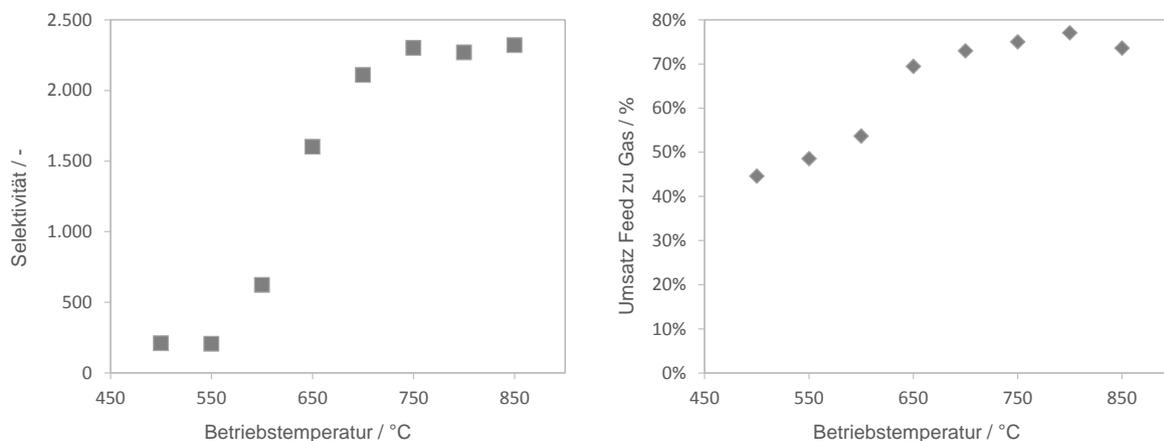


Abbildung 44: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 4.

Das charakteristische Temperaturprofil des Katalysators 4 hebt sich von den bisher gezeigten Katalysatoren aufgrund des geringen Temperaturabfalls am Katalysatorausgang ab. Dieser liegt bei ca. 5 °C, während der Temperaturabfall am Eingang mit 23 °C deutlich höher ausfällt. Durch die, auf den Katalysatorausgang bezogene, Ofenregelung war nur eine bedingte Nachregelung der Temperatur am Katalysatoreingang möglich. Das gleichzeitige Auftreten des Temperaturabfalls am Katalysatoreingang und –ausgang zeigt auch in diesem Fall die geringe Katalysatorlänge auf.

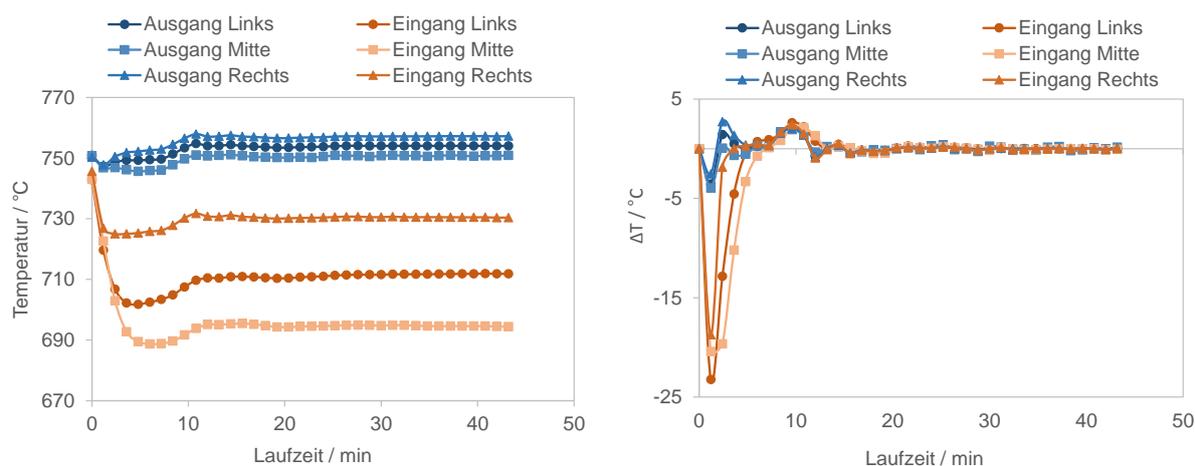


Abbildung 45: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei T = 750 °C am Katalysator 4.

3.6 Katalysator 5

Die nachfolgenden Versuche zeigen die Analyse des unter Kapitel 2.5.1 definierten, für Ethanol-Reformierung entwickelten monolithischen Katalysators des Herstellers C. Die Versuchsparameter behandeln einen Temperaturbereich von 500 °C bis 850 °C, einen Feed-Durchsatz von 5,0 g·min⁻¹ Dampf/Ethanol-Gemisch bei einem molaren Verhältnis von S/E = 4,0 (Ethanol zu Wasser 45 vol.% / 55 vol.%) und einem GHSV = 2500 h⁻¹.

Der Ethanol-Umsatz liegt bei einer Betriebstemperatur von 500 °C bei 27,8% und steigt mit zunehmender Betriebstemperatur nicht linear (exponentieller Verlauf mit Obergrenze) an. Ab 650 °C wurde ein vollständiger Ethanol-Umsatz nachgewiesen. Die Zusammensetzung des Synthesegases zeigt eine erhöhte Bildung von Ethen und Methan bei niedrigen Temperaturen. Die Reformierung zu Ethen und Ethan wird ab einer Betriebstemperatur von 800 °C unterbunden. Die Methanisierung des Ethanols wird erst ab 850 °C vollständig ausgeschlossen. Der Katalysator 5 weist im produzierten Synthesegas in jedem Betriebspunkt einen höheren Anteil an Kohlenstoffmonoxid als Kohlenstoffdioxid auf.

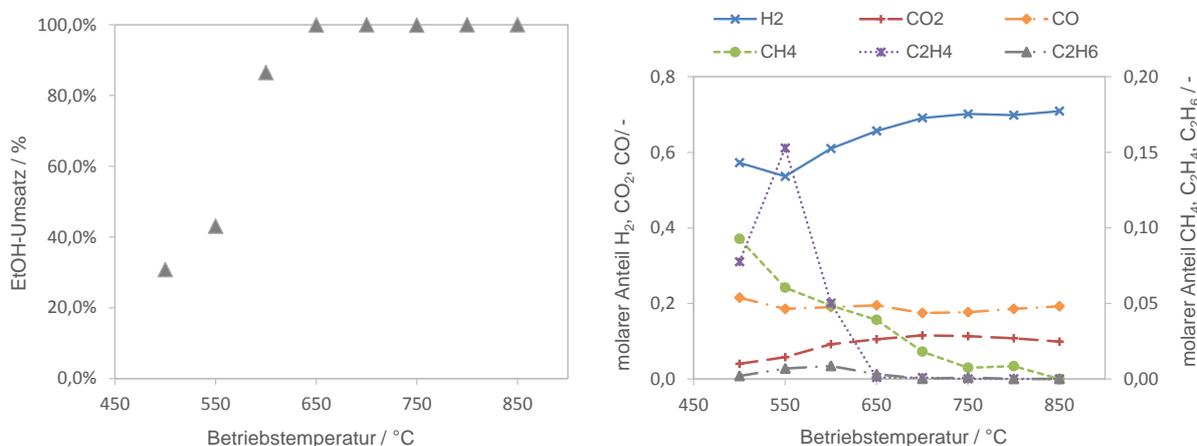


Abbildung 46: Ethanol-Umsatz am Katalysator 5 (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 5 (rechts).

Die Selektivität in Abbildung 47 steigt in einem s-förmigen Verlauf an und verläuft ab 750 °C konstant. Am Umsatz von Feed zu Synthesegas konnte zwischen 550 °C und 600 °C ein sprunghafter Anstieg von 39,8% auf 73,7% beobachtet werden. Dieser Anstieg ist auch am Ethanol-Umsatz ersichtlich. Bei den erhöhten Temperaturniveaus zwischen 600 °C und 850 °C liegt der Umsatz in einem Bereich von 71,2% und 78,2%.

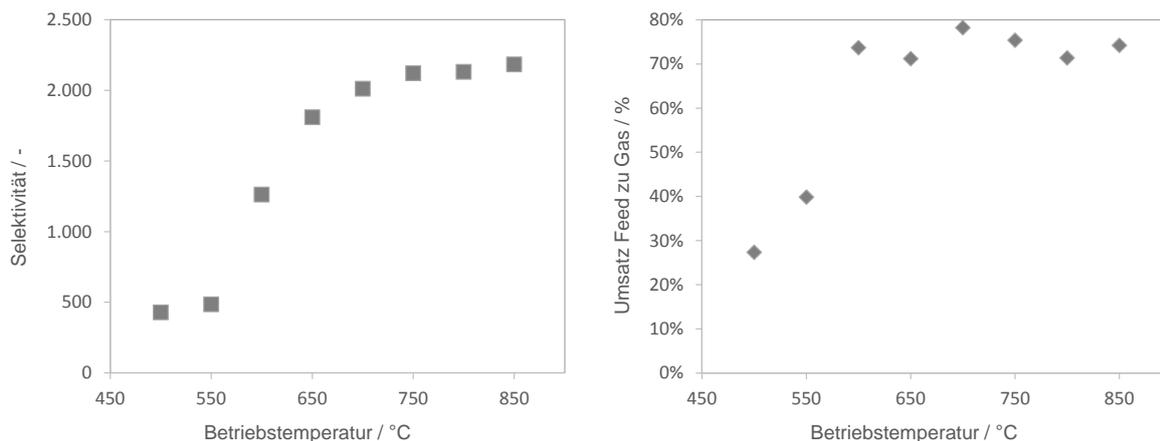


Abbildung 47: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 5.

Alle Temperaturprofile zeigen nach der rapiden Abkühlung durch die eingesetzte Reformierung ein stabiles Temperaturniveau zwischen Minute zwei und acht (Abbildung 48) bis zur Nachregelung der Ofentemperatur. Die Temperaturunterschiede weisen eine starke Differenz zwischen dem Katalysatoreingang ($\Delta T = 43 \text{ }^\circ\text{C}$) und dem Ausgang ($\Delta T = 17 \text{ }^\circ\text{C}$) auf. Zudem zeigt sich durch die unterschiedlichen Gradienten an den Katalysatorrändern eine ungleichmäßige Anströmung der Katalysatoroberfläche.



Abbildung 48: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ am Katalysator 5.

Bei Betrachtung der Starttemperaturen für die Reformierung zeigt sich, dass bereits zu Beginn des Versuchs eine starke Differenz zwischen Katalysatoreingang und -ausgang erkennbar ist. Dieser Temperaturunterschied tritt bei nahezu allen durchgeführten Versuchen unterschiedlich stark ausgeprägt auf. Um eine mögliche Ursache abzuklären, wurde während der Versuchsserie am Katalysator 5 der Klapprohrofen geöffnet und die Wärmeverteilung am Reaktor optisch überprüft.

Abbildung 49 zeigt die Temperaturverteilung im Klappofen bei einer Reformierungstemperatur von 750 °C. Die rotglühenden Reaktorstellen zeigen einen Bereich mit wesentlich höheren Temperaturen auf der Hinterseite des Reaktors. Diese lokale Überhitzung wird als Begründung für die erhöhten Starttemperaturen am Katalysatorausgang festgestellt. Als Ursache lassen sich zum ersten die endotherme Reaktion der katalytischen Dampfreformierung und das Erwärmen der Gase am Reaktoreingang feststellen. Diese Vorgänge entziehen dem Reaktor Wärme und führen so zu einer Abkühlung der Reaktorwand am Eingang des Reaktors. Zweitens kann eine ungleichmäßige Wärmeabgabe des Klappofens und eine dadurch entstehende lokale Überhitzung an der Reaktorwand nicht ausgeschlossen werden.

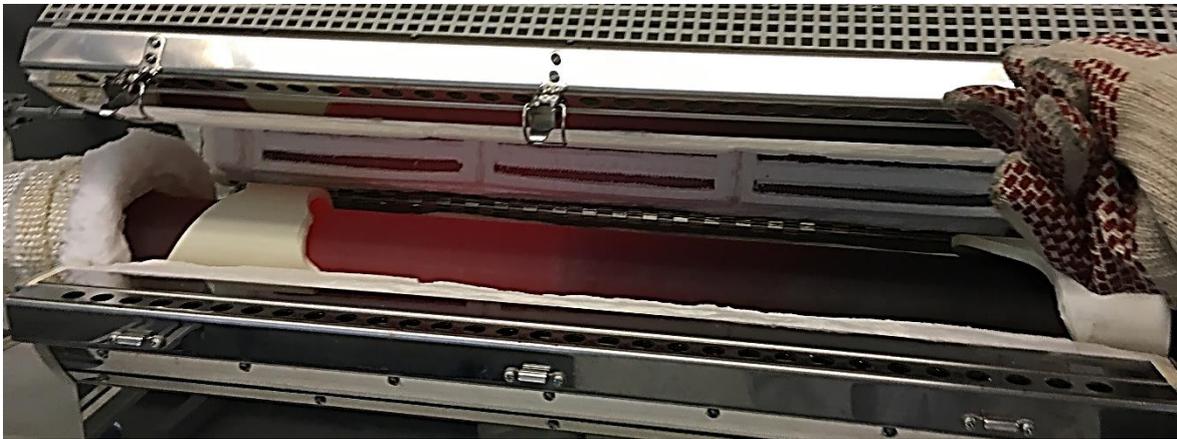


Abbildung 49: Ungleichmäßige Wärmeverteilung am Reaktor bei der Versuchsserie des Katalysators 5 am Ende der Messreihe.

3.7 Katalysator 6

Die nachfolgenden Versuche zeigen die Analyse des unter Kapitel 2.5.1 definierten, für Ethanol-Reformierung entwickelten monolithischen Katalysators des Herstellers D. Die Versuchsparameter behandeln einen Temperaturbereich von 500 °C bis 850 °C, einen Feed-Durchsatz von 2,5 g·min⁻¹ Dampf/Ethanol-Gemisch bei einem molaren Verhältnisses von S/E = 4,0 (Ethanol zu Wasser 45 vol.% / 55 vol.%) und einem GHSV = 3000 h⁻¹.

Der in Abbildung 50 dargestellte Ethanol-Umsatz zeigt einen sprunghaften Anstieg bei 500 °C auf 550 °C von 23%. Ab 550 °C erhöht sich der erzielte Ethanol-Umsatz nur mehr gering und beläuft sich ab 750 °C auf 100%. Die Zusammensetzung des Synthesegases zeigt kaum Bildung von Ethen und Ethan. Diese Kohlenwasserstoffe konnten in einem Temperaturbereich bis 750 °C kleiner 1 mol% nachgewiesen werden. Der Methangehalt während der Reformierung beläuft sich bei niedrigen Betriebstemperaturen auf maximal 12,8 mol%, sinkt jedoch mit Erhöhung der Reformierungstemperatur stark ab. Ein kohlenwasserstofffreies Synthesegas tritt ab einer Betriebstemperatur von 850 °C auf. Die Neigung zur unvollständigen Oxidation durch die Bildung von CO steigt mit zunehmender Temperatur an, während der Anteil an CO₂ sinkt.

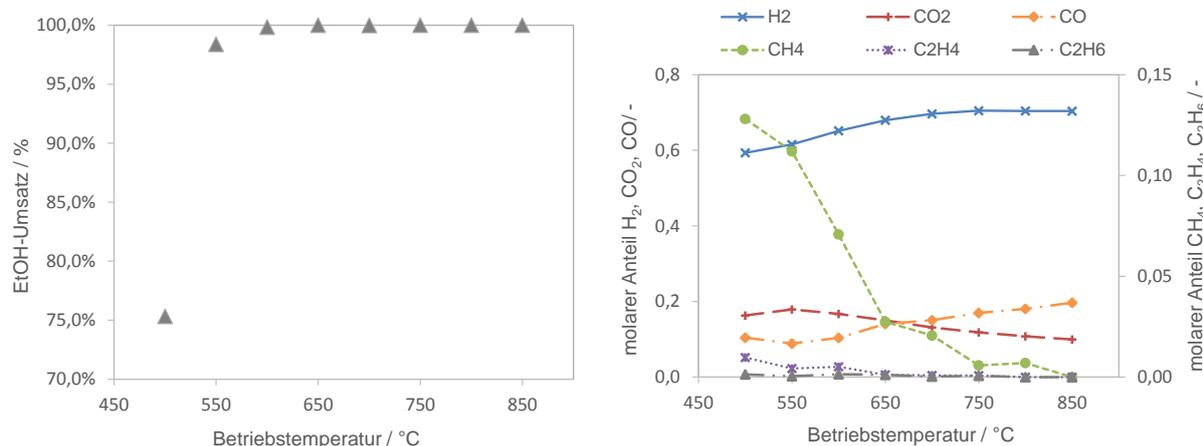


Abbildung 50: Ethanol-Umsatz am Katalysator 6 (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 6 (rechts).

Die in Abbildung 51 gezeigte Selektivität zeigt einen stetigen Anstieg über den gesamten Temperaturbereich mit Ausnahme des Betriebspunktes bei 800 °C. Diese Problematik spiegelt sich im Umsatz Feed zu Gas wider. Der Umsatz an Feed steigt ausgehend von einem Umsatz 54,8% bei 500 °C bis zu einem erzielten Maximum 75,6% bei

650 °C an. Nach einem leichten Absinken des Umsatzes lässt sich ein gleichbleibendes Niveau von ca. 71% erkennen. Wie bereits erläutert weicht im Betriebspunkt 800 °C der Umsatz vom Verlauf der anderen Betriebspunkte ab.

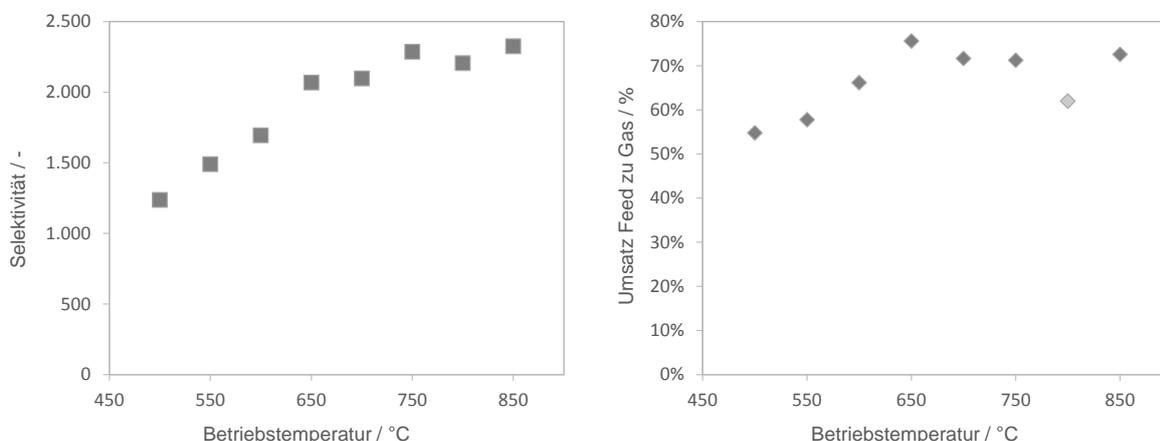


Abbildung 51: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 6.

Die Temperaturunterschiede in Abbildung 52 zeigen eine starke Temperaturdifferenz in der Mitte des Katalysatoreingangs von 17 °C und des Katalysatorausgangs von 6 °C. An allen anderen Temperaturmesspunkten konnte annähernd derselbe Temperaturabfall zwischen 3 °C und 5 °C festgestellt werden. Aufgrund der ähnlichen Temperaturdifferenzen wird von einer symmetrischen Anströmung des Katalysators und einer guten Platzierung der Thermoelemente ausgegangen.



Abbildung 52: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750$ °C am Katalysator 6.

