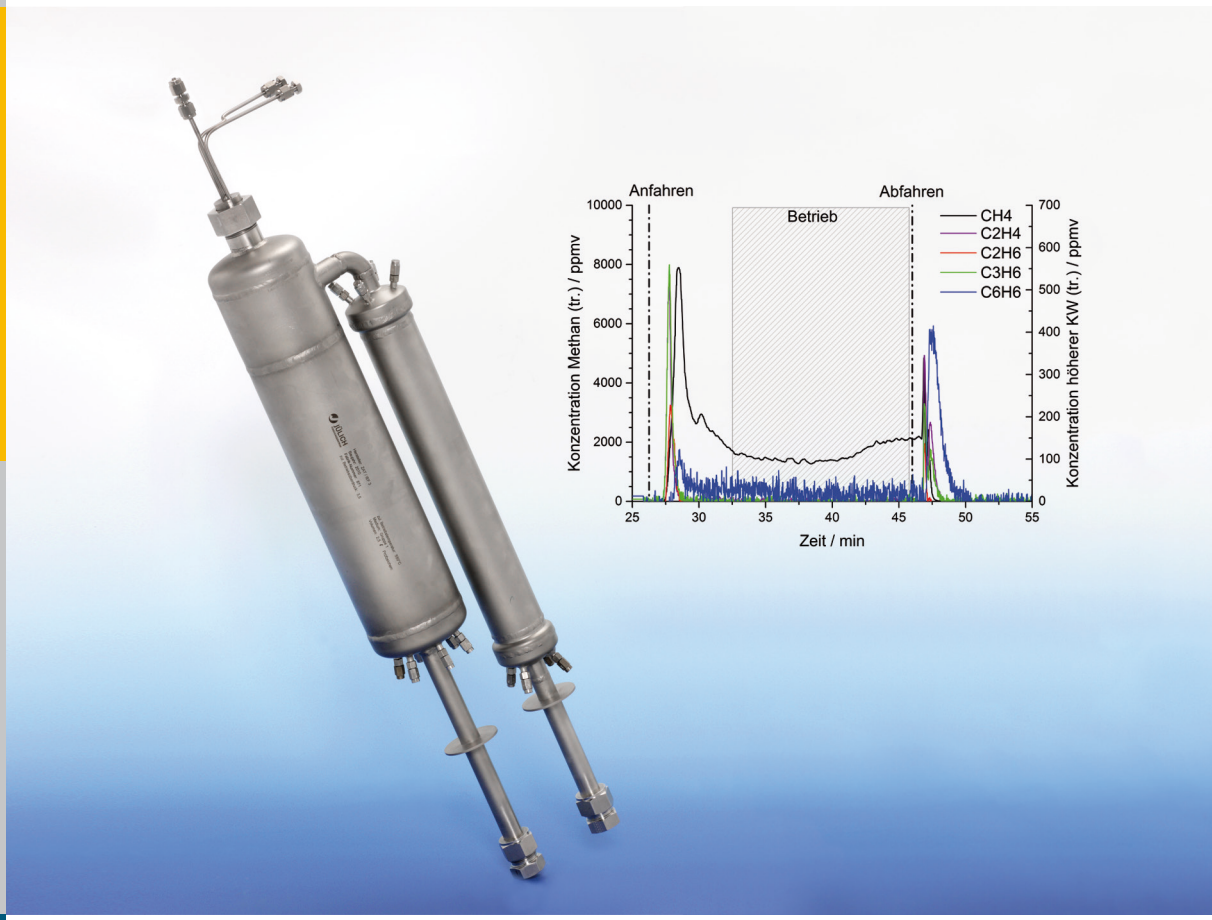
Betriebsstrategien für Brenngaserzeugungssysteme zur Anwendung in HT-PEFC-Hilfsstromaggregaten

Daniel Krekel



Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 356
ISBN 978-3-95806-203-0

JÜLICH FORSCHUNGSZENTRUM

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 356

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Betriebsstrategien für Brenngas-erzeugungssysteme zur Anwendung in HT-PEFC-Hilfsstromaggregaten

Daniel Krekel

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 356

ISSN 1866-1793 ISBN 978-3-95806-203-0

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb:
Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2017

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 356

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2016)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-203-0

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

This is an Open Access publication distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License 4.0,
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Operating Strategies for Fuel Processing Systems for Application in HT-PEFC Auxiliary Power Units

Abstract

This work set out to develop an operating strategy for fuel processing systems combined with high-temperature polymer electrolyte fuel cells (HT-PEFC). The operating strategy's focus was to prevent the deactivation of the water-gas shift reactor's (WGS) noble metal catalyst. The methodical approach undertaken included researching of the subject on two levels. Emphasis was placed on experimental investigation at the system and catalyst levels. This work was supplemented by model calculations.

The experimental results identified high gas hourly space velocities of 45,000 1/h and above as a first reason for an accelerated activity drop of the catalyst. Presumably, the degradation was caused by a blockage of the active catalyst centers by reformate components or reaction intermediates like carbonates/ formates. The second reason for deactivation was incomplete fuel conversion in the autothermal reformer (ATR). Higher hydrocarbons caused side reactions on the WGS catalyst and resulted in a higher CO-concentration, as well as accelerated deactivation.

The operating strategy comprises new methods to improve the fuel conversion during startup/ shutdown. With the original methods, several thousand ppmv higher hydrocarbons were observed. The new strategies reduced the concentrations up to a factor of 10 during startup and up to a factor of 400 during shutdown. Furthermore, the original catalyst A was displaced by a second catalyst B, which turned out to be much more active and stable. As a third part of the new operating strategy, regeneration methods were developed. A short-term purge (≈5 min) of the WGS-reactor after system shutdown with 80 l_N/h air at ≈200 °C was enough to completely regenerate the catalyst activity.

The new operating concept was validated by daily load profiles with the fuel HC-kerosene and the CO threshold value of the HT-PEFC of 1.2 vol.-% (dry) was met. With three additional diesel fuels, validation was not possible all of the time. In future, the catalyst volume of the high-temperature shift stage (HTS) must be doubled in order to lower the gas hourly space velocity and decelerate the degradation occurring. Apart from that, catalyst B showed no indication of irreversible deterioration, even after ≈500 h of system operation, including 20 startup/ shutdown cycles, concentrations of higher hydrocarbons up to 3200 ppmv, as well as numerous temperature peaks of up to 763 °C.

The integration of the system's fuel cell and catalytic burner modules into the new operating strategy is unproblematic and can take place without adjustment.

Correspondingly, the model calculations could reveal that the energetic utilization of the rejected reactor heat after shutdown is reasonable. With the catalytic burner, a hot water quantity of 10 kg/h can be supplied for 150 minutes.

The developed operating strategy constitutes the foundation of long-term operation without a loss of performance, and is an incentive for further work on the fuel processing system.

Betriebsstrategien für Brenngaserzeugungssysteme zur Anwendung in HT-PEFC-Hilfsstromaggregaten

Kurzfassung

Das Thema der Arbeit war die Konzipierung einer Betriebsstrategie für Brenngaserzeugungssysteme in Kombination mit einer Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC). Der Fokus der Betriebsstrategie lag darauf, den Edelmetallkatalysator des Wassergas-Shift-Reaktors (WGS) vor Deaktivierung zu schützen.

Die methodische Vorgehensweise sah die Erforschung des Themas auf zwei Ebenen vor. Der Schwerpunkt lag auf der experimentellen Untersuchung auf System- und Katalysatorebene. Diese Arbeit wurde durch Modellrechnungen ergänzt.

Die experimentellen Ergebnisse identifizierten eine hohe Raumgeschwindigkeit ab 45000 1/h als ersten Grund für einen beschleunigten Aktivitätsverlust des Katalysators. Hervorgerufen wurde die Degradation vermutlich durch eine Blockade der aktiven Zentren durch Reformatkomponenten oder Reaktionszwischenprodukte wie Karbonate/ Formiate. Der zweite Deaktivierungsgrund war ein unvollständiger Kraftstoffumsatz im autothermen Reformer (ATR). Höhere Kohlenwasserstoffe führten zu Nebenreaktionen auf dem WGS-Katalysator und bewirkten einen erhöhten CO-Gehalt sowie beschleunigte Deaktivierung.

Die Betriebsstrategie beinhaltet neue Methoden, um den Kraftstoffumsatz während des An-/ Abfahrens zu verbessern. Mit den ursprünglichen Methoden konnten mehrere tausend ppmv höherer Kohlenwasserstoffe beobachtet werden. Die neuen Strategien reduzierten die Konzentrationen beim Anfahren bis zu einem Faktor von 10, beim Abfahren bis zu Faktor 400. Weiterhin wurde der ursprünglich eingesetzte Katalysator A durch einen zweiten Katalysator B ersetzt, der sich als deutlich aktiver und stabiler herausgestellt hatte. Als dritter Bestandteil der neuen Betriebsstrategie wurden Regenerationsmethoden erarbeitet. Ein kurzzeitiges Spülen (≈5 min) des WGS-Reaktors nach dem Abfahren des Systems mit 80 l_N/h Luft bei ≈200 °C war ausreichend, um den Katalysator stets vollständig zu regenerieren.

Das neue Betriebskonzept konnte anhand von Tageslastprofilen mit dem Kraftstoff HC-Kerosin validiert und der CO-Grenzwert der HT-PEFC von 1,2 Vol.-% (trocken) eingehalten werden. Bei drei weiteren Dieselkraftstoffen war die Validierung nicht durchweg möglich. Zukünftig muss das Katalysatorvolumen in der Hochtemperatur-Shift-Stufe (HTS) verdoppelt werden, um die Raumgeschwindigkeit zu senken und die auftretende Deaktivierung zu verlangsamen. Abseits davon zeigte Katalysator B auch nach ≈500 h Systembetrieb mit 20 An-/ Abfahrzyklen, Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen bis 3200 ppmv sowie zahlreichen Temperaturspitzen bis 763 °C keine Anzeichen einer irreversiblen Alterung.

Die Integration der Systemkomponenten Brennstoffzelle und Katalytbrenner in die neue Betriebsstrategie ist unproblematisch und kann ohne Anpassung erfolgen.

Ergänzend konnten die Modellrechnungen offenlegen, dass sich eine energetische Nutzung der Reaktorabwärme nach dem Betriebsstopp anbietet. Mittels des Katalytbrenners kann eine Warmwassermenge von 10 kg/h für 150 min bereitgestellt werden.

Die ausgearbeitete Betriebsstrategie bildet die Basis für einen Langzeitbetrieb ohne Leistungsverluste und ist der Impuls für weitere Arbeiten am Brenngaserzeugungssystem.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung 1

1.1 Motivation 2

1.2 Problematik und Zielsetzung 3

1.3 Methodik 4

1.4 Gliederung der Arbeit 5

2 Grundlagen der Synthesegaserzeugung für Brennstoffzellensysteme 7

2.1 Technische Möglichkeiten der Synthesegasproduktion 7

2.2 Brenngaserzeugung aus Mitteldestillaten für die Brennstoffzellenanwendung 10

2.2.1 Chemische Reaktionen bei der Brenngaserzeugung 10

2.2.2 Mitteldestillate zur Reformierung 15

2.3 Das Brennstoffzellensystem als Hilfsstromaggregat 18

2.3.1 Funktionsweise einer Brennstoffzelle 18

2.3.2 Funktions- und Betriebsweise des integrierten Brennstoffzellensystems 20

3 Stand der Forschung und Technik 27

3.1 Stand der Forschung und Technik am Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik 27

3.1.1 Der Wassergas-Shift-Reaktor 27

3.1.2 Beobachtete Problematik beim Betrieb des Wassergas-Shift-Reaktors 29

3.2 Wassergas-Shift-Katalysatoren 30

3.2.1 Deaktivierung von Wassergas-Shift-Katalysatoren 32

3.2.1.1 Diskussion über den Wassergas-Shift-Reaktionsmechanismus 32

3.2.1.2 Deaktivierung im stationären Betrieb 34

3.2.1.3 Deaktivierung während des Abschaltens des Systems 39

3.2.1.4 Einfluss höherer Kohlenwasserstoffe auf die Katalysatoraktivität 40

3.2.1.5 Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Katalysatoraktivität und -stabilität 41

3.2.2 Katalysatorregeneration 43

3.2.3 Wassergas-Shift-Reaktion mit zusätzlicher Sauerstoffzugabe 45

3.3 Möglichkeiten zum Abfahren des Wassergas-Shift-Reaktors 47

4 Methodik der Versuchsdurchführung und der Modellierung 51

4.1 Methodik der Versuchsdurchführung 51

4.1.1 Teststände 51

4.1.1.1 Der Katalysator-Testreaktor-Teststand 51

4.1.1.2 Der Brenngaserzeugungssystem-Teststand 53

4.1.1.3 Analytik 55

4.1.2 Methodik der Versuchsauswertung 56

4.1.2.1 KTR-Tests: Katalysatoraktivität und -stabilität ... 56
4.1.2.2 Fehleranalyse ... 57
4.2 Methodik der dynamischen Modellierung ... 62
4.2.1 Reaktormodellierung ... 62
4.2.2 Berechnung der Wandtemperatur ... 65
4.2.3 Komponentenmodellierung ... 66
4.2.3.1 Autothermer Reformer ... 67
4.2.3.2 Wassergas-Shift-Reaktor ... 72
4.2.3.3 Wärmeübertrager ... 73
4.2.3.4 Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle ... 74
4.2.3.5 Katalytbrenner ... 74
4.2.3.6 Gesamtsystemmodell ... 76
5 Identifikation kritischer Betriebsparameter ... 77
5.1 Kritische Zustände im stationären Betrieb ... 77
5.2 Kritische Zustände im transienten Betrieb ... 86
5.3 Diskussion der Erkenntnisse ... 94
6 Spezifische Betriebsparameteranalyse und Katalysatorselektion ... 97
6.1 Stationärer Zustand ... 97
6.1.1 Methodik ... 97
6.1.2 Ergebnisse ... 99
6.2 Abfahrverhalten ... 104
6.2.1 Methodik ... 104
6.2.2 Ergebnisse ... 106
6.3 Kritische Reformatkomponenten ... 113
6.3.1 Methodik ... 113
6.3.2 Ergebnisse ... 115
6.4 Weitere kritische Betriebsbedingungen ... 121
6.4.1 Raumgeschwindigkeit ... 122
6.4.2 Temperaturspitzen ... 123
6.5 Diskussion der Ergebnisse ... 125
7 Ausarbeitung von Teilkonzepten für die Betriebsstrategie ... 129
7.1 Ausarbeitung neuer An-/ Abfahrstrategien ... 129
7.2 Katalysatorregeneration ... 138
7.3 Wassergas-Shift-Reaktion mit Sauerstoffzugabe ... 142
7.4 Diskussion der Ergebnisse ... 145
8 Ableitung der Betriebsstrategie ... 147
8.1 Charakterisierung von Katalysator B auf Systemebene ... 147

8.2 Betriebsstrategie für APU-Lastprofile 158
8.3 Betriebsstrategie für das Brennstoffzellensystem 167
9 Verbesserte Systemverschaltung 169
9.1 Variation Spülmedium 170
9.2 Verkürzte Abfahrdauer 173
9.3 Energierückgewinnung 175
9.4 Diskussion der Ergebnisse 176
10 Zusammenfassung 179
11 Nomenklatur 185
12 Abbildungsverzeichnis 193
13 Tabellenverzeichnis 201
14 Literaturverzeichnis 203
15 Anhang 215
16 Vermerk zu Veröffentlichungen und studentischen Arbeiten im Rahmen der Dissertation 263
17 Danksagung 265

1 Einleitung und Zielsetzung

Das von den Vereinten Nationen beschlossene und 2015 in Paris novellierte Ziel ist, den durch den Klimawandel hervorgerufenen Temperaturanstieg auf 1,5 K bis maximal 2 K in Bezug auf das vorindustrielle Zeitalter [1] zu begrenzen. Dies ist nach derzeitigem Stand der Entwicklungen nicht erreichbar. Vielmehr wird davon ausgegangen, dass sich die Durchschnittstemperatur im Bereich zwischen 3,6 K und 5,3 K erhöhen wird [2, p.9]. Der Klimawandel wird vor allem mit der Emission schädlicher Treibhausgase wie Kohlendioxid in Verbindung gebracht. Daher hat sich die Europäische Union zum Ziel gesetzt, bis 2020 die Treibhausgasemissionen um 20 % (30 % wenn möglich) zu senken[1] [3]. Die Ziele der Bundesregierung bis zum Jahr 2050 sind unter anderem, die Treibhausgasemissionen um 80 % zu senken [4].

Der Mobilitätssektor besitzt hinter der Energieproduktion mit 22 % am weltweiten Gesamtkohlendioxidausstoß den zweitgrößten Anteil [5, p.11]. In Deutschland beansprucht der Verkehr einen Anteil von 29,5 %[2] am gesamten Energieverbrauch, welcher einer Gesamtenergiemenge von 2560 PJ entspricht [6]. Diese Energiemenge wird zum Großteil aus Kraftstoffen auf fossiler Basis wie Benzin, Diesel oder Kerosin bereitgestellt (93 %) und lediglich zu 2 % aus Strom [6]. Um die Treibhausgasemissionen im Mobilitätssektor nach dem Aktionsplan der Europäischen Kommission bis 2050 um 54 % bis 67 % zu reduzieren [7], werden neben Elektro- und Hybridkraftfahrzeugen vermehrt Biokraftstoffe wie Pflanzenöl und Bioethanol gefördert. 2011 betrug ihr Anteil am Gesamtkraftstoffverbrauch 5,5 %. Bis 2020 soll dieser Anteil auf 10 % steigen. Mit inbegriffen ist auch die Möglichkeit, regenerativ produzierten Wasserstoff als Fahrzeugkraftstoff einzusetzen [6]. Dieser noch sehr geringe Anteil am Gesamtkraftstoffverbrauch macht deutlich, dass der Mobilitätssektor auch in nächster Zukunft stark abhängig sein wird von fossilen Energieträgern. Ebenfalls wirkt sich besonders im Nutzfahrzeugbereich wegen des hohen Energiebedarfs die niedrige gravimetrische Energiedichte eines Wasserstoffspeichers im Vergleich zu einem Benzintank negativ aus. Obwohl Wasserstoff als Reinstoff über eine höhere gravimetrische Energiedichte von 33,3 kWh/kg als Benzin mit 11,5 kWh/kg verfügt, ändern sich diese Werte auf Systemebene [8, pp.121-122]. Ein 700 bar Wasserstoffspeicher hat eine Energiedichte von 1,8 kWh/kg, Wasserstoff in einem 2 bar Flüssigspeicher erreicht 2 kWh/kg [8, pp.121]. Der Benzintank dagegen verfügt über eine höhere gravimetrische Energiedichte von 8 kWh/kg [8, pp.121]. Dies ist durch das hohe Eigengewicht des Wasserstoffspeichers zu begründen.

In Systemen, die aufgrund ihrer notwendigen hohen mechanischen Antriebsleistung nicht auf einen flüssigen Kraftstoff verzichten können und zusätzlich einen Bedarf an elektrischer Energie haben, besteht aber die Möglichkeit, den Kraftstoffverbrauch mittels Hilfsstromaggregaten (auxiliary power unit, APU) mit Brennstoffzelle zu senken. Dabei wird der bereits an Bord befindliche Kraftstoff genutzt, um durch einen Reformierungsprozess ein wasserstoffreiches Synthesegas zu erzeugen. Dieses Gas wird zur Bordstromversorgung in einer Brennstoffzelle effizient und emissionsarm umgesetzt. Durch die Entkopplung des Antriebs von der Stromerzeugung kann Kraftstoff eingespart und die Stromproduktion auch bei abgeschaltetem Motor fortgeführt werden. Transportmittel aus dem Straßen-, Schifffahrt- und Luftfahrtbereich zählen zu den möglichen Einsatzgebieten. Die Technik bewirkt besonders dort große Vorteile, wo eine große elektrische Leis-

[1] Die Werte beziehen sich auf die Ausgangssituation von 1990 (Kyoto-Protokoll).
[2] Der Wert bezieht sich auf den Stand von 2010.

tung unabhängig von der Antriebsleistung von Nöten ist. Dazu zählen vor allem Stillstandszeiten, in denen Motoren oder Turbinen aufgrund ihres niedrigen Teillastwirkungsgrads besonders ineffizient arbeiten. Ein gutes Beispiel dafür sind Lkw, in denen die Fahrer übernachten und im Stillstand beispielsweise die Klimaanlage über die APU elektrisch versorgt werden könnte. In der Studie von Lutsey et al. [9], in der eine unter US-amerikanischen Lkw-Fahrern durchgeführte Umfrage ausgewertet wurde, wird angegeben, dass Lkw-Motoren durchschnittlich 34 % der gesamten Laufzeit im Leerlauf arbeiten. Dabei ist mit niedrigen Wirkungsgraden von 9-11 % zu rechnen [10]. Im Durchschnitt werden dadurch nach [9] 6057 l Diesel im Jahr verbraucht, wobei die Schwankung um diesen Durchschnittswert aufgrund der unterschiedlichen Strecken und Fahrweisen der Lkw-Fahrer sehr groß ist. Folglich kann bei 10 % der Fahrer der Kraftstoffverbrauch im Leerlaufbetrieb Spitzenwerte von bis zu 12870 l/a erreichen. Ein weiteres Anwendungsbeispiel sind Kühlfahrzeuge, in denen die elektrische Leistung zum Betrieb des Kompressors der Kältemaschine, unabhängig von der Antriebsleistung des Lkw, bereitgestellt werden muss. Je nach Anwendungsgebiet ergeben sich weitere spezifische Vorteile. Im Flugzeug kann das Produktwasser aus dem Brennstoffzellensystem an Bord weiter verwendet werden[3], wodurch sich das notwendige Volumen des Wassertanks an Bord verkleinert. Entstehendes sauerstoffarmes Abgas kann bei der Tankinertisierug verwendet werden und die Abwärme des Brennstoffzellensystems zur Tragflächenenteisung genutzt werden [11]. Durch den Einsatz von Brennstoffzellen-Hilfsstromaggregaten kann die konventionelle APU ersetzt und Batterien und Generatoren kleiner dimensioniert werden [12].

1.1 Motivation

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Betriebscharakteristik eines Prototypen-Brennstoffzellensystems untersucht und eine passende Betriebsstrategie erarbeitet werden. Den beispielhaften Aufbau eines Brennstoffzellensystems als APU zeigt Abbildung 1.1.

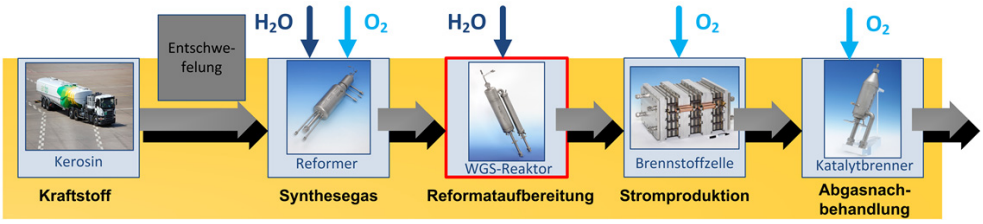


Abbildung 1.1: Beispiel eines Brennstoffzellensystems als APU.

Der eingesetzte Kraftstoff muss gegebenenfalls entschwefelt werden, bevor das Synthesegas unter der Zugabe von Wasserdampf und Sauerstoff im Reformer erzeugt werden kann. Das Reformat[4] wird anschließend weiter aufbereitet. Das Maß der Aufbereitung ist abhängig von der Toleranz der Brennstoffzelle gegenüber Verunreinigungen im Synthesegas. Häufig wird ein Wassergas-Shift-Reaktor (WGS) angewendet, um die Kohlenmonoxidkonzentration zu senken. Da der Wassergas-Shift-Reaktor nach dem aktuellen Stand der Forschung am Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik des Forschungszentrums Jülich (IEK-3) als kritische Komponente

[3] Unter anderem kann es zur NO_x-Reduktion in den Strahltriebwerken genutzt werden [11].
[4] Reformat ist ein wasserstoffreiches Synthesegas, welches bei der Kraftstoff-Reformierung produziert wird.

für einen stabilen Systembetrieb einzuschätzen ist, wird der Reaktor in Zusammenhang mit der neuen Betriebsstrategie besonders berücksichtigt. Nachdem das Synthesegas in der Brennstoffzelle verstromt wurde, wird das Abgas in einem Katalytbrenner nachbehandelt, um die Emission von gefährlichen oder klimaschädlichen Gasen zu verhindern.

Die Strategie muss sämtliche Betriebszustände wie das Anfahren, Abfahren, Lastwechsel und stationären Betrieb berücksichtigen. Neben dem Wassergas-Shift-Reaktor beeinflussen auch die Anforderungen aller weiteren Systemkomponenten die Strategie.

1.2 Problematik und Zielsetzung

In experimentellen Untersuchungen mit dem Brennstoffzellensystem am Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik des Forschungszentrums Jülich (IEK-3) wurden problematische Betriebszustände im Zusammenhang mit dem Wassergas-Shift-Reaktor beobachtet. Im stationären Zustand sowie während des An- und Abfahrens des Systems ist es zu einer Katalysatordeaktivierung gekommen. Da die Wassergas-Shift-Reaktion, bei der Wasserdampf und Kohlenmonoxid zusammen zu Wasserstoff und Kohlendioxid reagieren, exotherm abläuft, kann eine Katalysatordeaktivierung an der Temperaturdifferenz im Reaktor identifiziert werden. Abbildung 1.2 zeigt eine Katalysatordeaktivierung im WGS-Reaktor. Während die beiden WGS-Reaktorstufen in dem ersten Versuch (blau) noch aktiv sind, ist die Hochtemperatur-Shift-Stufe (HTS) im zweiten Versuch (rot) deaktiviert. Dies ist an der nicht vorhandenen Temperaturdifferenz zwischen Reaktorein- und -austritt zu erkennen. Eine Deaktivierung des WGS-Katalysators kann weiterhin anhand einer steigenden CO-Konzentration und einer gleichzeitig sinkenden CO_2-Konzentration erkannt werden.