3.8 Eignung des Inertmaterials

Die Auswertung und der Vergleich der Ergebnisse bei unterschiedlichem Inertmaterial zeigen, dass Aluminiumoxid (Al_2O_3) die Reformierung am Katalysator 1 negativ beeinflusst und somit nicht als Inertmaterial geeignet ist. Agus Haryanto et al. wies bei seinen Vergleichen die katalytische Wirkung von Al_2O_3 bei der Reformierung von Ethanol nach [9]. Zudem zeigen Ergebnisse in der Literatur eine tragende Rolle von Al_2O_3 als Katalysator und Supportmaterial [14], [48]. Auch SiO_2 wird als Supportmaterial für edle und nicht edle Metallkatalysatoren eingesetzt, jedoch wird niemals von einer Reformierung auf Basis von reinem SiO_2 ausgegangen [49], [50]. Dies lässt eine träge bis kaum vorhandene Reaktionsteilnahme vermuten und unterstützt eine Verwendung von SiO_2 als Inertmaterial bei den Versuchen für das Katalysatorscreening.

In Abbildung 53 ist der Ethanol-Umsatz beider Versuchsserien dargestellt. Es zeigt sich ein signifikant schlechterer Umsatz bei Betriebstemperaturen bis $600\text{ }^\circ\text{C}$ der Al_2O_3 Versuche. Ab $700\text{ }^\circ\text{C}$ wird mit beiden Inertmaterialien ein vollständiger Umsatz erzielt. Die Selektivität der beiden Versuchsserien zeigt ähnlich dem Ethanol-Umsatz eine bessere Leistung des Katalysators bei niedrigen Temperaturen und der Verwendung von SiO_2 als Inertmaterial. Mit steigender Betriebstemperatur verringert sich der Unterschied bis die Selektivitäten bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ idente Werte aufweisen.

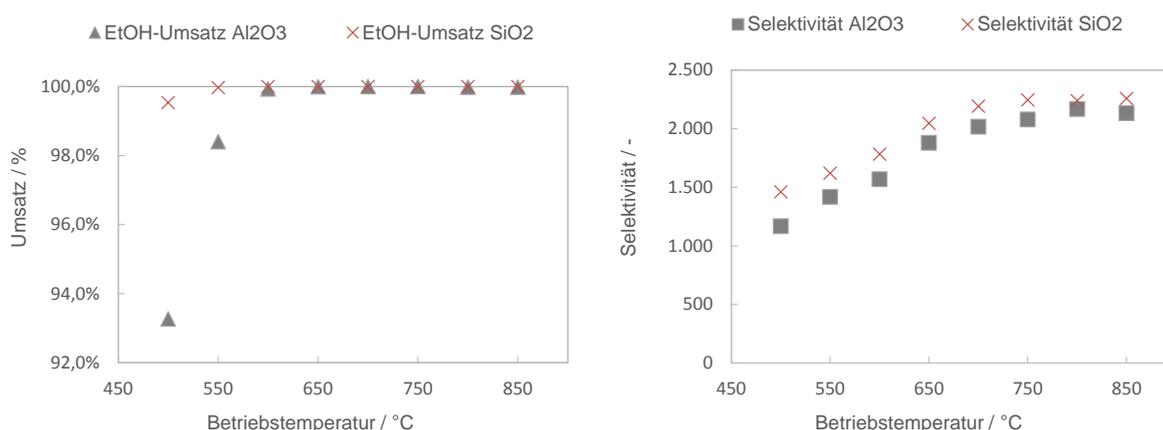


Abbildung 53: Vergleich des Ethanol-Umsatzes zwischen Al_2O_3 und SiO_2 als Inertmaterial (links); Selektivität der verwendbaren Produktgase (rechts).

Die Zusammensetzung der analysierten Kondensate bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ in Tabelle 13 bestätigt die Erkenntnis einer Verschlechterung durch den Einsatz von Al_2O_3 . Bei der Verwendung von SiO_2 kann kein Ethanol und nur mehr eine geringe Menge Acetaldehyd nachgewiesen werden.

Die Analyse der Al_2O_3 Proben zeigt eine wesentlich größere Menge Acetaldehyd und eine Restkonzentration an Ethanol.

Tabelle 13: Komponentenanalyse des eingesetzten Feeds, des Reformats bei der Verwendung von Al_2O_3 und bei der Verwendung von SiO_2 , während der Reformierung am Katalysator 1 mit einer Betriebstemperatur von $650\text{ }^\circ\text{C}$ und einem S/E von 4,0.

Komponente	Feed		Reformat Al_2O_3		Reformat SiO_2	
	Masse [mg]	Anteil [gew.%]	Masse [mg]	Anteil [gew.%]	Masse [mg]	Anteil [gew.%]
Acetaldehyd	0,000	0,00	< 0,001	0,13	< 0,001	0,001
Ethanol	0,145	37,46	< 0,001	0,02	0,000	0,000
Essigsäure	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,000
Ethylacetat	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,000
Wasser	0,243	62,54	0,431	99,85	0,360	99,999

Die Zusammensetzung der Synthesegase zeigen bei den Versuchen mit SiO_2 einen höheren Anteil an Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid (Abbildung 54). Mit zunehmender Betriebstemperatur nimmt diese Differenz ab. Bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ kann von einer identen Zusammensetzung gesprochen werden. Zudem ist für alle Messpunkte derselbe Trend erkennbar. Für die Beurteilung der Synthesegasqualität ist der Anteil an Kohlenwasserstoffen besonders wichtig. Hier zeigt sich eine klare Verschlechterung, welche durch das Al_2O_3 verursacht wird. In jedem Betriebspunkt überwiegt hierbei der Anteil an Kohlenwasserstoffen. Ab $600\text{ }^\circ\text{C}$ kann bei SiO_2 kein Ethen und Ethan mehr nachgewiesen werden. Ab $750\text{ }^\circ\text{C}$ sinkt auch der Methangehalt auf $0\text{ mol}\%$. Al_2O_3 ermöglicht eine ethan- und ethenfreie Reformierung ab $750\text{ }^\circ\text{C}$ und weist bei allen Betriebspunkten eine Restkonzentration an Methan auf. Dies lässt auf eine verstärkte Bildung von Methan während der Reformierung schließen.

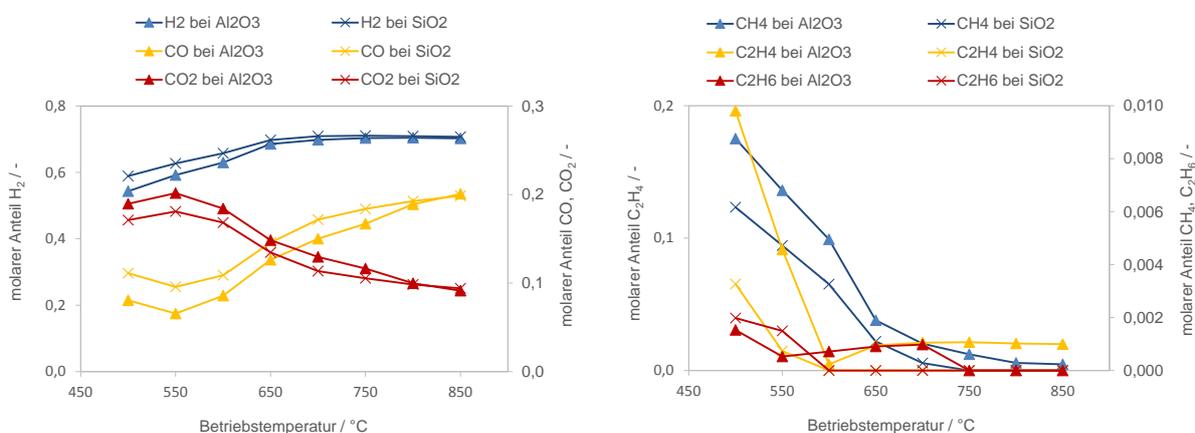


Abbildung 54: Synthesegaszusammensetzung für die Inertmaterialien Al_2O_3 und SiO_2 ; H_2 , CO , CO_2 (links) und Kohlenwasserstoffe (rechts).

Das Verhältnis von CO zu CO₂ weist über den gesamten Temperaturbereiche ähnliche Werte mit einem geringfügig höheren Anteil an CO bei SiO₂ auf. Der Feed zu Gas-Umsatz zeigt einen geringeren Umsatz bei der Verwendung von Al₂O₃ (Abbildung 55).

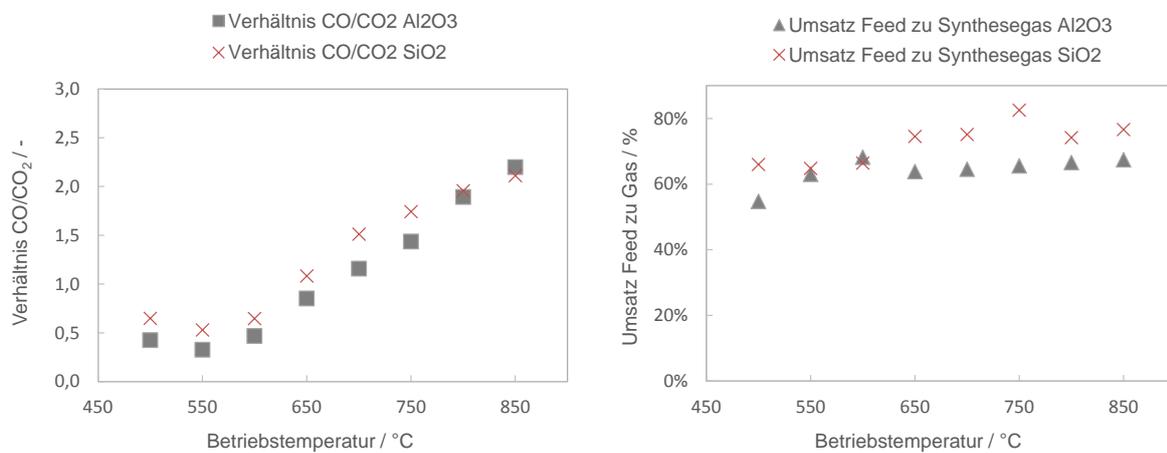


Abbildung 55: CO/CO₂-Verhältnis (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 1 mit dem Vergleich zwischen Al₂O₃ und SiO₂ als Inertmaterial.

Als weiteren Einflussfaktor für die Wahl des Inertmaterials lässt sich das Coking (Ablagerung von Kohlenstoff am Inertmaterial) heranziehen. SiO₂ weist bei den durchgeführten Versuchen kaum Ablagerungen von Kohlenstoff an der Oberfläche auf (Abbildung 56 rechts). Al₂O₃ zeigt eine äußerst starke Affinität zum Coking (Abbildung 56 links). Diese lässt sich auf die verstärkte Bildung von Ethen und die weitere Zersetzung zu Kohlenstoff zurückführen [17], [51].



Abbildung 56: Inertmaterial nach der Reformierung Al₂O₃ (links) und SiO₂ (rechts).

3.9 Analyse der Reproduzierbarkeit

Um eine qualitative Aussage über die Genauigkeit und Verlässlichkeit der Katalysator-Charakterisierungen treffen zu können, wurde eine Reproduzierbarkeitsanalyse durchgeführt. Dabei wurde der Katalysator 3 bei einer Raumgeschwindigkeit von 2500 h^{-1} bei fünf Betriebstemperaturen für die Reformierung eines Dampf/Ethanol-Gemisches (45 vol.% EtOH / 55 vol.% H_2O entspricht einem molaren $\text{S/E} = 4,0$) betrieben. Nach der ersten Versuchsserie wurde die Hülse mit dem Katalysator aus dem Reaktor und der Versuchsanlage ausgebaut. Nach dem Austausch aller relevanten Dichtungen wurde derselbe Katalysator erneut in den Reaktor eingebaut und mit Thermoelementen an denselben Positionen versehen. Die zweite Versuchsserie wurde unter denselben Bedingungen, wie die erste Versuchsserie, reproduziert.

Die gemessenen Ethanol-Umsätze dieser Analyse sind in Abbildung 57 dargestellt. Die maximale auftretende Abweichung zwischen den beiden Messserien zeigt sich bei einer Betriebstemperatur von $550 \text{ }^\circ\text{C}$ und liegt bei $0,6\%$. Bei allen anderen Punkten konnte ein nahezu identischer Umsatz unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit erzielt werden. Die Selektivität (Abbildung 57 rechts) der Produktgase weist bei allen gemessenen Betriebspunkten nur geringe Abweichungen auf.

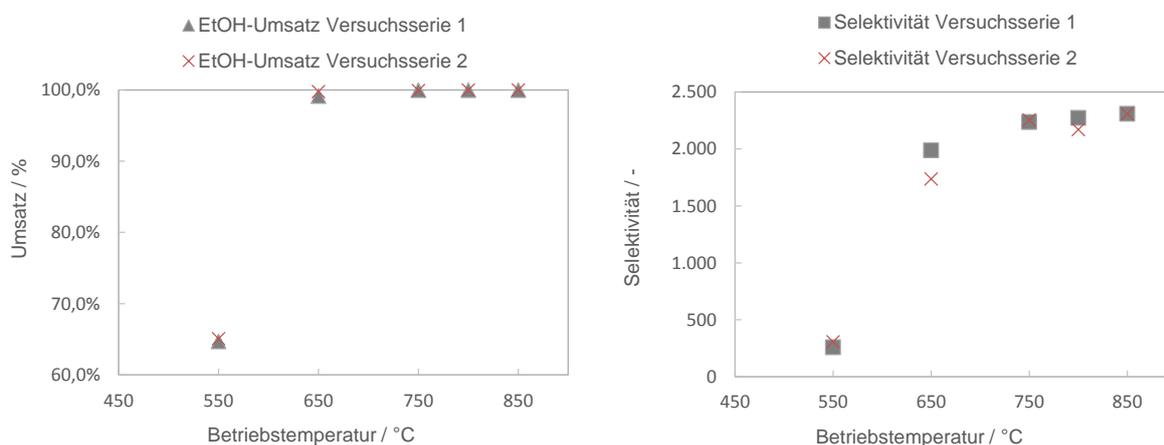


Abbildung 57: Vergleich der Ethanol-Umsätze aus der Reproduzierbarkeitsanalyse für die Versuchsserien 1 und 2 am Katalysator 3 über den gesamten Temperaturbereich (links); Selektivität der verwendbaren Produktgase (rechts).

Die Komponentenanalyse der Reformate (Tabelle 14) bei einer Betriebstemperatur von $550 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt eine ähnliche Zusammensetzung der beiden Proben. Die Konzentrationen von Acetaldehyd und Ethanol sind gut reproduzierbar. Kleinere Abweichungen bei den Komponenten Essigsäure und Ethylacetat ergeben sich aufgrund der limitierten Analysegenauigkeit.

Tabelle 14: Komponentenanalyse des eingesetzten Feeds, des Reformats bei Versuchsserie 1 und Versuchsserie 2, während der Reformierung am Katalysator 3 mit einer Betriebstemperatur von 550 °C und einem S/E von 4,0.

Komponente	Feed		Versuchsserie 1		Versuchsserie 2	
	Masse [mg]	Anteil [gew.%]	Masse [mg]	Anteil [gew.%]	Masse [mg]	Anteil [gew.%]
Acetaldehyd	0,000	0,000	0,022	6,190	0,026	6,930
Ethanol	0,157	41,200	0,056	15,040	0,055	14,460
Essigsäure	0,000	0,000	< 0,001	0,130	< 0,001	0,170
Ethylacetat	0,000	0,000	< 0,001	0,090	< 0,001	0,180
Wasser	0,224	58,800	0,290	78,550	0,295	78,260

Der Anteil an Kohlenwasserstoffen (Methan, Ethan und Ethen) bei den jeweiligen Betriebstemperaturen zeigt eine gute Reproduzierbarkeit bei geringen Abweichungen der Konzentrationen zueinander. Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid weisen aufgrund des höheren absoluten Anteils am Synthesegas wesentlich geringere Abweichungen auf (Abbildung 58).

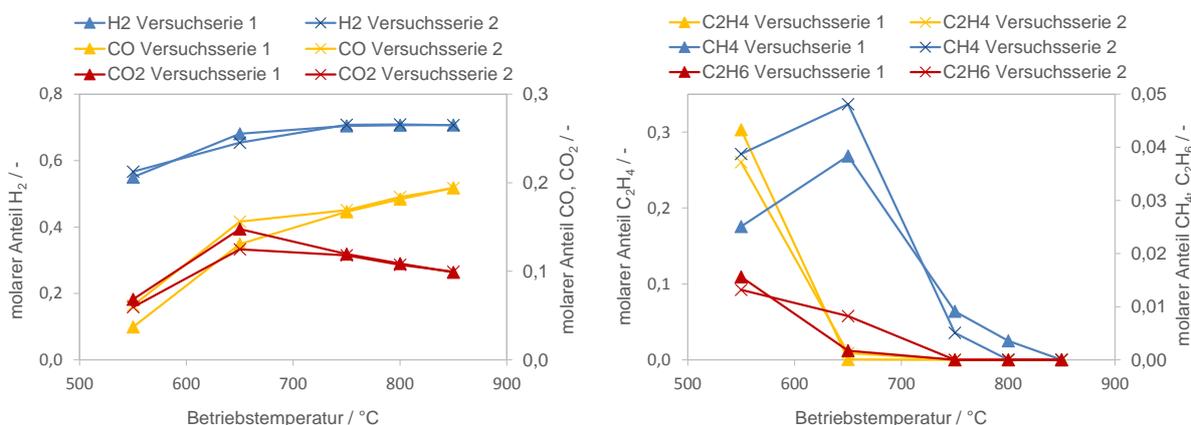


Abbildung 58: Synthesegaszusammensetzung für Versuchsserie 1 und 2 H₂, CO, CO₂ (links) und Kohlenwasserstoffe (rechts).

Die Betrachtung des molaren Verhältnisses von CO/CO₂ zeigt im Temperaturbereich bis 650 °C höherer Abweichungen. Jedoch ist ein ähnlich ansteigender Trend ersichtlich. Bei den ermittelten Umsätzen des zugeführten Feeds ergaben sich Abweichungen zwischen den Versuchsreihen von bis zu 50%. Diese werden auf die geringe anfallende Menge an Kondensat, aufgrund des vollständigen Ethanol-Umsatzes ab 650 °C und die damit verbundene ungenaue Massendetektion während der Reformierung zurückgeführt. Des Weiteren weist der Temperaturbereich mit erhöhten Ungenauigkeiten im Umsatz von Feed zu Gas auch Abweichung des molaren Anteils der Kohlenwasserstoffen auf (Abbildung 58).

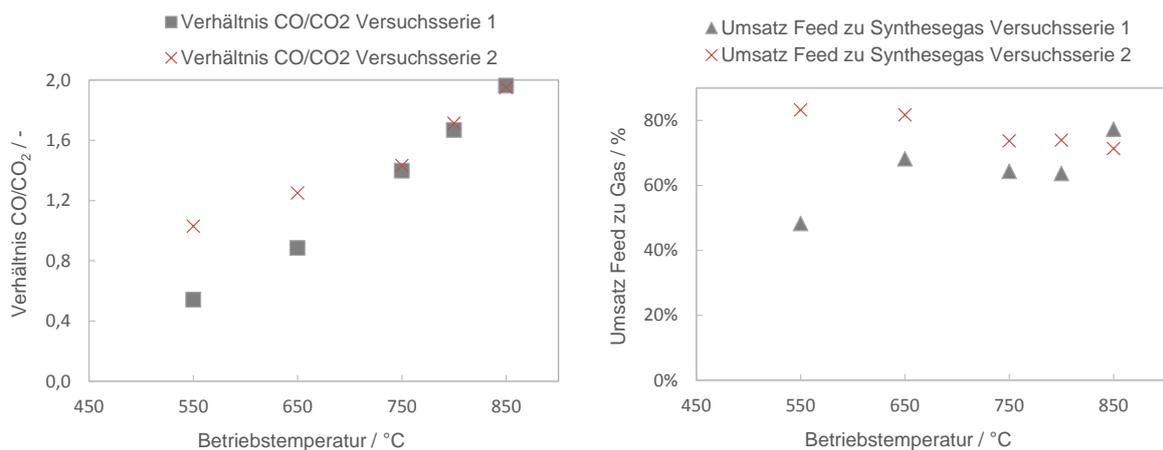


Abbildung 60: Molares CO/CO_2 -Verhältnis (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 3 mit dem Vergleich zwischen Versuchsserie 1 und Versuchsserie 2.

Bei der Betrachtung des Temperaturprofils am Eingang und am Ausgang des Katalysators bei einer Reformierungstemperatur von 750 °C (Abbildung 59) kann am Katalysatorausgang ein annähernd identes Temperaturprofil nachgewiesen werden. Der Katalysatoreingang zeigt erhebliche Unterschiede zwischen den beiden Versuchsserien. Jedoch wird in beiden Fällen von einer gleichmäßigen Anströmung des Katalysators ausgegangen. Dies wird durch eine niedrigere Temperatur in der Katalysatormitte und gleiche Temperaturen an den Katalysatorseiten ersichtlich. Der Temperaturunterschied der beiden Versuchsserien am Eingang des Katalysators, wird auf eine unterschiedliche Platzierung der Thermoelemente zurückgeführt.

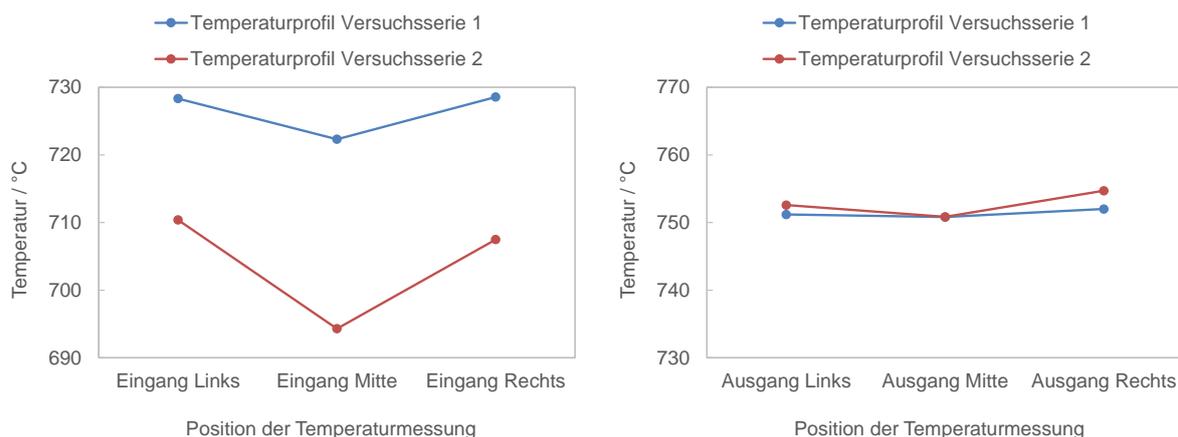


Abbildung 59: Vergleich der Temperaturprofile aus der Reproduzierbarkeitsanalyse für die Versuchsserien 1 und 2 am Katalysator 3 für eine Betriebstemperatur von 750 °C am Katalysatoreingang (links) und am Katalysatorausgang (rechts).

3.10 Einfluss des Ethanol zu Wasser Verhältnisses

Es wurde der Einfluss durch das molare Verhältnis im Feed von H₂O zu EtOH auf das Reformierungsverhalten untersucht. Aufgrund der Feed-Zusammensetzung ergibt sich eine geringe Abweichung der Raumgeschwindigkeit für die unterschiedlichen molaren Verhältnisse im Gemisch. Die untersuchten H₂O/EtOH Verhältnisse (S/E = Steam to Ethanol ratio) und die daraus resultierenden Raumgeschwindigkeiten (GHSV) beliefen sich auf:

- S/E = 4,0 (Ethanol zu Wasser 45 vol.% / 55 vol.%), GHSV: 2400 h⁻¹
- S/E = 2,7 (Ethanol zu Wasser 55 vol.% / 45 vol.%), GHSV: 2200 h⁻¹
- S/E = 2,2 (Ethanol zu Wasser 60 vol.% / 40 vol.%), GHSV: 2100 h⁻¹

Der Umsatz an Ethanol in Abbildung 61 beträgt ab einer Betriebstemperatur von 600 °C bei allen molaren Verhältnissen 100%. Unterschiede in der Umsetzung des Ethanols zeigen sich bei niedrigen Temperaturniveaus. Bei 500 °C weisen S/E 4,0 und 2,7 annähernd identes Umsatzverhalten auf, während der Umsatz bei einem Verhältnis S/E von 2,2 bei 90% liegt. Die Selektivität liegt bei einem S/E von 4,0 in allen Temperaturbereichen über den S/E-Verhältnissen 2,7 und 2,2. Die Abweichungen der Selektivitäten zwischen den S/E-Verhältnissen verringern sich mit zunehmender Betriebstemperatur und verhalten sich damit wie die Synthesegaszusammensetzung in Abbildung 63.

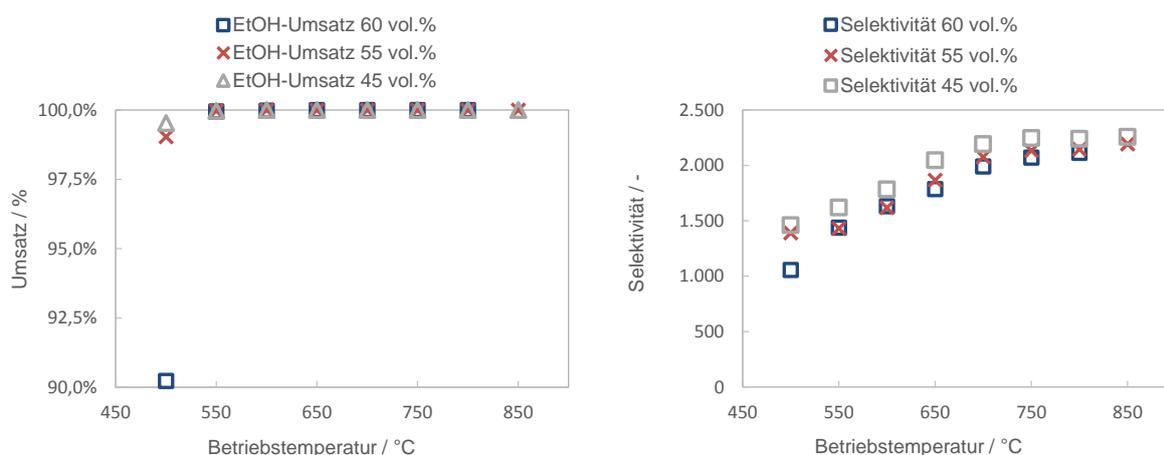


Abbildung 61: Vergleich des Ethanol-Umsatzes zwischen den unterschiedlichen molaren Verhältnissen der Feed-Zusammensetzung (links); Selektivität der verwendbaren Produktgase (rechts).

Die Komponentenanalyse der produzierten Reformate in Tabelle 15 spiegelt ein ähnliches Bild wider. S/E = 4,0 zeigt die Komponenten Acetaldehyd und Ethanol in äußerst geringen Konzentrationen. S/E = 2,7 und S/E = 2,2 bilden erhöhte Konzentration an Acetaldehyd und Ethanol ab. Zudem werden geringe Konzentrationen an Essigsäure nachgewiesen.

Tabelle 15: Komponentenanalyse der Reformate bei einem S/E = 2,2; S/E = 2,7 und S/E = 4,0 während der Reformierung am Katalysator 1 mit einer Betriebstemperatur von 550 °C.

Komponente	S/E = 2,2		S/E = 2,7		S/E = 4,0	
	Masse [mg]	Anteil [gew.%]	Masse [mg]	Anteil [gew.%]	Masse [mg]	Anteil [gew.%]
Acetaldehyd	< 0,001	0,011	< 0,001	0,012	< 0,001	0,002
Ethanol	< 0,001	0,024	< 0,001	0,013	< 0,001	0,001
Essigsäure	< 0,001	0,013	< 0,001	0,009	0,000	0,000
Ethylacetat	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Wasser	0,435	99,952	0,349	99,965	0,380	99,997

Die Zusammensetzung des Synthesegases in Abbildung 63 zeigt Unterschiede bei den molaren Anteilen des Wasserstoffs. Diese nehmen mit zunehmender Betriebstemperatur ab. Ab 800 °C wird von einem identen Anteil an Wasserstoff im Synthesegas ausgegangen. Die unterschiedlichen H₂-Konzentrationen sowie die abweichende Zusammensetzung von CO und CO₂ lassen sich über den erhöhten Anteil an Kohlenwasserstoffen im Synthesegas begründen. Bei S/E = 2,2 und S/E = 2,7 wird eine wesentlich größere Menge des Ethanols zu Ethen und Ethan umgesetzt. Sehr stark ist dieser Trend bei einer Betriebstemperatur von 500 °C ersichtlich. Bei einem S/E von 4,0 ist das Synthesegas ab 600 °C frei von Ethen und Ethan, während bei niedrigerem S/E dies erst ab 650 °C auftritt. Der Methangehalt steigt mit verringertem S/E Verhältnis an und wird bei einem S/E von 4,0 und 2,7 ab 750 °C unterbunden. Die Bildung von Methan wird bei einem S/E = 2,2 ab 800 °C ausgeschlossen. Es wird angemerkt, dass bei einem S/E von 2,2 bei 850 °C keine Datenpunkte verfügbar sind. Dies hängt mit der benötigten Wärmemenge für die endotherme Reformierung, welche nicht mehr bereitgestellt werden konnten, zusammen. Zudem konnte nach dem Ausbau des Katalysators eine starke mechanische Deformierung festgestellt werden.

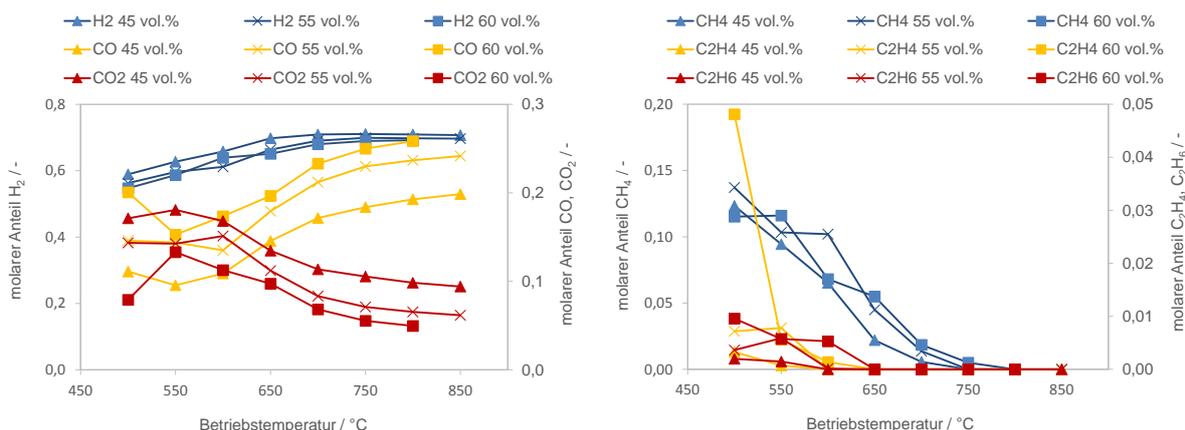


Abbildung 63: Synthesegaszusammensetzung für unterschiedliche molare Verhältnisse der Feed-Zusammensetzung H₂, CO, CO₂ (links) und Kohlenwasserstoffe (rechts).

Das CO/CO₂-Verhältnis (Abbildung 62) weist bei allen Zusammensetzungen ab einer Temperatur von 550 °C einen annähernd identen Trend auf. Bei 500 °C kann bei S/E = 2,2 ein wesentlich höherer Anteil an CO nachgewiesen werden. Der höchste Umsatz von Feed zu Gas kann bei einem S/E von 2,7 aufgrund des erhöhten Ethanol-Anteils im Feed-Gemisch und der optimalen Auslastung des Katalysators erzielt werden.

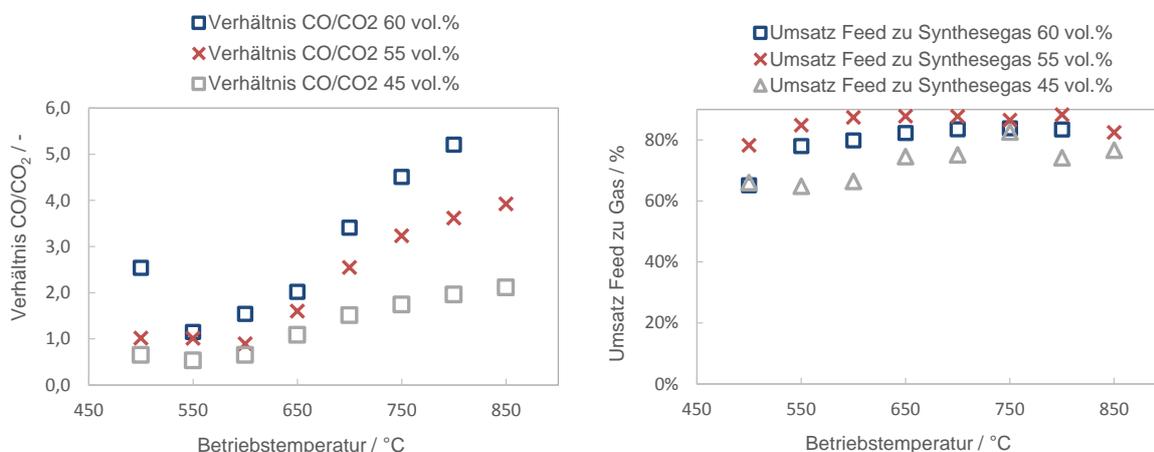


Abbildung 62: Molares CO/CO₂-Verhältnis (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 1 für unterschiedliche molare Verhältnisse der Feed-Zusammensetzung.

Bei der Betrachtung der Temperaturprofile (Abbildung 64) zeigt sich am Katalysatorausgang ein gleichmäßig verteiltes und ähnliches Profil zwischen den unterschiedlichen Feed-Zusammensetzungen. Am Katalysatoreingang kann man die mechanische Verformung und Zerstörung des Katalysators sehen. Bei der Versuchsdurchführung wurde in der ersten Versuchsserie ein molares Verhältnis S/E = 2,2 (60 vol.% EtOH), in der zweiten Versuchsserie S/E = 2,7 (55 vol.% EtOH) und am Ende S/E = 4,0 (45 vol.% EtOH) vermessen. Während den Versuchsserien wurde der Katalysator nicht

ausgebaut und keine Veränderungen am Versuchsstand vorgenommen. Das Temperaturprofil bei $S/E = 2,2$ zeigt noch eine annähernd gleichmäßige Temperaturverteilung an den Katalysatorrändern. Mit den weiteren Versuchsserien bricht diese Verteilung stärker ab und spiegelt eine ungleichmäßige Anströmung des Katalysators wider.

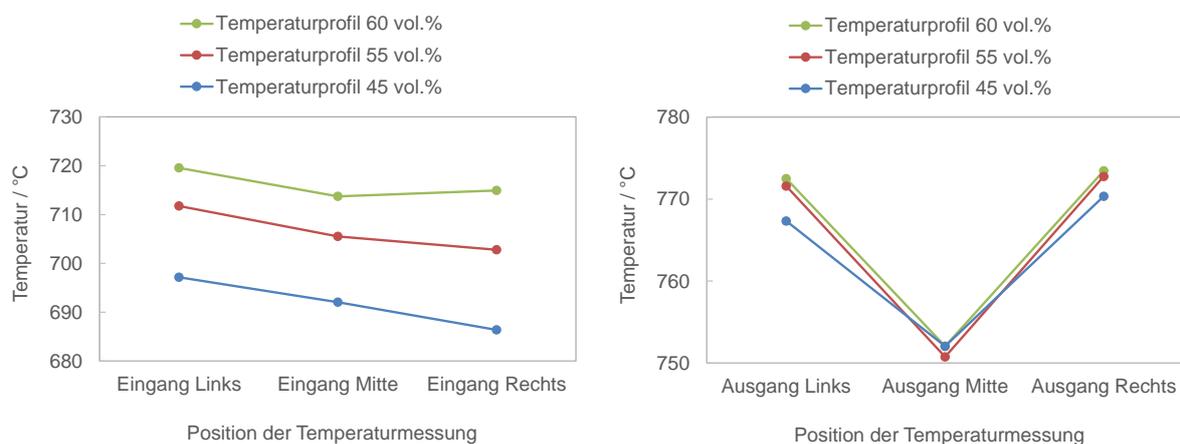


Abbildung 64: Vergleich der Temperaturprofile für unterschiedliche molare Verhältnisse der Feed-Zusammensetzung bei einer Betriebstemperatur von 750 °C am Katalysatoreingang (links); am Katalysatorausgang (rechts).

Die Ursache der unregelmäßigen Anströmung konnte nach Ausbau des Katalysators durch die starke mechanische Verformung des Katalysators in der Hülse festgestellt werden (Abbildung 65). In der Katalysatormitte befindet sich eine gebrochene Wabenreihe, welche auf eine hohe Druckbelastung auf die Struktur des Monoliths hinweist. Zusätzlich kam es zu einer Verschiebung des Katalysators innerhalb der Hülse, wodurch eine ebene Anströmung nicht mehr möglich war.

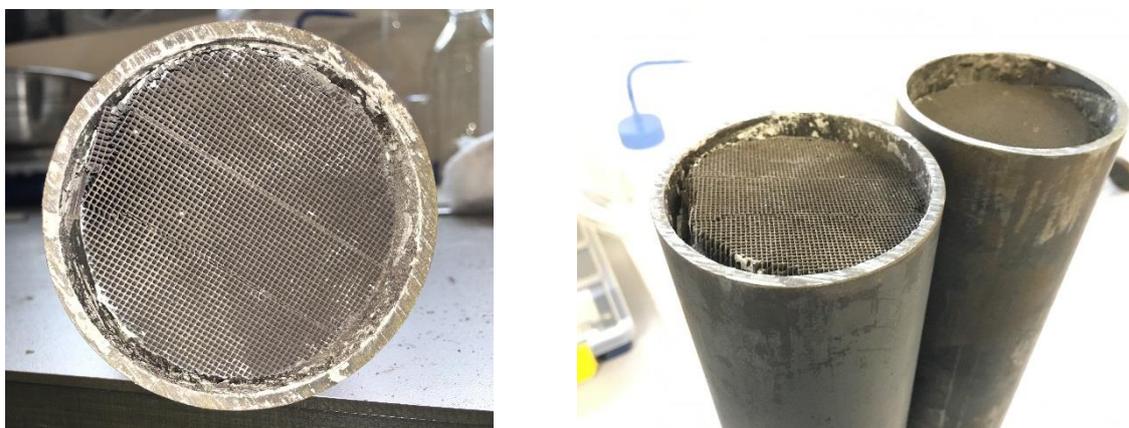


Abbildung 65: Zerörter Katalysator 1 nach der letzten Reformierung (links); Verformung und Verschiebung des Katalysators 1 im Vergleich mit einem neu eingeklebten Katalysator 2 (rechts).

Eine mögliche Ursache für die Zerstörung des Katalysators lässt sich in der starken thermischen Beanspruchung finden. Abbildung 66 zeigt dabei den Temperaturgradienten in der Mitte des Katalysators am Eingang und Ausgang. Durch die endotherme Reaktion tritt ein Temperaturabfall von bis zu 50 °C innerhalb von zwei Minuten auf. Diese Reduktion der lokalen Temperatur hängt stark vom S/E Verhältnis ab, steigt mit zunehmender Ethanol-Konzentration und kann als möglicher Auslöser von thermischen Spannungen im Katalysatorgefüge ausgemacht werden.