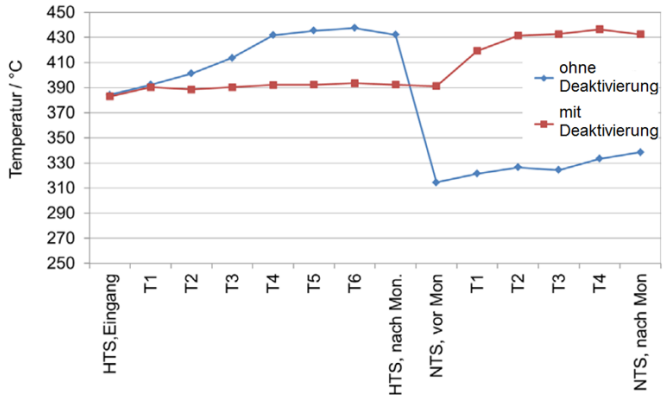


Abbildung 1.2: Temperaturverlauf im Wassergas-Shift-Reaktor mit und ohne Deaktivierung des Katalysators in der HTS-Stufe [13].

Die beschriebene Problematik führt zur Definition der folgenden Forschungsziele dieser Arbeit:

- Es müssen die **Gründe für die Katalysatordeaktivierung** in der Hoch- und Niedertemperatur-Stufe des Wassergas-Shift-Reaktors **unter stationären und transienten Bedingungen identifiziert** werden.

- Eine **passende Betriebsstrategie muss für das Brenngaserzeugungssystem erarbeitet und verbessert werden**, um Katalysatordeaktivierung zu vermeiden oder zu minimieren. Der Fokus liegt darauf, passende Betriebsparameter für den stationären Betrieb zu identifizieren und neue An- und Abschaltstrategien zu erarbeiten.
- Die Betriebsstrategie muss den **täglichen Betrieb** des Brenngaserzeugungssystems ermöglichen.
- Die Betriebsstrategie muss die **Anforderungen aller Systemkomponenten** berücksichtigen.
- Das Brenngaserzeugungssystem soll mit unterschiedlichen Kraftstoffen betrieben werden können. Es ist erforderlich, dass eine gleichbleibend **hohe Qualität des Synthesegases bei Einsatz verschiedener kommerzieller Diesel- und Kerosinkraftstoffe** erreicht wird.

1.3 Methodik

Um die in Kapitel 1.2 definierten Ziele zu erreichen, wird eine Methodik verfolgt, in der experimentelle Beobachtungen und Berechnungsergebnisse aus einer dynamischen Systemmodellierung zusammenfließen. Abbildung 1.3 stellt die Vorgehensweise grafisch dar. Die unterschiedlich großen Rechtecke der empirischen Ebene und der Modellebene veranschaulichen qualitativ, dass der Fokus der Arbeit auf der experimentellen Untersuchung liegt.

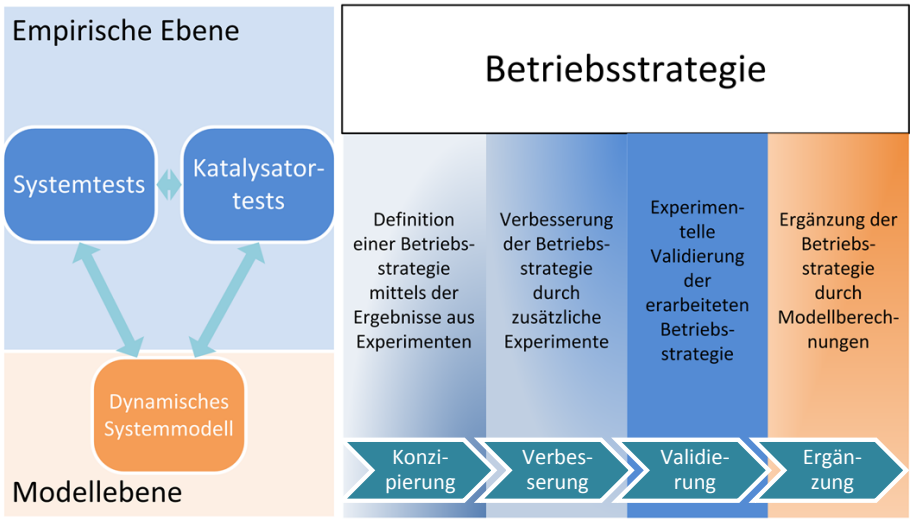


Abbildung 1.3: Methodische Vorgehensweise zur Konzipierung einer Betriebsstrategie für das Brenngaserzeugungssystem.

Zunächst dienen Experimente auf Systemebene dazu, kritische Betriebsphasen beziehungsweise kritische Betriebsparameter für den Wassergas-Shift-Reaktor zu identifizieren. Auf Katalysatorebene werden zudem einzelne Parameter separat untersucht, um überlagernde Effekte auszuschließen. Daraus sollen Informationen dazu gesammelt werden, welche Zustände zur WGS-

Katalysatordeaktivierung führen und diese fördern. Die Untersuchungen und Ergebnisse aus beiden experimentellen Phasen sollen sich zudem unterstützen und ergänzen. Die gewonnen Erkenntnisse bilden ferner die Grundlage für die Ausarbeitung von Teilkonzepten der Betriebsstrategie. Im weiteren Verlauf werden die Teilkonzepte zu einer Gesamtstrategie geformt und auf Systemebene experimentell erprobt. Anschließend werden sie validiert. Die Abfahrstrategie wird zusätzlich durch ein dynamisches Systemmodell, welches auf Matlab/ Simulink© basiert, ergänzt. Das Modell berücksichtigt die experimentell gewonnenen Ergebnisse.

1.4 Gliederung der Arbeit

Aus der Problemstellung, Zielsetzung und der zuvor beschriebenen Methodik ergibt sich die folgende Gliederung der Arbeit.

Nach dem einleitenden Kapitel werden zu Beginn von Kapitel 2 die Grundlagen der Synthesegaserzeugung für Brennstoffzellensysteme beschrieben. Neben den grundlegenden ablaufenden chemischen Prozessen in den Reaktoren der Brenngaserzeugung wird gesondert auf die Eigenschaften der untersuchten Mitteldestillate eingegangen. Im Verlauf des Kapitels wird die Funktionsweise der Brennstoffzelle und darauffolgend das Brennstoffzellensystem erläutert.

In Kapitel 3 wird zunächst der Stand der Forschungsarbeiten am Wassergas-Shift-Reaktor des Instituts für Energie- und Klimaforschung (IEK-3) präsentiert, welcher zu der beobachteten Problematik des Wassergas-Shift-Katalysators überleitet. In anschließenden Unterkapiteln werden die in der Literatur genannten Gründe für die Deaktivierung von Edelmetall-WGS-Katalysatoren für Brennstoffzellensystemanwendungen zusammengefasst. Im weiteren Verlauf des Kapitels werden Möglichkeiten zur Katalysatorregeneration dargestellt und abschließend Methoden aus der Literatur für den Abfahrvorgang des WGS-Reaktors präsentiert.

Die methodischen Vorgehensweisen bei der Versuchsdurchführung und der Versuchsauswertung sowie bei der dynamischen Modellierung werden in Kapitel 4 thematisiert. Dabei werden neben der Teststandsinfrastruktur auch die zur Berechnung der Zielgrößen notwendigen Korrelationen beschrieben. Dieses Teilkapitel wird durch eine Fehleranalyse ergänzt.

Bei der Methodik der Modellierung werden zunächst einige theoretische Grundlagen erläutert und anschließend wird auf die Systemkomponentenmodellierung im Einzelnen eingegangen.

Die Kapitel 5 bis einschließlich 8 geben die Ergebnisse der durchgeführten Experimente auf System- und Katalysatorebene wieder. In einer ersten Testphase werden für den WGS-Katalysator kritische Betriebsparameter auf Systemebene identifiziert (Kapitel 5) und anschließend detaillierter untersucht (Kapitel 6). Die Ergebnisse ermöglichen die Ausarbeitung von Teilkonzepten der Betriebsstrategie (Kapitel 7), welche dann auf Systemebene erprobt werden (Kapitel 8). Die Ergebnisse aus Kapitel 8 beleuchten die Gründe der Katalysatordeaktivierung und ermöglichen die Ausformulierung der Betriebsstrategie. Abschließend wird die Betriebsstrategie validiert.

In Kapitel 9 werden die Ergebnisse der Simulationsrechnungen präsentiert. Diese liefern, über die erarbeitete Betriebsstrategie hinaus, Ideen zur optimalen Verschaltung des Brennstoffzellensystems, beispielsweise um während des Abfahrprozesses Energie zurückzugewinnen.

In Kapitel 10 werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst und diskutiert.

2 Grundlagen der Synthesegaserzeugung für Brennstoffzellensysteme

Kapitel 2 behandelt die Grundlagen der Synthesegaserzeugung. Zunächst werden in Abschnitt 2.1 technische Möglichkeiten zur Synthesegasproduktion erläutert. In Kapitel 2.2 wird speziell die Brenngaserzeugung aus Mitteldestillaten thematisiert. Anschließend wird eine Übersicht über die für diese Arbeit relevanten Mitteldestillate gegeben. Im weiteren Verlauf des Kapitels wird die Funktionsweise eines Brennstoffzellensystems erläutert. Dabei werden dessen Komponenten, deren Funktionsweisen und die Interaktion untereinander erläutert.

2.1 Technische Möglichkeiten der Synthesegasproduktion

Synthesegas ist ein industriell produziertes Gasgemisch, welches vornehmlich aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid besteht und für chemische Synthesen verwendet werden kann [14]. Das Ziel hinter der Synthesegaserzeugung für eine Brennstoffzelle ist die Produktion eines Gasgemischs mit möglichst hohem Wasserstoffanteil sowie möglichst niedrigem Schwefel- und Schwefelwasserstoffgehalt. Abhängig von der eingesetzten Brennstoffzelle darf ebenso ein Maximalgrenzwert an Kohlenmonoxid nicht überschritten werden. Eine Übersicht über die im Folgenden beschriebenen Möglichkeiten der Synthesegasproduktion und ihre Anwendungsmöglichkeiten bei verschiedenen Brennstoffzellentypen ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Dabei sind die verfahrenstechnischen Schritte zur Erzeugung der Brennstoffe aus den Primärenergieträgern dargestellt. Ebenso sind die Prozesse zur Synthesegaserzeugung, dessen zum Teil notwendige Aufbereitung und die anschließende Verstromung in einer Brennstoffzelle abgebildet. Aus Übersichtsgründen sind nicht alle technisch relevanten Prozesse in der Abbildung dargestellt. Die für diese Arbeit relevanten verfahrenstechnischen Prozesse sind in der Abbildung rot markiert.

Synthesegas kann aus einer Vielzahl von verschiedenen Kohlenstoffquellen produziert werden. Dazu gehören Primärenergieträger wie Erdgas, Kohle, Biomasse und Ölprodukte [15]. Gase, die zur Synthesegasherstellung genutzt werden, sind vor allem Methan, Biogas, Dimethylether (DME), Propan, Butan und Flüssiggas (liquified petroleum gas, LPG). Methan ist der Hauptbestandteil von Erdgas. Ebenso lassen sich Propan und Butan im Erdgas finden. Sie können aber auch durch thermisches Cracken von Erdöl gewonnen werden. Dimethylether wird als Nebenprodukt der Methanolsynthese gewonnen, Biogas entsteht bei der anaeroben Vergärung von Biomasse. Diese Gase werden mittels Dampfreformierung[5] (heated steam reforming, HSR), partieller Oxidation (partial oxidation, POX), autothermer Reformierung (autothermal reforming, ATR), trockener (CO_2-) Reformierung, Plasmareformierung[6] und weiteren Methoden zu Synthesegas umgewandelt (siehe Abbildung 2.1). Die Wahl des Reformierungsprozesses ist abhängig vom Größenmaßstab der Produktion, der Anwendung sowie der geforderten Wasserstoffreinheit. Ebenfalls spielen die Eduktkosten und deren Verfügbarkeit vor Ort eine wichtige Rolle [15; 18].

[5] Es wird auch beheizte Dampfreformierung genannt.
[6] Detaillierte Erläuterungen zu den genannten Reformierungsprozessen sind in Kapitel 4-8 in Quelle [16] zu finden. Zusätzlich bieten die Quellen [15-21] einen tiefen Einblick in die Thematik der Reformierung.

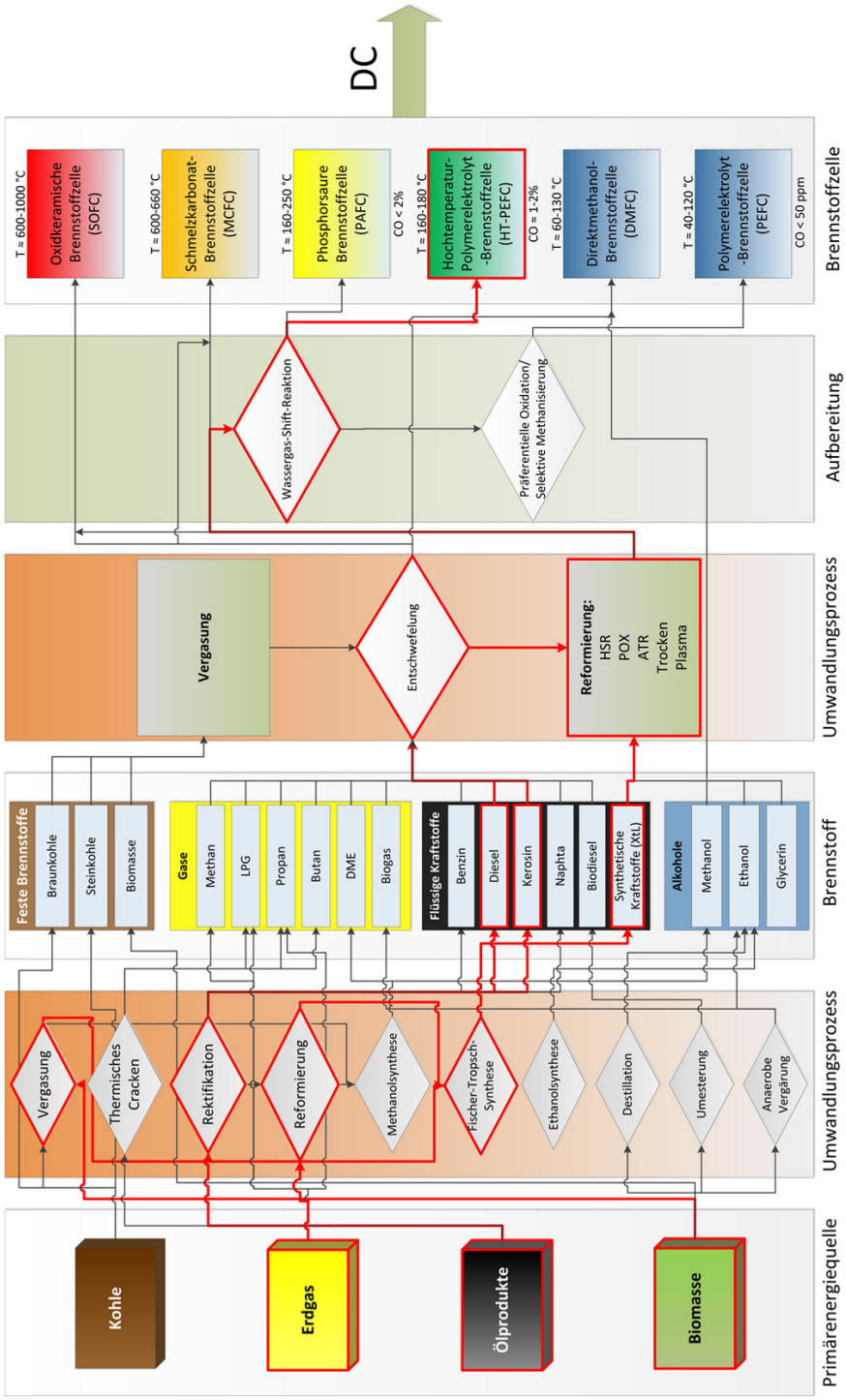


Abbildung 2.1: Übersicht der technischen Möglichkeiten zur Synthesegasproduktion und der anschließenden Anwendung in verschiedenen Brennstoffzellentypen, nach [16; 18; 19; 22].

Die Produktion von Synthesegas durch Vergasung von Kohle wird vor allem im großindustriellen Maßstab durchgeführt [18]. Es ist eine Vielzahl von verschiedenen Möglichkeiten zur Vergasung bekannt, bei denen Reaktionen wie die endotherme Dampfvergasung und exotherme Oxidationsreaktionen[7] ablaufen und somit die Vergasung autotherm verlaufen kann [18]. Im Vergleich zur Verbrennung fällt CO_2 bei der Vergasung vorteilhafterweise bei höheren Drücken an [15]. Auch bei der Biomasse kann das synthetische Gas mittels Vergasung gewonnen werden. Biomasse deckt einen weiten Materialbereich ab, zu dem Holz, Stroh, Korn, Schwarzlauge aus der Papierindustrie, tierische Biomasse und verschiedene Arten an Abfall gehören. Da die Vergasung allerdings nur bei relativ niedrigen Temperaturen abflauen kann, verfügt das Produktgas über einen hohen Teeranteil, welcher schwierig zu entfernen ist [15]. Es ist allerdings ebenfalls möglich aus Biomasse direkt Wasserstoff durch anaerobe Zersetzung zu gewinnen [23].

Zu den Ölprodukten zählen Kraftstoffe wie Naphtha, Benzin, Diesel oder Kerosin, welche im Raffinerieprozess bei der Rektifikation von Erdöl hergestellt werden (siehe Abbildung 2.1). Abseits davon wird zusätzlich Biodiesel synthetisiert, welcher durch Umesterung von Triglyceriden aus Pflanzenölen, Lipiden aus Algen und tierischen Fetten entsteht [24, p.9]. Die Eigenschaften von Biodiesel sind konventionellem Dieselkraftstoff sehr ähnlich, wobei die Energiedichte von Biodiesel zwischen 5-8 % niedriger ist, allerdings eine vollständigere Verbrennung im Motor ermöglicht wird [16]. Außerdem sind synthetisch produzierte Fischer-Tropsch-Kraftstoffe, welche so gut wie keine Schadstoffe, Aromaten, Schwefel oder Metalle beinhalten, besonders interessant für die Reformierung und spätere Anwendung in der Brennstoffzelle [16]. Diese Kraftstoffe können ebenso mittels verschiedener Formen der Reformierung in wasserstoffreiches Gas umgesetzt werden, worauf in den folgenden Kapiteln noch intensiv eingegangen wird.

Bei den Alkoholen werden unter anderem Ethanol, Methanol und Glycerin[8] zur Synthesegasproduktion eingesetzt. Ethanol und Methanol können aus ihren entsprechenden Synthesen gewonnen werden. Außerdem wird Ethanol durch Vergärung oder Destillation von Biomasse erzeugt (siehe Abbildung 2.1). Die Methanolreformierung ist eine etablierte Technologie, welche vornehmlich in kleineren Wasserstoffproduktionsanlagen (<1000 m^3_N/h) angewendet wird. Da die Reformierung von Methanol wesentlich geringere Mengen an Wärme benötigt als die Dampfreformierung von Erdgas, können die Apparate deutlich günstiger gefertigt und einfacher zusammengebaut werden [15]. Im Gegensatz zur Methanolreformierung ist die Reformierung von Ethanol komplizierter, da während der chemischen Reaktionen eine Dehydratisierung zu Ethen stattfinden kann und Ethen als Vorläufer von Kohlenstoff bekannt ist [15]. Die Synthesegasproduktion aus Alkoholen ist für die Brennstoffzellentechnik sehr interessant, da verhältnismäßig geringe Temperaturen bei der Reformierung notwendig sind und die Ausgangsstoffe keinen Schwefel enthalten [16].

Wenn hochreiner Wasserstoff gefordert ist, muss das Synthesegas noch weiter aufbereitet werden, bevor es zur Brennstoffzelle transportiert werden kann. Dazu bieten sich verschiedene chemische Verfahren wie die Wassergas-Shift-Reaktion mit anschließend präferenzieller Oxidation (preferential oxidation, PROX) oder selektiver Methanisierung (selective methanation, SMET) an. Physikalische Trennverfahren wie Druckwechseladsorption (pressure swing adsorption, PSA) oder Temperaturwechseladsorption (temperature swing adsorption, TSA) sind ebenfalls möglich. Adsorptionsverfahren sind weit ausgereift, allerdings sind sie ungeeignet für mobile Brennstoffzel-

[7] Bei der Vergasung auftretende Reaktionen sind unter anderem in [15, pp.57-58] oder [21, p.143] aufgelistet.
[8] Damit sind auch Alkohole auf Basis von Biomasse, also Bioalkohole, gemeint.

lensysteme. Ebenso können Verunreinigungen mittels Membranen abgetrennt werden. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten sind die zum Teil teuren Membranmaterialien und die notwendige Komprimierung des Gases als nachteilig anzusehen. Mit Hilfe dieser Feinreinigungsverfahren kann der Kohlenmonoxidgehalt im Produktgas auf <10-100 ppm gesenkt werden [18; 25-28]. Nähere Erläuterungen zu den verschiedenen Verfahren der Kohlenmonoxidreduktion sind detailliert in den Kapiteln 6-10 in [18] sowie in [16; 22; 26; 27; 29] zu finden.

Das Synthesegas muss beispielsweise bei einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (polymer electrolyte fuel cell, PEFC) bis auf CO-Konzentrationen <50 ppm gereinigt werden, damit die Zellen nicht stark altern [22]. Demgegenüber ist dies bei einer Oxidkeramischen Brennstoffzelle (solid oxide fuel cell, SOFC) oder einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (molten carbonate fuel cell, MCFC) nicht mehr notwendig. Diese beiden Brennstoffzellentypen arbeiten zum Beispiel auch mit Methan als Brenngas, welches intern reformiert wird.

2.2 Brenngaserzeugung aus Mitteldestillaten für die Brennstoffzellenanwendung

2.2.1 Chemische Reaktionen bei der Brenngaserzeugung

In den einzelnen Apparaten des Brenngaserzeugungssystems laufen verschiedene chemische Reaktionen ab, die im Folgenden einzeln erläutert werden.

Bildung des Gasgemischs

Im Falle der autothermen Reformierung werden der Mischkammer des Reformers entschwefelter Kraftstoff, Wasserdampf und Luft zugeführt. Der überhitzte Wasserdampf und die Luft dienen dazu, den Kraftstoff vollständig zu verdampfen und ein homogenes Gasgemisch zu produzieren. Ein angepasstes Design der Mischkammer ist notwendig, um Kohlenstoffablagerungen zu vermeiden und ein homogenes Gemisch erzeugen zu können (siehe auch Kapitel 15.1.1). Dabei spielt auch eine große Rolle, wie der Kraftstoff eingedüst wird. In Abhängigkeit des Düsendurchmessers und des Düsendrucks entsteht im optimalen Fall ein kegelförmiges Sprühbild aus Kraftstofftropfen kleinen Durchmessers. Funktioniert die Kraftstoffeindüsung nicht einwandfrei, beispielsweise wenn sich Kohlenstoff in den Düsenkanälen abgelagert hat, wird das Sprühbild beeinträchtigt und es ist damit zu rechnen, dass sich Kohlenstoff auf den Katalysatoren ablagert. Abhängig vom Temperaturniveau der Mischkammer kann es zu exothermen Vorreaktionen kommen. Diese sogenannten „Niedertemperaturoxidationsreaktionen“ unterhalb der Selbstzündungstemperatur des Kraftstoffs unterteilen sich in die „kalte Flamme“ und in die „langsame Oxidation“ [11]. In beiden Reaktionen wird der Kraftstoff bereits zum Teil oxidiert. Bei der „kalten Flamme“ reagieren Kohlenwasserstoffradikale mit Sauerstoff zusammen zu Peroxiradikalen [30]. Der gesamte Reaktionskomplex besteht aus einer Reihe von Radikal-Kettenreaktionen, bei denen eine Vielzahl von Zwischenprodukten mit unterschiedlichen Lebensdauern gebildet wird[9] [32]. Die „kalte Flamme“ läuft stabil bei Temperaturen im Bereich zwischen 300 °C und 500 °C ab, wobei circa 20 % des eingesetzten Sauerstoffs umgesetzt werden [30]. Die exotherme Vorreaktion führt

[9] Detailliertere Beschreibungen zu den bei der „kalten Flamme“ ablaufenden chemischen Reaktionen sind in [11; 28; 30-33] zu finden.

zu einem erhöhten Temperaturniveau in der Mischkammer, was eine verbesserte Kraftstoffverdampfung und eine effizientere Gemischbildung fördert. Langkettige Kohlenwasserstoffe werden in kurzkettige Moleküle aufgebrochen, wobei hauptsächlich sauerstoffhaltige organische Verbindungen wie Furane und Aldehyde entstehen. Nebenbei werden auch Olefine und kleinere Mengen an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid gebildet [30]. Die geänderte Gemischzusammensetzung am Eintritt in den Katalysator des Reformers führt zu einem veränderten Reaktionsverlauf bei der Reformierung, hat allerdings keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des Produktgases am Reformeraustritt [11]. Bei Aromaten tritt die „kalte Flamme" allerdings nicht auf [28]. Die Bezeichnung „kalte Flamme" führt zurück auf die Chemilumineszenz des gebildeten Aldehyds, welches in dunklen Räumen in einem schwachen blauen Leuchten resultiert [30]. Im Vergleich zur „kalten Flamme" tritt die „langsame Oxidation" bei niedrigen Temperaturen mit einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit und einem geringeren Kohlenstoffumsatz auf [11].