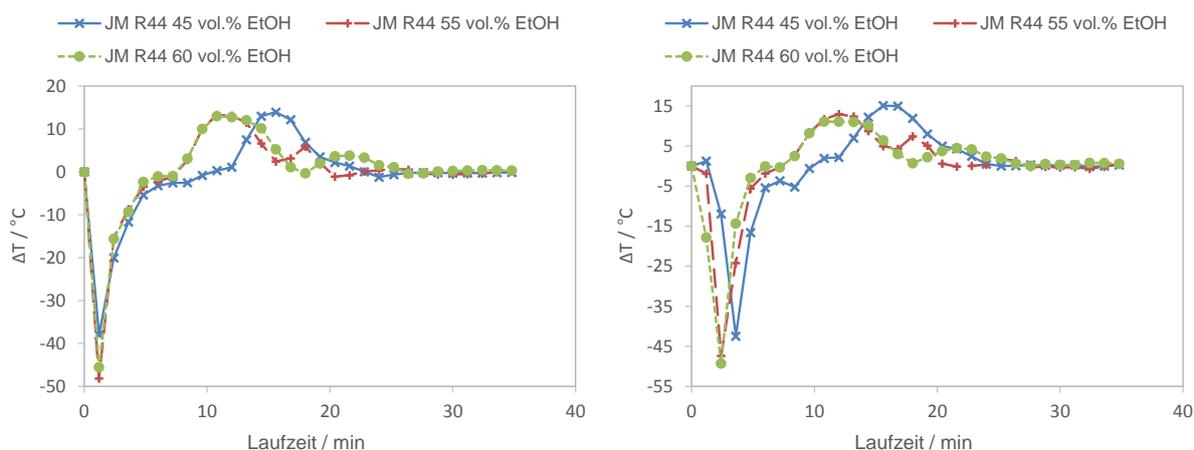


Abbildung 66: Temperaturgradient in der Katalysatormitte bei verschiedenen S/E Verhältnissen am Eingang (links) und am Ausgang (rechts).

3.11 Auswirkungen der Raumgeschwindigkeit

Es wurde der Einfluss der Raumgeschwindigkeit (GHSV) auf die Reformierung von Ethanol am Katalysator 3 des Herstellers B untersucht. Die Versuche wurden bei drei unterschiedlichen Durchströmungszuständen durchgeführt. Tabelle 16 zeigt dabei die Raumgeschwindigkeit und die Verweilzeit (τ) im Katalysator für zwei Bezugszustände. Zustand 1 bezieht sich auf den Bezugszustand der Raumgeschwindigkeit (GHSV) und Zustand 2 bezieht sich auf einen repräsentativen Betriebszustand während der Reformierung. Um eine Abschätzung für den Strömungszustand während der Reformierung zu ermöglichen, wurde der molare Gasdurchfluss in allen Fällen als idealer Gasstrom angenommen und über die ideale Gasgleichung berechnet.

Tabelle 16: GHSV und Verweilzeit für die Untersuchungen zum Einfluss der Raumgeschwindigkeit am Katalysator 3.

P _{Bezug} = 1,013 bar T _{Bezug} = 20 °C			P _{Bezug} = 0,900 bar T _{Bezug} = 750 °C		
GHSV [h ⁻¹]	Durchfluss [g·min ⁻¹]	Katalysatorlänge [mm]	τ [s]	τ [s]	
10100	5,00	9,60	0,38	0,09	
5100	2,50	9,60	0,76	0,18	
2600	2,50	19,20	1,52	0,36	

Am Ethanol-Umsatz ist die zunehmende Auslastung des Katalysators durch eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit ersichtlich (Abbildung 67). Bei einer Betriebstemperatur von 550 °C kann durch eine Senkung der GHSV eine signifikante Erhöhung des Ethanol-Umsatzes um 24% erzielt werden. Dieser Effekt kann bis zu einem vollständigen Umsatz aller Durchströmungszustände bei 800 °C beobachtet werden.

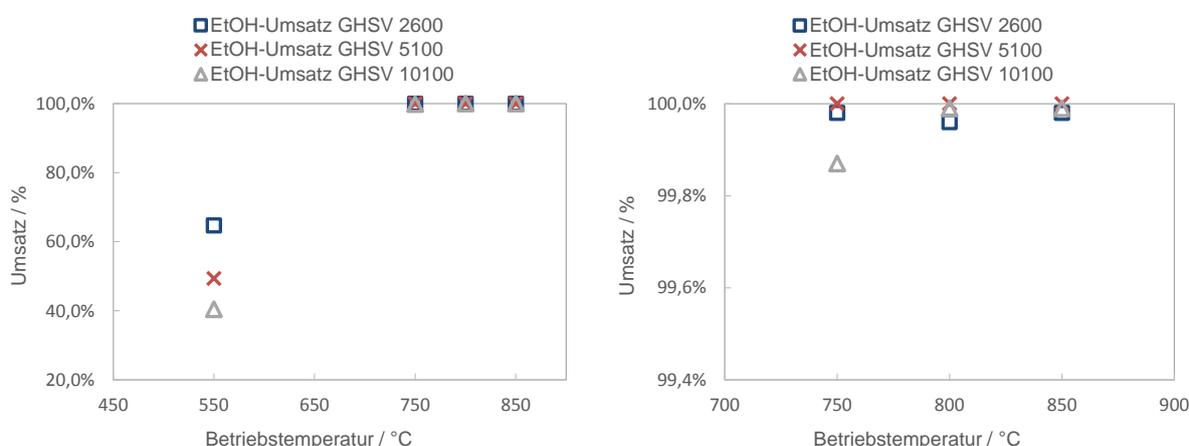


Abbildung 67: Vergleich des Ethanol-Umsatzes zwischen den unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten über den gesamten Temperaturbereich (links); zwischen 750 °C und 850 °C (rechts).

Die in Tabelle 17 dargestellte Komponentenanalyse zeigt die Reformate für alle drei GHSV Betriebspunkte bei 550 °C. Es zeigt sich eine verstärkte Bildung von Essigsäure und Ethylacetat mit Zunahme des GHSV-Wertes. Des Weiteren können durch Erhöhung des GHSV-Wertes erhöhte Restethanol-Konzentrationen im Reformat nachgewiesen werden. Der erhöhte Anteil an Ethanol entspricht dem verschlechterten Umsatz aus Abbildung 67.

Tabelle 17: Komponentenanalyse der Reformate bei einem GHSV = 2600, GHSV = 5100 und GHSV = 10100 während der Reformierung am Katalysator 3 mit einer Betriebstemperatur von 550 °C.

Komponente	GHSV = 2600		GHSV = 5100		GHSV = 10100	
	Masse [mg]	Anteil [gew.%]	Masse [mg]	Anteil [gew.%]	Masse [mg]	Anteil [gew.%]
Acetaldehyd	0,017	4,220	0,023	6,190	0,015	4,650
Ethanol	0,057	14,450	0,056	15,040	0,070	21,440
Essigsäure	< 0,001	0,160	< 0,001	0,130	< 0,001	0,240
Ethylacetat	< 0,001	0,020	< 0,001	0,090	< 0,001	0,040
Wasser	0,319	81,150	0,290	78,550	0,241	73,630

Die Zusammensetzung des Synthesegases in Abbildung 68 spiegelt das gezeigte Reformierungsverhalten im Ethanol-Umsatz wider. Durch Senkung des GHSV kann eine erhöhte Konzentration an Wasserstoff im Synthesegas erreicht werden. Dies wird durch die Verringerung der produzierten Menge an Kohlenwasserstoffen erzielt. Ab einer Betriebstemperatur von 800 °C wirken sich die Raumgeschwindigkeiten nur mehr sehr gering auf die Anteile an H₂, CO und CO₂ aus. Ein wesentlich größerer Einfluss konnte für die molaren Anteile an Methan, Ethan und Ethen nachgewiesen werden. Es zeigt bei einem GHSV von 10100 die starke Präsenz von Methan über den gesamten Temperaturbereich.

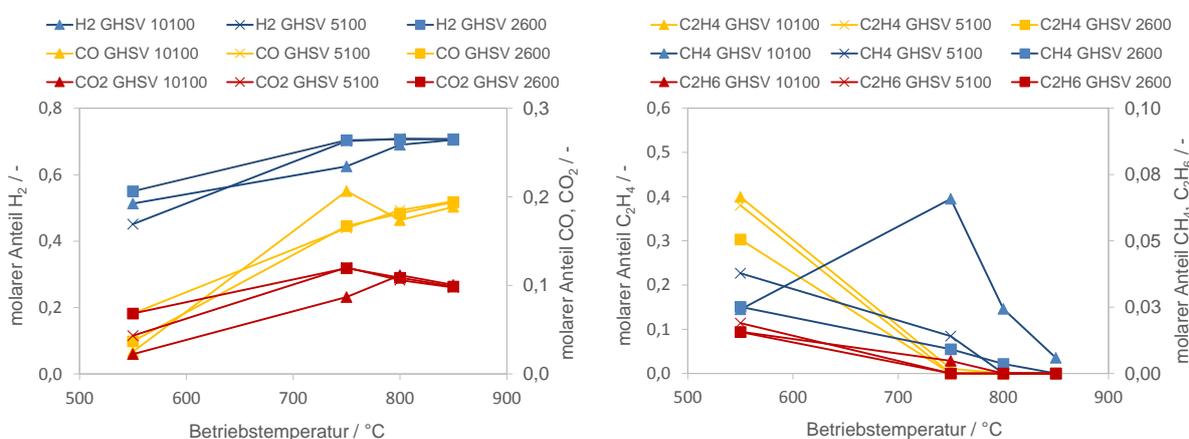


Abbildung 68: Synthesegaszusammensetzung für GHSV = 10100, 5100 und 2600 H₂, CO, CO₂ (links); Kohlenwasserstoffe (rechts).

Es konnte kein Einfluss des GHSV auf die Ethan-Konzentration nachgewiesen werden. Die Ethen-Konzentration im Synthesegas steigt bei einer Betriebstemperatur von 550 °C leicht mit der Erhöhung des GHSV an. Bei höheren Betriebstemperatur konnte keine Beeinflussung gezeigt werden.

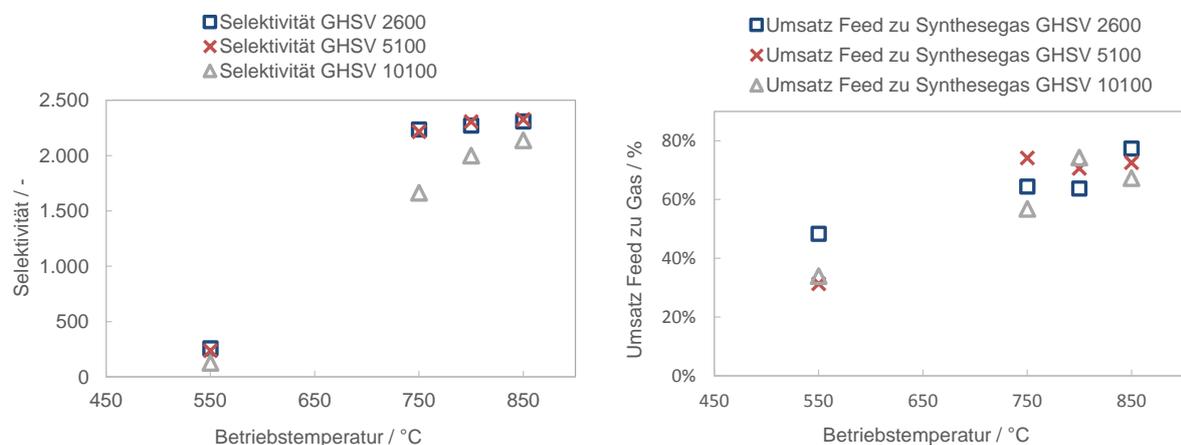


Abbildung 69: Selektivität der verwendbaren Produktgase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 3 für GHSV = 10100, 5100 und 2600.

Die Selektivität der verwendbaren Produktgase (Abbildung 69) zeigt bei den GHSV-Werten 5100 und 2600 ein ähnliches Ergebnis. Eine Verschlechterung ist bei weiterer Erhöhung des Wertes auf 10100 ersichtlich. Der Umsatz an Feed zu Synthesegas steigt unabhängig vom GHSV mit Erhöhung der Betriebstemperatur an. Ein erkennbarer Trend des Umsatzes an Feed zu Synthesegas konnte nicht gemessen werden.

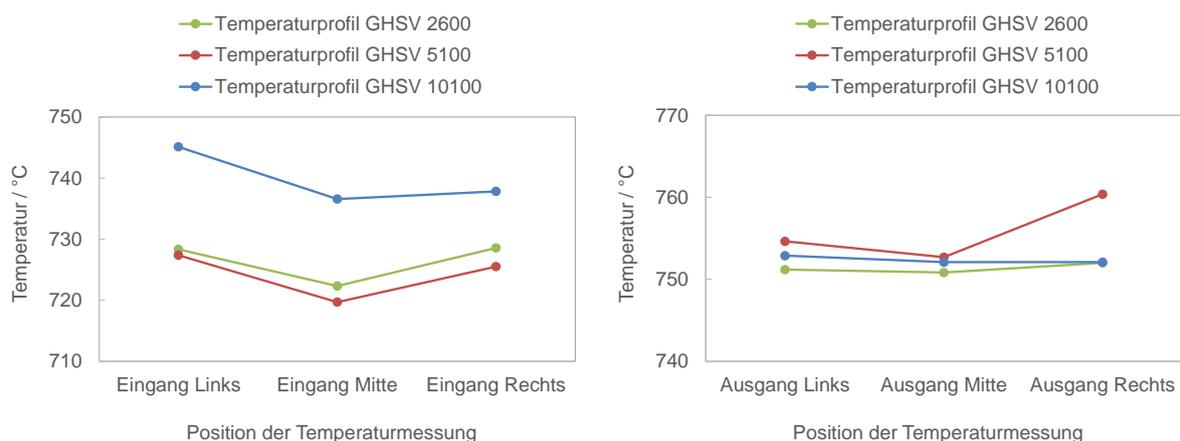


Abbildung 70: Vergleich der Temperaturprofile für GHSV = 10100, 5100 und 2600 bei einer Betriebstemperatur von 750 °C am Katalysatoreingang (links) und am Katalysatorausgang (rechts).

Eine Betrachtung der Temperaturprofile (Abbildung 70) zeigt bei GHSV 5100 und 2600 eine symmetrische Anströmung des Katalysatoreingangs. Bei GHSV 10100 kann eine ungleichmäßige Anströmung mit asymmetrischem Temperaturprofil am Katalysatoreingang festgestellt werden. Zudem liegt die Temperatur bei einem GHSV von 10100 ca. 15 °C über den Temperaturen bei niedrigeren GHSV. Dieser Temperaturunterschied deutet auf eine geringere endotherme Reaktion und einen geringeren Ethanol-Umsatz wie durch Abbildung 67 belegt, hin. Der Katalysatorausgang weist für alle Raumgeschwindigkeiten ein ähnliches Profil auf.

3.12 Einfluss der spezifischen Katalysatoroberfläche

Die Untersuchung des Einflusses der vorhandenen Katalysatoroberfläche auf das Reformierungsverhalten wird im folgenden Kapitel diskutiert. Die Katalysatoren 3 und 4 unterscheiden sich aufgrund ihrer Maschenweite, Katalysator 3 (12 Drahtmaschen mit einer Maschenöffnung von 1,24 mm) und Katalysator 4 (20 Drahtmaschen mit einer Maschenöffnung von 0,77 mm) und weisen dadurch unterschiedliche spezifische Oberfläche auf.

Anhand des Ethanol-Umsatzes kann eine Verbesserung der Reformierung durch die Vergrößerung der Oberfläche festgestellt werden. In den Temperaturbereichen bis 700 °C ist für jeden Betriebspunkt ein erhöhter Umsatz am Katalysator 4 ersichtlich (Abbildung 71). Ab einer Betriebstemperatur von 750 °C wirkt sich die vergrößerte Oberfläche auf den Umsatz nicht mehr aus, da bei beiden Katalysatoren ein vollständiger Ethanol-Umsatz nachgewiesen wurde.

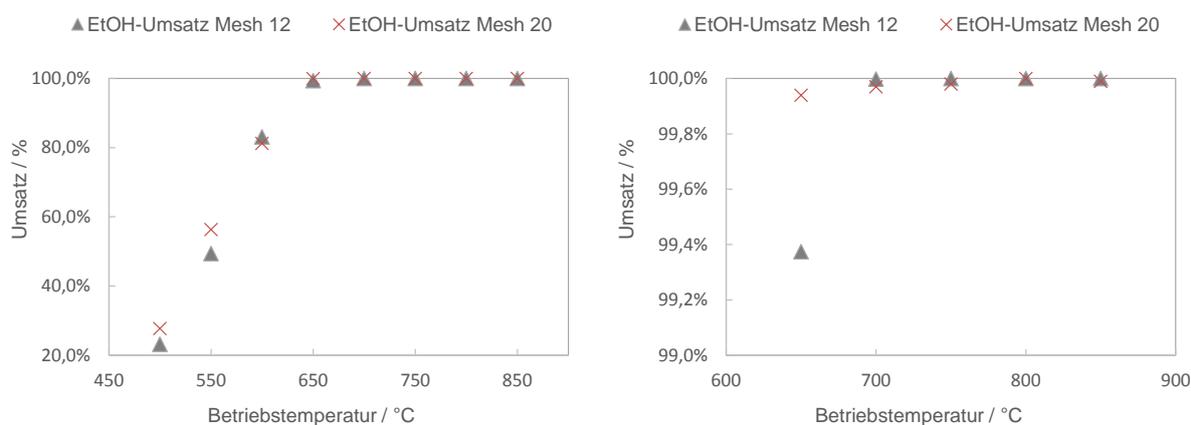


Abbildung 71: Vergleich des Ethanol-Umsatzes zwischen den Katalysatoren 3 (Mesh 12) und 4 (Mesh 20) des Herstellers B über den gesamten Temperaturbereich (links); Detaillierter Ausschnitt zwischen 650 °C und 850 °C (rechts).

Ein Vergleich der Synthesegaszusammensetzung (Abbildung 72) zeigt einen erhöhten Wasserstoffanteil bei vergrößerter Katalysatoroberfläche. Ab 800 °C sind keine Unterschiede bei der Zusammensetzung des Synthesegases mehr erkennbar. Dies hängt mit der vollständigen Umsetzung des Ethanols zu Wasserstoff und der damit gepaarten unterbundenen Produktion anderer Kohlenwasserstoffe zusammen. Signifikant zeigt sich eine verstärkte Reformierung zu Ethan in einem Temperaturfenster von 550 °C bis 650 °C bei beiden Katalysatoren. Die Entstehung von Methan kann ab einer Temperatur von 800 °C unterbunden werden.

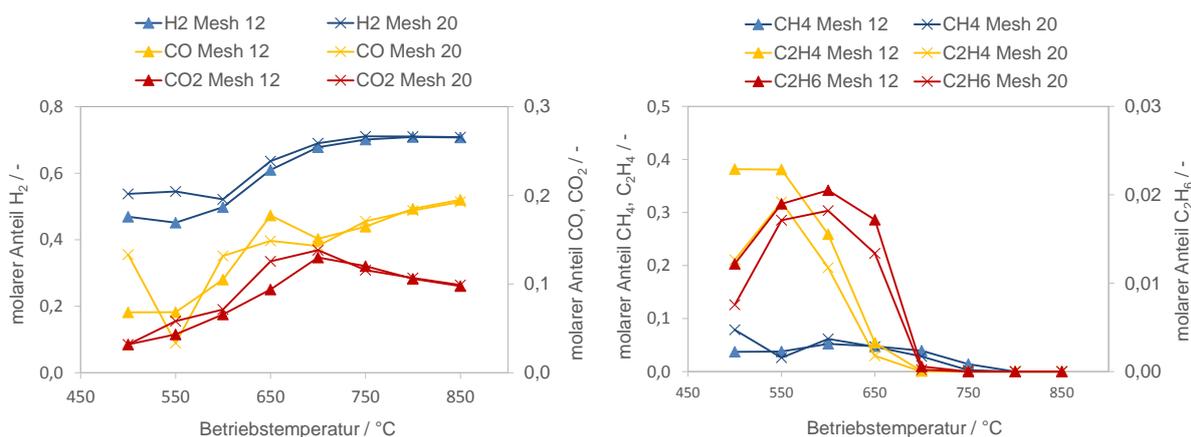


Abbildung 72: Vergleich der Synthesegaszusammensetzung zwischen den Katalysatoren 3 (Mesh 12) und 4 (Mesh 20) des Herstellers B H₂, CO und CO₂ (links) und Kohlenwasserstoffe (rechts).

Die Selektivität der verwendbaren Produktgase (Abbildung 73) weist für beide Katalysatoren über den gesamten Temperaturbereiche ähnliche Werte auf. Über den Umsatz von Feed zu Synthesegas kann die verbesserte Leistung durch Erhöhung der Katalysatoroberfläche veranschaulicht werden. Der Umsatz zeigt in beiden Fällen einen steigenden nicht linearen Verlauf. Mit dem Katalysator 4 ist bei 500 °C ein Umsatz Feed zu Gas von 45% möglich, während dieser am Katalysator 3 auf 14% beschränkt ist. Der erhöhte Umsatz am Katalysator 4 tritt bis zu einer Temperatur von 700 °C auf. Ab 750 °C haben beide Katalysatoren Ihren maximalen Gas zu Feed Umsatz sowie vollständigen Ethanol-Umsatz (Abbildung 73) erreicht.

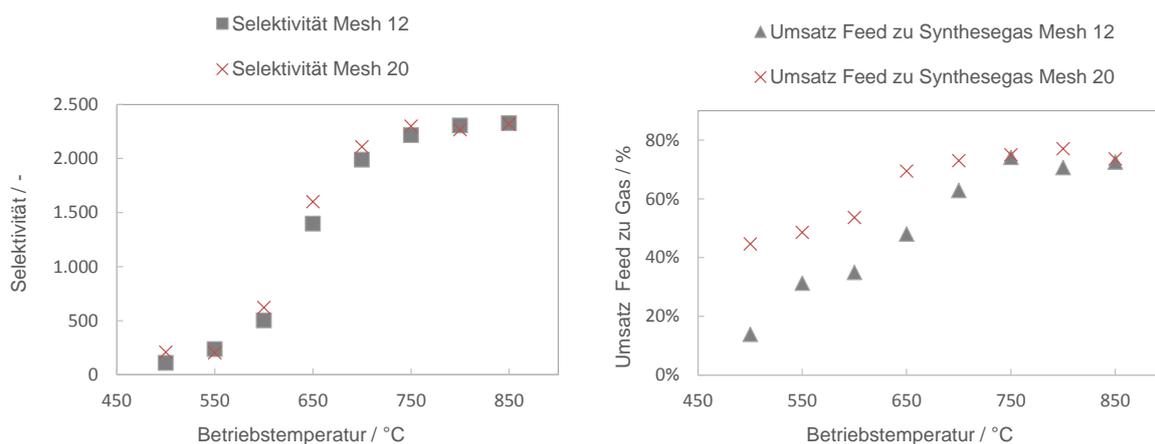


Abbildung 73: Selektivität der verwendbaren Produktgase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 3 (Mesh 12) und 4 (Mesh 20).

3.13 Beurteilung des produzierten Synthesegases

Der folgende Abschnitt diskutiert und vergleicht die Effizienz der Katalysatoren in Bezug auf den erzielten Umsatz, die Qualität des produzierten Synthesegases und beschreibt die Einflüsse der endothermen Reaktion auf die Katalysatortemperatur. Die Katalysatoren 1 und 2 des Herstellers A, 5 und 6 der Hersteller C und D wurden bei einem GHSV zwischen 2400 h^{-1} und 3000 h^{-1} betrieben. Die Katalysatoren des Herstellers B bei 5000 h^{-1} . Die verwendeten Betriebsparameter können aus Kapitel 2.5.2 entnommen werden. Das Dampf/Ethanol-Verhältnis S/E wurde aufgrund der Vergleichbarkeit konstant auf 4,0 gehalten.

Abbildung 74 zeigt den erzielten Ethanol-Umsatz für die getesteten Katalysatoren. Dabei sind drei Bereiche ersichtlich. Bereich „1“ zeigt den Ethanol-Umsatz für den Reaktor ohne Katalysator bei den durchgeführten Leerrohr-Versuchen. Bereich „2“ wird durch die Katalysatoren mit schlechter Reformierung bei niedrigen Temperaturen, des Herstellers B und C (Kat. 3,4 und 5), gebildet. Der Bereich „3“, für kommerzielle Anwendung interessante, ergibt sich aus den Katalysatoren des Herstellers A und D (Kat. 1,2 und 6). Diese weisen bereits bei niedrigen Temperaturen hohe Ethanol-Umsätze auf. Generell reformieren alle Katalysatoren ab einer Betriebstemperatur von 650 °C das gesamte zugeführte Ethanol zu Synthesegas. Der Umsatz von Feed zu Gas variiert bei niedrigen Temperaturen stark in Abhängigkeit des eingesetzten Katalysators, pendelt sich jedoch ab 750 °C zwischen 60% und 80% ein. Die niedrigsten Umsatzwerte sind hierbei beim Katalysator 3 des Herstellers B aufgetreten. Die Katalysatoren des Herstellers A zeigen wiederum die höchsten erzielten Umsätze.

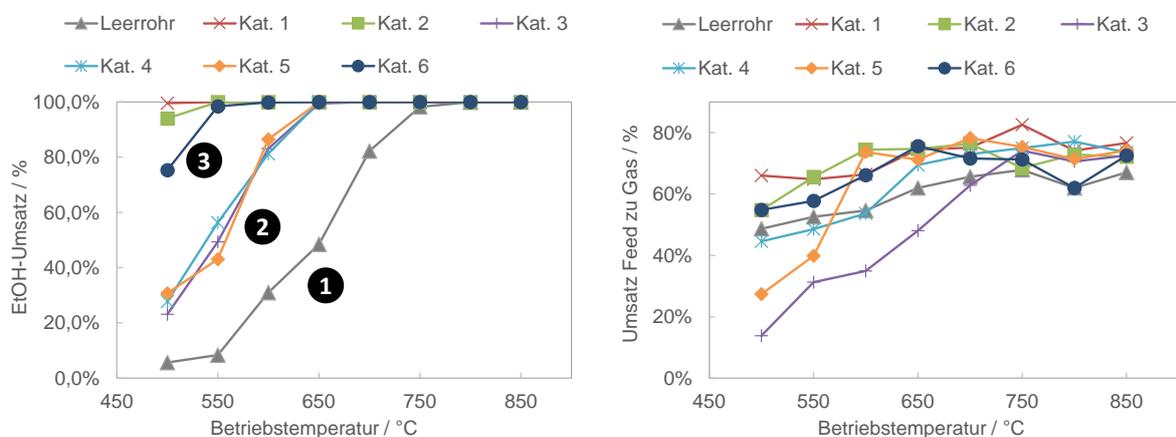


Abbildung 74: Vergleich der getesteten Katalysatoren Ethanol-Umsatz (links) und Feed zu Gas-Umsatz (rechts).

Die Selektivität der in einer SOFC nutzbaren Synthesegase (Abbildung 75) verdeutlicht einen sinnvollen Einsatz des Katalysators. Ähnlich wie in Abbildung 74 lassen sich auch hier drei Bereiche definieren. Bereich „1“ stellt wiederum die Reformierung im Leerrohr ohne einen verbauten Katalysator dar. Der Bereich „2“ zeigt im niederen Temperaturbereich eine äußerst geringe Selektivität, steigt jedoch mit Erhöhung der Betriebstemperatur an. Der Bereich „3“ ist durch eine hohe Selektivität bei bereits niedrigen Betriebstemperaturen gekennzeichnet. Ab 700 °C zeigt sich ein ähnliches Verhalten aller Katalysatoren. Der Verlauf der Selektivitäten mit zunehmender Betriebstemperatur ist im Bereich „1“ durch eine quadratische Funktion, im Bereich „2“ durch einen s-förmigen Verlauf und im Bereich „3“ durch einen Verlauf nach einer Wurzelfunktion gekennzeichnet.

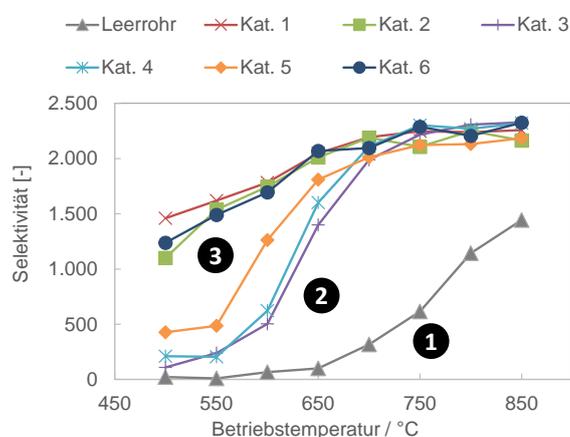


Abbildung 75: Selektivität der verwendbaren Produktgase

Der Anteil an Wasserstoff im produzierten Synthesegas lässt einen klar steigenden Trend bei beiden Katalysatoren des Herstellers A (Katalysator 1 und 2) und dem Katalysator 6 erkennen (Abbildung 76). Die Katalysatoren des Herstellers B und C weisen zwischen 550 °C und 600 °C einen Einbruch der Wasserstoffkonzentration auf.

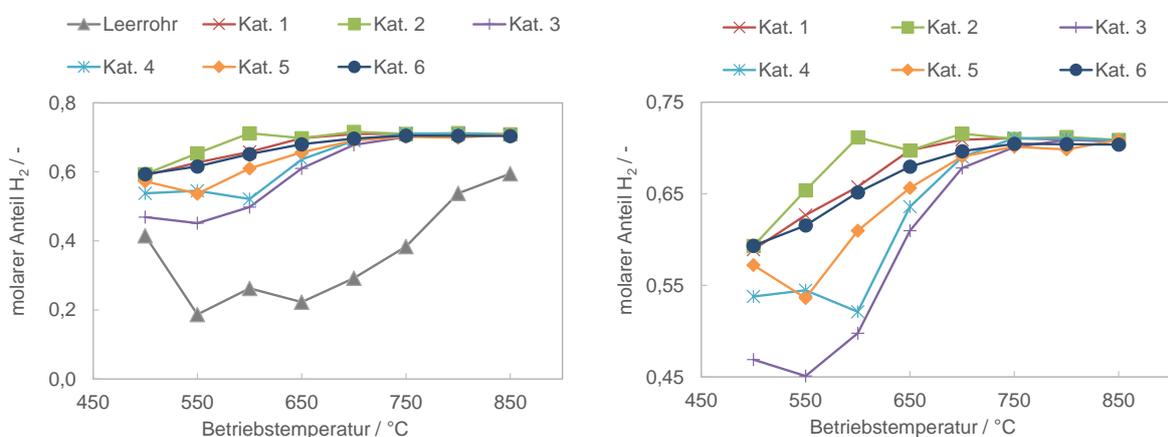


Abbildung 76: Molarer Anteil an H₂ im produzierten Synthesegas (links), molarer Anteil an H₂ ohne Leerrohr Versuch (rechts).

Diese Reduktion deckt sich mit einer verstärkten Bildung von Ethen (Abbildung 77). Diese starke Neigung der Reformierung zu Ethen bei niedrigen Temperaturen, lässt darauf schließen, dass die Katalysatoren 5, 3 und 4 unter 650 °C noch keine geeignete Betriebstemperatur erreicht haben und dadurch ihre volle katalytische Leistung nicht abrufen können. Positiv lässt sich der deutlich höhere Anteil an Wasserstoff aller Katalysatoren gegenüber den Leerrohr-Versuchen anmerken.

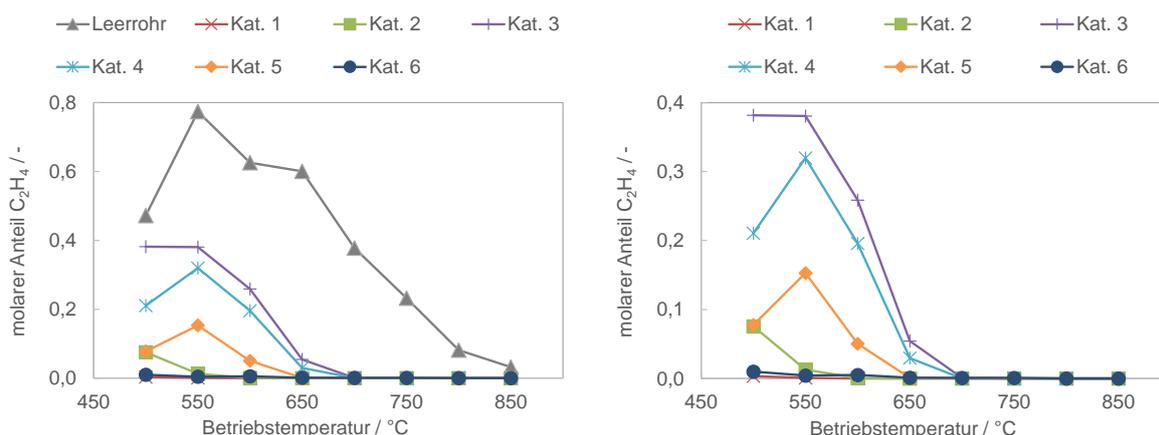


Abbildung 77: Molarer Anteil an C_2H_4 im produzierten Synthesegas (links) und molarer Anteil an C_2H_4 ohne Leerrohr-Versuch (rechts).

Die Bildung von Methan kann bei allen Katalysatoren ab einer Temperatur von 750 °C fast nahezu vollständig unterbunden werden. Unter diesem Temperaturniveau kann bei den Katalysatoren 1 und 6 der höchste Anteil an Methan im Synthesegas nachgewiesen werden. Dieser beläuft sich bei 500 °C auf ca. 13 mol%. Während bei allen Katalysatoren der Methangehalt mit zunehmender Betriebstemperatur sinkt, kann ein deutlicher Anstieg im Leerrohr beobachtet werden (Abbildung 78).

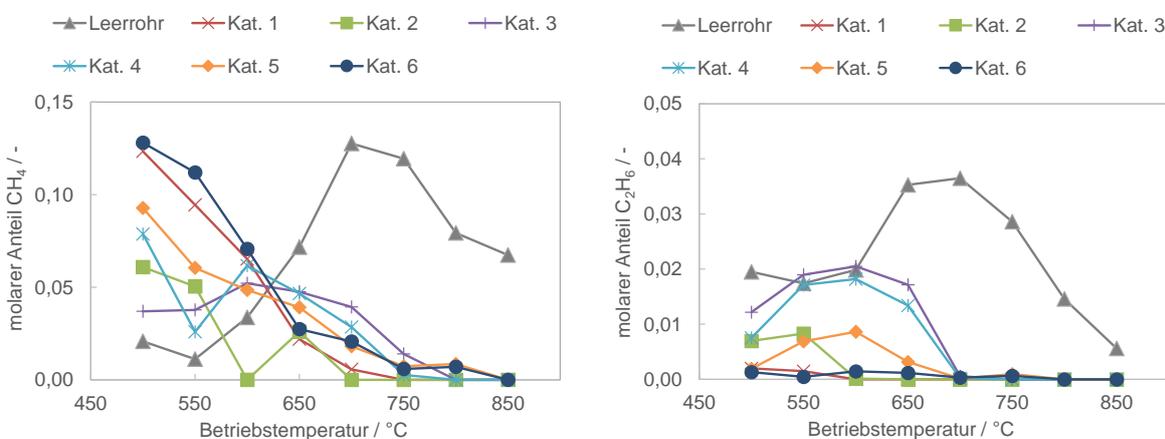


Abbildung 78: Molarer Anteil an CH_4 im produzierten Synthesegas (links) und molarer Anteil an C_2H_6 (rechts).

In Bezug auf die Bildung von Ethan kann für die Katalysatoren 1 und 6 der geringste Anteil kleiner 0,2 mol% über den gesamten Temperaturbereich festgestellt werden. Signifikant zeigt sich die deutlich erhöhte Ethan-Konzentration bei den Katalysatoren des Herstellers B zwischen 550 °C und 650 °C (Abbildung 78).

Auf Basis der genannten Voraussetzung eignet sich der Katalysator 1 des Herstellers A am besten für einen kommerziellen Einsatz. Weitere Alternativen bieten die Katalysatoren 2 und 6 der Hersteller A und D.

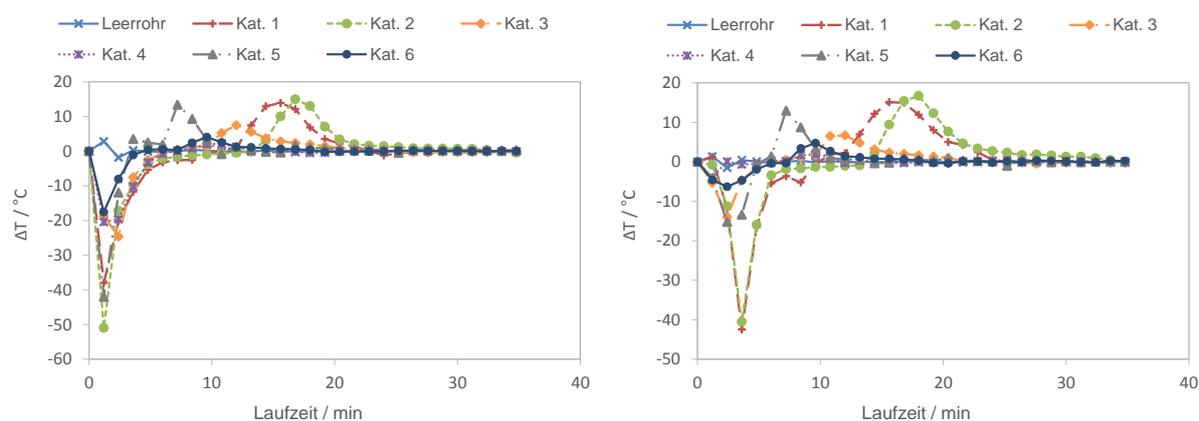


Abbildung 79: Temperaturunterschiede über die gesamte Versuchsdauer bei 750 °C in der Katalysatormitte am Eingang (links) und am Ausgang (rechts).

Die Profile der Temperaturunterschiede an der Katalysatoroberfläche (Abbildung 79) zeigen das Eintreten der endothermen Reaktion in Verbindung mit einem lokalen Temperaturabfall und der darauffolgenden Nachregelung der Betriebstemperatur bei einer Reformierungstemperatur von 750 °C. Eine vergrößerte Darstellung des Temperaturabfalls zeigt in Abbildung 80 am Katalysatoreingang bei den Katalysatoren 2 und 5 die größten Temperaturgradienten von bis zu 50 °C.