Dampfreformierung

Bei der endothermen Dampfreformierung (Gleichung (2-1), [27; 34]) wird Synthesegas durch katalytische Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf erzeugt. Der Prozess ist seit langer Zeit der effizienteste, ökonomischste und weitverbreitetste um Wasserstoff herzustellen [19]. Die Reaktion findet bei 350-800 °C an Nickel-/ Nickeloxid-, Cobalt- oder Edelmetallkatalysatoren statt. Für Moleküle ab zwei Kohlenstoffatomen kann die Reaktion in einem Temperaturbereich >500 °C als irreversibel betrachtet werden [17; 27; 35; 36]. Als Katalysatorwashcoat kommen Al, Mg oder Ce in Betracht [36]. Nach dem Prinzip von Le Chatelier verschiebt sich das Thermodynamische Gleichgewicht bei Temperaturanstieg und niedrigen Drücken auf die Seite der Produkte und es werden mehr H_2 und CO gebildet. Die Wasserstoffausbeute liegt hier bei (m/2 + n) mol H_2 pro mol eingesetztem Kohlenwasserstoff.

$$C_nH_m + n\,H_2O \rightarrow n\,CO + \left(\frac{m}{2} + n\right) H_2 \qquad \Delta H_R^0 > 0 \tag{2-1}$$

Bei der Dampfreformierung von Methan sind n=1 und m=4, bei Naphtha sind n=1 und m=2,2 [19]. Parallel zur Dampfreformierung läuft die reversible, exotherme Wassergas-Shift-Reaktion ab (siehe Gleichung (2-2)), wodurch die Wasserstoffausbeute nochmals erhöht wird. Ebenso tritt die reversible, exotherme Methanisierung (Gleichung (2-3)) auf, bei der Produktwasserstoff wieder zu Wasser und Methan umgesetzt wird und welche dementsprechend vermieden werden soll [27].

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H_R^0 = -41{,}2\ \frac{kJ}{mol} \tag{2-2}$$

$$CO + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \qquad \Delta H_R^0 = -206{,}2\ \frac{kJ}{mol} \tag{2-3}$$

Wird der Druck im Reaktor erhöht, fördert dies die weitere Produktion von Methan nach Gleichung (2-3) und vermindert die Wasserstoffproduktion durch die Dampfreformierung [27]. Hohe Betriebstemperaturen und niedrige Drücke hingegen helfen, weniger Methan zu produzieren.

Ebenso bietet sich an, das Wasserdampf- zu Kohlenstoffverhältniss zu erhöhen, damit weniger Methan und mehr Wasserstoff gebildet werden. Bei großindustrieller Erdgasdampfreformierung werden bei Temperaturen von circa 815 °C und Drücken von 35 bar Wasserdampf- zu Kohlenstoffverhältnisse von 3 bis 5 genutzt [19]. Bei der Dieselkraftstoffdampfreformierung bei 800 °C und 1 bar sollte das Verhältnis von Wasserdampf zu Kohlenstoff nach Gleichgewichtsberechnungen 1,3 betragen, um die Wasserstoffausbeute zu maximieren und Rußbildung zu vermeiden [11]. In der Praxis werden aber deutlich höhere molare H_2O/C-Verhältnisse zwischen 2-6 gewählt, um die Rußbildung zu unterbinden [26]. Grundsätzlich können alle Arten von Kohlenwasserstoffen durch Dampfreformierung umgesetzt werden, bei leichten Kohlenwasserstoffen ist die Reformierung allerdings am effektivsten [19; 29]. Bei Dieselkraftstoffen ist verstärkt mit unvollständigem Umsatz und Stabilitätsproblemen zu rechnen.

Partielle Oxidation

Bei der katalytisch partiellen Oxidation (catalytic partial oxidation, CPOX) werden Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff unterstöchiometrisch zu Synthesegas umgesetzt (Gleichung (2-4), [27]).

$$C_nH_m + \frac{n}{2}\,O_2 \rightarrow n\,CO + \frac{m}{2}\,H_2 \qquad \Delta H_R^0 < 0 \tag{2-4}$$

Die Reaktion läuft sehr schnell an geträgerten und ungeträgerten Katalysatoren ab, welche zum Großteil aus Metallen der 8. Nebengruppe des Periodensystems bestehen[10] [37]. Als Washcoats kommen Ce, Ti und Fe in Frage [36]. Ein anderer möglicher Katalysator ist beispielsweise NiO-MgO [36]. Bei Temperaturen von ungefähr 1400 °C ist kein Katalysator zum Ablauf erforderlich [17, p.12, Kapitel 8]. Dann wird der Prozess als thermisch partielle Oxidation (thermal partial oxidation, TPOX) bezeichnet [29]. Bei der partiellen Oxidation können m/2 mol H_2 pro mol C_nH_m produziert werden. Die spezifische Ausbeute ist hier geringer als bei der Dampfreformierung. Bei zu hoher Sauerstoffzufuhr kann es zur vollständigen Oxidation kommen, wobei unerwünscht CO_2 und H_2O, aber auch NO_x entstehen. Die Bildung von CO_2 und H_2O ist aber auch bei unterstöchiometrischer Fahrweise nicht vollständig zu unterbinden [27, p.16]. Die partielle Oxidation eignet sich zudem besser für die Reformierung von flüssigen Kraftstoffen wie Diesel oder Benzin als die Dampfreformierung [29]. Aufgrund der Exothermie der Reaktion können die Reaktoren einfacher gefertigt werden als Dampfreformer, die einen internen Wärmetausch benötigen. Allerdings sind neben der geringeren Wasserstoffausbeute die parasitären Verluste nachteilig. Die Luft muss eventuell verdichtet werden, um das Druckniveau der Produktgasnachbehandlung beziehungsweise der Brennstoffzelle zu erreichen und die Druckverluste im System zu überwinden. Zudem wird das Produktgas durch Luftstickstoff verdünnt, soweit nicht reiner Sauerstoff zur Oxidation verwendet wird [28].

Autotherme Reformierung

Die autotherme Reformierung ist eine Kombination aus den technisch relevanten Prozessen der Dampfreformierung (Gleichung (2-1)) und der partiellen Oxidation (Gleichung (2-4)). Beide Pro-

[10] Dies sind vor allem Rhodium, Platin, Palladium, Ruthenium, Kobalt, Nickel und Iridium [37].

zesse laufen bei genauer Parameterwahl von Druck, Temperatur, O_2/C- und H_2O/C-Verhältnis im realen System gleichzeitig ab [35]. Dabei wird das Gasgemisch aus Kraftstoff, Wasserdampf und Luft, zumeist heterogen katalytisch, in ein wasserstoffreiches Synthesegas umgewandelt. Autotherm bedeutet, dass während der chemischen Reaktion exotherme und endotherme Prozesse ablaufen, die sich gegenseitig kompensieren, sodass keine externe Wärmezu- oder abfuhr notwendig ist. Katalysatoren zur autothermen Reformierung müssen sowohl für die Dampfreformierung, wie auch die partielle Oxidation aktiv sein. Für die Reformierung von Benzin und höheren Kohlenwasserstoffen werden Metalle wie Pt, Rh, Ru, Ni, Fe und Co auf CeO_2, ZrO_2, Bi_2O_3, $BiVO_4$, $LaGaO_3$, $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$, $Ce_{0,8}Sm_{0,15}Gd_{0,05}O_2$ verwendet [36]. Die autotherme Reformierung vereint die Vorteile der Dampfreformierung wie den hohen Wirkungsgrad und die hohe Wasserstoffausbeute mit dem schnellen, dynamischen Verhalten der partiellen Oxidation [27]. Nachteile der autothermen Reformierung gegenüber der Dampfreformierung sind der niedrige Wasserstoffgehalt im Produktgas aufgrund der Verdünnung durch Luftstickstoff und die notwendige Verdichterleistung zur Luftkompression [28].

Unerwünschte Nebenreaktionen

Während der autothermen Reformierung kann abseits der zweckmäßigen Reaktionen bei ungünstig gewählten Parametern eine Reihe von unerwünschten Nebenreaktionen ablaufen. Diese können zur Ruß- und Kohlenstoffbildung führen und müssen folglich unterbunden werden, da Ablagerungen freie Querschnitte zusetzen und zur Deaktivierung des Katalysators führen können [28]. Zu den unerwünschten Reaktionen gehören die Boudouard-Reaktion (Gleichung (2-5)), die thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen (Gleichung (2-6)) und die Bildung von Kohlenstoff durch Reaktion von Wasserstoff mit CO oder CO_2 (Gleichung (2-7) und (2-8)) [11; 28; 34; 35].

$$2\,CO\,(g) \rightleftharpoons\ CO_2(g) + C(s) \tag{2-5}$$

$$C_nH_m\,(g) \rightarrow \frac{m}{2}\,H_2(g) + n\,C(s) \tag{2-6}$$

$$CO\,(g) + H_2(g) \rightleftharpoons\ H_2O(g) + C(s) \tag{2-7}$$

$$CO_2\,(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons\ 2\,H_2O(g) + C(s) \tag{2-8}$$

Je niedriger die Temperatur bei der autothermen Reformierung ist und je weniger Wasserdampf und Sauerstoff zur Verfügung stehen, desto höher ist die Gefahr der Rußbildung [28, p.43]. Durch thermische Spaltung bildet sich Ruß mit höherer Wahrscheinlichkeit bei höheren oder aromatischen Kohlenwasserstoffen [15; 27; 37]. Ebenso fördern Olefine eine verstärkte Kohlenstoffbildung [15; 34; 38]. Im Gegensatz zur Dampfreformierung ist die Neigung zur Kohlenstoffbildung bei der autothermen Reformierung allerdings geringer [11]. Um unerwünschte Nebenreaktionen

zu vermeiden, sollten bei der autothermen Reformierung die Betriebsparameter entsprechend molarer Verhältnisse von H_2O/C=1,3-3,5 und O_2/C=0,42-0,52 eingehalten werden [26]. Abseits von den bisher diskutierten ablaufenden Prozessen während der Reformierung treten weitere Nebenreaktionen wie das Hydrocracken, die Dehydrierung und die Ringspaltung auf [37]. Beim Cracken der Kohlenwasserstoffe und der oxidierenden Dehydrierung können ungesättigte Verbindungen wie Olefine, Aromaten oder Ruß entstehen [15].

Wassergas-Shift-Reaktion

Um den schädlichen CO-Gehalt zu mindern und Wasserstoff anzureichern, ist es eine gängige Methode das Reformat nach dem Reformer in einem Wassergas-Shift-Reaktor zu reinigen. Die Wassergas-Shift-Reaktion wird abhängig vom Betriebstemperaturniveau in Hoch- und Niedertemperatur-Shift-Reaktion (NTS) unterteilt. Die Definition der Temperaturbereiche variiert in den Literaturquellen zum Teil erheblich. Zudem gibt es die „Saure" Wassergas-Shift-Reaktion, welche in Gasatmosphären mit hohem Schwefelgehalt, vor allem bei der Kohlevergasung, genutzt wird [15]. Im WGS-Reaktor läuft die exotherme, reversible Reaktion aus Gleichung (2-2) ab. Das entstehende CO_2 ist für die Brennstoffzelle ein Inertgas [11; 18]. Der Umsatz an Kohlenmonoxid im WGS-Reaktor ist umso höher, je mehr Edukte und je weniger Produkte im Gasgemisch am Reaktoreintritt vorhanden sind. Auch unter WGS-Betriebsbedingungen treten bei nicht selektiver Gestaltung[11] des Reaktionsprozesses zugunsten der Wassergas-Shift-Reaktion unerwünschte Nebenreaktionen auf. Dazu gehören die Reaktionen aus den Gleichungen (2-3), (2-5), (2-7) und (2-8). Nach [39] ist die Tendenz zur Kohlenstoffbildung während der Wassergas-Shift-Reaktion bei niedrigen Temperaturen höher. Die Boudouard-Reaktion (Gleichung (2-5)) läuft beispielsweise bevorzugt bei Temperaturen um 300 °C und bei niedrigen Wasserdampfmengen ab [39]. Daneben ist eine Reihe von weiteren Nebenreaktionen bekannt, bei denen Methan aus H_2, CO, CO_2, H_2O und C gebildet wird [39; 40]. Die Methanbildung tritt in Nebenreaktionen über den gesamten relevanten Temperaturbereich der WGS-Reaktion (hier 100-500 °C) und verstärkt bei niedrigen H_2O-Mengen auf [39; 41]. Nach [39] wird Methan ebenfalls verstärkt bei niedrigeren Raumgeschwindigkeiten gebildet. Die Raumgeschwindigkeit (gas hourly space velocity, GHSV) ist der Kehrwert der Verweilzeit und bildet sich aus dem Verhältnis des Gasvolumenstroms zum Katalysatorvolumen. Das bedeutet, dass Methan verstärkt gebildet wird, wenn die Oberflächenreaktionen kinetisch langsam ablaufen. Ein hoher Methangehalt, zusammen mit einem niedrigen Wasserdampfgehalt fördert die Bildung von Kohlenstoffablagerungen nach Gleichung (2-9).

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2\,C + 2\,H_2O \tag{2-9}$$

Methan gilt demnach potentiell als Vorläufer zur Kohlenstoffbildung unter WGS-Reaktionsbedingungen [39]. Weitere Details zu Reaktionsbedingungen und bei welchem Katalysatormaterial die Reaktion nach Gleichung (2-9) auftritt, werden in der Quelle aber nicht genannt.

[11] Die Reaktion kann selektiv ablaufen, wenn [22]:
- der Katalysator intrinsisch (aus eigenem Antrieb) selektiv ist;
- der Stofftransport in den Katalysatorporen selektiv ist;
- die Reaktion thermodynamisch kontrolliert wird;
- die Reaktion kinetisch kontrolliert wird.

Generell werden aber bei hohen H_2O/CO-Verhältnissen höhere CO-Umsätze erkannt und die Selektivität hin zur WGS-Reaktion verbessert [39; 41].

In der mobilen Anwendung haben sich aufgrund des dynamischen Betriebs Wassergas-Shift-Katalysatoren aus Edelmetall etabliert [15; 35]. Ausführliche Informationen zu den Katalysatoren folgen in Kapitel 3.2.

Katalytische Verbrennung

Das Anodenabgas der Brennstoffzelle enthält Anteile von nicht umgesetztem Wasserstoff und bereits vor der Brennstoffzelle im Reformat enthaltenem Kohlenmonoxid und Methan. Da diese Gaskomponenten aus Umwelt- und Sicherheitsgründen nicht ohne Behandlung an die Atmosphäre gelangen dürfen, werden sie in einem katalytischen Brenner (catalytic burner, CAB) mit Sauerstoff oxidiert. Dabei laufen die Reaktionen aus (2-10) bis (2-12) ab [11].

$$H_2 + \frac{1}{2}\, O_2 \rightarrow\ H_2O \qquad \Delta H_R^0 = -241{,}8\ \frac{kJ}{mol} \tag{2-10}$$

$$CH_4 +\ 2\, O_2 \rightarrow\ CO_2\ +\ 2\, H_2O \qquad \Delta H_R^0 = -802\ \frac{kJ}{mol} \tag{2-11}$$

$$CO + \frac{1}{2}\, O_2 \rightarrow\ CO_2 \qquad \Delta H_R^0 = -283\ \frac{kJ}{mol} \tag{2-12}$$

Methan ist aufgrund der hohen Molekülstabilität am schwierigsten umzusetzen. Hierzu sind Temperaturen zwischen 450-500 °C notwendig. Dementgegen kann Wasserstoff in Gegenwart eines Pt-Katalysators bereits bei Raumtemperatur oxidiert werden. Durch die Anwesenheit von CO kann die notwenige Temperatur zum Zünden auf 200 °C ansteigen [26]. Geeignete Katalysatoren sind Pd und Pt [26]. Die katalytische Oxidation wird der Verbrennung mit Flamme vorgezogen, da die Betriebstemperatur niedriger ist und somit nahezu keine NO_x- Emissionen auftreten. Außerdem ist auch bei unterschiedlichen Gasmengen durchweg eine effiziente Umsetzung bei katalytischer Verbrennung möglich [35, p.14].

2.2.2 Mitteldestillate zur Reformierung

Das Brenngaserzeugungssystem des IEK-3 wird für die Reformierung und Aufbereitung von Mitteldestillaten entwickelt und ausgelegt. Zu den Mitteldestillaten zählen unter anderem Kerosin und Diesel, welche in einem konventionellen Raffinerieprozess bei der Rektifikation von Rohöl im mittleren Siedebereich von 150-360 °C der Kolonne entnommen werden [35, p.16] (vergleiche Abbildung 2.1). Diese Kraftstoffe sind schwierig zu reformieren, da sie eine komplexe, variable Mischung aus hunderten bis zehntausenden von Kohlenwasserstoffen darstellen. Zum Großteil setzen sie sich aus Alkenen, Alkanen, Cycloalkanen und Aromaten zusammen [16; 42]. Die

Kraftstoffzusammensetzung kann sich abhängig der Rohölquelle, dem Raffinerieprozess und den Produktspezifikationen deutlich unterscheiden [16]. Die Reformierung dieser Kraftstoffe stellt besondere Anforderungen an das Design der Reaktoren und der Katalysatoren. Synthetische Kraftstoffe (X-to-Liquid, XtL), die nach dem Biomass-to-Liquid (BtL)- oder Gas-to-Liquid (GtL)-Verfahren hergestellt worden sind, werden in dieser Arbeit aufgrund von ähnlichen Eigenschaften den Mitteldestillaten zugeordnet. Da das Brenngaserzeugungssystem in verschiedensten Transportmitteln des Straßen-, Schifffahrt- und Luftverkehrs angewendet werden soll, muss es flexibel mit unterschiedlichen Kraftstoffen arbeiten können. Eine Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten Kraftstoffe ist in Tabelle 2-1 zu finden.

Die Eigenschaften der verschiedenen Kraftstoffe haben großen Einfluss auf den Prozessablauf bei der Brenngaserzeugung. Der Schwefelgehalt bestimmt, ob zum Schutz der Katalysatoren im Brenngaserzeugungssystem eine Stufe zur Entschwefelung des Kraftstoffs notwendig ist oder nicht, da Schwefel ein Gift für die Katalysatoren darstellt. Aufgrund der hohen Toleranz der Komponenten des Brennstoffzellensystems des IEK-3 ist eine Entschwefelung des Kraftstoffs hier nicht notwendig. Das Verhältnis aus Wasserstoffatomen zu Kohlenstoffatomen gibt Aufschluss über die zu erreichenden Wasserstoff- und Kohlenmonoxidkonzentrationen im Produktgas. Je höher das Verhältnis ist, desto besser die Wasserstoffausbeute und umso höher der Wirkungsgrad der Reformierung. Die in Tabelle 2-1 angegebenen H/C-Verhältnisse sind aus Modellsummenformeln ermittelt worden. Die Summenformeln beziehen sich auf Modellkraftstoffe, welche für Kalkulationen vereinfachend angenommen wurden. Der Heizwert eines Kraftstoffs beeinflusst die entstehende Wärmemenge und somit das Wärmemanagement im Reformer. Weiterhin ist die Vollständigkeit des Kraftstoffumsatzes (Reformierbarkeit) beziehungsweise die Reaktionskinetik abhängig von der Art der chemischen Verbindungen. Beispielsweise sind Alkane aufgrund ihrer einfachen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung einfacher umzusetzen als Alkene mit Kohlenstoffdoppelbindungen. Diese sind wiederum einfacher zu reformieren als Cycloalkane [35]. Abhängig von der Kinetik sind unterschiedlich hohe Temperaturen und Verweilzeiten im Reaktor zu realisieren. In diesem Zusammenhang stellt sich die Reformierung von Aromaten als besonders problematisch heraus [43]. Aromate, wie zum Beispiel Benzol, Toluol oder Naphthalin besitzen eine robuste Ringstruktur, welche bei den Temperaturen der autothermen Reformierung nur schwer aufgebrochen werden kann [11]. Außerdem adsorbieren Aromate sehr stark auf den aktiven Katalysatorzentren, wodurch die Kinetik ebenfalls negativ beeinflusst wird [16]. Ein höherer Aromatenanteil führt deswegen bei einem gegebenen Reaktor zu einem niedrigeren Kraftstoffumsatz. Besonders deutlich wird dies bei niedrigen O_2/C-Verhältnissen. Dabei ist nicht nur die Menge an Aromaten, sondern auch die Art ausschlaggebend für den Kohlenwasserstoffumsatz. So sind polycyclische Aromaten schwerer umzusetzen als monocyclische [42]. Aus Tabelle 2-1 ist zu erkennen, dass die synthetischen Kraftstoffe nach dem Biomass-to-Liquid-Verfahren oder Gas-to-Liquid-Verfahren durchweg nur sehr geringe Aromatengehalte besitzen. Demgegenüber ist der Gehalt bei konventionell erzeugtem Kerosin (HC-Kerosin) und Diesel (Ultimate-Diesel) mit 18 Vol.-% und 14 Vol.-% um zum Teil mehr als zwei Zehnerpotenzen höher als bei den synthetischen Kraftstoffen aus Biomasse oder Erdgas. Da die konventionell erzeugten Mitteldestillate im Raffinerieprozess entschwefelt worden sind, unterscheiden sich die Schwefelgehalte der einzelnen Kraftstoffe kaum.

Tabelle 2-1: Eigenschaften verschiedener Kraftstoffe für die autotherme Reformierung [12; 35; 44-47].

Kraftstoffbezeichnung	Hersteller	Summenformel[12]	H/C-Verhältnis	Heizwert	Dichte (15 °C)	Schwefelgehalt	Aromatengehalt	Siedebereich
[-]	[-]	[-]	[-]	[MJ/kg]	[kg/m³]	[Gew.-ppm]	[Vol.-%]	[°C]
GtL-Kerosin[13]	Shell MDS	$C_{10}H_{22}$	2,2	-	737	<3	<0,1	150-200
HC-Kerosin[14]	BP	$C_{12}H_{24}$	2	43,3	802	<1	18	150-260
EcoPar-Diesel[15]	EcoPar	$C_{15}H_{32}$	2,1	43	798	<1	<0,5	268-378
NExBTL-Diesel[16]	NESTE Oil	$C_{17}H_{36}$	2,1	44	775-785	≈0	≈0	190-321
Ultimate-Diesel	Aral	$C_{19}H_{38}$	2	-	822 (20 °C)	<1	14	237-387

Der Kraftstoff HC-Kerosin entspricht einer entschwefelten Form des in der Luftfahrt hauptsächlich eingesetzten Jet A-1. Allerdings fehlen Additive wie Antioxidantien, Metalldeaktivatoren, Antistatische Additive, Antiicing Additive, Lecksucher oder Korrosionsinhibitoren. Die Abwesenheit der Additive unterbindet die Gefahr, dass es bei starken Inhomogenitäten oder Temperaturgradienten innerhalb der Mischkammer eines Reformers zu Problemen kommen kann [37].

Die Reformierung wird zudem durch den Siedebereich des Kraftstoffs beeinflusst. Wie Tabelle 2-1 zu entnehmen ist, haben die hier untersuchten Kerosinkraftstoffe einen niedrigeren Siedebereich als die Dieselkraftstoffe, wodurch diese leichter verdampft werden können. Bei hohen Siedetemperaturen besteht die Gefahr, dass der Kraftstoff in der Mischkammer des Reformers nicht vollständig verdampft wird und flüssige Kraftstofftropfen den Katalysator beschädigen [44, p.4392]. Hohe Reaktortemperaturen können allerdings dazu führen, dass es zu Kohlenstoffbildung durch Kohlenwasserstoffe mit pyrolytischen und kohlenstoffformenden Tendenzen kommt [16].

Es ist anzunehmen, dass sich je nach Kraftstoff die spezifischen H/C-Verhältnisse und Temperaturverteilungen und damit auch die lokalen Gleichgewichtsbedingungen im Reformer verändern [12].

Wie zuvor erläutert, sind ein hoher Aromatenhalt und ein hoher Siedebereich als kritisch für einen vollständigen Kraftstoffumsatz einzuschätzen. Für die Experimente in dieser Arbeit wurden daher die Kraftstoffe aus Tabelle 2-1 gewählt, da sie sich untereinander deutlich im Hinblick auf den Aromatengehalt und den Siedebereich unterscheiden und somit die Einflüsse dieser beiden Parameter untersucht werden können.

[12] Die Summenformel eines Modellkraftstoffs. Daten aus eigenen Laboranalysen mittels Gaschromatographie.
[13] GtL-Kerosin: Kerosin, welches nach dem „Gas-to-Liquid"-Verfahren hergestellt worden ist. Dabei wird Erdgas unter Sauerstoffzufuhr zu Synthesegas und dieses wiederum mittels „Fischer-Tropsch-Synthese" zu Kohlenwasserstoffen umgewandelt. Anschließend werden die langkettigen Kohlenwasserstoffe mittels Wasserstoff in verschieden kürzere Moleküle zerlegt (Hydrocracking). Für Details siehe [48].
[14] HC-Kerosin: Kerosin, welches beim Raffinerieprozess von Erdöl nach dem Hydrocracker entnommen wird und somit noch keine Additive besitzt. HC-Kerosin entspricht entschwefeltem Jet A-1 ohne Additive [35].
[15] EcoPar-Diesel: GtL-Diesel von EcoPar.
[16] BtL-Diesel: Diesel, welcher nach dem „Biomass-to-Liquid"-Verfahren hergestellt worden ist. Dabei wird Biomasse aufbereitet und vergast. Das entstandene Gas wird erneut aufbereitet und synthetisiert (zum Beispiel mittels Fischer-Tropsch-Synthese). Für Details siehe [49]. Im Vergleich zu diesem Prozess werden für NExBTL-Diesel Pflanzenöle oder tierische Fette an einem Katalysator hydriert [47].

2.3 Das Brennstoffzellensystem als Hilfsstromaggregat

2.3.1 Funktionsweise einer Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle als galvanisches Element wandelt chemisch gebundene Energie des Kraftstoffs direkt in elektrische Energie und Wärme um. Gerade im Bereich niedriger Temperaturen verfügt die Brennstoffzelle über einen hohen Wirkungsgrad im Vergleich zu einer konventionellen Wärmekraftmaschine.

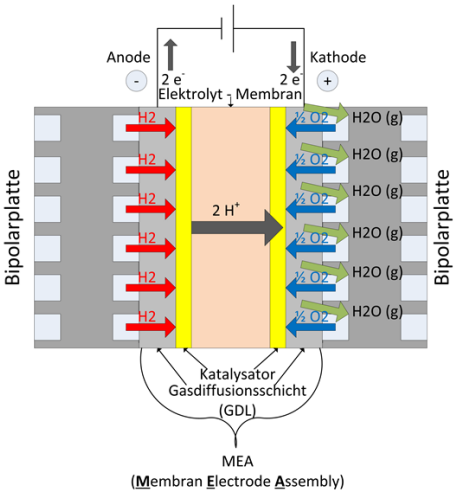


Abbildung 2.2: Funktionsweise einer Brennstoffzelle am Beispiel einer HT-PEFC, nach [50].

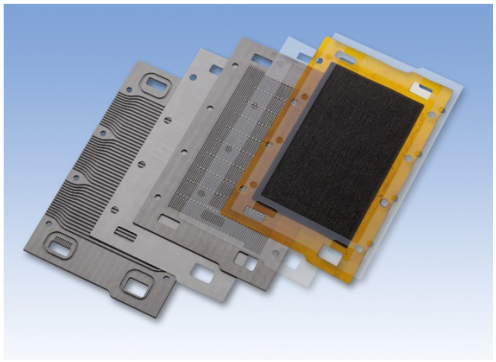


Abbildung 2.3: Wiederholeinheit innerhalb einer Brennstoffzelle (v.r.n.l.: Dichtung, MEA, Dichtung, Bipolarplatte, Dichtung, Kühlplatte).

Das Funktionsprinzip wird nachfolgend am Beispiel einer Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (high-temperature polymer electrolyte fuel cell, HT-PEFC) beschrieben (siehe Abbildung 2.2). Über Bipolarplatten (BPP) werden das Brenngas Wasserstoff (alternativ Reformat) zur Anode sowie der Oxidator Sauerstoff (alternativ Luft) zur Kathode transportiert.

Zur besseren Gleichverteilung strömen die Gase zunächst durch eine Gasdiffusionsschicht (gas diffusion layer, GDL), adsorbieren danach an den Elektroden[17] und reagieren dort nach den folgenden beiden Gleichungen (2-13) und (2-14):

$$Anodenreaktion: \qquad H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^- \tag{2-13}$$

$$Kathodenreaktion: \qquad \frac{1}{2}\,O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2O\,(g) \tag{2-14}$$

[17] Die Elektroden der HT-PEFC bestehen aus Kohlenstoff, Pt-Katalysatorpartikeln und Binder (Polytetrafluorethylen, PTFE).

Wie aus den Gleichungen zu entnehmen ist, werden an der Anode durch die Oxidationsreaktion Elektronen und Wasserstoffprotonen freigesetzt, welche an der Kathode zum Ablauf der Reduktionsreaktion benötigt werden. Durch den Elektronenüberschuss an der Anode ist diese negativ geladen und besitzt ein niedriges Potential. Die Kathode ist aufgrund eines Elektronenmangels positiv geladen und besitzt ein hohes Potential. Wird nun ein äußerer Verbraucher zwischen die beiden Elektroden geschaltet, kommt es durch Elektronenfluss von Anode zur Kathode zum Potentialausgleich. Der Potentialunterschied zwischen Anode und Kathode stellt die nutzbare Klemmspannung dar. Die thermodynamisch maximale Spannung unter Normalbedingungen wird als „Standardpotential" bezeichnet und erreicht bei der Wasserstoffreaktion einen Wert von 1,185 V bei gasförmig vorliegendem Produktwasser und 1,229 V bei flüssigem Wasser[18] [51, p.456]. Die reale Zellspannung liegt deutlich darunter bei Werten zwischen 0,5-0,8 V, da Überspannungsverluste[19] den Wert absinken lassen [51, p.453]. Die zusätzlich an der Kathode benötigten Protonen können mittels des ionenleitfähigen Elektrolyten[20] durch die Membran[21] zur Kathode hin transportiert werden. Da die Elektrolyt-Membran bewusst einen elektrischen Isolator darstellt, ist der Elektronenfluss über den äußeren Verbraucher obligatorisch. Die Gesamtreaktion der Brennstoffzelle wird über Gleichung (2-15) beschrieben:

$$Gesamtreaktion: \quad H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow H_2O\ (g) \qquad \Delta H_R^0 = -241{,}8\ \frac{kJ}{mol} \tag{2-15}$$

Bei der unter Umgebungsbedingungen kinetisch gehemmten Wasserstoffoxidation nach Gleichung (2-15) entsteht bei dem Temperaturniveau der HT-PEFC gasförmiges Wasser. Dieses wird, genau wie die unverbrauchten Restgase, kathodenseitig über die Kanäle der Bipolarplatte aus der Zelle ausgetragen. Abseits der hier beschriebenen Reaktionen sind andere chemische Reaktionen und erreichbare Standardpotentiale, abhängig vom Brenngas und dem Brennstoffzellentyp möglich. Eine Übersicht über die verschiedenen Reaktionen ist in [51, p.456] zu finden.

Um die Leistung zu steigern, werden einzelne Brennstoffzellen in Reihe zusammen zu Stacks verschaltet. Die Hauptkomponente der Brennstoffzelle ist die Membran-Elektroden-Einheit (membrane electrode assembly, MEA), welche beidseitig von Bipolarplatten abgeschlossen wird (siehe Abbildung 2.2). Diese Einheit wiederholt sich, der gewünschten Leistung des Stacks entsprechend, beliebig oft. An den beiden Enden des Stacks schließen Stromabnehmerplatten und Endplatten den Stack ab. Zwischen den einzelnen Platten werden verschiedene Dichtungen eingesetzt, um Gasdichtigkeit zu gewährleisten und Komponenten vor übermäßiger Kompression zu schützen. Der modulare Aufbau aus MEA, Bipolarplatte, Dichtungen und Kühlplatte ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Weitere Details zum konstruktiven Aufbau eines Brennstoffzellenstacks können den Arbeiten [52] und [54] entnommen werden.

[18] Dies gilt für niedrige Betriebstemperaturen unter 100 °C, wie zum Beispiel bei der PEFC. Der Unterschied im Standardpotential ergibt sich durch die Kondensationsenthalpie des flüssigen Wassers.
[19] Zu den Überspannungsverlusten gehören: Überspannung durch Mischpotentialbildung, Aktivierungsüberspannung (Durchtrittsüberspannung), Widerstandsüberspannung (Ohmsche Verluste), Konzentrationsüberspannung (Diffusionsüberspannung), Reaktionsüberspannung. Für nähere Erläuterungen dazu siehe [19; 22; 52; 53].
[20] Bei der HT-PEFC ist der Elektrolyt Phosphorsäure (H_3PO_4).
[21] Bei der HT-PEFC besteht die Membran aus Polybenzimidazol (PBI).

2.3.2 Funktions- und Betriebsweise des integrierten Brennstoffzellensystems

Das Fließbild eines Brennstoffzellensystems mit HT-PEFC ist in Abbildung 2.4 zu sehen. Beispielhaft ist hier die Reformierung von Kerosin dargestellt. Die Edukte Kerosin, Dampf und Luft werden vor der autothermen Reformierung homogen vermischt. Danach wird das Synthesegas in einem zweistufigen Wassergas-Shift-Reaktor aufbereitet. Dabei wird der Kohlenmonoxidgehalt auf circa 1 Vol.-% gesenkt und der Wasserstoffgehalt zeitgleich erhöht. Anschließend strömt das Reformat zur Anode der Brennstoffzelle. Auf der Kathodenseite wird Luft zugeführt. Nach der elektrochemischen Reaktion in der Brennstoffzelle wird das Anodenabgas im Katalytbrenner oxidiert und schließlich an die Umgebung abgegeben.

Um die Systemeffizienz zu erhöhen und ungenutzte Energie nicht zu verschwenden, müssen Wärmequellen und -senken identifiziert werden. Dadurch lassen sich Wärmeströme zurückgewinnen und direkt wieder im System nutzen. Ebenfalls sollte Wasser aus dem feuchten Abgas hinter der Brennstoffzelle und dem Katalytbrenner auskondensiert werden, um dieses direkt wieder im System zu nutzen und einen wasserautarken Betrieb zu ermöglichen.

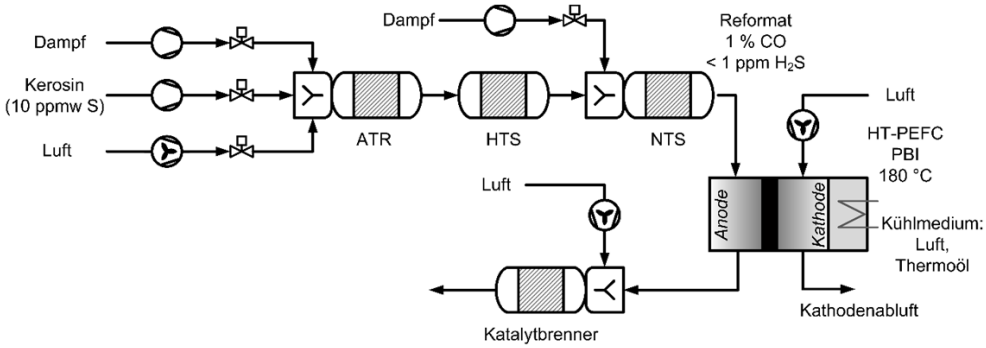


Abbildung 2.4: Basisfließschema eines integrierten Brennstoffzellensystems mit Kerosinreformierung und HT-PEFC, nach [31].

Eine schematische Zeichnung des autothermen Reformers der Generation 9.2 des IEK-3 ist in Abbildung 2.5 zu finden. Eine Übersicht über die bisher am IEK-3 entwickelten Reformer-Reaktorkonzepte ist im Anhang (Kapitel 15.1.1) zu finden.

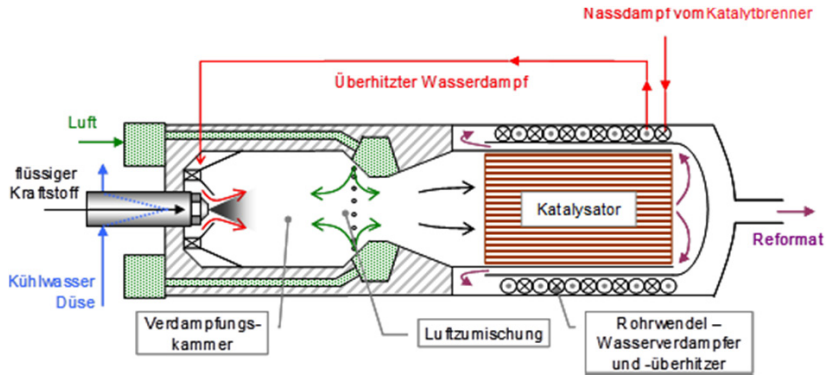


Abbildung 2.5: Schematische Zeichnung des ATR 9.2 des IEK-3 in der 10 kW_{el}-Leistungsklasse.

In der Verdampfungskammer werden der flüssige Kraftstoff und der überhitzte Wasserdampf zusammen vermischt und der Kraftstoff wird dabei vollständig verdampft. Die Kraftstoffdüse wird gekühlt, um eine Erhitzung des Kraftstoffs vor dem Eintritt in die Verdampfungskammer zu vermeiden und damit der Gefahr von Verkokungen vorzubeugen. Beim Austritt aus der Verdampfungskammer wird Luft über kreisrunde Öffnungen zugemischt, die um den Umfang herum äquidistant angeordnet sind. Am Katalysator des ATR laufen die in Kapitel 2.2.1 beschriebenen chemischen Reaktionen ab. Da das Temperaturniveau des Hochtemperatur-Shift-Reaktors niedriger (circa 400 °C) liegt als die Austrittstemperatur des Reformers (circa 750 °C), kann die überschüssige Wärmeenergie intern genutzt werden. Dies wird, wie in Abbildung 2.5 zu erkennen, bei diesem Reformer über einen koaxial zum Katalysator angeordneten Rohrwendelwärmetauscher realisiert. In den Rohrwendeln strömt Nassdampf, der im Wärmetauscher vollständig verdampft und überhitzt wird. Nach dem Austritt aus dem Wärmeübertrager wird der überhitzte Dampf umgehend wieder zur Reformatproduktion im ATR genutzt. Der in den Wärmetauscher des ATR eintretende Nassdampfstrom ist ein Gemisch aus überhitztem Dampf aus dem Katalytbrenner und flüssigem Wasser bei Umgebungstemperatur aus einem Wasserreservoir. Das Mischungsverhältnis zwischen überhitztem Dampf und flüssigem Wasser stellt eine einfache Möglichkeit dar, die Systemtemperaturen zu regeln. Die Betriebsweise des ATR (Temperatur, Wirkungsgrad) beziehungsweise die Zusammensetzung des Produktgases kann durch die Mengen an zugeführtem Wasserdampf und an zugeführter Luft beeinflusst werden. Die Mengen werden üblicherweise über die molaren Verhältnisse H_2O/C und O_2/C beschrieben, welche in den Gleichungen (2-16) und (2-17) für Kraftstoffe mit der Summenformel C_nH_m definiert sind [35].

$$\frac{n(H_2O)}{n(C)} = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{n \cdot \dot{n}_{C_nH_m}} \tag{2-16}$$

$$\frac{n(O_2)}{n(C)} = \frac{\dot{n}_{O_2}}{n \cdot \dot{n}_{C_nH_m}} \tag{2-17}$$

Experimentelle Untersuchungen aus [12; 44] zum Einfluss des H_2O/C- und des O_2/C-Verhältnisses auf die Temperaturverteilung, die Produktgaszusammensetzung und den Wir-

kungsgrad zeigten optimale Ergebnisse bei den Verhältnissen $H_2O/C=1,9$ und $O_2/C=0,47$. Abhängig von der Anwendung werden andere Verhältnisse aus Wasserdampf zu Kohlenstoff und Sauerstoff zu Kohlenstoff eingestellt. In der Literatur wurden in den Studien [43; 55-57] bei der autothermen Reformierung von verschiedenen Dieselkraftstoffen molare H_2O/C- Verhältnisse von 1,25-3,5 und O_2/C- Verhältnisse von 0,3-0,5 angewandt.

Wie es vielfach in der Literatur bestätigt wird, ist ein vollständiger Kraftstoffumsatz sehr schwer zu realisieren. Bei den Untersuchungen aus [58] mit dem Jülicher Reformer ATR 9.2 wurden höhere Kohlenwasserstoffe im trockenen Produktgas nach der Reformierung von BtL-Diesel analysiert und unerwünschte Nebenprodukte wie Ethen, Ethan, Propen, Propan, Butene, Penten, Hexen und Benzol nachgewiesen. Während eines 10000 h-Versuchs erreichte die Menge an höheren Kohlenwasserstoffen einen Maximalwert von 3150 ppmv. Innerhalb der ersten 5000 h des Versuchs lagen die höheren Kohlenwasserstoffe während des Betriebs mit GtL-Kerosin hingegen unterhalb der Nachweisgrenze [44]. Zusätzlich dazu wurden im Kondensat des nicht umgesetzten Wassers aus dem Reformer Spuren von organischem Kohlenstoff gefunden. In den Arbeiten [59; 60] konnten vergleichbare Maximalkonzentrationen von 600 ppmv und 3700 ppmv gemessen werden. Generell wurden in den Studien Alkene und Benzol als Restkohlenwasserstoffe nachgewiesen. In Quelle [26] sind noch eine Reihe von weiteren Studien zusammengefasst, in denen ein unvollständiger Kraftstoffumsatz bei der Reformierung von Diesel- und Kerosinkraftstoffen beobachtet wurde.

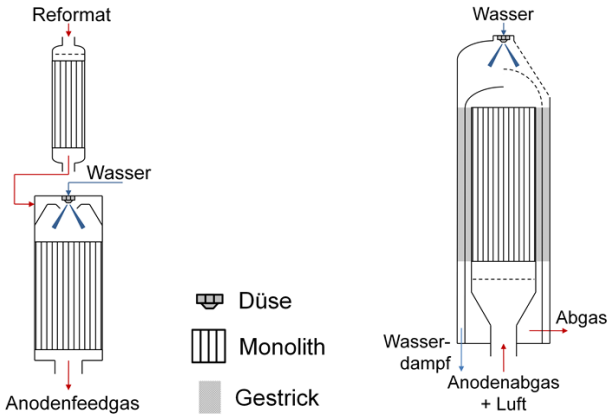


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Wassergas-Shift-Reaktors (links) und des Katalytbrenners mit internem Wärmetauscher (rechts), nach [11].

Das oftmals verwendete zweistufige Konzept des Wassergas-Shift-Reaktors ist mit höherem Detailgrad in Abbildung 2.6 dargestellt. Das Reformat tritt in die Hochtemperatur-Stufe ein und reagiert am Edelmetallkatalysator entsprechend Gleichung (2-2). Am Austritt der Hochtemperatur-Stufe beträgt der CO-Gehalt noch etwa 3 Vol.-%. Das Reformat wird weiter in die Niedertemperatur-Stufe geleitet und zusätzlich eine bestimmte Menge flüssigen Wassers über eine Düse eingespritzt. Dadurch wird die Gemischtemperatur gesenkt. Gleichzeitig wird der Wasserpartialdruck erhöht und damit die Reaktionsrate der WGS-Reaktion beschleunigt [61; 62]. Die Verdampfungskühlung bietet den Vorteil eines geringen notwendigen Volumens zur Wassereinspritzung im Vergleich zu einem voluminösen Wärmetauscher. Das zweistufige Reaktorkonzept stellt einen

Kompromiss zwischen schneller Kinetik in der Hochtemperatur-Shift-Stufe und günstiger Lage des Thermodynamischen Gleichgewichts in der Niedertemperatur-Shift-Stufe dar. Dies kann vereinfachend anhand Abbildung 2.7 erläutert werden. In dieser Darstellung ist der CO-Umsatz über der Temperatur aufgetragen. Weiterhin sind das Thermodynamische Gleichgewicht für die WGS-Reaktion in einem idealen Strömungsrohr sowie beispielhaft zwei S-Kurven bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten aufgetragen. Bei höheren Temperaturen ist die Reaktionskinetik deutlich besser[22] und es kann das Thermodynamische Gleichgewicht sehr schnell erreicht werden. Allerdings ist der maximale CO-Umsatz durch die ungünstige Lage des Thermodynamischen Gleichgewichts auf niedrige Werte begrenzt. Das ist der Fall in der HTS-Stufe. Hingegen ist bei niedrigen Temperaturen die Lage des Gleichgewichts der exothermen WGS-Reaktion deutlich besser[23] und es können dadurch wesentlich höhere CO-Umsätze erreicht werden. Dieser Effekt wird sich in der NTS-Stufe zu Nutze gemacht. Allerdings limitiert die Reaktionskinetik den Umsatz bei niedrigen Temperaturen. Daher sind niedrige Raumgeschwindigkeiten beziehungsweise ein großes Katalysatorvolumen notwendig. Demzufolge wird in der HTS-Stufe ein kleinerer Katalysator eingesetzt als in der NTS-Stufe. Der technisch sinnvolle Einsatz eines Wassergas-Shift-Reaktors zur CO-Reinigung liegt bei CO-Gehalten bis zu einigen zehntel Prozent [27, p.24]. Sind niedrigere Konzentrationen gefordert, werden Feinreinigungsverfahren angewandt.

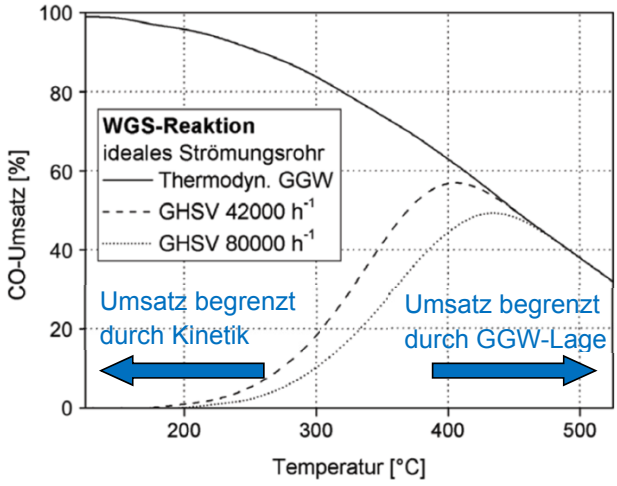


Abbildung 2.7: Gleichgewichtslage (GGW) und angepasste S-Kurven für ein ideales Strömungsrohr bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur [11]. Nachgebildet aus [63] mit Genehmigung von Elsevier.

Typischerweise werden die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle oder die Oxidkeramische Brennstoffzelle mit einem mobilen Brenngaserzeugungssystem gekoppelt, da sie vielversprechendes Potential für den Reformatbetrieb aufzeigen [35]. Der Einsatz einer HT-PEFC stellt aber einen Kompromiss aus den Konzepten mit PEFC und SOFC, mit den jeweils folgenden spezifischen Vorteilen, dar. Im Vergleich zur PEFC kann die Systemarchitektur des Brennstoffzellensystems bei der HT-PEFC vereinfacht werden, da aufgrund der höheren CO-Verträglichkeit auf eine Fein-

[22] Arrhenius-Ansatz: Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt exponentiell mit der Temperatur zu.
[23] „Prinzip des kleinsten Zwanges“ nach Le Chatelier: Bei exothermer Reaktion verschiebt sich bei Temperaturabsenkung die Lage des Thermodynamischen Gleichgewichts auf die Seite der Produkte.

reinigung verzichtet werden kann. Die HT-PEFC des IEK-3, welche im Bereich von 140-180 °C betrieben wird, kann im Normalbetrieb einen CO-Gehalt von 1 Vol.-% tolerieren [52]. Außerdem kann die im Brennstoffzellensystem entstehende Wärme bei einem HT-PEFC-System im Gegensatz zu einem PEFC-System besser integriert werden. Dadurch steigt der Systemwirkungsgrad mit HT-PEFC [16; 37]. Im Vergleich zum SOFC-System kann das HT-PEFC-System schneller gestartet werden, da es auf einem deutlich niedrigeren Temperaturniveau arbeitet. Um die SOFC auf die Betriebstemperatur von 600-1000 °C zu erhitzen, ist ein wesentlich größerer Zeitaufwand erforderlich. Zudem ist die SOFC bezüglich der thermischen Zyklisierbarkeit[24] eingeschränkt. Bei An- und Abfahrvorgängen, wie sie bei einer mobilen APU häufig auftreten, ist bei der SOFC verstärkt mit Degradation und Schädigung der Materialien zu rechnen [35]. Ebenso ist die SOFC laut [64] anfällig gegenüber Vibrationen. Allerdings haben die klassische PEFC sowie die SOFC der HT-PEFC gegenüber andere spezifische Vorteile. Ein systemtechnischer Vergleich der drei Brennstoffzellensysteme wird in [37], [65] und [66] durchgeführt.

In der Brennstoffzelle strömen das Reformat zur Anode und die Luft zur Kathode. Die produzierte Wärme im Stack kann bei geringen Brennstoffzellenleistungen (200 W-2 kW) mit Luft gekühlt werden, bei größeren Leistungen (>5 kW) kommen zwangsläufig Flüssigkeitskühlungen zum Einsatz [50, pp.17-19]. Die HT-PEFC des IEK-3 wird mit synthetischem Thermoöl gekühlt [67]. Luft und Wasserstoff werden jeweils überstöchiometrisch zugegeben, um die Reaktanden in den Flowfields der Brennstoffzelle gleichmäßig zu verteilen. Außerdem bedeutet ein Wert von $\lambda_{H_2} > 1$ einen Wasserstoffnutzungsgrad von $\varepsilon_{H_2} < 1$, das heißt es werden weniger als 100 % des einströmenden Wasserstoffs in der Brennstoffzelle verstromt. Ein Nutzungsgrad nahe 1 ist bei Reformatbetrieb zu vermeiden, damit der Wasserstoffpartialdruck im Reformatgemisch über der Zelle nicht zu stark absinkt, was zu einer ungleichmäßigen Stromproduktion über der Fläche führt[25]. Das Anodenabgas enthält unter anderem deswegen weiterhin H_2, CO und CH_4 und wird aus diesem Grund im Katalytbrenner nachbehandelt.

Das Anodenabgas strömt zum Katalytbrenner und wird dort bei einer Temperatur von circa 700°C verbrannt (siehe Abbildung 2.6, rechts). Die bei der Verbrennung entstehende Wärme wird genutzt, um Wasser zu verdampfen und zu überhitzen. Wie in Abbildung 2.6 beispielhaft schematisch dargestellt, strömt das Anodenrestgas zusammen mit Luft von der Unterseite in den Reaktor hinein und durchströmt einen monolithischen Katalysator. Dort laufen die chemischen Reaktionen nach den Gleichungen (2-10)-(2-12) ab. Um eine vollständige Verbrennung in jedem Fall zu gewährleisten, wird der Brenner im Anodenabgasbetrieb mit einer Luftzahl $\lambda_{CAB} > 1$ gefahren. Das Gas strömt nach dem Katalysator zur Sprühfläche, erwärmt diese, wird umgelenkt und strömt im innenliegenden konzentrischen Ringspalt wieder abwärts. Da somit H_2, CO und CH_4 nahezu vollständig umgesetzt werden können, setzt sich das Abgas lediglich aus den Komponenten O_2, CO_2, H_2O, N_2 und Ar zusammen. Um für den autothermen Reformer genügend Wasserdampf bereitstellen zu können, wird flüssiges Wasser in den Katalytbrenner eingedüst und verdampft. Der produzierte überhitzte Wasserdampf verlässt den Katalytbrenner, um anschließend mit Kaltwasser gemischt zu werden. Der Nassdampf wird danach wieder im Reformer genutzt.

Wird die Brennstoffzelle beispielsweise während des An- und Abfahrens im Bypass betrieben, so strömt das Reformat mit einem höheren Enthalpiestrom als im Anodenabgasbetrieb in den CAB.