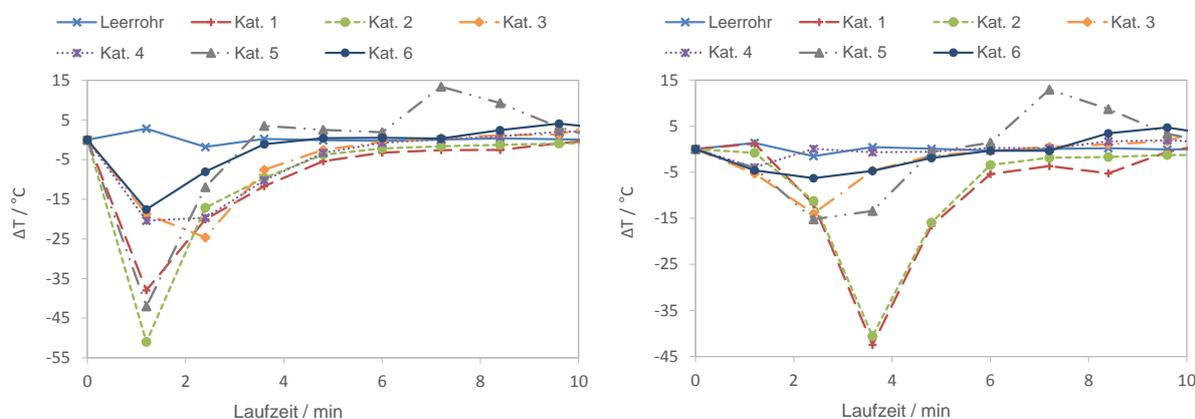


Abbildung 80: Temperaturunterschiede für das Eintreten der endothermen Reaktion bei 750 °C in der Katalysatormitte am Eingang (links) und am Ausgang (rechts).

Die geringste Abkühlung wurde an den Katalysatoren 3, 4 und 6 mit einem Temperaturabfall von ca. 20 °C nachgewiesen. Der geringe Temperaturabfall lässt sich auf die Struktur der Katalysatoren zurückführen. Diese bestehen im Fall der Katalysatoren 3 und 4 aus einem Metallgitter oder besitzen wie Katalysator 6 ein gerolltes Metallband über einer beschichteten Metallfolie. In beiden Fällen sorgt die Metallstruktur für eine bessere Wärmeleitfähigkeit als die Keramikstruktur der Katalysatoren 1, 2 und 5. Aus diesem Grund kann der Wärmeeintrag aufgrund der endothermen Reaktion besser ausgeglichen werden und es kommt zu einer wesentlich geringeren Abkühlung an der Katalysatoroberfläche.

Für die Beurteilung der thermischen Belastung der Katalysatoren sind die zeitliche Verzögerung zwischen Katalysatoreingang und -ausgang und die absolute Temperaturdifferenz innerhalb der ersten vier Minuten relevant. Können die durch die endotherme Reaktion aufgetretenen Temperaturunterschiede und die damit verbundenen thermischen Spannungen im Gefüge des Katalysators nicht ausgeglichen werden, kommt es zu einer mechanischen Zerstörung der Katalysatorstruktur. Besonders stark zeigte sich dieser Effekt bei den Katalysatoren 1 und 2 des Herstellers A (Abbildung 81).

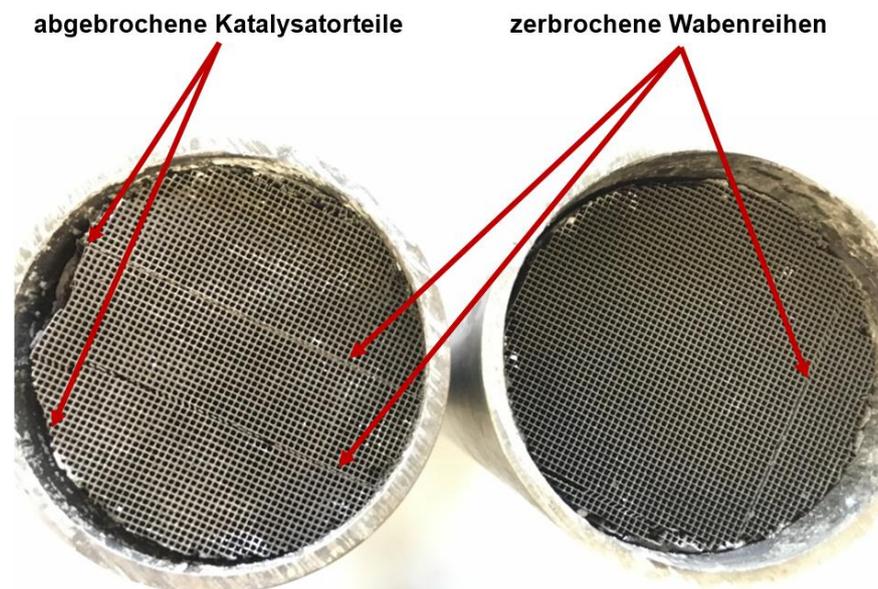


Abbildung 81: Beschädigte Katalysatoren des Herstellers A: Katalysator 2 (links) und Katalysator 1 (rechts).

4 Zusammenfassung

Zur Charakterisierung von sechs kommerziellen Katalysatoren für die Ethanol-Reformierung wurde der Ethanol-Umsatz, der Feed zu Gas Umsatz, die Selektivität der relevanten Produktgase sowie die Synthesegaszusammensetzung bestimmt. Um über thermische Spannungen durch die endotherme Reformierung und die daraus resultierende mechanische Zerstörung der Katalysatoren urteilen zu können, wurden diese über Thermoelemente überwacht und Temperaturprofile an je drei Messpunkten am Katalysatoreingang bzw. -ausgang ermittelt.

Tabelle 18: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse des Katalysator-Screenings bei einem S/E von 4,0 und einem ΔT_{Max} bei 750 °C.

Katalysator [-]	GHSV [h ⁻¹]	ΔT_{Max} [°C]	Temp [°C]	X_{EtOH} [%]	CO/CO ₂ [-]	X_{H_2} [mol%]	X_{CH_4} [mol%]	$X_{\text{C}_2\text{H}_4}$ [mol%]
Leerrohr	-	2,68	500	5,66	1,03	41,48	2,08	47,19
			750	98,20	16,86	38,37	11,94	23,22
Kat. 1	2400	42,46	500	99,53	0,65	58,92	12,34	0,33
			750	100,00	1,74	71,08	0,00	0,00
Kat. 2	2500	50,99	500	93,99	2,08	59,31	6,09	7,54
			750	100,00	1,62	71,01	0,00	0,00
Kat. 3	5000	23,23	500	27,75	4,17	53,79	7,87	21,07
			750	99,98	1,48	71,09	0,27	0,00
Kat. 4	5100	24,63	500	23,19	2,14	46,91	3,7	38,16
			750	100,00	1,37	70,11	1,40	0,00
Kat. 5	2500	43,24	500	30,77	5,35	57,22	9,27	7,76
			750	99,87	1,55	70,15	0,74	0,00
Kat. 6	3000	17,55	500	75,31	0,64	59,34	12,80	0,98
			750	100,00	1,44	70,47	0,58	0,07

Tabelle 18 zeigt dabei die Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse des Katalysator-Screenings. Es wurde nachgewiesen, dass mit allen Katalysatoren ab der Betriebs-temperatur von 750 °C ein nahezu vollständiger Ethanol-Umsatz bei einem S/E (steam to ethanol ratio) von 4,0 erreicht wird. Die Analyse des Synthesegases zeigt bei der Betriebstemperatur von 750 °C bei keinem Katalysator relevante Konzentrationen an Ethen (C₂H₄) und nur geringe Mengen an Methan (CH₄ < 2 mol%). Bei einer Niedertemperatur-Reformierung von 500 °C kommt es bei nahezu alle Katalysatoren zur Bildung von Kohlenwasserstoffen und zur Reduktion des Umsatzes von Ethanol. Bei dieser Betriebstemperatur können nur die Katalysatoren 1 und 6 ein adäquates

Ergebnis hinsichtlich der Synthesegasbelastung mit Kohlenwasserstoffen liefern. Zudem erreicht nur der Katalysator 1 bei einer Betriebstemperatur von 500 °C einen Umsatz von 99,53%. Aufgrund der starken Temperaturgradienten während der Reformierung an der Katalysatoroberfläche (bis zu 50 °C) kommt es zur starken thermischen Belastung der Trägerstruktur.

Durch eine Reproduzierbarkeitsanalyse wurde die Verlässlichkeit der generierten Ergebnisse validiert. Sowohl der ermittelte Ethanol-Umsatz als auch die Synthesegaszusammensetzung wurden in zwei voneinander unabhängigen Versuchsserien mit geringen Abweichungen reproduziert. Die auftretenden Abweichungen konnten in der Bestimmung der Massenbilanz bezüglich ein- und austretender Massenströme (Feed/Gas-Umsatz) zugeordnet werden.

In den ersten Versuchsserien wurde der Einfluss der beiden Inertmaterialien Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Siliziumoxid (SiO_2) untersucht. Es konnte die Reaktionsteilnahme und die Verschlechterung der Reformierung durch das Aluminiumoxid nachgewiesen werden. Die Hauptursache ist die katalytische Aktivität des Al_2O_3 , welche zu einer verstärkten Ablagerung des Kohlenstoffs an dessen Oberfläche führt.

Die Variation des S/E-Verhältnisses zeigte eine geringe Beeinflussung des Ethanol-Umsatzes und des Methan-Anteils im Synthesegas. Eine verstärkte Bildung von Ethen und Ethan konnte bei einem sinkenden Dampfanteil bei niedrigen Reformierungstemperaturen beobachtet werden. Ab einer Temperatur von 800 °C wurden nahezu idente Synthesegaszusammensetzungen und Umsätze nachgewiesen.

Der Einfluss der Raumgeschwindigkeit (GHSV) zeigte sich bei Variation der Verweilzeit am Katalysator. Es wurde eine Verminderung des Ethanol-Umsatzes mit zunehmendem GHSV bis zu einer Temperatur von 750 °C nachgewiesen. Zusätzlich stieg mit zunehmendem GHSV der Anteil der Kohlenwasserstoffe im Synthesegas und im Temperaturbereich von 750 °C und 850 °C bildete sich verstärkt Methan.

Die Vergrößerung der Katalysatoroberfläche führte zur generellen Verbesserung der wesentlichen Parameter der Reformierung, wie zum Beispiel dem Anstieg des Ethanol-Umsatzes und der Katalysatoraktivität.

5 Anhang

5.1 Literaturverzeichnis

- [1] OECD/IEA 2015 World Energy Outlook, IEA Publishing, Licence: www.iea.org/t&c, 2014.
- [2] M. Thaler, „Kontaktmassenentwicklung für den Metall-Dampf-Prozess zur Erzeugung,“ pp. 1-25, 2009.
- [3] Mihaela Pacesila, S. G. Burcea, S. E. Colesca, „Analysis of renewable energies in European Union,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 156-170, 11 Dezember 2015.
- [4] M. Balat, „Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems,“ *international journal of hydrogen energy* 33, pp. 4013-4029, 8 August 2008.
- [5] S. Sharma, S. K. Ghoshal, „Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 43, pp. 1151-1158, 18 Dezember 2015.
- [6] N. Armaroli ,V. Balzani, „The Hydrogen Issue,“ *ChemSusChem*, pp. 21-36, 2011.
- [7] I. Dincer, C. Acar, „Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability,“ *international journal of hydrogen energy* 40, pp. 11094-1111, 8 Jänner 2015.
- [8] R. Chaubey, S. Sahu, O. O. James, S. Maity, „A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 23, pp. 443-462, 9 April 2013.
- [9] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali and S. Adhikari, „Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review,“ *Energy & Fuels*, pp. 2098-2106, 21 Juni 2005.
- [10] A. Ursua, L. M. Gandia, P. Sanchis, „Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends,“ *Proceedings of the IEEE* 100, pp. 410-426, Februar 2012.
- [11] R. Bhandari, C. A. Trudewind, P. Zapp, „Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis - a review,“ *Journal of Cleaner Production* 85, pp. 151-163, 15 August 2013.
- [12] E. Shoko, B. McLellan, A.L. Dicks, J.C. Diniz da Costa, „Hydrogen from coal: Production and utilisation technologies,“ *International Journal of Coal Geology* 65, pp. 213-222, 8 August 2005.

- [13] G. Rabenstein, V. Hacker, „Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis,“ *Journal of Power Sources*, pp. 1293-1304, 15 August 2008.
- [14] P. D. Vaidya, A. E. Rodrigues, „Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells,“ *Chemical Engineering Journal* 117, pp. 39-49, 9 Dezember 2005.
- [15] J.L. Contreras, J. Salmones, J.A. Colín-Luna, L. Nuno, B. Quintana, I. Cordova, B. Zeifert, C. Tapia, G.A. Fuentes, „Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review),“ *International journal of hydrogen energy* 39, pp. 18835-18853, 12 September 2014.
- [16] J.P. Breen, R. Burch, H.M. Coleman, „Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications,“ *Applied Catalysis B: Environmental* 39, pp. 65-74, 31 März 2002.
- [17] T. Hou, S. Zhang, Y. Chen, D. Wang, W. Cai, „Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism,“ *Renewable and Sustainable Energy Review*, pp. 132-148, 3 Jänner 2015.
- [18] J. Larminie, A. Dicks, „Fuelling Fuel Cells,“ in *Fuel Cell Systems Explained*, West Sussex (England), John Wiley & Sons Ltd., 2003, pp. 229-305.
- [19] P. Li, Z. Wang, Z. Qiao, Y. Liu, X. Cao, W. Li, „Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification,“ *Journal of Membrane Science* 495, pp. 130-168, 14 August 2015.
- [20] X. Y. Chen, L. X. Wei, F. S. Yang, Z. X. Zhang, „A review on the metal hydride based hydrogen purification and separation technology,“ *Applied Mechanics and Materials* 448-453, pp. 3027-3036, 22 September 2014.
- [21] S. McIntosh, R. J. Gorte, „Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells,“ *Chemical Review* 104, pp. 4845-4865, 2004.
- [22] J. Larminie, A. Dicks, „The Solid Oxide Fuel Cell,“ in *Fuel Cell Systems Explained*, West Sussex (England), John Wiley & Sons Ltd., 2003, pp. 207-225.
- [23] F.A. Al-Sulaiman, I. Dincer, F. Hamdullahpur, „Energy analysis of a trigeneration plant based on solid oxide fuel cell and organic Rankine cycle,“ *Int. Journal Hydrogen Energy* 35, pp. 5104-5113, 2010.
- [24] S. P. Jiang, „Challenges in the development of reversible solid oxide cell technologies: a mini review,“ *ASIA-PACIFIC JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING* 11, pp. 386-391, 18 Februar 2016.
- [25] S. C. Singhal, „Review Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications,“ *Solid State Ionics* 152-153, pp. 405-410, 22 Jänner 2002.
- [26] E. Kraveva, S. Goicoechea, H. Ehrich, „Syngas production by catalytic reforming of renewables for power generation in solid oxide fuel cells,“ *Catalysis Science & Technology* 6, pp. 4159-4167, 19 Jänner 2016.

- [27] P. Tippawan, S.i Assabumrungrat, A. Arpornwichanop, „Theoretical Study on the Ethanol-Fueled SOFC System Integrated with Dehumidifier,“ *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS* 39, pp. 1465-1470, 2014.
- [28] V. Liso, G. Cinti, M. P. Nielsen, U. Desideri, „Solid oxide fuel cell performance comparison fueled by methane, MeOH, EtOH and gasoline surrogate C₈H₁₈,“ *Applied Thermal Engineering* 99, pp. 1101-1109, 12 Februar 2016.
- [29] D. Borello, A. Di Carlo, C. Boigues-Munoz, S. J. McPhail, G. Cinti, D. Penchini, „The influence of bio-syngas composition on the derating of solid oxide fuel cells,“ *Energy Procedia* 61, pp. 1099 - 1102, 2014.
- [30] E. Heitz, „Korrosion und Korrosionsschutz in Systemen mit neuen Energieträgern und Brennstoffen,“ *Chemie Ingenieur Technik*, pp. 357-363, 1986.
- [31] Polytec PT, „Datenblatt Resbond 940HE,“ Waldbronn (Deutschland), 2008.
- [32] D. L. Gavin (Johnson Matthey Technology), „Safety Data Sheet Catalyst monoliths R43 and R43,“ Reading England, 2011.
- [33] Hersteller A, „Hersteller A HiFUEL,“ Reading (England).
- [34] Hersteller B, „Material safety data sheet (MSDS) -SREF,“ Lund (Schweden), 2014.
- [35] Hersteller B, „Manufacture specification,“ Lund (Schweden), 2015.
- [36] Hersteller C Technologies, LLC, „MATERIAL SAFETY DATA Rh/CeO₂-ZrO₂ Ethanol Catalyst,“ Rochester (USA), 2016.
- [37] N. Yaghabi, „The role of gas hourly space velocity and feed composition for catalytic oxidative coupling of methane: Experimental study,“ *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*, Bd. 25, pp. 1-10, 17 August 2013.
- [38] S.A. Sherif, D. Yogi Goswami, E.K. (Lee) Stefanakos, A. Steinfeld, „Quantifying Reactor Performance and Parameters,“ in *Handbook of Hydrogen Energy*, CRC Press, 2014, pp. 28-32.
- [39] Linde Gas GmbH, Analysezertifikat nach DIN EN ISO 6141, Stadl-Paura (Österreich), 2016.
- [40] Air Liquide, Analysezertifikat nach DIN EN ISO 6141, 2016.
- [41] Sigma-Aldrich Co. LLC, „Sicherheitsdatenblatt Acetaldehyd,“ 2016.
- [42] E. Müller-Erlwein, „Umsatzgrad, Ausbeute, Selektivität,“ in *Chemische Reaktionstechnik*, Wiesbaden (Deutschland), Springer Spektrum, 2015, pp. 33-37.
- [43] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, „Wärme und verschiedene Arten der Wärmeübertragung,“ in *VDI-Wärmeatlas, 11. Auflage*, Düsseldorf, Springer Vieweg, 2006, pp. 19-23.
- [44] G. Emig, E. Klemm, „Thermodynamik chemischer Reaktionen,“ in *Technische Chemie, Einführung in die Chemische Reationstechnik*, Heidelberg (Deutschland), Springer, 2005, pp. 107-125.

- [45] A.F. Holleman, N. Wibegr, „Kohlenstoffmonoxid,“ in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Berlin, Walter de Gruyter, 2007, pp. 896-900.
- [46] E. Müller-Erlwein, „Berechnung chemischer Gleichgewichte,“ in *Chemische Reaktionstechnik*, Wiesbaden (Deutschland), Springer Spektrum, 2015, pp. 37-42.
- [47] A. Hedayati, O. Le Corre, B. Lacarrière, J. Llorca, „Experimental and exergy evaluation of ethanol catalytic steamreforming in a membrane reactor,“ *Catalysis Today*, pp. 68-78, 12 Februar 2016.
- [48] A. Bshish, Z. Yaakob, B. Narayanan, R. Ramakrishnan, A. Ebshish, „Steam-reforming of ethanol for hydrogen production,“ *Versita Chemical Papers*, pp. 251-266, 20 Oktober 2010.
- [49] J. Vicente, A. Remiro, A. Atutaxa, E. Epelde, A. Gayubo, J. Erena, „Hydrogen Production By Steam Reforming Of Ethanol Over Ni/SiO₂ Catalysts,“ *Chemical Engineering Transactions*, pp. 61-66, 2009.
- [50] L. Coronela, J.F. Múneraa, A.M. Tarditi, M.S. Morenob, L.M. Cornagliaa, „Hydrogen productionbyethanolsteamreformingoverRh,“ *AppliedCatalysisB:Environmental*, pp. 254-266, 27 Mai 2014.
- [51] L. V. Mattos, G. Jacobs, B. H. Davis and F. B. Noronha, „Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation,“ *American Chemical Society Chemical Reviews*, pp. 4094-4123, 23 Mai 2012.