[24] Mit thermischer Zyklisierbarkeit ist hier das vollständige An- und Abfahren des Systems gemeint.
[25] Die von einer Brennstoffzelle abgegebene nutzbare Klemmspannung ist proportional zum Wasserstoffpartialdruck im Reformat (siehe Nernstgleichung) [53].

Der Katalytbrenner muss auch in dieser Betriebssituation die Reformatkomponenten H_2, CO und CH_4 vollständig umsetzen. Um den Katalysator durch die stark exothermen Reaktionen nicht zu überhitzen, wird der Katalytbrenner mit sehr hohen Luftzahlen von $\lambda_{CAB} \geq 4$ betrieben. Der überschüssige Luftstrom kühlt dann den Reaktor. Katalytbrenner werden in verschiedensten Systemen mit unterschiedlichen Brennstoffzellen zur Abgasumsetzung eingesetzt. Einen Literaturüberblick geben die Arbeiten von Meißner et al. [68; 69]. Abhängig von der Anwendung werden die Brenner mit Luftzahlen bis zu 60 oder bei Raumgeschwindigkeiten bis zu 101500 1/h betrieben [68; 69]. Kapitel 15.1.1 im Anhang gibt einen Überblick über die bisher am IEK-3 entwickelten Generationen an katalytischen Brennern.

Kapitel 2 thematisierte die Grundlagen der Synthesegaserzeugung für Brennstoffzellen. Die Informationen aus diesem Kapitel sind notwendig, um die Ausführungen in den nächsten Kapiteln nachvollziehen zu können. Im folgenden Kapitel 3 wird der Stand der Forschung und Technik bezüglich der Deaktivierung von Edelmetall-Wassergas-Shift-Katalysatoren behandelt.

3 Stand der Forschung und Technik

Zu Anfang des Kapitels wird der Stand der Forschung des Wassergas-Shift-Reaktors am IEK-3 und dessen beobachtete Katalysatordeaktivierung geschildert. Diese Unterkapitel beschreiben den Ausgangspunkt für die Forschungsaktivitäten im Rahmen dieser Arbeit. Im weiteren Verlauf des Kapitels wird auf den aktuellen Stand der Forschung bezüglich der in der Literatur diskutierten Deaktivierungsmechanismen bei Edelmetall-Wassergas-Shift-Katalysatoren eingegangen. Ebenso werden kritische Betriebsparameter diskutiert und zusätzlich Methoden der Katalysatorregeneration beschrieben. Abschließend sind Möglichkeiten zusammengestellt, wie der Reaktor abgeschaltet werden kann. Der Literaturüberblick dient dazu, Zusammenhänge mit der beobachteten Katalysatordeaktivierung am IEK-3 zu identifizieren und bildet einen Grundstein bei der Konzipierung einer Betriebsstrategie für das Brenngaserzeugungssystem.

3.1 Stand der Forschung und Technik am Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik

3.1.1 Der Wassergas-Shift-Reaktor

Am Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik des Forschungszentrums Jülich wurden bis heute sechs verschiedene Generationen des Wassergas-Shift-Reaktors entwickelt. Die vier aktuellsten Reaktoren sind in Tabelle 3-1 aufgelistet.

Tabelle 3-1: Aktuelle Wassergas-Shift-Reaktor-Generationen am IEK-3.

Wassergas-Shift-Reaktor-Generationen

Reaktor	Elektrische Leistungsklasse / kW	Charakteristik	Quellen
3	5	• Zweistufig • HTS und NTS nebeneinander angeordnet	[12; 13; 35; 61; 70]
4	10	• Zweistufig • HTS und NTS nebeneinander angeordnet • gekühlte Düse	[11; 12; 67; 71]
5	50	• zweistufig • HTS und NTS axial hintereinander angeordnet • 4 Düsen für Leistungsmodulation	[11; 12]
6	10	• NTS um HTS konzentrisch angeordnet • kompakte Bauweise	

Die Reaktoren wurden für Leistungsklassen zwischen 5-50 kW_{el} entwickelt. Die zwei Stufen wurden in älteren Generationen noch nebeneinander angeordnet, im neusten Konzept des Wassergas-Shift-Reaktors 6 sind sie konzentrisch angeordnet, um eine kompakte Bauweise zu ermöglichen. Durch konstruktive Veränderungen in den verschiedenen Reaktorgenerationen konnten der Druckverlust gesenkt und die Wasserverdampfung und -vermischung in der Niedertemperatur-

Stufe verbessert werden. Die Reaktoren bis Generation 4 wurden ebenfalls bereits intensiv getestet. Der Fokus lag dabei darauf, Katalysatoren, Betriebsweisen und -parameter zu testen und zu bewerten. Ergebnisse der Untersuchungen können in den in Tabelle 3-1 zitierten Quellen oder im Anhang (Kapitel 15.1.1) nachgelesen werden. Auch in dieser Arbeit wurden Wassergas-Shift-Reaktoren der Generationen 3 und 4 verwendet. Die Reaktoren 5 und 6 wurden entwickelt und gefertigt, eine experimentelle Untersuchung steht aber noch aus. Parallel zur Arbeit am Wassergas-Shift-Reaktor wurde die Entwicklung des autothermen Reformers und des Katalytbrenners vorangetrieben. Ebenso wurden Packagingkonzepte ausgearbeitet, mit deren Hilfe die Komponenten des Brenngaserzeugungssystems unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Temperaturniveaus platzsparend zusammengebaut werden können. Ziel dabei ist die Maximierung der Leistungsdichte. Ausführungen zu diesen Themen sind im Anhang (Kapitel 15.1.1) zu finden.

Die in der Hochtemperatur-Shift-Stufe und der Niedertemperatur-Shift-Stufe verbauten, kommerziell erhältlichen Katalysatoren[26] sind identisch. Es handelt sich um einen Edelmetallkatalysator, welcher auf Zirkondioxid-Cerdioxid (ZrO_2-CeO_2) als Washcoat aufgetragen ist. Die Aufgabe des porösen Washcoats besteht darin, die Oberfläche des monolithischen Trägers zu vergrößern und die Katalysatorpartikel darauf zu stabilisieren. Die hohe Porosität ermöglicht eine Feinverteilung der Katalysatorpartikel. Eine größere Dispersion[27] der Partikel verbessert die Aktivität des Katalysators. Der Monolith, der Washcoat und die Katalysatorpartikel sind in den Abbildungen 3.1 und 3.2 zum besseren Verständnis dargestellt.



Abbildung 3.1: Monolith-Katalysator.

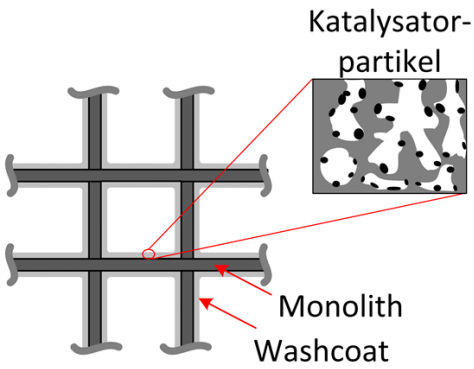


Abbildung 3.2: Monolith, Washcoat und Partikel eines Katalysators, nach [72].

Die Ausführung des Katalysators als Monolith bietet die Vorteile eines kompakten Reaktordesigns, geringen Druckverlusts, mechanischer Festigkeit und einer effizienten Wärmeintegration [16]. Der Monolith besteht entweder aus einer Keramik oder einer Metalllegierung. Alternativ zum Monolithen werden Katalysator und Washcoat auf parallele Platten, Schwämme, andere strukturierte inerte Träger oder direkt auf die Reaktorwand aufgetragen [16; 36].

Der für gewöhnlich im Brenngaserzeugungssystem eingesetzte kommerzielle Edelmetallkatalysator wird im Folgenden Katalysator A genannt.

[26] Unter „Katalysator" sind je nach Kontext das Edelmetall (Katalysatorpartikel) oder das Edelmetall (Katalysatorpartikel), der Washcoat und der Träger als Einheit gemeint.
[27] Die Dispersion ist das Verhältnis aus absorbierter Spezies auf dem Katalysatorpartikel zur Katalysatormasse.

3.1.2 Beobachtete Problematik beim Betrieb des Wassergas-Shift-Reaktors

Beim Betrieb des Wassergas-Shift-Reaktors mit dem Katalysator A kam es häufiger zu einer Deaktivierung. Nachfolgend werden die beobachteten Phänomene kurz beschrieben.

Tabelle 3-2: Anfänglich beobachtete Deaktivierungsphänomene beim Wassergas-Shift-Katalysator A des IEK-3 [73].

Deaktivierung	**Fall**	**WGS**	**Kraftstoff**	**Last WGS / %**	**Dauer / h**	**Deaktivierungserscheinung**	**Bemerkung**
kontinuierlich	1	3	HC-Kerosin	100	43	CO: 1 → 4 Vol.-% ΔT_{HTS}: 57 → 44 K ΔT_{NTS}: ≈ konst. (30 K)	• Bei vorausgegangenem Test unter gleichen Versuchsbedingungen arbeitete WGS-Reaktor konstant.
	2	3	HC-Kerosin	80	17	CO: 1,8 → 2,5 Vol.-% ΔT_{HTS}: 45 → 27 K ΔT_{NTS}: 23 → 14 K	• Anstieg im CO-Gehalt konnte nicht eindeutig der Fehlfunktion einer WGS-Stufe zugeordnet werden.
	3	4	GtL-Kerosin	53-100	540	CO: 0,8 → 2,2 Vol.-%	• Langzeitversuch • Häufige Lastwechsel und mehrfaches An- und Abfahren scheinen Aktivität negativ beeinflusst zu haben.
nach Abfahren	4	3	GtL-Kerosin	100		CO: 1 → 3 Vol.-% ΔT_{HTS}: 53 → 11 K ΔT_{NTS}: 25 → 42 K	• Temperaturpeak in HTS (800 °C) durch unplanmäßige Abschaltung.
	4.1	3	Ultimate-Diesel	100	25	CO: 2,5 → 6,4 Vol.-% ΔT_{HTS}: 4 → 0 K ΔT_{NTS}: 47 → 28 K	• Weiterführung des Tests mit anderem Kraftstoff trotz Deaktivierung der HTS. • Erneut ungeplante Abschaltung zu Anfang des Versuchs.
	4.2	3	Ultimate-Diesel	150	22	CO: 6 → 10 Vol.-% ΔT_{HTS} ≈ konstant (6 K) ΔT_{NTS}: 11 → 2 K	• Weiterführung des Tests mit WGS-Last von 150 %. • Überlast ist nicht Grund für Deaktivierung.
	5	4	Ultimate-Diesel	66		CO: 0,75 → 3,3 Vol.-% ΔT_{HTS}: 40 → 23 K ΔT_{NTS}: 38 → 43 K	• Unplanmäßige Abschaltung während des Versuchs. • HTS-Aktivität sinkt trotz Erhöhung des Temperaturniveaus in der Stufe.

Die Versuche sind vorab zu dieser Arbeit durchgeführt worden und bildeten die Ausgangslage für die im späteren Verlauf beschriebenen Experimente. Wie Tabelle 3-2 zu entnehmen ist, wurde die Katalysatordeaktivierung im Wassergas-Shift-Reaktor während kontinuierlichen Betriebs und nach unplanmäßigen Abschaltvorgängen des Systems beobachtet. Während der kontinuierlichen Deaktivierung stieg der CO-Gehalt über den Versuchszeitraum an und gleichzeitig sanken die Temperaturdifferenzen in der Hochtemperatur-Shift-Stufe und der Niedertemperatur-Shift-Stufe. Bei der Deaktivierung nach einer unplanmäßigen Abschaltung sank die Katalysatoraktivität hingegen schlagartig. Es konnte beobachtet werden, dass unterschiedliche Kraftstoffe, Lastpunkte und Versuchszeiträume die Katalysatoren altern ließen. Weiterhin war zum Teil nur einer der WGS-Katalysatoren von der Deaktivierung betroffen, in anderen Fällen zeigten beide Stufen keine Aktivität mehr. Vermehrt degradierte allerdings die Hochtemperatur-Shift-Stufe.

Rückschlüsse darüber, welche Mechanismen für die Deaktivierung von Katalysator A verantwortlich sind, konnten aus den bisherigen Ergebnissen noch nicht gezogen werden. Als einzige Ausnahme konnte bei dem Fall 4 aus Tabelle 3-2 davon ausgegangen werden, dass ein thermischer Effekt zur Deaktivierung beigetragen hat.

Die vorhergehende Analyse der Versuchsergebnisse wirft weitere Fragen auf, die mit den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit beantwortet werden sollen:

- Welchen Einfluss hat das Betriebstemperaturniveau der HTS-/ NTS-Stufe auf die Katalysatoraktivität/ -stabilität der jeweiligen Stufe?
- Welchen Einfluss haben unterschiedliche Kraftstoffe auf die Katalysatordeaktivierung? Führt eine unvollständige Reformierung zur Alterung des WGS-Katalysators durch nicht umgesetzte höhere Kohlenwasserstoffe?
- Bestehen Unterschiede bezüglich der WGS-Katalysatordeaktivierung bei Voll- und Teillast?
- Wieso scheint bevorzugt die Hochtemperatur-Shift-Stufe zu deaktivieren? Welcher ist der ausschlaggebende Betriebsparameter?
- Führen unplanmäßige Abschaltvorgänge des Brenngaserzeugungssystems stets zur Katalysatordeaktivierung im Wassergas-Shift-Reaktor?
- Ist eine Regeneration deaktivierter WGS-Katalysatoren möglich? Und wenn ja, welche Methodik muss bei der Regeneration verfolgt werden?

3.2 Wassergas-Shift-Katalysatoren

Industrielle Wassergas-Shift-Katalysatoren

In industriellen Anlagen werden heute in der Hochtemperatur-Shift-Stufe standardmäßig Eisenoxid-Chromoxid basierte Katalysatoren in Pelletform eingesetzt [16; 18; 21; 36; 74-78]. Die Betriebstemperatur liegt im Bereich zwischen 300-500 °C [79, p.2906], bei niedrigeren Temperaturen ist die Aktivität dieser Katalysatoren deutlich schlechter [16]. Der Cr_2O_3-Gehalt liegt typischerweise bei circa 10 Gew.-% und dient dazu, Hochtemperatursintern von Eisenoxid zu unterdrücken [16; 18]. Neben Chromoxid sind zum Teil auch MgO und ZnO in industriellen HTS-Katalysatoren vorhanden um Selektivität, Schwefelresistenz und mechanische Stabilität zu ver-

bessern. Die Resistenz einiger kommerzieller Katalysatoren liegt aber ohnehin bereits bei 500-1000 ppm H_2S [79]. Kommerzielle Fe-Cr HTS-Katalysatoren müssen vor dem Betrieb aktiviert werden. Dazu wird der Katalysator mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid bei Temperaturen zwischen 315 °C und 460 °C reduziert [79]. Die durchschnittliche Lebensdauer von industriellen HTS-Katalysatoren liegt bei drei bis fünf Jahren, wobei die Aktivität während des Betriebs hauptsächlich durch Sintern kontinuierlich sinkt [16]. Weitere Katalysatorgifte sind Halogene, Acetylen, Butadien, Sauerstoff oder Stickoxide [18; 79]. Das eintretende Synthesegas beinhaltet bis zu 45 % Kohlenmonoxid (POX von Methan), je nach Ausgangsstoff und Reformierungsprozess. Dieser Wert wird in der HTS-Stufe auf eine Konzentration zwischen 3-4 Vol.-% gesenkt [16; 79].

In der Niedertemperatur-Shift-Stufe werden heute in industriellen Prozessen vor allem Katalysatoren aus Kupfer-Zinkoxid/ Aluminiumoxid eingesetzt [16; 18; 21; 36; 74-79]. Allerdings gibt es eine Reihe von weiteren Materialkombinationen mit Kupfer, welche für die Niedertemperatur-Shift-Reaktion aktiv sind, siehe dazu [79, Kapitel 13.12.4.1]. Die Niedertemperatur-Shift-Reaktion läuft bei Temperaturen zwischen 210-270 °C ab [79, p.2906]. Auch der NTS-Katalysator benötigt einen Aktivierungsprozess, wobei der Katalysator mit Wasserstoff reduziert wird. Die Lebensdauer eines NTS-Katalysators beträgt zwei bis vier Jahre, abhängig von den Anlagenbedingungen und der Reinheit des Feedstroms [79]. Die Katalysatoren sintern im Betrieb und sind sehr anfällig gegen Schwefel. Lediglich Schwefelkonzentrationen von bis zu 0,1 ppm und Schwefelwasserstoffkonzentrationen von bis zu 0,5 ppm können toleriert werden [79]. Ein weiteres, deutlich stärkeres Katalysatorgift ist zudem Chlor ab Konzentrationen größer 0,1 ppm [18], welches typischerweise in der Form von Chlorwasserstoff auftritt [79]. Weiterhin sind die Katalysatoren anfällig gegen Temperatur- und Gaskonzentrationsschwankungen sowie unplanmäßiges Abschalten des Reaktors und Wasserkondensation [16; 18]. Niedertemperatur-Shift-Reaktoren reinigen Synthesegas mit 1-5 Vol.-% CO auf Konzentrationen zwischen 0,05-0,5 Vol.-% [79].

Wassergas-Shift-Katalysatoren aus Edelmetall

Seit einiger Zeit werden, besonders für die Brennstoffzellenanwendung, vielversprechende Katalysatoren aus Edelmetallen wie zum Beispiel Platin (Pt) [80-83], Palladium (Pd) [84] oder Gold (Au) [80; 85-93] mit Cerdioxid (CeO_2) als Washcoat erforscht. Sie verfügen über eine verbesserte Aktivität über einen weiten Temperaturbereich verglichen zu den konventionellen Katalysatoren. Zudem sind sie unter Luft nicht brennbar, ebenso nicht giftig und benötigen keinen Aktivierungsprozess [16; 18; 82; 85; 86; 94-96]. Weiterhin können sie bei höheren Raumgeschwindigkeiten in kompakten Reaktoren betrieben werden [39]. Als Washcoat hat CeO_2 aufgrund der Möglichkeit, Sauerstoff im Gitter zu speichern, besonderes Interesse geweckt [16; 36]. Alternativ besteht der Washcoat aus Cer-Zirkonmischoxid ($CeZrO_4$) [97; 98]. Bei Gold als Katalysator werden neben CeO_2 vor allem Washcoats wie Titanoxid (TiO_2), Zirkonoxid (ZrO_2), Eisenoxid (Fe_2O_3), Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Siliziumdioxid (SiO_2) eingesetzt, da die Katalysatoraktivität bei reduzierbaren Metalloxiden höher ist als bei nicht reduzierbaren [36; 99]. Andere Edelmetalle auf Basis eines Ceroxid-Zirkonoxid Washcoats sind Rhodium (Rh), Ruthenium (Ru) oder Iridium (Ir) [100]. In der Literatur sind allerdings auch zahlreiche Untersuchungen und Weiterentwicklungen zu anderen als den hier genannten Katalysatoren zu finden. Trotz ihrer vielen Vorteile im Bereich der Brennstoffzellenanwendung gegenüber industriellen WGS-Katalysatoren, besitzen die zuvor beschriebenen Edelmetallkatalysatoren Nachteile bezüglich der Kosten und der Stabilität im Betrieb [16].

Wie bereits in Kapitel 3.1.2 erläutert, besteht bei dem untersuchten Brennstoffzellensystem die Problematik der Katalysatordeaktivierung unter bestimmten Betriebsbedingungen, wobei neben dem stationären Betrieb besonders das Abfahren des Systems als kritisch zu bewerten ist. Im Folgenden wird ein Literaturüberblick über Deaktivierungsmechanismen bei Edelmetall Wassergas-Shift-Katalysatoren gegeben.

3.2.1 Deaktivierung von Wassergas-Shift-Katalysatoren

Die Literaturstudie zu Deaktivierungsmechanismen bei Edelmetallkatalysatoren für die Wassergas-Shift-Reaktion untergliedert sich in die Unterpunkte der Deaktivierung bei stationärem und der bei transientem Zustand, wie dem Abschalten des Systems. Außerdem wird auf den Einfluss der Reaktionsatmosphäre und der Raumgeschwindigkeit auf die Katalysatoraktivität eingegangen. Zunächst wird jedoch die unter Fachleuten herrschende Diskussion über die ablaufenden Mechanismen bei der WGS-Reaktion beleuchtet, da das Verständnis dieser in Zusammenhang mit bestimmten Deaktivierungsmechanismen wichtig ist. Im Rahmen der Literaturstudie liegt der Fokus auf Katalysatoren, bestehend aus Edelmetall/ Cerdioxid (CeO_2) beziehungsweise Edelmetall/ Cerdioxid-Zirkondioxid (CeO_2-ZrO_2) und Edelmetall/ Cer-Zirkonmischoxid ($CeZrO_4$). Diese ähneln dem im Wassergas-Shift-Reaktor des IEK-3 verbauten Katalysator A weitestgehend (vergleiche Kapitel 3.1.1).

3.2.1.1 Diskussion über den Wassergas-Shift-Reaktionsmechanismus

Es werden zum Großteil zwei Mechanismen genannt, welche bei der WGS-Reaktion auf dem Katalysator ablaufen könnten. Der erste ist der „Redoxmechanismus“. Zunächst kommt es zu einer Reduktion der Washcoatoberfläche durch die Adsorption von CO und Oxidation am aktiven Katalysatorzentrum zu CO_2. Daraufhin wird die reduzierte Oberfläche durch den Wasserdampf reoxidiert, wobei Wasserstoff entsteht [99, p.15265]. Von diesem allgemeingültigen Reaktionsmechanismus gibt es in der Literatur zahlreiche Modifikationen. Um nur ein Beispiel zu nennen, wird in [101] ein „Redoxmechanismus“ mit sieben Zwischenschritten beschrieben. Ebenfalls besteht Uneinigkeit darüber, welcher der Reaktionsschritte geschwindigkeitslimitierend wirkt. Als geschwindigkeitsbestimmende Zwischenschritte werden bei industriell eingesetzten Fe-Cr-Katalysatoren die Adsorption der Reaktionsedukte sowie die Desorption der Reaktionsprodukte [18; 79, p.2909] identifiziert. Im Gegensatz dazu wird in einer anderen Studie mit industriellen NTS-Katalysatoren die Wasserdampfdissoziation als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ermittelt [79, p.2912]. In einer weiteren Studie wird die CO_2-Bildung aus Kohlenmonoxid und Sauerstoff als limitierend beschrieben [18]. In [95, p.3069] bestimmt die Oberflächenreduktion durch adsorbiertes CO die Reaktionsgeschwindigkeit.

Der zweite „anerkannte“ Reaktionsmechanismus ist der sogenannte „Assoziative Mechanismus“. Dieser Mechanismus beinhaltet als Teilschritt die Bildung von Reaktionszwischenprodukten wie Karbonaten oder Formiaten (CH_nO_m), welche anschließend in mehreren Schritten zu CO_2 und H_2 zerfallen. Der Zerfall der Zwischenprodukte zu den Produkten wird in [16; 79; 84, pp.2916-2917] als geschwindigkeitsbestimmend für die WGS-Reaktion beschrieben. In den Quellen [79; 82; 84; 85; 99; 102; 103] wird der Ablauf des Mechanismus ähnlich beschrieben. Allerdings ist der Reak-

tionsablauf beim „Assoziativen Mechanismus“ und die sich dabei bildenden Zwischenprodukte oder Nebenprodukte in anderen Literaturquellen umstritten. Zum Beispiel wird der Mechanismus in [104] für einen Kupfer-Katalysator mit 18 Unterschritten beschrieben. Weitere unterschiedliche Verläufe des „Assoziativen Mechanismus“ sind in [99] zusammengefasst.

Welcher der beiden Reaktionsverläufe tatsächlich bei der WGS-Reaktion auftritt, konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Zum einen ist der Reaktionsverlauf abhängig vom eingesetzten Katalysator, dessen Oberflächeneigenschaften und den Reaktionsbedingungen [16; 87; 99; 100; 103; 105; 106]. Zum anderen wird spekuliert, dass beide Mechanismen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Gaszusammensetzung auftreten [107]. Wie in [107] beschrieben wird, tritt bei niedriger Temperatur zunächst der „Assoziative Mechanismus“ auf, wobei sich die aktiven Zwischenprodukte mit steigender Temperatur und steigendem H_2O/CO_2-Verhältnis von Karbonaten zu Carbonsäuren und schließlich zu Formiaten verändern. Bei hohen Temperaturen soll der „Redoxmechanismus“ vorherrschend sein. Nach [104] läuft der „Redoxmechanismus“ bei der Hochtemperatur-Shift-Reaktion ab (hier: 310-450 °C) und sowohl der „Redoxmechanismus“, wie auch der „Assoziative Mechanismus“ sollen bei der Niedertemperatur-Shift-Reaktion (hier: 200-250 °C) auftreten. Zusätzlich dazu wird in [103] nur ein sehr kleines Temperaturfenster zwischen dem „Redoxmechanismus“ bei 300 °C und dem „Assoziativen Mechanismus“ bei 250 °C beobachtet. Diese These wird in [108] bestätigt und hier ein Temperaturfenster von 60 K erkannt. Laut der Autoren liegt der Umschaltpunkt jedoch bereits bei 200 °C. Auch El-Moemen et al. [87; 91] gehen davon aus, dass bei hohen Temperaturen vornehmlich der „Redoxmechanismus“ abläuft und bei niedrigen Temperaturen eher der „Assoziative Mechanismus“ auftritt. Es konnte jedoch im Temperaturbereich von 180-300 °C kein Beweis dafür erbracht werden, dass sich der Reaktionsmechanismus ändert.

Abseits davon werden in der Literatur, abhängig vom Katalysator, andere Reaktionsmechanismen diskutiert.

Demgegenüber besteht zumeist Einigkeit darüber, an welchen Stellen auf dem Katalysator die Reaktion abläuft. Die aktiven Zentren für die WGS-Reaktion liegen an der Grenzfläche zwischen Katalysator und Washcoat. In Abbildung 3.3 sind die aktiven Zentren in gelber Farbe dargestellt. Viele feinverteilte Katalysatorpartikel auf der Washcoatoberfläche führen demnach zu einer größeren Anzahl an aktiven Zentren und damit zu einer höheren Katalysatoraktivität. Allerdings wird in dem Review von Wu et al. [102] darauf aufmerksam gemacht, dass es ebenso mehrere verschiedene aktive Zentren geben kann, deren Beitrag zur Aktivität abhängig von den Reaktionsbedingungen sein kann. Außerdem wird in [107] angemerkt, dass spezielle Stellen an der Katalysator/ Washcoat-Grenzfläche, wie beispielsweise die Eckatome, eine besondere Rolle bezüglich der Katalysatoraktivität spielen können. Zudem besteht die Möglichkeit, dass die Grenzfläche zwischen Metall und Washcoat lediglich eine indirekte Rolle bei der WGS-Reaktion spielt [102].

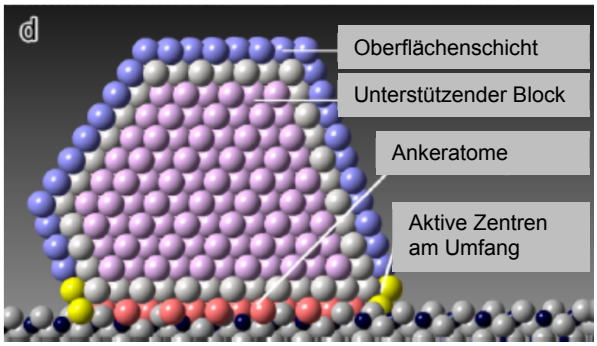


Abbildung 3.3: Schema eines Gold-Nanopartikels, welches auf dem Washcoat CeO_2 verankert ist. Nachgebildet mit Genehmigung von [93]. Copyright (2012) American Chemical Society.

Diskussion

Um die in der Literatur beschriebenen Deaktivierungsmechanismen in vollem Umfang verstehen zu können, ist es zunächst notwendig, sich die Abläufe auf der Katalysatoroberfläche während der WGS-Reaktion zu verdeutlichen. Allerdings wird der genaue Ablauf des Reaktionsmechanismus bis heute kontrovers diskutiert. Bezüglich des WGS-Reaktionsmechanismus ist aber bekannt:

- Es treten entweder der „Redoxmechanismus“ oder der „Assoziative Mechanismus“ auf (abhängig von der Temperatur, der Gasatmosphäre, dem Katalysator, dessen Oberflächeneigenschaften et cetera).
- „Redoxmechanismus“: Es ad- und desorbieren die WGS-Komponenten CO, H_2O, CO_2 und H_2. Je nach Quelle werden unterschiedliche, kinetisch limitierende Reaktionsschritte erkannt.
- „Assoziativ-Mechanismus“: Es werden Zwischenprodukte wie Karbonate und Formiate gebildet, welche zu den Reaktionsprodukten zerfallen. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt scheint der Zerfall der Zwischenprodukte zu den Produkten zu sein.
- Aktives Zentrum der WGS-Reaktion scheint die Grenzfläche zwischen Katalysator und Washcoat zu sein.

Besonders wichtig ist es, die Herkunft der Karbonate/ Formiate zu kennen, da diese mit einem Hauptdeaktivierungsgrund in Verbindungen stehen, wie er in den folgenden Kapiteln beschrieben wird.

3.2.1.2 Deaktivierung im stationären Betrieb

Generell werden bei stationärem Betrieb die folgenden Deaktivierungsmechanismen für Edelmetall/ CeO_2, Edelmetall/ CeO_2-ZrO_2 und Edelmetall/ $CeZrO_4$-Katalysatoren genannt:

Tabelle 3-3: Übersicht Deaktivierungsmechanismen in der Literatur bei Wassergas-Shift-Katalysatoren im stationären Betrieb.

Katalysator: Edelmetall/ CeO_2 ; Edelmetall/ CeO_2-ZrO_2 ; Edelmetall/ $CeZrO_4$; Edelmetall/ $Ce_{0,5}$-$Zr_{0,5}$-O_2	**Betriebsmodus: Stationärer Zustand**
Mechanismus	**Quellen**
Karbonatbildung/ Formiatbildung	[84; 87-89; 91; 92; 99; 109]
Überreduktion des Washcoats	[83; 85; 87; 96]
Sintern	[82; 90; 93; 96; 99; 110-112]
Verlust der Washcoatoberfläche	[36; 86; 113]
Kontaktverlust zwischen Katalysator und Washcoat („Entnetzung“)	[87; 97-99]

Im Folgenden werden diese Mechanismen einzeln erläutert.

Karbonatbildung/ Formiatbildung

Karbonate und/ oder Formiate werden bei der Wassergas-Shift-Reaktion gebildet und sind bereits auf frischen Katalysatoren vorhanden [80; 81; 94; 97; 98]. Allgemeiner Konsens ist, dass die Karbonat- und/ oder Formiatbildung dazu führt, dass aktive Katalysatorzentren durch die Spezies belegt oder der Zugang zu den Zentren blockiert wird. Dadurch sinkt die Katalysatoraktivität. Einzähnige[28] Karbonate, die im Bereich von Temperaturen kleiner 200 °C gebildet werden, sind als besonders kritisch anzusehen. Generell entstehen die Karbonate und Formiate bevorzugt bei niedrigen Temperaturen [85; 87; 89]. Wie in den Quellen [81; 82; 85; 87; 88] beschrieben wird, begünstigt eine Reaktionsatmosphäre, welche CO, CO_2, H_2 oder H_2O beinhaltet, die Karbonatbildung. Kim et al. [88, p.70] weisen besonders darauf hin, dass mit verstärkter Deaktivierung zu rechnen ist, wenn CO und H_2 gleichzeitig auftreten. Karbonate werden durch reduzierte Oberflächen stabilisiert. Ebenso beeinflusst der Charakter der Katalysatoroberfläche, wie stabil die Karbonate sind [84]. Mit steigender spezifischer Oberfläche bilden sich vermehrt Karbonate/ Formiate [92]. Ebenfalls beeinflusst die Katalysatorvorbehandlung, wie viele Karbonate entstehen [81; 85; 87].

El-Moemen et al. erkannten in ihren Studien [87] und [91] einen Zusammenhang zwischen der Katalysatordeaktivierung und der Ausbildung von Karbonaten auf der Oberfläche. Es wurden Tests an einem 4,5 Gew.-% Au/ CeO_2-Katalysator bei 180 und 300 °C in idealem (1 kPa CO, 99 kPa N_2 (trocken) + 2 kPa H_2O) bis semiidealem (2 kPa CO, 8,4 kPa CO_2, 50,5 kPa N_2, 39,1 kPa H_2 (trocken) + 10 kPa H_2O) Reformat durchgeführt. Besonders ausgeprägte Karbonatbildung wurde beobachtet, wenn semiideales Reformat bei 180 °C getestet wurde. In diesem Temperaturbereich konnte ebenso ein direkter Zusammenhang zwischen der Katalysatordeaktivierung und der Menge an gebildeten einzähnigen Karbonaten erkannt werden. Dies war bei 300 °C nicht möglich und es wurde spekuliert, dass weitere Mechanismen wie beispielsweise Überreduktion oder Entnetzung (siehe unten) zusätzliche Deaktivierungsgründe hätten sein können. Die Vorgehensweise bei der Vorbehandlung (Oxidation/ Reduktion) und die Zusammensetzung der Gasatmosphäre hatten sehr starken Einfluss auf die Katalysatoraktivität und -stabilität im Langzeitbetrieb [87].

[28] Einzähnige Karbonate: Damit sind Karbonate gemeint, die über ein Sauerstoffatom mit dem Katalysator verbunden sind.

Auch Karpenko et al. [89] vertreten die Meinung, dass der Katalysator bei WGS-Bedingungen bei 200 °C und darunter neben der Karbonatbildung ebenfalls durch die Überreduktion deaktiviert. Während ihrer Versuche konnte die Reduktion des Katalysators und des Washcoats festgestellt werden und es wurde vermutet, dass die reduzierte Oberfläche und die Menge an gebildeten Karbonaten korrelierten.

Karbonate lassen sich bei höheren Temperaturen in Luft/ Sauerstoff zersetzten. Folglich handelt es sich bei der Karbonatbildung um eine reversible Deaktivierung. Die Angaben der dazu notwendigen Temperaturen schwanken aber je nach Literaturquelle stark. Wie in [81; 88; 114] beschrieben, reicht eine Temperatur von 400-500 °C aus. Gegensätzlich dazu wird nach [115, p.5492] eine vollständige Zersetzung selbst bei Temperaturen von bis zu 1000 °C noch nicht erreicht. In [116, p.441] werden Karbonate auf einem Au/ CeO_2-Katalysator bereits ab einer Temperatur von 120 °C partiell zersetzt. Nach [111] können Karbonate von CeO_2-Washcoats sogar in einer Inertgasatmosphäre ab 750 °C entfernt werden. In [92] werden Karbonate ab einer Temperatur von 180 °C in Inertgas zersetzt, wobei die Effektivität mit steigender Temperatur zunimmt. Weitere Informationen zur Regenerationsmethoden folgen in Kapitel 3.2.2.

Überreduktion des Washcoats

Unter einer Überreduktion des Washcoats wird die Katalysatordeaktivierung durch den Verlust der Grenzfläche zwischen Katalysator und Washcoat verstanden. Die Grenzfläche sinkt dadurch, dass der Sauerstoff im Washcoatgitter reduziert wird. Dieser Effekt tritt vorwiegend bei höheren Temperaturen in reduzierender Atmosphäre (H_2 oder CO) auf [85]. In [96, p.12835] wird allerdings behauptet, dass Reduktion von CeO_2 durch CO in Umgebung von Gold bereits bei Raumtemperatur ablaufen kann.

Liu et al. [85] erkannten bei ihren Tests unter stationären Bedingungen, dass Au/ CeO_2-Katalysatoren (1,5-2,5 Gew.-%) in einer Reaktionsatmosphäre aus 11 Vol.-% CO, 27 Vol.-% H_2O, 26 Vol.-% H_2, 7 Vol.-% CO_2 und 29 Vol.-% N_2 hauptsächlich durch Überreduktion deaktivierten. Dies konnte dadurch begründet werden, dass weitere Untersuchungen in reduzierenden Atmosphären deutlich stärkere Katalysatordeaktivierungen zur Folge hatten als beispielsweise in H_2O. Weiterhin konnte der CO-Umsatz nicht auf den Ausgangszustand zurückgebracht werden, obwohl nahezu alle Karbonatspezies durch Regeneration des Katalysators in heißer Luft entfernt werden konnten.

Zalc et al. [83] untersuchten Pt/ CeO_2-Katalysatoren in einem Reaktionsgemisch aus CO, CO_2, H_2, H_2O und N_2 (keine genauen Angaben über Konzentrationen) bei Temperaturen zwischen 250-400 °C. Sie begründeten die Katalysatordeaktivierung unter stationären Bedingungen mit der Überreduktion des Washcoats. Dies wurde durch eine zunehmende Alterung in reduzierender H_2-Atmosphäre begründet. In der Studie wird zudem davon ausgegangen, dass alle Edelmetall/ CeO_2-Katalysatoren von der Überreduktion betroffen sind, die unter typischen Reformeraustrittsbedingungen betrieben werden. Die beobachteten Deaktivierungsraten waren zum Großteil temperaturunabhängig.

Sintern

Unter Sintern wird das Zusammenwachsen metallischer Werkstoffe unter thermischem Einfluss verstanden. Dadurch kommt es zum Verlust an Katalysatordispersion und die spezifische Oberfläche schrumpft. Dies ist der Grund für eine sinkende Aktivität. Das Temperaturniveau, bei dem Sintern auftreten soll, variiert in der Literatur sehr stark. Zumeist werden Temperaturen >300 °C [87; 91; 99; 110; 112] angegeben, allerdings wird in [82; 89; 93; 96] Sintern bei Pt/ CeO_2-ZrO_2 beziehungsweise Au/ CeO_2-Katalysatoren bereits ab einer Temperatur von circa 300 °C und niedriger erkannt. Als Grund für das „Niedertemperatursintern" unterhalb der Schmelztemperatur des Edelmetallkatalysators wird der Einfluss der Reaktionsatmosphäre (CO und H_2O) genannt [82, p.141]. Ruettinger et al. [82] stellten bei der Untersuchung monolithischer Pt/ CeO_2-ZrO_2-Katalysatoren eine besonders starke Deaktivierung durch Sintern fest, sobald Temperaturzyklen bis 450 °C gefahren wurden.

Luengnaruemitchai et al. [110] untersuchten Pt/ CeO_2- und Au/ CeO_2-Katalysatoren in einem Reaktionsgas aus 2 %[29] CO, 20 % H_2O und dem Rest He bei 360 °C für 48 Stunden. Sie erkannten, dass der Au/ CeO_2-Katalysator durch Sintern bei 360 °C stark gealtert war (50 Prozentpunkte im CO-Umsatz), wohingegen der Pt/ CeO_2-Katalysator sehr stabil betrieben werden konnte.

Wang et al. [112] erkannten eine Abnahme in der Katalysatoroberfläche sowie eine verringerte Dispersion ihrer untersuchten Pd/ CeO_2- und Pt/ CeO_2-Katalysatoren. Die Katalysatoren alterten besonders stark, wenn sie vor dem Betrieb in Reformatatmosphäre (jeweils 33 mbar CO und H_2O und dem Rest He bei 1 atm Systemdruck) von 250 °C auf 400 °C erhitzt und in CO-Atmosphäre betrieben worden waren. Ebenfalls konnte beobachtet werden, dass die Partikelgröße eines 6 Gew.-% Pd/ CeO_2-Katalysators von 3 nm auf 8 nm angewachsen war, nachdem dieser für 10 h bei 400 °C in CO-Atmosphäre betrieben worden war. Die Autoren schlossen Überreduktion als Deaktivierungsgrund aus, da der Katalysator keine Aktivitätsverluste verzeichnet hatte, nachdem er aufgeheizt und in reiner H_2-Atmosphäre betrieben worden war und die regenerative Behandlung in heißem Sauerstoff keine vollständige Wiederherstellung der Aktivität bewirken konnte [112].

In [99] wird zudem darauf verwiesen, dass Katalysatoren vor dem Einsatz im Hochtemperaturbereich zunächst kalziniert[30] werden sollten, da ansonsten das Sintern der Katalysatorpartikel wahrscheinlicher wird.

Verlust der Washcoatoberfläche

Der Verlust der Washcoatoberfläche als Deaktivierungsmechanismus wird in den Quellen [36; 86; 113] genannt. Hierbei nimmt die Katalysatoraktivität dadurch ab, dass die Partikel des Washcoats anwachsen und somit die Oberfläche sinkt. Damit wird die Interaktion zwischen Katalysator und Washcoat abgeschwächt. Die für die WGS-Reaktion notwendige aktive Grenzfläche verringert sich.

Der Effekt wurde von Fu et al. [86] bei der Auswertung von WGS-Katalysatortests (verschiedene Au/ CeO_2-Katalysatoren) im stationären Betrieb entdeckt. Die Tests wurden bei einer Temperatur

[29] Gaszusammensetzungen werden beispielsweise in Vol.-%, Gew.-%, mol.-%, atom %, kPa oder mbar angegeben. Falls bei der Zusammensetzung keine genauere Angabe zu finden ist, wurde diese in der zitierten Quelle nicht explizit angegeben.

[30] Unter Kalzinierung wird das Erhitzen eines Werkstoffs ohne Schmelzen verstanden, um seine physikalische oder chemische Beschaffenheit zu verändern [117].

von 250 °C und einer Reformatzusammensetzung von 5 % CO, 15 % H_2O, 35 % H_2 und dem Rest He durchgeführt. Die Raumgeschwindigkeit betrug 15000 1/h. Dabei sank die Aktivität der Katalysatoren zunächst deutlich, im weiteren Verlauf des 100 h-Tests stabilisierte sie sich aber. Während eines weiteren 120 h-Tests mit einem ähnlichen Katalysator konnte demgegenüber nahezu nicht erkannt werden, dass der Katalysator alterte. Hier wurde ein Reformat, bestehend aus 7 % CO, 38 % H_2O, 11 % CO_2, 40 % H_2 und dem Rest He bei einer Raumgeschwindigkeit von 6000 1/h verwendet.

In [36] wurde die sinkende Aktivität eines Pt/ CeO_2-Katalysators in synthetischem und realem Reformat (keine näheren Angaben) damit begründet, dass die Ce-Kristalle anwuchsen. Es konnte beobachtet werden, dass sich die Ce-Partikel stetig vergrößerten und die Pt-Partikel allmählich in den Washcoat eingeschlossen wurden.

In der Studie von Bunluesin et al. [113] wurden, abhängig von der Kalzinierungstemperatur, unterschiedlich hohe Aktivitäten von Pd/ CeO_2-Katalysatoren nach mehrstündigem stationären Betrieb im Temperaturbereich von 150-350 °C (Reformat bestehend aus 27 mbar CO, 20 mbar H_2O, Rest N_2 bei 1 atm Systemdruck) gemessen. Die unterschiedlich stark sinkenden Katalysatoraktivitäten waren abhängig von der Washcoatpartikelgröße. Im konkreten Fall hatte die Kalzinierung bei ≈300 °C zu einer Partikelgröße von 10 nm und bei ≈1400 °C zu 70 nm geführt. Nach [113] führte das Partikelwachstum des Wahscoats zu einer verminderten Reduzierbarkeit desgleichen. Den Aussagen der vorausgegangenen Studie widersprechen die Erkenntnisse aus [112], die keinen Zusammenhang zwischen der Größe der CeO_2-Partikel und der Reaktionsrate in einem Bereich von 7,2 nm bis 40 nm zeigten. Wang et al. gingen in Bezug auf die beobachtete Deaktivierung in [113] davon aus, dass CeO_2 bei Kalzinierungstemperaturen über 1000 °C abrupt alterte [112].

Kontaktverlust zwischen Katalysator und Washcoat („Entnetzung“)

Der letzte in Tabelle 3-3 genannte Deaktivierungsmechanismus ist der Kontaktverlust zwischen Katalysator und Washcoat, ähnlich wie er zuvor beschrieben wurde. Die Ursache für die „Entnetzung“ sind hierbei allerdings nicht anwachsende Partikel des Washcoats. Der Katalysator löst sich vom Washcoat abhängig vom Wasserpartialdruck in der Gasphase. Je höher der Wasserpartialdruck ist, desto stärker ist die Deaktivierung. Bei der WGS-Reaktion und speziell der Wasserdampfdissoziation in Wasserstoff und Sauerstoff am aktiven Katalysatorzentrum kommt es zur „Entnetzung“ zwischen Katalysator und Washcoat. Folglich vermindert sich die aktive Grenzfläche. Bei Temperaturen unter 250 °C läuft dieser Prozess durch Hydrolyse ab und ist langsamer als bei hohen Temperaturen, bei denen der Prozess thermisch angetrieben wird [98]. Abbildung 3.4 verdeutlicht den Deaktivierungsmechanismus.

Die Quellen [97] und [98] nennen diesen Mechanismus bei dem dort untersuchten Au/ $CeZrO_4$-Katalysator als Hauptgrund für die Deaktivierung. Goguet et al. [98] testeten den Katalysator in einem Reformat bestehend aus 2 % CO, 2,4 % CO_2, 19 % H_2O, 8 % H_2 und dem Rest N_2. Dabei wurde der oben beschriebene Mechanismus, abhängig von der Temperatur, beobachtet. In einer weiteren Testreihe deaktivierte der Katalysator zeitlich deutlich stärker, wenn der Wassergehalt von anfänglich 2,4 % schrittweise auf 12,7 % erhöht wurde. Der Grad der Deaktivierung stieg linear mit dem Wassergehalt an. Weitere Untersuchungen, zum einen in inerter Atmosphäre (200 cm³/min N_2 für 24 h bei 200 °C) und zum anderen in reduzierender Atmosphäre

(200 cm³/min 8,1 % H_2 in N_2 für 16 h bei 200 °C), konnten ausschließen, dass der Katalysator durch einen thermischen Effekt bei der gewählten Temperatur oder Überreduktion deaktiviert ist. Auf der Katalysatoroberfläche konnten Karbonate nachgewiesen werden, allerdings wurde der Oberflächenspezies aufgrund des Washcoatmaterials kein Einfluss bezüglich der Katalysatordeaktivierung zugeschrieben.

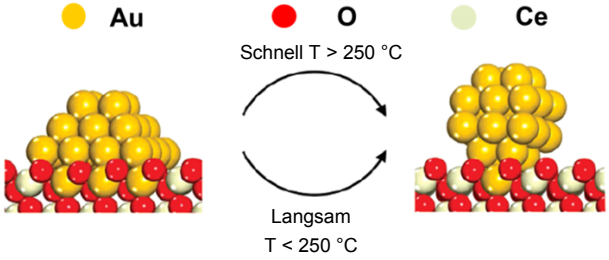


Abbildung 3.4: Änderung der Struktur eines Au/ $CeZrO_4$-Katalysators während der WGS-Reaktion. Nachgebildet mit Genehmigung von [98]. Copyright (2007) American Chemical Society.

3.2.1.3 Deaktivierung während des Abschaltens des Systems

Neben den Untersuchungen zu Deaktivierungsmechanismen im stationären Zustand (Kapitel 3.2.1.2) wurden bereits Arbeiten durchgeführt, die Einblicke in die Ursachen der Katalysatordeaktivierung unter transienten Betriebsbedingungen geben. Bisweilen ist die Anzahl der Beiträge in der Literatur aber deutlich geringer. Tabelle 3-4 fasst die in der Literatur diskutierten Mechanismen zusammen.

Tabelle 3-4: Übersicht der Deaktivierungsmechanismen in der Literatur bei WGS-Katalysatoren während des Abfahrens des Systems.

Katalysator: Edelmetall/CeO_2 ; Edelmetall/ CeO_2-ZrO_2 ; Edelmetall/ $CeZrO_4$; Edelmetall/ ZrO_2; Edelmetall/Ce_x-Zr_x-O_2	**Betriebsmodus: Abfahren**
Mechanismus	**Quellen**
Karbonatbildung/ Formiatbildung	[80-82; 85; 86; 89; 111; 118]
Überreduktion des Washcoats	[80; 118]

Auch während des Abfahrens eines Edelmetall-Wassergas-Shift-Katalysators werden die Deaktivierungsmechanismen der Karbonat-/ Formiatbildung und der Überreduktion des Washcoats genannt. Wie aus der Tabelle 3-4 ersichtlich, ordnen die meisten Quellen die Deaktivierung allerdings der Bildung der Karbonate/ Formiate zu.

Der allgemeine Konsens in der Literatur ist, dass sich die Karbonate bei niedrigen Temperaturen während des Abfahrvorgangs bevorzugt bilden und nur noch eingeschränkt zu den Reaktionsprodukten zerfallen. Dadurch werden die Katalysatorzentren belegt. Als besonders kritisch werden auch hier die einzähnigen Karbonate bewertet [85]. Dieser Deaktivierungsmechanismus setzt aber voraus, dass der Katalysator in einer Reformatatmosphäre heruntergefahren wird. In allen Studien wurden beim Abfahren die Temperaturen auf Umgebungsniveau oder etwas darüber gesenkt, sodass das Wasser in der Gasatmosphäre zumeist auskondensiert ist. Nur selten hatte dies einen negativen Einfluss auf die Katalysatoraktivität, wie in [86] beschrieben. Die beobachte-

te Deaktivierung war abhängig vom untersuchten Katalysatormaterial und dessen Washcoat [111]. In der Arbeit von Ruettinger et al. [82] alterte der Pt/ CeO_2-Katalysator durch Oberflächenkarbonate. Demgegenüber war der Pt/ CeO_2-ZrO_2-Katalysator nicht anfällig gegenüber Karbonaten/ Formiaten [82].

Weiterhin ordneten Deng et al. [80] der Deaktivierung ihrer Au/ $Ce(La)O_x$ sowie Pt/ $Ce(La)O_x$-Katalysatoren die Karbonatbildung zu. Allerdings wurde der Washcoat während des Abfahrvorgangs überreduziert, wodurch Cer (III) Hydroxykarbonat gebildet wurde. Diese Spezies verursachte die Degradation des Katalysators. Demnach wurde hier von einer Kombination zweier Deaktivierungsmechanismen ausgegangen. Die Ergebnisse aus [80] wurden in [118] aufgegriffen und bestätigt. Auch Liu et al. waren aufgrund der Ergebnisse aus [85] der Meinung, dass die Katalysatoren beim Abfahren durch Karbonatbildung alterten und dass sich die Karbonate auf reduzierter Oberfläche leicht bilden konnten beziehungsweise stabilisiert wurden [118]. Allerdings wurde hier auch die Möglichkeit erwähnt, dass der Washcoat bei anhaltendem An-/ Abfahrbetrieb überreduziert wurde.

Zumeist wird berichtet, dass die Deaktivierung während des Abfahrens wesentlich gravierender ist als im stationären Betrieb [85, p.159].

Diskussion

Aufgrund von vielen unterschiedlichen Einflussparametern ist die Literatur widersprüchlich in Bezug auf die Gründe der Deaktivierung bei Edelmetall-Wassergas-Shift-Katalysatoren. Zum Teil widersprechen sich die Aussagen in den wissenschaftlichen Publikationen deutlich [78]. Unter stationären Bedingungen werden zumeist drei Hauptgründe genannt: Karbonat-/ Formiatbildung, Überreduktion des Washcoats und Sintern. Alle drei Mechanismen sind potentiell für die Alterung des Wassergas-Shift-Katalysators im IEK-3-System verantwortlich.

Auch beim Abschalten des Systems ist vorwiegend damit zu rechnen, dass die Katalysatoren durch Karbonat-/ Formiatbildung altern. Möglicherweise tritt dieser Effekt zusammen mit einer Überreduktion des Washcoats auf. Dies setzt aber voraus, dass die Reaktoren in Reformatatmosphäre heruntergefahren werden. Das ergibt aus verfahrenstechnischer Sicht keinen Sinn und wird in dieser Arbeit als Betriebsstrategie nicht verfolgt. Im experimentellen Teil wurden aber Abschaltversuche in Reformatatmosphäre durchgeführt, um die Ergebnisse mit denen aus der Literatur vergleichen zu können.