5.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bedarf an elektrischer Energie aufgeschlüsselt auf die primären Energieträger (links); CO ₂ Emissionen der sechs primären Wirtschaftssektoren (rechts) [1].	1
Abbildung 2: Hauptbereiche für die Verwendung von Wasserstoff (links); primäre Quellen für die Wasserstoffproduktion weltweit (rechts) [6].	2
Abbildung 3: Mögliche Arten der Prozessführung während der Reformierung [13].	5
Abbildung 4: Schematisch dargestelltes Reaktionsnetzwerk der Ethanol-Dampfreformierung [17].	7
Abbildung 5: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Ethanol-Dampfreformierung und Katalysator-Charakterisierung.	12
Abbildung 6: Reaktor mit Keramikrohr im Klapprohrofen.	13
Abbildung 7: Darstellung des Reaktors im Vollschnitt (links); gesamte Baugruppendarstellung (rechts).	14
Abbildung 8: Einführen einer Katalysatorhülse in den Reaktor.	14
Abbildung 9: Katalysator des Herstellers B verklebt in einer Hülse vor dem Einsatz im Reaktor (links); Anschlussflansch des Reaktors im Klapprohrofen mit Gaszuleitung und vier Rohrleitungen für Temperaturelemente zur Temperaturüberwachung (rechts).	15
Abbildung 10: Thermoelemente zur Erstellung des Temperaturprofils am Katalysator Reaktoreingang (links) und Reaktorausgang (rechts).	16
Abbildung 11: Hersteller A Katalysator 1 (links), Oberfläche Katalysator 1 (Mitte) und Katalysator 2 (rechts).	21
Abbildung 12: Hersteller B Katalysator 3 (links), Katalysator 3-Stapel mit 10 mm (Mitte) und Katalysator 4 (rechts).	22
Abbildung 13: Hersteller C Katalysator 5 (links), Oberfläche (Mitte) und in Hülse verbaut (rechts).	23
Abbildung 14: Hersteller D Katalysator 6 (links), Oberfläche (Mitte) und in Hülse verbaut (rechts).	23
Abbildung 15: Temperaturprofil mit charakteristischen Zonen am Beispiel des Katalysators 1 bei einem Ethanol-Anteil von 55 vol.% (S/E = 2,7) im Feed und einer Betriebstemperatur von 700 °C.	31
Abbildung 16: Ethanol-Umsatz im Leerrohr in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur des Reaktors (links); Zusammensetzung des Synthesegases bei der jeweiligen Reformierungstemperaturen im Leerrohr (rechts).	32
Abbildung 17: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) im Leerrohr (S/E = 4,0).	33
Abbildung 18: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei T = 750 °C im Leerrohr (S/E = 4,0).	34
Abbildung 19: Ethanol-Umsatz am Katalysator 1 mit Al ₂ O ₃ als Inertmaterial (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 1 mit Al ₂ O ₃ als Inertmaterial (rechts).	36
Abbildung 20: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 1 mit Al ₂ O ₃ als Inertmaterial (S/E = 4,0).	36

Abbildung 21: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750\text{ °C}$ am Katalysator 1 mit Al_2O_3 als Inertmaterial ($S/E = 4,0$).	37
Abbildung 22: Ethanol-Umsatz am Katalysator 1 mit SiO_2 als Inertmaterial (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 1 mit SiO_2 als Inertmaterial (rechts).	38
Abbildung 23: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 1 mit SiO_2 als Inertmaterial ($S/E = 4,0$).	39
Abbildung 24: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750\text{ °C}$ am Katalysator 1 mit SiO_2 als Inertmaterial ($S/E = 4,0$).....	40
Abbildung 25: Ethanol-Umsatz am Katalysator 1 bei einem S/E von 2,7 (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 1 (rechts).....	41
Abbildung 26: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 1 bei S/E von 2,7.	42
Abbildung 27: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750\text{ °C}$ am Katalysator 1 bei einem S/E von 2,7.	42
Abbildung 28: Ethanol-Umsatz am Katalysator 1 bei einem S/E von 2,2 (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 1 (rechts).....	43
Abbildung 29: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 1 bei einem S/E von 2,2.	44
Abbildung 30: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750\text{ °C}$ am Katalysator 1 bei einem S/E von 2,2.	44
Abbildung 31: Ethanol-Umsatz am Katalysator 2 bei einem S/E von 4,0 (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 2 (rechts).....	45
Abbildung 32: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 2 bei einem S/E von 4,0.	46
Abbildung 33: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750\text{ °C}$ am Katalysator 2 bei einem S/E von 4,0.	46
Abbildung 34: Ethanol-Umsatz am Katalysator 2 bei einem S/E von 2,7 (links), Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 2 (rechts).....	48
Abbildung 35: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 2 bei einem S/E von 2,7.	48
Abbildung 36: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750\text{ °C}$ am Katalysator 2 bei einem S/E von 2,7.	49
Abbildung 37: Ethanol-Umsatz am Katalysator 2 bei einem S/E von 2,2 (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 2 (rechts).....	50
Abbildung 38: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 2 bei einem S/E von 2,2.	51

Abbildung 39: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750\text{ °C}$ am Katalysator 2 bei einem S/E von 2,2.	51
Abbildung 40: Ethanol-Umsatz am Katalysator 3 (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 3 (rechts).	52
Abbildung 41: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 3.	53
Abbildung 42: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750\text{ °C}$ am Katalysator 3.	53
Abbildung 43: Ethanol-Umsatz am Katalysator 4 (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 4 (rechts).	54
Abbildung 44: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 4.	55
Abbildung 45: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750\text{ °C}$ am Katalysator 4.	55
Abbildung 46: Ethanol-Umsatz am Katalysator 5 (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 5 (rechts).	56
Abbildung 47: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 5.	57
Abbildung 48: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750\text{ °C}$ am Katalysator 5.	57
Abbildung 49: Ungleichmäßige Wärmeverteilung am Reaktor bei der Versuchsserie des Katalysators 5 am Ende der Messreihe.	58
Abbildung 50: Ethanol-Umsatz am Katalysator 6 (links); Zusammensetzung des Synthesegases über die Reformierungstemperaturen am Katalysator 6 (rechts).	59
Abbildung 51: Selektivität der verwendbaren Synthesegase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 6.	60
Abbildung 52: Charakteristisches Temperaturprofil (links) und Temperaturdifferenz (rechts) über die Versuchszeit bei $T = 750\text{ °C}$ am Katalysator 6.	60
Abbildung 53: Vergleich des Ethanol-Umsatzes zwischen Al_2O_3 und SiO_2 als Inertmaterial (links); Selektivität der verwendbaren Produktgase (rechts).	61
Abbildung 54: Synthesegaszusammensetzung für die Inertmaterialien Al_2O_3 und SiO_2 ; H_2 , CO , CO_2 (links) und Kohlenwasserstoffe (rechts).	62
Abbildung 55: CO/CO_2 -Verhältnis (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 1 mit dem Vergleich zwischen Al_2O_3 und SiO_2 als Inertmaterial.	63
Abbildung 56: Inertmaterial nach der Reformierung Al_2O_3 (links) und SiO_2 (rechts). ..	63
Abbildung 57: Vergleich der Ethanol-Umsätze aus der Reproduzierbarkeitsanalyse für die Versuchsserien 1 und 2 am Katalysator 3 über den gesamten Temperaturbereich (links); Selektivität der verwendbaren Produktgase (rechts).	64
Abbildung 58: Synthesegaszusammensetzung für Versuchsserie 1 und 2 H_2 , CO , CO_2 (links) und Kohlenwasserstoffe (rechts).	65

Abbildung 59: Vergleich der Temperaturprofile aus der Reproduzierbarkeitsanalyse für die Versuchsserien 1 und 2 am Katalysator 3 für eine Betriebstemperatur von 750 °C am Katalysatoreingang (links) und am Katalysatorausgang (rechts).....	66
Abbildung 60: Molares CO/CO ₂ -Verhältnis (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 3 mit dem Vergleich zwischen Versuchsserie 1 und Versuchsserie 2.....	66
Abbildung 61: Vergleich des Ethanol-Umsatzes zwischen den unterschiedlichen molaren Verhältnissen der Feed-Zusammensetzung (links); Selektivität der verwendbaren Produktgase (rechts).	67
Abbildung 62: Synthesegaszusammensetzung für unterschiedliche molare Verhältnissen der Feed-Zusammensetzung H ₂ , CO, CO ₂ (links) und Kohlenwasserstoffe (rechts).	69
Abbildung 63: Molares CO/CO ₂ Verhältnis (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 1 für unterschiedliche molare Verhältnissen der Feed-Zusammensetzung.....	69
Abbildung 64: Vergleich der Temperaturprofile für unterschiedliche molare Verhältnissen der Feed-Zusammensetzung bei einer Betriebstemperatur von 750 °C am Katalysatoreingang (links); am Katalysatorausgang (rechts).....	70
Abbildung 65: Zerstörter Katalysator 1 nach der letzten Reformierung (links); Verformung und Verschiebung des Katalysators 1 im Vergleich mit einem neu eingeklebten Katalysator 2 (rechts).	70
Abbildung 66: Temperaturgradient in der Katalysatormitte bei verschiedenen S/E Verhältnissen am Eingang (links) und am Ausgang (rechts).	71
Abbildung 67: Vergleich des Ethanol-Umsatzes zwischen den unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten über den gesamten Temperaturbereich (links); zwischen 750 °C und 850 °C (rechts).....	72
Abbildung 68: Synthesegaszusammensetzung für GHSV = 10100, 5100 und 2600 H ₂ , CO, CO ₂ (links); Kohlenwasserstoffe (rechts).....	73
Abbildung 69: Selektivität der verwendbaren Produktgase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 3 für GHSV = 10100, 5100 und 2600.	74
Abbildung 70: Vergleich der Temperaturprofile für GHSV = 10100, 5100 und 2600 bei einer Betriebstemperatur von 750 °C am Katalysatoreingang (links) und am Katalysatorausgang (rechts).....	74
Abbildung 71: Vergleich des Ethanol-Umsatzes zwischen den Katalysatoren 3 (Mesh 12) und 4 (Mesh 20) des Herstellers B über den gesamten Temperaturbereich (links); Detaillierter Ausschnitt zwischen 650 °C und 850 °C (rechts).	76
Abbildung 72: Vergleich der Synthesegaszusammensetzung zwischen den Katalysatoren 3 (Mesh 12) und 4 (Mesh 20) des Herstellers B H ₂ , CO und CO ₂ (links) und Kohlenwasserstoffe (rechts).	77
Abbildung 73: Selektivität der verwendbaren Produktgase (links) und umgesetzte Menge an Feed (rechts) am Katalysator 3 (Mesh 12) und 4 (Mesh 20).	77
Abbildung 74: Vergleich der getesteten Katalysatoren Ethanol-Umsatz (links) und Feed zu Gas-Umsatz (rechts).	78
Abbildung 75: Selektivität der verwendbaren Produktgase	79
Abbildung 76: Molarer Anteil an H ₂ im produzierten Synthesegase (links), molarer Anteil an H ₂ ohne Leerrohr Versuch (rechts).	79

Abbildung 77: Molarer Anteil an C ₂ H ₄ im produzierten Synthesegase (links) und molarer Anteil an C ₂ H ₄ ohne Leerrohr-Versuch (rechts).....	80
Abbildung 78: Molarer Anteil an CH ₄ im produzierten Synthesegase (links) und molarer Anteil an C ₂ H ₆ (rechts).	80
Abbildung 79: Temperaturunterschiede über die gesamte Versuchsdauer bei 750 °C in der Katalysatormitte am Eingang (links) und am Ausgang (rechts). .	81
Abbildung 80: Temperaturunterschiede für das Eintreten der endothermen Reaktion bei 750 °C in der Katalysatormitte am Eingang (links) und am Ausgang (rechts).	81
Abbildung 81: Beschädigte Katalysatoren des Herstellers A: Katalysator 2 (links) und Katalysator 1 (rechts).	82

5.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: SOFC Reaktionen in Abhängigkeit des zugeführten Brennstoffes A (Anodenreaktion); K (Kathodenreaktion); OV (Gesamtreaktion).....	9
Tabelle 2: Verwendete Geräte und Maschinen.....	17
Tabelle 3: Verwendete Mess-, Steuer- und Regeltechnik.....	18
Tabelle 4: Regressionsgeraden für den Förderstrom der Pumpe bei unterschiedlichen Ethanol-Anteilen im Feed.....	18
Tabelle 5: Eingesetzte flüssige Chemikalien.	19
Tabelle 6: Eingesetzte Feststoffe.	19
Tabelle 7: Eingesetzte und während dem Prozess reformierte Produktgase.	20
Tabelle 8: Abmessungen und Materialeigenschaften des Metallgitters der Katalysatoren 3 und 4.	22
Tabelle 9: Berechnete Raumgeschwindigkeiten (GHSV) für die eingesetzten Betriebsparameter der verwendeten Katalysatoren.....	24
Tabelle 10: Für Gasanalytik verwendete Gase [39], [40].	27
Tabelle 11: Für quantitative Bestimmung der flüssigen Komponenten im Reformat verwendete Chemikalien.	29
Tabelle 12: Komponentenanalyse des eingesetzten Feeds, des Reformats bei 500 °C und des Reformats bei 800 °C, bei der Reformierung am Katalysator 1 mit SiO ₂ als Inertmaterial (S/E = 4,0).	39
Tabelle 13: Komponentenanalyse des eingesetzten Feeds, des Reformats bei der Verwendung von Al ₂ O ₃ und bei der Verwendung von SiO ₂ , während der Reformierung am Katalysator 1 mit einer Betriebstemperatur von 650 °C und einem S/E von 4,0.	62
Tabelle 14: Komponentenanalyse des eingesetzten Feeds, des Reformats bei Versuchsserie 1 und Versuchsserie 2, während der Reformierung am Katalysator 3 mit einer Betriebstemperatur von 550 °C und einem S/E von 4,0.	65
Tabelle 15: Komponentenanalyse der Reformate bei einem S/E = 2,2; S/E = 2,7 und S/E = 4,0 während der Reformierung am Katalysator 1 mit einer Betriebstemperatur von 550 °C.	68
Tabelle 16: GHSV und Verweilzeit für die Untersuchungen zum Einfluss der Raumgeschwindigkeit am Katalysator 3.	72
Tabelle 17: Komponentenanalyse der Reformate bei einem GHSV = 2600, GHSV = 5100 und GHSV = 10100 während der Reformierung am Katalysator 3 mit einer Betriebstemperatur von 550 °C.....	73
Tabelle 18: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse des Katalysator-Screenings bei einem S/E von 4,0 und einem ΔT_{Max} bei 750 °C.	83

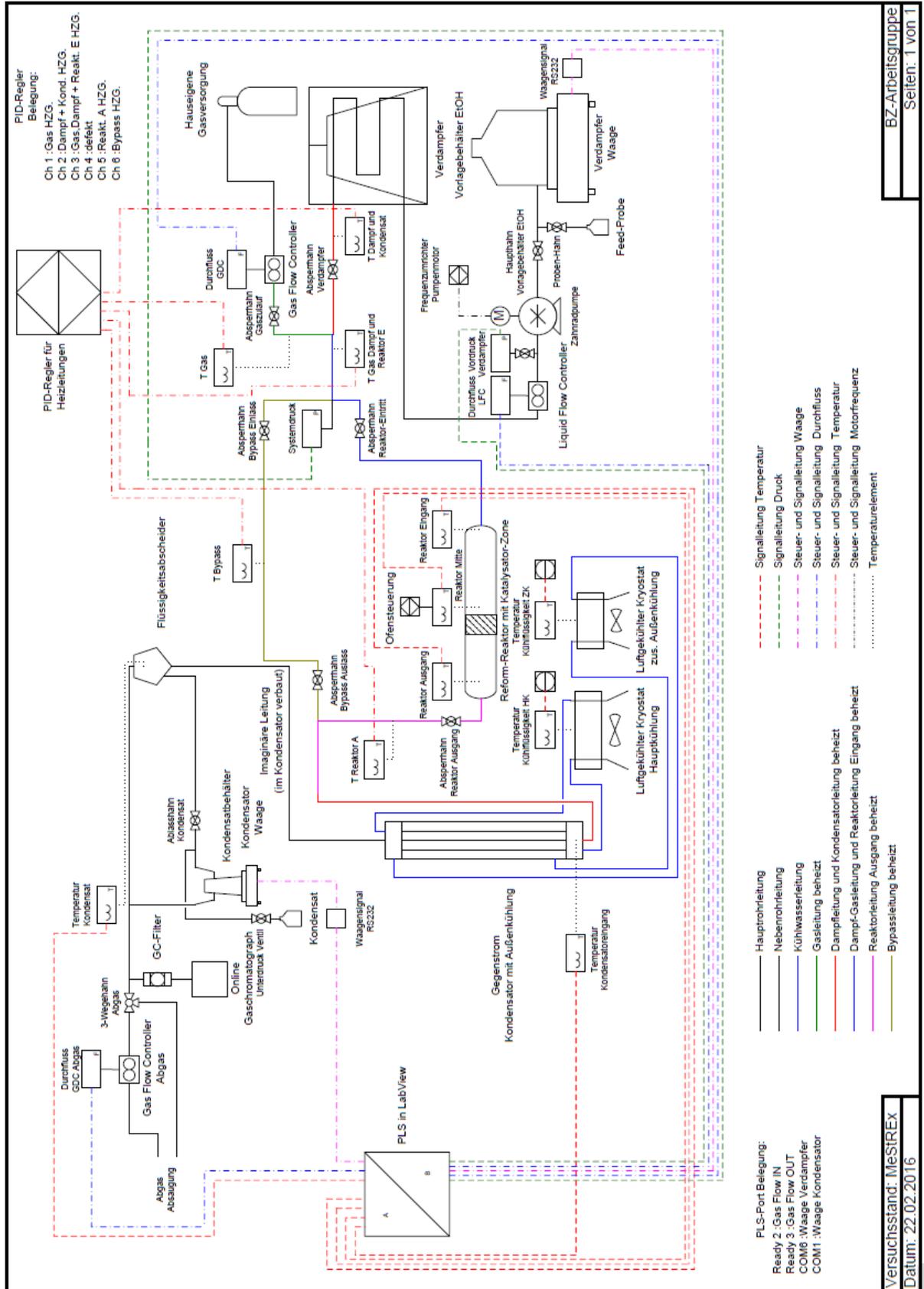
5.4 Gleichungsverzeichnis

Gleichung (1): Kohlevergasung unter Zugabe von Wasserdampf	4
Gleichung (2): Reformierung von Ethanol zu Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid...	6
Gleichung (3): Reformierung von Ethanol zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid	6
Gleichung (4): Wasserstoffabspaltung zu Acetaldehyd	6
Gleichung (5): Spaltung von Acetaldehyd zu Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid...	6
Gleichung (6): Spaltung von Acetaldehyd zu Methan und Kohlenstoffmonoxid	6
Gleichung (7): Spaltung von Ethanol zu Methan, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff	6
Gleichung (8): Methan-Dampfreformierung	6
Gleichung (9): Wassergas- Shiftreaktion während Ethanol-Dampfreformierung	6
Gleichung (10): Kondensation von Acetaldehyd und Decarboxylierung	7
Gleichung (11): Dehydrierung von Ethanol zu Ethen.....	7
Gleichung (12): Zerfall von Ethen	7
Gleichung (13): Boudouard Reaktion	7
Gleichung (14): Methan Cracking	7
Gleichung (15): Pyrolyse des Methans	10
Gleichung (16): Dampf-Reformierung von Methan	11
Gleichung (17): Wassergas-Shiftreaktion in einer SOFC	11
Gleichung (18): Berechnung der Raumgeschwindigkeit (GHSV)	24
Gleichung (19): Berechnung des Katalysatorvolumens (VKatalysator)	24
Gleichung (20): Berechnung der Verweilzeit τ	25
Gleichung (21): Dampf- Ethanolverhältnis (Steam to Ethanol ratio)	25
Gleichung (22): Selektivität der Produktgase.....	30
Gleichung (23): Berechnung der umgesetzten Menge Feed zu Gas.....	30
Gleichung (24): Berechnung des Ethanol-Umsatzes.....	30