3.2.1.4 Einfluss höherer Kohlenwasserstoffe auf die Katalysatoraktivität

Neben den zuvor beschriebenen Deaktivierungsmechanismen besteht ebenso die Möglichkeit, dass höhere Kohlenwasserstoffe aus einer unvollständigen Reformierung den Wassergas-Shift-Katalysator negativ beeinflussen. Dies wurde in den folgenden beschriebenen Arbeiten untersucht.

In [119] erarbeiteten Grieco und Baldi den Einfluss verschiedener höherer Kohlenwasserstoffe in einer Reaktionsgasatmosphäre aus 81 % CO und 19 % H_2O auf die Aktivität von zwei kommerziellen WGS-Katalysatoren. Dabei wurde untersucht, wie sich n-Hexadekan, Fluoren, Phenol, Oktanol und Biodiesel, jeweils einzeln auf die Aktivität eines Hochtemperatur-WGS-Katalysators aus

Fe/ Cr bei 275 °C und eines Niedertemperatur-WGS-Katalysators aus Cu/ Zn/ Al bei 175 °C auswirkten. Bei einer Konzentration von jeweils 0,5 g/m³$_N$ konnte bei nahezu allen Spezies festgestellt werden, dass die beiden Katalysatoren alterten. Dabei verursachten n-Hexadekan beim NTS-Katalysator und Fluoren beim HTS-Katalysator nur einen geringen Aktivitätsverlust. Wurde Oktanol zugegeben, deaktivierten die Katalysatoren am stärksten. Es wurde vermutet, dass die organischen Spezies auf den aktiven Katalysatorzentren chemisorbiert sind und dadurch die Katalysatoren beschädigt wurden. Durch thermische Behandlung in oxidierender Atmosphäre (85 % H_2O, 15 % N_2 für 2 h) konnten die Katalysatoren regeneriert werden. Die wiederhergestellte Aktivität sank aber bereits nach kurzem Betrieb wieder stark ab. Getestet wurde diese Regenerationsstrategie bei den Katalysatoren, die im Betrieb Phenol und Fluoren ausgesetzt waren.

Auch in [16] wird vermutet, dass sich Kohlenwasserstoffe während der WGS-Reaktion bilden können und in Nebenreaktionen Kohlenstoff entstehen kann. Dies führt folglich dazu, dass der Katalysator beschädigt wird.

Nachteilige Effekte für den WGS-Katalysator durch Alkene und Aromaten aus einer unvollständigen Kraftstoffumsetzung im Reformer werden auch in [36] erwartet.

Abseits des Einflusses von höheren Kohlenwasserstoffen wird auch gängigen Reformatkomponenten zugeschrieben, dass diese den Wassergas-Shift-Katalysator negativ beeinflussen können. Die Einflüsse der gängigsten Reformatbestandteile auf die Aktivität von vornehmlich Edelmetall/ CeO_2-Katalysatoren werden im Anhang (Kapitel 15.1.2) zur Übersicht zusammengefasst. Detailliertere Informationen zu den Ergebnissen und den jeweiligen Reaktionsbedingungen können den angegebenen Quellen entnommen werden.

Diskussion

In Kapitel 3.2.1.4 wurde geschildert, wie höhere Kohlenwasserstoffe die WGS-Katalysatoraktivität und -stabilität negativ beeinflussen können. Beispielsweise geschieht dies dadurch, dass Kohlenwasserstoffe auf der Katalysatoroberfläche chemiesorbieren und es in Nebenreaktionen zur Kohlenstoffbildung kommt. Wie in [119] beschrieben, ist es möglich gewesen die Katalysatoren anschließend zu regenerieren. Wie die wenigen zitierten Untersuchungen zeigen konnten, wurde dieses Thema in der Literatur bisher noch nicht intensiv behandelt.

3.2.1.5 Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Katalysatoraktivität und -stabilität

Die Raumgeschwindigkeit ist eine bestimmende Größe für den Ablauf der katalytischen Reaktion. Bei hohen Raumgeschwindigkeiten verweilen die einzelnen Gaskomponenten einen kurzen Zeitraum im Katalysatorvolumen, bevor sie dieses wieder verlassen. Folglich müsste die Reaktion bei bestimmten Temperatur- und Druckverhältnissen deutlich schneller ablaufen als bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten, um einen identischen Umsatz zu erreichen. Wie die Raumgeschwindigkeit den CO-Umsatz und die Stabilität des WGS-Katalysators beeinflusst, wurde in einigen wissenschaftlichen Veröffentlichungen untersucht und soll hier zusammengefasst werden.

Zunächst folgen einige Beispiele dazu, wie die Raumgeschwindigkeit den CO-Umsatz im Allgemeinen beeinflusst.

In der Arbeit von Ay et al. [39] wurde ein monolithischer Edelmetallkatalysator bei 400 °C in einem Reformat aus 10 % CO, 5 % H_2 und 85 % N_2 (trocken) bei Raumgeschwindigkeiten zwischen 25000 1/h und 70000 1/h untersucht. Es zeigten sich geringfügig niedrigere Umsätze bei den höheren Raumgeschwindigkeiten aufgrund der geringeren Kontaktzeit zwischen Gas und Katalysator. Der Effekt war deutlicher zu erkennen bei einem Gemisch aus 29 % CO, 18 % CO_2, 33 % H_2, 3 % N_2 und 17 % H_2O. Der Umsatz fiel von 71 % bei 25000 1/h und 50000 1/h auf 56 % bei 70000 1/h ab. Weiterhin traten bei den niedrigen Raumgeschwindigkeiten in geringerem Umfang Nebenreaktionen auf. Ähnliche Phänomene konnten in den folgenden Arbeiten bestätigt werden.

Bickford et al. [120] beobachteten einen absinkenden Kohlenmonoxidumsatz ab Raumgeschwindigkeiten größer 20000 1/h bei ihrem Cu-Pd/ CeO_2-Katalysator. Der Katalysator wurde in einem Reformat aus 0,2 % CO, 10 % CO_2, 40 % H_2O, 1 % O_2, Rest Ar bei 210 °C getestet.

Li et al. [121] erkannten einen um circa 45 Prozentpunkte sinkenden CO-Umsatz, wenn bei 250 °C Betriebstemperatur die Raumgeschwindigkeit von 8000 1/h auf 80000 1/h erhöht wurde. Bei höheren Temperaturen war der Unterschied aufgrund der besseren Reaktionskinetik nicht ganz so drastisch.

Andreeva et al. [90] identifizierten bei ihren Au/ CeO_2-Katalysatoren einen entscheidenden Abfall im CO-Umsatz, sobald die Raumgeschwindigkeit von 4000 1/h auf 12000 1/h erhöht wurde. Der Umsatz sank bis zu circa 30 Prozentpunkte. Die Raumgeschwindigkeit beeinflusste den Umsatz besonders negativ bei der niedrigsten Temperatur (hier: 200 °C) und bei dem Katalysator mit der niedrigsten Beladung an Edelmetall (1 Gew.-% Au/ CeO_2). Bei höheren Edelmetallbeladungen beeinflusste die Raumgeschwindigkeit den Umsatz insignifikant. In anschließenden Versuchen konnte bewiesen werden, dass die erhöhte Raumgeschwindigkeit die Katalysatoraktivität nicht nachhaltig negativ beeinflusst hatte.

Abseits von den zuvor beschriebenen Ergebnissen wurde ebenso beobachtet, dass der Wassergas-Shift-Katalysator, abhängig von der Raumgeschwindigkeit, alterte. Zwei Beispiele dazu sind im Folgenden beschrieben.

Kim und Thompson [88] untersuchten den Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf den CO-Umsatz ihres Au/ CeO_2-Katalysators bei 240 °C. Dabei konnte beobachtet werden, dass über einen Betriebszeitraum von knapp 50 Stunden der CO-Umsatz um 20 Prozentpunkte abnahm, wenn der Katalysator stationär bei einer Raumgeschwindigkeit von 150000 1/h betrieben wurde. In einem weiteren Versuch schalteten sie nach circa 12 h von 150000 1/h auf 600000 1/h um und nach weiteren knapp 25 h zurück auf 150000 1/h. Der Katalysator büßte über 20 Prozentpunkte an CO-Umsatz während des Betriebs bei 600000 1/h ein. Weiterhin erreichte der Katalysator zurück bei 150000 1/h nicht mehr denselben CO-Umsatz wie in dem ersten Versuch. Folglich beeinflusst laut [88] besonders ein transienter Betrieb die Katalysatoraktivität negativ.

Die Autoren aus [122] untersuchten ihren Pt/ CeO_2-Katalysator bei 320 °C und einer Raumgeschwindigkeit von 45625 1/h. Innerhalb von 20 h konnten sie beobachten, dass der Katalysator alterte. Dies hatte sich darin wiedergespiegelt, dass der CO-Umsatz von 82 % auf 73 % abfiel. Die Deaktivierung wurde unter anderem auf die hohe Raumgeschwindigkeit zurückgeführt. Allerdings wurde in den Untersuchungen die Stabilität des Katalysators bei niedrigeren Raumgeschwindigkeiten nicht abgeglichen.

Diskussion

Aus dem Literaturüberblick lässt sich ableiten, dass eine erhöhte Raumgeschwindigkeit nicht nur den CO-Umsatz absenkt, sondern auch die Katalysatorstabilität beeinflusst:

- Es konnte zum Teil beobachtet werden, dass der Katalysator bei hohen Raumgeschwindigkeiten deaktivierte.
- Instationärer Betrieb zeigte in einigen Fällen deutlichere Deaktivierung als stationärer.

3.2.2 Katalysatorregeneration

Die ideale Regeneration eines deaktivierten Katalysators stellt die ursprüngliche Aktivität wieder vollständig her. Die anfängliche Aktivität des frischen Katalysators kann aber in der Realität zumeist nicht komplett zurückerlangt werden. Außerdem kann nur erfolgreich regeneriert werden, wenn der Katalysator reversibel deaktiviert ist, zum Beispiel durch Karbonatbildung/ Formiatbildung. Eine irreversible Deaktivierung, wie beispielsweise Sintern, ist dagegen nicht regenerierbar [89]. In der Literatur werden zahlreiche ähnliche Verfahren zur Regeneration vorgeschlagen, wie in Tabelle 3-5 zusammengefasst.

Wie die Angaben in der Tabelle zeigen, wird in der Literatur zumeist mit Luft (Sauerstoff) oder Wasserdampf regeneriert. Es scheint aussichtsreich, den Prozess bei Temperaturen zwischen 300-600 °C für 30 min-4 h ablaufen zu lassen. Liu et al. [81] konnten beispielsweise mit Luft bei 450 °C für 40 Minuten bis 4 Stunden eine fast vollständige Regeneration ihres Pt/ CeO_2-Katalysators erreichen. In Quelle [85] führte die Regeneration des Au/ CeO_2-Katalysators in Luft bei 300 °C für eine Stunde dazu, dass Karbonatablagerungen fast vollständig entfernt werden konnten (circa 90 %). Allerdings konnte die Ausgangsaktivität des Katalysators nicht wiederhergestellt werden. Eine Regeneration in Wasserdampf ist laut [85] ebenso möglich, aber weniger effektiv als in heißer Luft. Wie aber in [83] bei einem Pt/ CeO_2-Katalysator gezeigt werden konnte, führt die oxidative Behandlung nicht in jedem Fall zu einer erfolgreichen Regeneration.

Ebenfalls führte das Spülen in Stickstoffatmosphäre oder eine Wiederholung des Vorbehandlungsprozesses zur Katalysatorregeneration [91].

Eine Regenerationsmethodik, bei der initial oxidiert und in einem anschließenden Schritt reduziert wurde, ermöglichte, dass die Aktivität effektiver zurückgewonnen werden konnte als bei einer rein oxidativen Behandlung [89]. Wie auch in [88, p.71] beschrieben, konnten 95 % der Anfangsaktivität dadurch wiederhergestellt werden, dass der deaktivierte Au/ CeO_2-Katalysator für 4 Stunden in Luft bei 400 °C kalziniert und anschließend für den gleichen Zeitraum und bei gleicher Temperatur in 5 % H_2/ N_2 reduziert wurde.

Wie von Colussi et al. in [111] beschrieben, konnte auch eine vollständige Regeneration ihres Pd-Zn/ CeO_2-Katalysators durch insitu Behandlung in reduzierender Atmosphäre erfolgen (keine Details genannt). Bei Katalysatoren mit $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ und ZrO_2-Washcoat war diese Methodik allerdings nur wenig erfolgreich.

Auch nach einer mehr oder weniger effektiven Regeneration wurde in [89] und [91] beobachtet, dass die Katalysatoren im anschließenden Betrieb wieder schnell degradierten.

Tabelle 3-5: Übersicht der Möglichkeiten zur Katalysatorregeneration nach Deaktivierung.

Katalysator: Edelmetall/ CeO_2 ; Metall/ CeO_2 ; $Ce_{0,78}Sn_{0,2}Pt_{0,02}O_{2-\delta}$; Edelmetall/ CeO_2-ZrO_2; Edelmetall/ ZrO_2; Edelmetall/ Ce_x-Zr_x-O_2		
Regenerationsmethode/ Ansatz	**Effekt**	**Quellen**
Kalzinierung mit heißer Luft (circa 400-500 °C) für circa 40 min bis 4 h	Hoch	[81; 82; 87; 99]
Kalzinierung mit heißer Luft oder H_2O (circa 300 °C) für circa 1 h	Hoch	[85; 118]
Reoxidation in Sauerstoff bei 600 °C für 100-180 min		[80; 112]
Regeneration in 10:90 O_2/ He bei 350-375 °C	Hoch	[80; 86]
Reoxidation des Katalysators in Luft bei 400 °C, 500 °C, 550 °C		[94]
Temporäre Regeneration/ Reduktion der Deaktivierung durch Anlassen bei 400 °C in O_2 oder H_2O		[91]
Regeneration in N_2 bei 500 °C		[91]
Regeneration durch erneuten Einsatz des jeweiligen Vorbehandlungsprozesses (30 min in 10 % O_2/ N_2 bei 400 °C)	Hoch	[91]
Regeneration durch Kalzinierung in Luft bei 400 °C für 4 h → Reduktion in 5 % H_2/ N_2	Hoch	[88]
Regeneration in oxidierender Atmosphäre (O_2, H_2O) bei erhöhten Temperaturen	Hoch	[84; 119]
Reaktion mit H_2O mit/ ohne anschließender Reduktion in H_2/ N_2 für 30 min bei 180 °C	Hoch	[89]
Reaktion mit O_2 mit/ ohne anschließender Reduktion in H_2/ N_2 für 30 min bei 180 °C	Niedrig	[89]
Thermische Reaktivierung bei 400 °C in N_2 für 2 h	Niedrig	[89]
Regeneration durch Oxidation in O_2 bei 400°C	Hoch	[96]
Regeneration durch Reduktion	Hoch	[111]
Entfernung von Karbonaten möglich in Luft/ Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 120-1000 °C		[114-116]
Entfernung von Karbonaten möglich in Stickstoff bei Temperaturen zwischen 180 °C bis < 750 °C		[92; 111]

Diskussion

Um reversibel deaktivierte Katalysatoren zu regenerieren, sind in der Literatur verschiedene Behandlungsmöglichkeiten bekannt. Die Haupterkenntnisse aus der Literaturrecherche sind:

- Die Regeneration ist zumeist in oxidierender Atmosphäre (Luft, O_2, H_2O) möglich.
- Andere Methoden zur Regeneration sind bekannt (N_2-Spülung, Reduktion, Wiederholung Vorbehandlungsprozess).
- Das Temperaturniveau zur Regeneration liegt bei ≈300-600 °C.
- Die Regenerationsdauer liegt bei ≈30 min-4 h.
- Regeneration ist nur temporär möglich.

Die hier genannten Kenngrößen werden die Basis für eine eigens für das Brenngaserzeugungssystem erarbeitete Regenerationsstrategie darstellen. Da es verfahrenstechnisch simpel zu realisieren ist, bieten sich die Spülmedien Luft oder Wasserdampf bei erhöhten Temperaturen an. Das Ziel ist eine vollständige, reproduzierbare und möglichst lang anhaltende Regeneration des Katalysators.

3.2.3 Wassergas-Shift-Reaktion mit zusätzlicher Sauerstoffzugabe

Um bei WGS-Edelmetallkatalysatoren die Aktivität/ Stabilität zu erhöhen, wird in der Literatur von einigen Wissenschaftlern der Vorschlag unterbreitet, eine geringe Menge an Sauerstoff dem Reformat zuzumischen [80; 114; 118; 120; 123-130]. Das Konzept wird in der englischsprachigen Literatur „oxygen-enhanced water-gas shift reaction“ (OWGS) genannt. Neben der Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung (2-2)) treten die Oxidation von Wasserstoff (Gleichung (2-10)) und von Kohlenmonoxid (Gleichung (2-12)) parallel auf. Um durch den Sauerstoff nicht das gewünschte Produkt Wasserstoff zu Wasser umzusetzen, muss der Katalysator selektiv zur CO-Oxidation sein. Unter der Annahme einer vollständig selektiven CO-Oxidation lautet die chemische Formel der OWGS:

$$(1+x)\,CO + H_2O + \frac{x}{2}O_2 \leftrightarrow (1+x)\,CO_2 + H_2 \tag{3-1}$$

Ein Mechanismus, der den potentiell positiven Effekt der Sauerstoffzugabe erläutert, ist in [128] zu finden. Wie in Abbildung 3.5 verdeutlicht, häufen sich bei der WGS-Reaktion adsorbierte CO-Moleküle auf der Katalysatoroberfläche an, sodass nur noch die äußeren Moleküle mit dem Wasserdampf reagieren können. Die restlichen CO-Moleküle stehen nicht mehr der Reaktion zur Verfügung. Gegensätzlich dazu wird ein Teil des Kohlenmonoxids durch den Sauerstoff bei der OWGS oxidiert, sodass CO nicht mehr auf der Oberfläche agglomeriert. Dadurch ergeben sich ebenfalls auf der Katalysatormitte aktive Zentren für die WGS-Reaktion. Zusätzlich entsteht Wärme durch die Oxidation von CO, wodurch die Wassermoleküle auf der Katalysatoroberfläche einfacher dissoziiert werden können. Dadurch steigt die Reaktionsrate der Wassergas-Shift-Reaktion [128].

In [124] wird der positive Effekt von Sauerstoff auf die WGS-Reaktion dadurch begründet, dass die produzierte Wärme der H_2- und CO-Oxidation den Katalysator aktiviert sowie der adsorbierte Sauerstoff die H_2O-Dissoziation erleichtert. Jiang et al. [131] weisen auf eine verbesserte Adsorption und Dissoziation von Wasser auf dem Katalysator hin, wenn bereits Sauerstoff auf der Oberfläche adsorbiert ist.

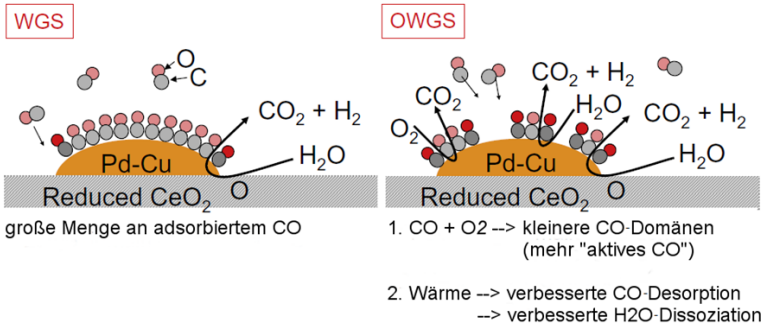


Abbildung 3.5: Mechanismus für die Verbesserung der WGS-Reaktion durch zusätzliche Zugabe von Sauerstoff. Nachgebildet aus [128] mit Genehmigung von Elsevier.

Im nachfolgenden Abschnitt werden die signifikanten Ergebnisse einiger wissenschaftlicher Arbeiten zu dem Thema der WGS-Reaktion mit Sauerstoffzugabe zusammengefasst.

In der Arbeit von Kugai et al. [128] erkannten die Autoren einen deutlich verbesserten CO-Umsatz während der Wassergas-Shift-Reaktion, nachdem 1,4 Vol.-% Sauerstoff hinzugegeben wurden. Untersucht wurden zwei bimetallische Katalysatoren (1 Gew.-% Pd- 5 Gew.-% Cu/ CeO_2 und 1 Gew.-% Pt- 5 Gew.-% Cu/ CeO_2) sowie einige monometallische Katalysatoren (jeweils 1 Gew.-% Cu, Pd, Pt, alle geträgert auf CeO_2) bei Betriebstemperaturen zwischen 200-300 °C (in einigen Fällen auch höher) und einer Raumgeschwindigkeit von 64400 1/h (trocken, ohne Luft/ N_2 und Ar). Bei 260 °C war der Unterschied im CO-Umsatz zwischen WGS und OWGS-Reaktion für den Pd-Cu/ CeO_2-Katalysator am deutlichsten. Dieser betrug 55 % für die Reaktion mit Sauerstoff und lediglich 12 % für die reine WGS-Reaktion. Bei der OWGS-Reaktion erzielten die bimetallischen Katalysatoren deutlich bessere Ergebnisse bezüglich des CO-Umsatzes und der H_2-Ausbeute als die monometallischen bei Temperaturen $\leq$300 °C. Hingegen war der Umsatz der bimetallischen Katalysatoren bei der WGS-Reaktion nicht besser als die der monometallischen Katalysatoren.

In einer weiteren Studie von Kugai et al. [126] wurden 2 Gew.-% Pd- 5 Gew.-% Cu-Katalysatoren auf verschiedene CeO_2-Washcoats mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen sowie auf einen Al_2O_3-Washcoat aufgetragen. Die Katalysatoren wurden bei einer Temperatur von 260 °C und einer Raumgeschwindigkeit von 64400 1/h (siehe oben) untersucht. Es wurden signifikant höhere Umsätze bei der Zugabe von 1,4 Vol.-% O_2 im Vergleich zur reinen WGS-Reaktion gemessen. Ebenso konnten bei der WGS-Reaktion mit Sauerstoff höhere Umsätze mit einem CeO_2-Katalysator mit einer spezifischen Oberfläche von lediglich 2 m²/g erreicht werden, verglichen zu dem Al_2O_3-Washcoat mit 123 m²/g. Dies deutete darauf hin, dass CeO_2 direkt am Reaktionsmechanismus beteiligt war.

Eine folgende Arbeit derselben Gruppe [125] untersuchte eine Vielzahl von Wassergas-Shift-Katalysatoren über einen Zeitraum von 70 h. Es stellten sich besonders die bimetallischen Pd-Cu/ CeO_2- und Pt-Cu/ CeO_2-Katalysatoren als beständig heraus. Pt/ CeO_2, Pd/ CeO_2 und Pd-Cu/ Al_2O_3 deaktivierten demgegenüber bereits nach wenigen Betriebsstunden. Es wurde geschlussfolgert, dass es speziell durch Kupfer als Bestandteil des Katalysators einfacher ist, stark adsorbiertes CO zu entfernen und die aktiven Zentren für die WGS-Reaktion wieder freizulegen. Ein positiver Effekt durch Cu bezüglich eines stabilen Betriebs bei hoher Katalysatoraktivität unter OWGS-Bedingungen wurde ebenfalls von Fox et al. in [132] erkannt.

In der Studie von Neuberg et al. [129] wurden die Katalysatoren Pt/ CeO_2, Pt/ CeO_2-ZrO_2, Pt-Cu/ CeO_2 und Pt/ CeO_2-Al_2O_3 unter Wassergas-Shift-Reaktionsbedingungen und WGS-Bedingungen mit Sauerstoffzugabe (hier 1,9 Vol.-%) bei 260 °C und 400 °C untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass die Zugabe von Sauerstoff bei 260 °C einen deutlich positiven Effekt auf den CO-Umsatz bei allen untersuchten Katalysatoren hatte. Bei dem Pt-Cu/ CeO_2-Katalysator konnte der Umsatz von 1,1 % auf 34,3 % gesteigert werden. Hingegen war bei 400 °C der positive Einfluss lediglich bei Katalysatoren mit anfänglich sehr niedriger Aktivität signifikant. Bei höheren Temperaturen trat ebenfalls die unerwünschte Oxidation von H_2 auf.

Utaka et al. [123] untersuchten die Aktivität verschiedener Cu/ Al_2O_3-MO_x-Katalysatoren auf ihre Aktivität unter OWGS-Bedingungen. Dabei stellten sich Temperaturen zwischen 150 °C und 200 °C als optimal heraus. Da sich ein maximaler CO-Umsatz bei einer O_2-Konzentration von

2 Vol.-% ergab, wurde dieser Wert als Optimum betrachtet und von höheren Konzentrationen abgeraten.

González-Castaño et al. [130] verglichen Pt und Au (beide auf CeFe-Washcoats) unter WGS- und OWGS-Bedingungen. Es stellte sich heraus, dass Pt unter WGS-Bedingungen deutlich bessere CO-Umsätze erreichen konnte. Demgegenüber ließen sich mit Au/ CeFe besonders bei niedrigen Temperaturen <280 °C höhere CO-Umsätze erreichen, wenn 0,7 Vol.-% O_2 dem Reformat zugemischt wurde. Der CO-Umsatz des Pt-Katalysators setzte sich zusammen aus der parallel ablaufenden WGS-Reaktion und CO-Oxidation. Beim Au-Katalysator konnte hingehen beobachtet werden, dass die WGS-Reaktion durch den Sauerstoff gefördert wurde.