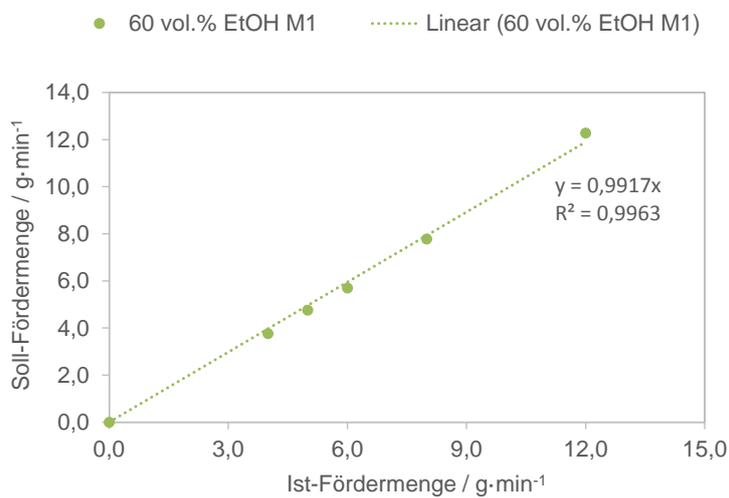
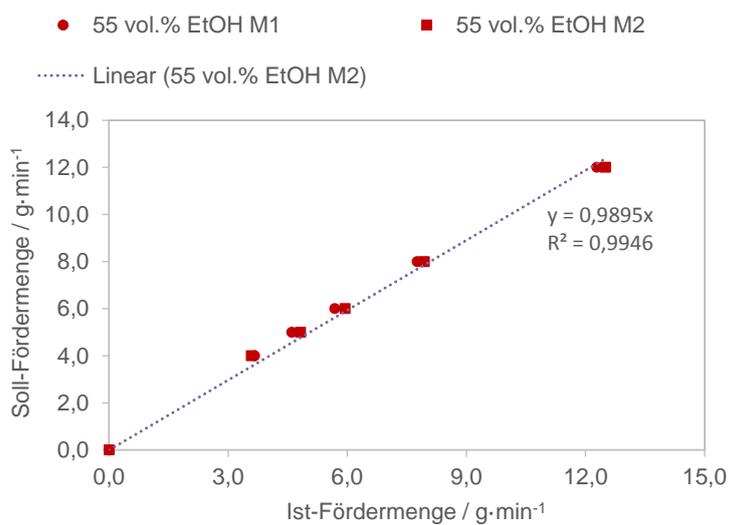
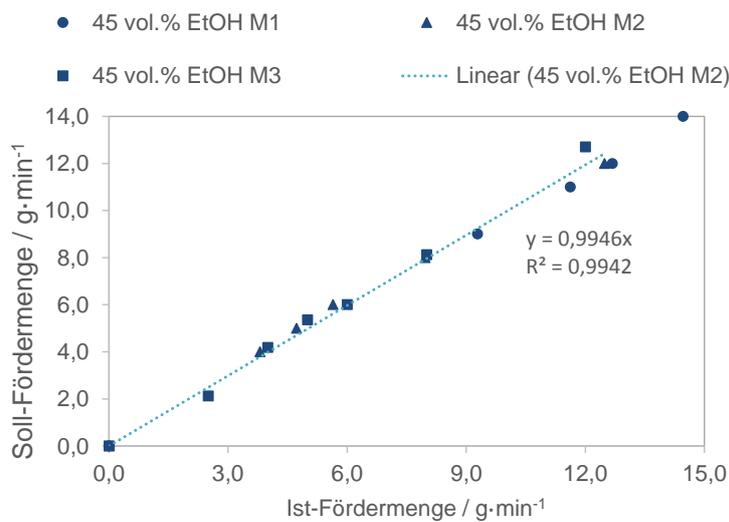
5.5 Abkürzungsverzeichnis

SOFC.....	Fest-Oxid-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell)
PEM.....	Protonenaustauschmembran (Proton Exchange Membran)
YSZ.....	Yttrium stabilisiertes Zirkonium (Yttria-stabilized zirconia)
GHSV.....	Raumgeschwindigkeit (Gas Hourly Space Velocity)
R&I.....	Rohrleitung und Instrumental Schema
XRD.....	Röntgenbeugung (X-ray diffraction)
SEM.....	Rasterelektronenmikroskop (scanning electron microscope)
τ	Verweilzeit
EtOH.....	Ethanol
S/E.....	Dampf/Ethanol-Verhältnis (Steam to ethanol ratio)
PLS.....	Prozessleitsystem
GC.....	Gaschromatograph
GC-MS.....	Gaschromatograph-Massenspektrometer
FID.....	Flammenionisationsdetektor
WLD.....	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
X.....	Umsatz einer Komponente
x.....	molarer Anteil einer Komponente

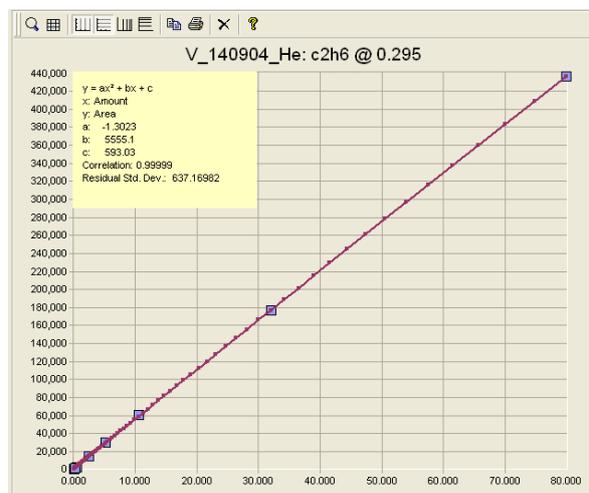
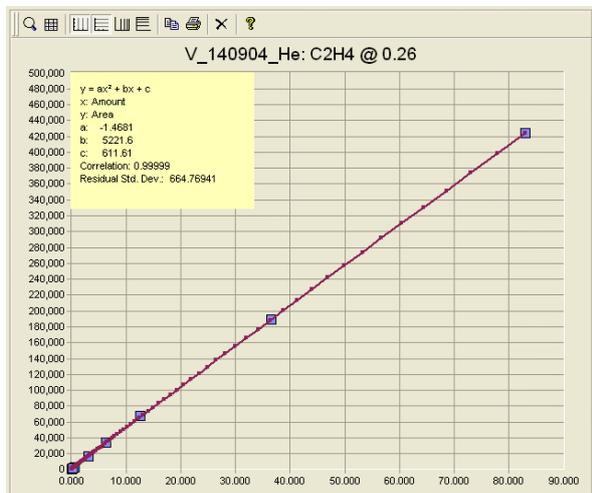
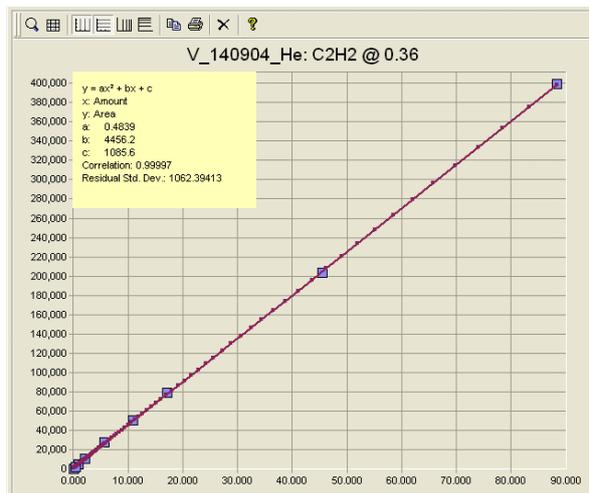
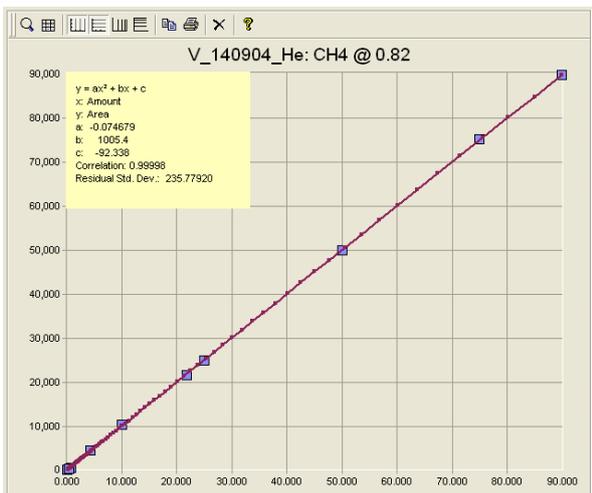
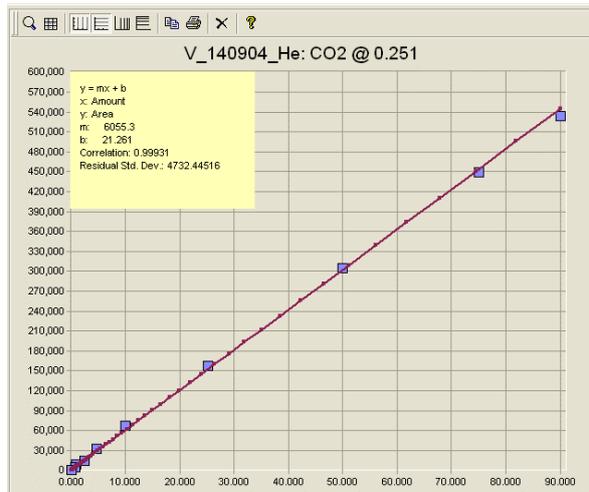
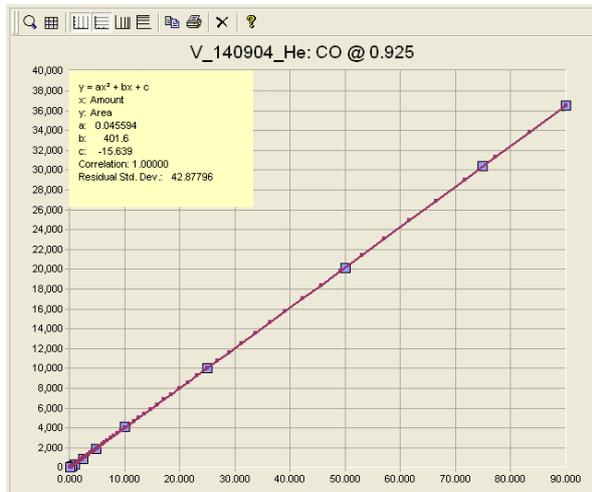
5.6 R&I Schema der Versuchsanlage

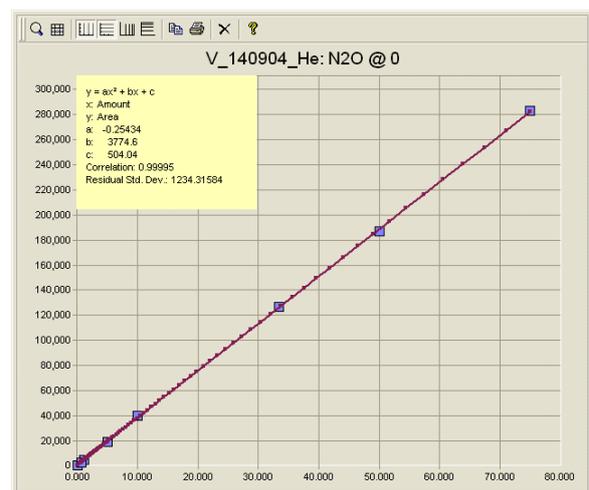
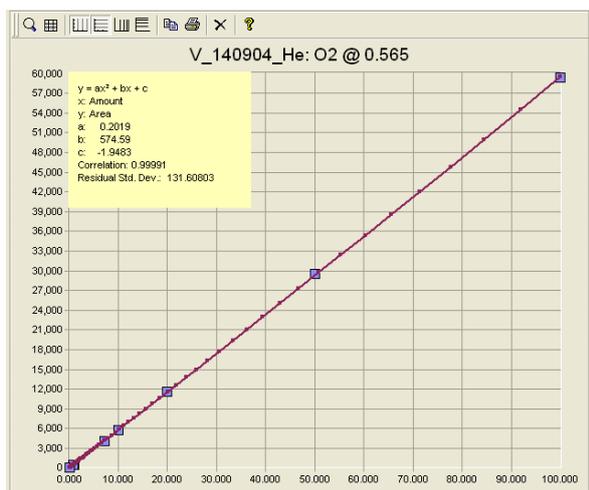
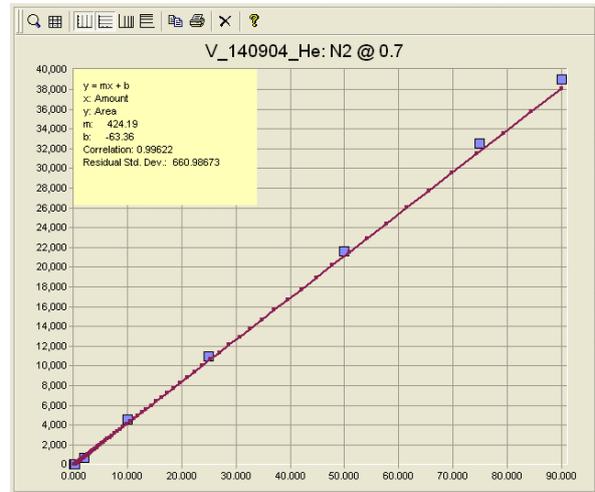
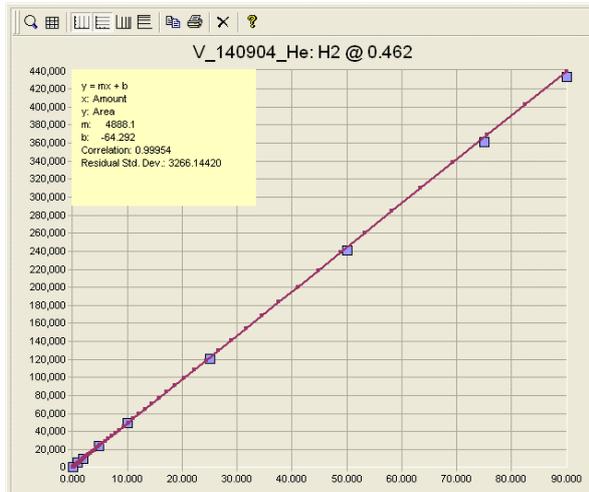


5.7 Pumpenkennlinien

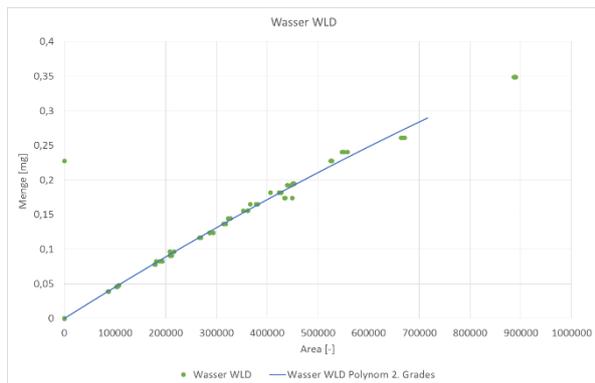


5.8 Kalibration micro GC Agilent



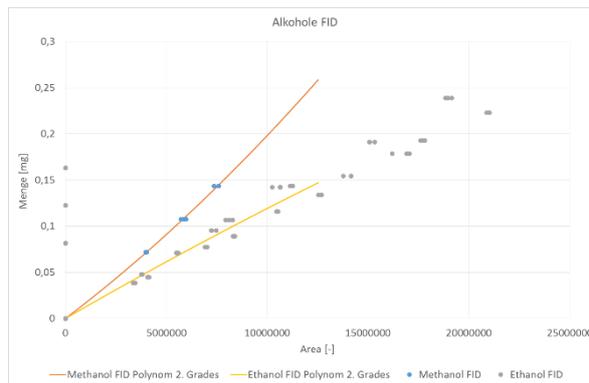


5.9 Kalibration GC Shimadzu 2010 Plus



$$y_{\text{H}_2\text{O}} = A \cdot x^2 + B \cdot x$$

$y = \text{amount}$
 $x = \text{area}$
 $A = -7,86637 \cdot 10^{-14}$
 $B = 4,60632 \cdot 10^{-7}$
 $R^2 = 0,970831174$

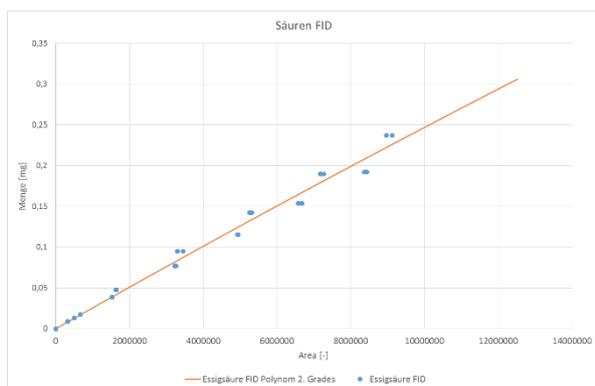


$$y_{\text{MeOH}} = A \cdot x^2 + B \cdot x$$

$y = \text{amount}$
 $x = \text{area}$
 $A = 3,2397 \cdot 10^{-16}$
 $B = 1,65733 \cdot 10^{-8}$
 $R^2 = 0,999698018$

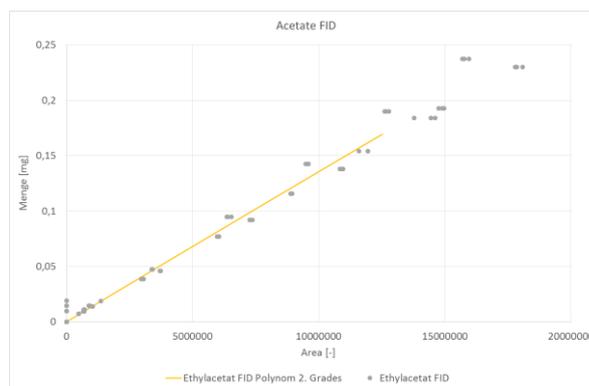
$$y_{\text{EtOH}} = A \cdot x^2 + B \cdot x$$

$y = \text{amount}$
 $x = \text{area}$
 $A = -7,29925 \cdot 10^{-17}$
 $B = 1,26475 \cdot 10^{-8}$
 $R^2 = 0,874031313$



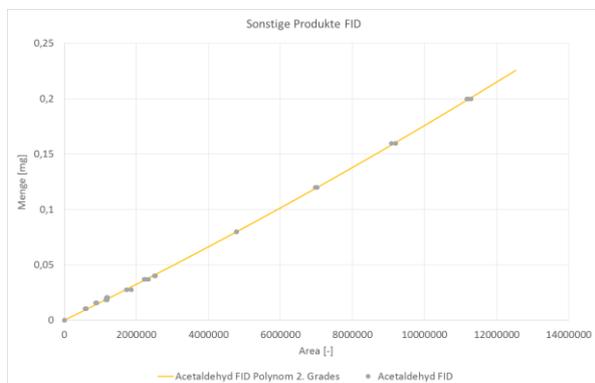
$$y_{\text{AcOH}} = A \cdot x^2 + B \cdot x$$

$y = \text{amount}$
 $x = \text{area}$
 $A = -1,00503 \cdot 10^{-16}$
 $B = 2,57021 \cdot 10^{-8}$
 $R^2 = 0,994799196$



$$y_{\text{EtAc}} = A \cdot x^2 + B \cdot x$$

$y = \text{amount}$
 $x = \text{area}$
 $A = -1,04974 \cdot 10^{-17}$
 $B = 1,36522 \cdot 10^{-8}$
 $R^2 = 0,99260162$



$$y_{\text{AcAh}} = A \cdot x^2 + B \cdot x$$

$y = \text{amount}$
 $x = \text{area}$
 $A = 1,69046 \cdot 10^{-16}$
 $B = 1,5883 \cdot 10^{-8}$
 $R^2 = 0,99987405$