Diskussion

Der vorausgehende Abschnitt enthält Ergebnisse von Untersuchungen zur Sauerstoffzugabe bei der Wassergas-Shift-Reaktion. Die für diese Arbeit relevanten Kernaussagen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der positive Effekt von Sauerstoff auf den CO-Umsatz während der WGS-Reaktion wird wie folgt erklärt: Sauerstoff erleichtert die Entfernung von stark adsorbiertem CO auf der Oberfläche und legt damit weitere aktive Zentren frei. Daneben wird die Adsorption und Dissoziation von H_2O erleichtert. Außerdem beschleunigt die bei der Oxidation von H_2 und CO frei werdende Wärme die WGS-Reaktion.
- Die Sauerstoffzugabe beeinflusst die Reaktion bei niedrigen Betriebstemperaturen $\leq$260 °C positiv. Bei höheren Temperaturen wird die WGS-Reaktion kinetisch begünstigt und der Sauerstoff wirkt nur noch insignifikant.
- Die Wassergas-Shift-Reaktion mit zusätzlichem Sauerstoff bietet sich bei bimetallischen Katalysatoren an. Kombinationen wie Pt-Cu/ CeO_2 oder Pd-Cu/ CeO_2 scheinen vielversprechend. Im Vergleich zu monometallischen Katalysatoren wurden höhere Umsätze und ein stabilerer Betrieb unter OWGS-Bedingungen nachgewiesen. Wird die Wassergas-Shift-Reaktion ohne Sauerstoffzugabe betrieben, bieten die genannten bimetallischen Katalysatoren keine Vorteile.
- Als Trägermaterial bietet sich vor allem CeO_2 an. Im Vergleich zu Al_2O_3 nimmt CeO_2 aktiv am Reaktionsmechanismus teil und fördert einen erhöhten CO-Umsatz.
- Bei monometallischen Katalysatoren bietet sich Au für OWGS-Betrieb im Vergleich zu Pt an.

3.3 Möglichkeiten zum Abfahren des Wassergas-Shift-Reaktors

In den vorherigen Kapiteln wurden unter anderem die in der Literatur bekannten Phänomene der Katalysatordeaktivierung bei Edelmetall-Wassergas-Shift-Katalysatoren beschrieben. Nun werden, darauf aufbauend, einige Möglichkeiten zusammengefasst, wie das Abschalten des Wassergas-Shift-Reaktors ohne Katalysatordeaktivierung geschehen kann. In Tabelle 3-6 sind die in der Literatur genannten Möglichkeiten aufgelistet.

Tabelle 3-6: Übersicht der Möglichkeiten zum Abfahren eines WGS-Reaktors.

Methode	**Quellen**
Spülgas (zum Beispiel N_2) zur Vermeidung der Karbonatbildung	[81]
Abfahren in reiner H_2O- oder H_2-Atmosphäre	[85]
Zugabe von O_2 zum Reformat	[80; 118]
Entfernung von Karbonaten durch Zugabe von O_2 bei niedrigen Temperaturen	[98; 133]
Abfahren des Systems ohne H_2O um Kondensation zu vermeiden	[86]

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, wird in [81] vorgeschlagen, den Wassergas-Shift-Katalysator (Pt/ CeO_2) mit Stickstoff oder einem entschwefelten natürlichen Gas zu spülen, um die Karbonatbildung zu vermeiden.

Nach den Ergebnissen ihrer umfangreichen Studie zum Abfahrverhalten eines Au/ CeO_2-Katalysators, empfehlen Liu et al. [85] das Spülen des Reaktors mit H_2O oder H_2, wobei Wasser aufgrund von ökonomischen Aspekten und der Sicherheit bevorzugt wird.

Deng et al. [80] hingegen verweisen auf zusätzlichen Sauerstoff beim Abfahren des Reaktors in Reformat. Dadurch wird unterbunden, dass der Katalysator überreduziert wird und keine Karbonate gebildet werden. Eine ähnliche Methodik wird auch in [118] für einen Au/ $Ce_{0,4}Zr_{0,6}O_2$-Katalysator empfohlen. Gegensätzlich zu den beiden vorherigen Quellen wurde aber in [129] eine starke Deaktivierung der Katalysatoren nach fünf An-/ Abfahrzyklen (120-400 °C) in 60 ml/min Reformat (7,5 Vol.-% CO, 39,5 Vol.-% H_2O, 44,3 Vol.-% H_2, 8,5 Vol.-% CO_2) mit 50 ml/min Luft erkannt. Fünf untersuchte Pt-Katalysatoren alterten unterschiedlich stark. Die Autoren begründeten die Deaktivierung mit lokalen Überhitzungen durch die erhöhte Luftmenge [129].

Fu et al. [86] empfehlen das Abfahren in einer wasserfreien Atmosphäre, da H_2O in Zusammenhang mit CO_2 zu einer Vergiftung des Katalysators bei Raumtemperatur führen kann.

Im Zusammenhang mit einer Abschaltstrategie für ein vollständiges Brennstoffzellensystem wird in dem Patent von Kamijo [76] die Zugabe von Luft, Wasserdampf oder Luft und Wasserdampf vorgeschlagen. Dabei dient die Luft dazu, verbliebenes CO und H_2 zu oxidieren, um eine CO-Vergiftung der Systemkomponenten zu verhindern. Wird Wasserdampf während des Abfahrens eingesetzt, fördert dieses einen effizienten Wärmetransport. In Kombination mit der Luft wird vermieden, dass einzelne Systemkomponenten durch CO-Vergiftung und durch starke Wärmeentwicklung aufgrund von Oxidationsreaktionen beschädigt werden.

Ein ähnliches Verfahren wie zuvor erläutert, wird in dem Patent von Margiott et al. beschrieben [134]. Wird der Kraftstoff in dem Brenngaserzeugungssystem mittels autothermer Reformierung umgesetzt, empfehlen die Autoren die Reaktoren zunächst mit Wasserdampf und anschließend mit Luft zu spülen. Da sich im Reformer unmittelbar nach dem Abschalten noch Kraftstoff befinden wird und der Reaktor noch sehr heiß ist, kann durch den Wasserdampf eine reaktionsähnliche Atmosphäre aufrechterhalten werden, wodurch beispielsweise ungewollte Kohlenstoffbildung unterbunden werden kann. Außerdem bildet der Wasserdampf einen Puffer zwischen kraftstoffreicher und luftreicher Umgebung und mäßigt damit notwendige Sicherheitsvorkehrungen. Ein gleichzeitiges Durchspülen mit Wasserdampf und Luft wird hier nicht empfohlen.

Innerhalb des Patents von Meyer et al. [135] wird das Spülen des Brennstoffzellensystems mittels Inertgas beschrieben. Auch in dem Patent von Sederquist et al. [136] wird Inertgas als Spülmedium vorgeschlagen, um verbliebenen Kraftstoff, Reformat und andere Reaktionsprodukte zu entfernen. In beiden Patenten liefern die Autoren Ideen, wie das notwendige Inertgas innerhalb des Systems produziert werden kann.

Diskussion

Bezüglich des Wassergas-Shift-Reaktors werden in der Literatur Möglichkeiten präsentiert, wie der Katalysator abgefahren werden kann ohne zu deaktivieren. Zumeist wird vorgeschlagen, den Reaktor in einer oxidierenden Atmosphäre zu spülen oder Sauerstoff der Reformatatmosphäre beizumischen. Diese Vorschläge decken sich gut mit den Methoden aus der Literatur bezüglich der Katalysatorregeneration. Allerdings muss beachtet werden, dass es in sauerstoffreichen Atmosphären zu potentiell schädlichen Temperaturspitzen kommen kann. Zusätzlich wird das Spülen mit Stickstoff vorgeschlagen. Die zusätzliche Installation einer Stickstoffflasche im Brennstoffzellensystem würde aber weitere Kosten, einen erhöhten Wartungsaufwand und Platzbedarf sowie zusätzliches Gewicht bedeuten und soll demnach vermieden werden.

In Konzepten zum Abfahren des gesamten Brennstoffzellensystems wird das Spülen der Apparate mit Luft und/ oder Wasserdampf empfohlen, um verbliebene Reformatbestandteile zu oxidieren und auszutragen. Wasserdampf kann in diesem Zusammenhang auch als „Wärmepuffer“ dienen und die entstehende Wärme der Oxidationsreaktionen aufnehmen, damit keine unzulässig hohen Temperauren auftreten.

Dieses Kapitel gab zunächst einen kurzen Überblick über den Stand der Forschung und Technik bezüglich der WGS-Katalysatordeaktivierung am IEK-3 und fokussierte daraufhin auf die in der Literatur bekannte Phänomene der Katalysatoralterung. Daneben wurden Regenerationsmethoden, die Wassergas-Shift-Reaktion mit zusätzlicher Sauerstoffzugabe und das Abfahren des Reaktors im System beschrieben. Alle diese Themen werden im späteren Verlauf der Arbeit in Experimenten oder der Simulation wieder aufgegriffen. Zunächst wird aber im anschließenden Kapitel 4 die Methodik bei der Versuchsdurchführung und der dynamischen Modellierung beschrieben.

4 Methodik der Versuchsdurchführung und der Modellierung

In Kapitel 4 wird die Methodik der Versuchsdurchführung und die der dynamischen Modellierung beschrieben. Zunächst wird ein Überblick über die Teststände und die verwendete Messtechnik gegeben. Danach wird erläutert, wie die Versuche am Katalysator-Testreaktor-Teststand ausgewertet wurden. Das Teilkapitel schließt mit einer Fehleranalyse.

Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels wird die Methodik bei der Modellierung beschrieben. Zuvor werden aber in kurzer Form Grundlagen der Modellierung chemischer Reaktoren behandelt.

4.1 Methodik der Versuchsdurchführung

4.1.1 Teststände

4.1.1.1 Der Katalysator-Testreaktor-Teststand

Der Katalysator-Testreaktor (KTR)-Teststand eignet sich zur spezifischen Untersuchung einzelner Katalysatorproben. Ein Fließbild des Teststands zeigt Abbildung 4.1.

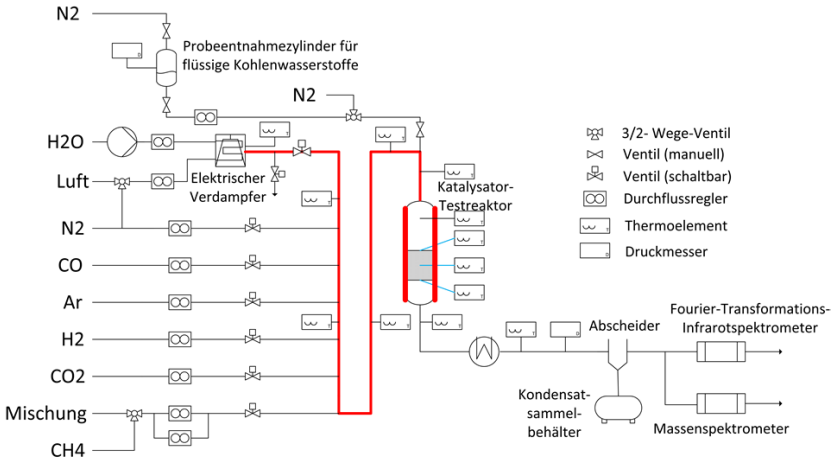


Abbildung 4.1: Fließbild des Katalysator-Testreaktor-Teststands.

Das gewünschte zu untersuchende Reformat kann über die Infrastruktur des Teststands aus Reinkomponenten zusammengemischt werden. Die einzelnen Stränge laufen in einem beheizten Rohr zusammen. In diesem werden die Komponenten gemischt und erwärmt. Die Temperaturen der Begleitheizungen können bis zu 400°C erreichen. Wasser, Luft und alternativ Stickstoff können bereits in zwei Wärmetauschern und einem elektrischen Verdampfer erwärmt und verdampft werden, bevor sie in das beheizte Rohr eintreten. Die beiden Wärmetauscher heizen das Fluid auf 180 °C beziehungsweise 190 °C. Der Verdampfer kann die Medien auf eine Temperatur von bis zu 500 °C erhitzen. Neben den Reinstoffen wurden, abhängig von der durchgeführten Test-

reihe, Gasmischungen hinzugegeben sowie flüssige Kohlenwasserstoffe über einen separaten Probeentnahmezylinder zum Teststand befördert. Längerkettige Kohlenwasserstoffe (KW) mit niedrigen Dampfdrücken wurden flüssig hinzugegeben, da diese in einer Gasmischung bei entsprechenden Konzentrationen und erhöhten Drücken zuerst auskondensiert wären. Dadurch hätte die Gasmischung nur sehr niedrig bedruckt werden können und es wären sehr große Gasvolumina notwendig gewesen. Die präzise Zusammenstellung des Reformatgemischs wird über Durchflussregler in jedem Strang realisiert. In einem Fall sind sogar zwei Durchflussregler in einem Strang installiert, um einen größeren Volumenstrombereich abdecken zu können. Innerhalb des Reaktors, welcher durch einen Ofen (bis zu 900 °C) und eine Heizmanschette (bis zu 450 °C) am Eintritt auf die gewünschte Temperatur erhitzt wird, ist die zu untersuchende Katalysatorprobe positioniert. Für den Reaktor kann eine näherungsweise isotherme Betriebsweise angenommen werden. Die Geometrie der hier getesteten Proben wurde auf eine Länge von 30 mm und einem Durchmesser von 10 mm festgelegt (siehe Abbildung 4.3), um die Systembetriebsbedingungen unter Volllast bei vertretbar geringen Gasverbräuchen nachbilden zu können. Temperaturmessungen in axialer Richtung der Probengeometrie ermöglichen eine genaue Bestimmung der lokalen Temperauren am Eintritt, in der Mitte und am Austritt des Monolithen (siehe Abbildung 4.2).

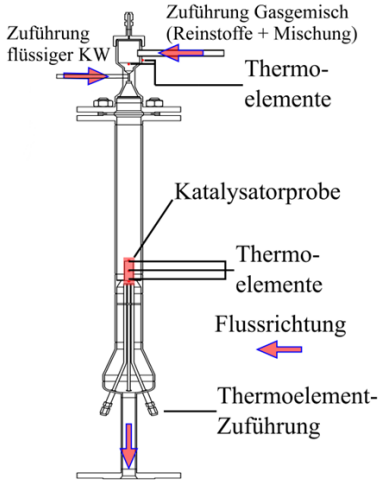


Abbildung 4.2: Schnittzeichnung des Katalysator-Testreaktors.

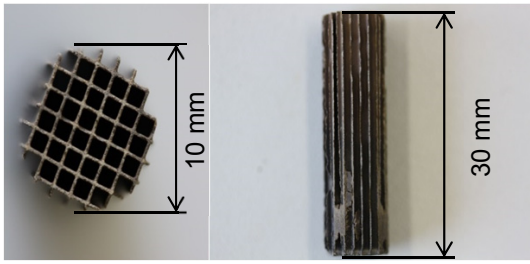


Abbildung 4.3: Geometrien der untersuchten Katalysatorproben.

Aus der Abbildung 4.2 geht weiter hervor, dass die Reinstoffkomponenten sowie die Gasmischung über ein gemeinsames Rohr dem Reaktor zugeführt werden. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe werden allerdings separat hinzugegeben. Der Sinn besteht darin, die geringen Mengen flüssiger Kohlenwasserstoffe im engsten Querschnitt des Reaktors einzudüsen und eine effiziente Vermischung mit dem an dieser Stelle schnell strömenden Gasstrom zu gewährleisten (Venturi-Rohr-Prinzip). Wie in Abbildung 4.2 zu erkennen, ist der Probendurchmesser deutlich geringer als der Durchmesser des Reaktorrohrs. In vorherigen Tests wurden Proben größeren Durchmessers vermessen. Um die Probe ordnungsgemäß zu positionieren, wird der Monolith mit Keramikpapier (Hochtemperaturisolierung) umwickelt und in einem Edelstahlrohr fixiert. Dieses Rohr

wird ebenfalls mit Keramikpapier umwickelt und in dem Reaktorrohr positioniert (nicht in Abbildung 4.2 zu sehen). Über diese Vorrichtung kann gewährleistet werden, dass der vollständige Reformatstrom durch den Monolithen strömt. Nachdem das Gemisch den Monolithen durchströmt hat, verlässt es den Testreaktor und wird danach heruntergekühlt. Dadurch kondensiert das Wasser nahezu vollständig aus (Restfeuchte ≤1 Vol.-%), um anschließend das trockene Gas in der Analytik messen zu können.

4.1.1.2 Der Brenngaserzeugungssystem-Teststand

Es wurden drei Package-Generationen für die Systemtests dieser Arbeit untersucht. Tabelle 4-1 gibt eine Übersicht über die untersuchten Packages 1, 2 und 4 und die verbauten Reaktorgenerationen (vergleiche hierzu auch Tabelle 15-3 im Anhang). Die Reformer der Generationen AH1, 9.2 und AH2 sowie die Katalytbrenner der Generationen 2.3 und 3 wurden eingesetzt (vergleiche hierzu auch Tabellen 15-1 und 15-2 im Anhang). Beim Wassergas-Shift-Reaktor wurden die Generationen 3 und 4 getestet (vergleiche hierzu auch Tabelle 3-1). Package 4 wurde nach der ersten Betriebsphase nochmals mit einem neuen kommerziellen Wassergas-Shift Katalysator B bestückt und es wurden weitere Experimente mit diesem Package durchgeführt.

Tabelle 4-1: Untersuchte Packages im Rahmen der Brenngaserzeugungssystemtests.

			Package-Generationen		
Package	**Elektrische Leistungsklasse / kW**	**Leistungsdichte / W/l**	**ATR**	**WGS**	**CAB**
1	5	9	AH1	3	2.3
2	10	118	9.2	4	3
4	10		AH2	4, Kat. A	3
4	10		AH2	4, Kat. B	3

Die Abbildungen 4.4 und 4.5 zeigen die Fließbilder der Teststände für die Systemuntersuchungen. Der Teststandsaufbau ist für die Packages 1 und 2 identisch (Abbildung 4.4), wohingegen sich der Teststand für Package 4 aufgrund eines anderen Reformerkonzepts geringfügig unterscheidet (Abbildung 4.5). Bei dem Teststand für die Packages 1 und 2 kann das Luft/ Wasser-Gemisch über eine elektrische Heizpatrone erhitzt und das Wasser verdampft werden. Das Gemisch wird danach mit dem überhitzten Dampf aus dem Katalytbrenner gemischt und anschließend zum Reformer geleitet. Dort wird der Dampf im internen Wärmetauscher des Reformers überhitzt. Bevor der überhitzte Dampf wieder als Edukt in den Reformer strömt, besteht die Möglichkeit über eine zweite Heizpatrone die Gemischtemperatur zu regulieren. Neben dem Eintrag der Luft über diesen Weg ist noch ein separater Luftstrang vorhanden, durch den Umgebungsluft direkt in die Mischkammer des Reformers geleitet wird. Das produzierte Reformat durchströmt den Wassergas-Shift-Reaktor und anschließend den Katalytbrenner, indem die Reaktionsenthalpie der Oxidationsreaktionen dazu genutzt wird, Wasserdampf zu produzieren.

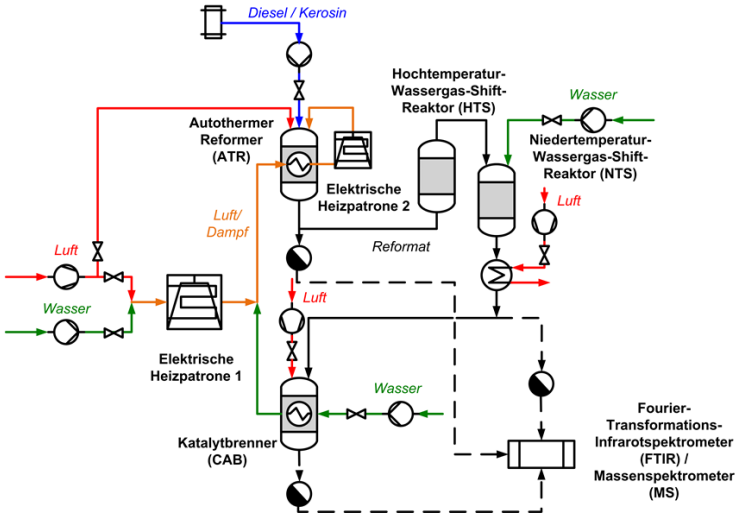


Abbildung 4.4: Fließbild des Systemteststands für Package 1 und 2.

Da das System entkoppelt von einer Brennstoffzelle betrieben wurde, musste der Katalytbrenner unterstöchiometrisch gefahren werden, um aufgrund des hohen Energiegehalts des eintretenden Reformats nicht unzulässig hohe Temperaturen zu erreichen. Das Katalytbrennerabgas wird anschließend in ein Abgasnachbehandlungsmodul geleitet (in den Abbildungen 4.4 und 4.5 nicht dargestellt). Die Produktgaszusammensetzung kann jeweils hinter dem Reformer, dem Wassergas-Shift-Reaktor und dem Katalytbrenner mittels der Analytik bestimmt werden.

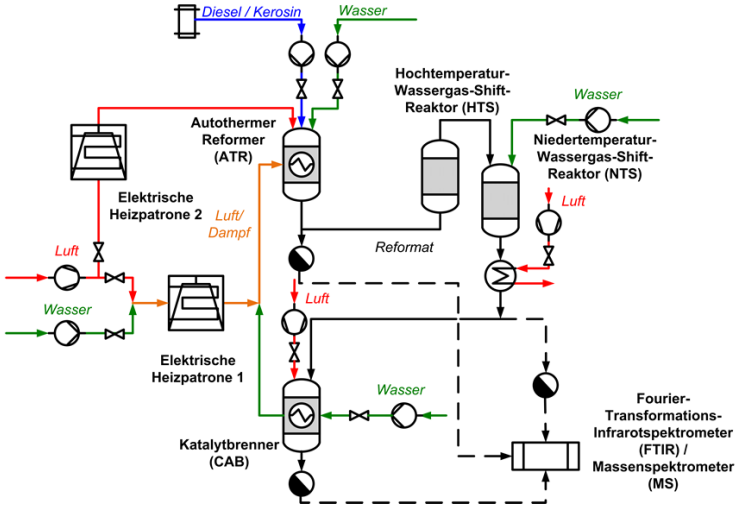


Abbildung 4.5: Fließbild des Systemteststands für Package 4.

Bei dem Teststand für Package 4 kann neben dem Luft/ Wasser-Gemisch ebenso der zweite Luftstrang über eine zweite elektrische Heizpatrone temperiert werden. Dadurch kann ein höherer Enthalpiestrom in den Reaktor eingetragen und die Temperaturen in der Mischkammer erhöht werden. Allerdings entfällt die Heizpatrone hinter dem internen Wärmetauscher des Reformers

AH2, da der überhitzte Wasserdampf direkt wieder genutzt wird, ohne den Reaktor nochmals zu verlassen. Außerdem wird Wasser ohne Vorwärmung über eine zweite Düse in den Reaktor gegeben. Der restliche Aufbau ist analog zu dem des Teststands von Package 1 und 2.

4.1.1.3 Analytik

Am Katalysator-Testreaktor-Teststand sowie an den Systemtestständen werden die Gasgemische mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR: „Multigas^{TM} 2030D“) in Kombination mit einem Massenspektrometer (MS: „Cirrus^{TM} 2“) gemessen. Beide Geräte stammen von der Firma „MKS Instruments Deutschland GmbH“. Beim FTIR werden die Moleküle anhand ihres charakteristischen Schwingungsverhaltens detektiert, nachdem sie durch einen eintreffenden Infrarotstrahl angeregt wurden [137]. Beim Massenspektrometer erfolgt die Trennung der ionisierten Spezies nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis [138]. Anschließend können die Moleküle detektiert werden. Das Gerät verfügt über eine maximale Datenerfassungsrate von 1/s. Es kann nur ein Analytik-Strang auf einmal gemessen werden. Beim Wechsel zwischen zwei Strängen muss die Messzelle zunächst für eine Zeit von 2-3 min gespült werden, bevor Messwerte des nächsten Stranges verlässlich aufgenommen werden können. In einem Teil der durchgeführten Experimente wurde ein älteres Massenspektrometer („Prima 600 S“ von „Thermo Electron Corporation“) genutzt, welches aber innerhalb des Zeitraums der Arbeit durch das neue Gerät von „MKS Instruments Deutschland GmbH“ ersetzt wurde. Das alte Massenspektrometer konnte einen einzelnen Strang kontinuierlich maximal alle 10 Sekunden messen. Während des Umschaltens zwischen mehreren Strängen war eine Messung alle 4 Minuten möglich.

Vereinzelt wurden höhere Kohlenwasserstoffe mittels einer Kopplung aus Gaschromatographen und Massenspektrometer (GC/ MS) detektiert. Dabei handelt es sich bei dem Gaschromatographen um die „HP 6890 Series“ (Agilent 6890, HP Plot-Q, Länge 30 m, Durchmesser 0,32 mm) und beim Massenspektrometer um das „HP G1099A“ der „5973 Mass Selective Detector“-Reihe. Beide Geräte wurden von der Firma „Hewlett Packard“ produziert. Bei der Gaschromatographie werden die Retentionszeiten der einzelnen Spezies dadurch bestimmt, wie lange sie beim Durchströmen einer Kapillarsäule mit der stationären Phase (Festkörper oder Flüssigkeit) wechselwirken. Das zu detektierende Gasgemisch wird dabei zusammen mit der mobilen Phase (hier Helium, Stickstoff oder Wasserstoff ebenfalls möglich) in die Kapillarsäule gegeben [139]. Später können die Spezies anhand der unterschiedlichen Retentionszeiten aus dem aufgenommenen Spektrum identifiziert werden. Mit dem Gerät können lediglich zeitdiskrete Messungen durchgeführt werden, wobei eine Messung ungefähr 30 min beansprucht.

Neben den genannten Messmethoden zur Analyse des Reformats werden im System gemessene Temperaturen, Drücke und Durchflüsse im Prozessleitsystem aufgezeichnet.

4.1.2 Methodik der Versuchsauswertung

4.1.2.1 KTR-Tests: Katalysatoraktivität und -stabilität

Die Wassergas-Shift-Katalysatoren wurden am KTR-Teststand unter verschiedenen Betriebsbedingungen bezüglich ihrer Aktivität und Stabilität untersucht.

Ein Maß für die Aktivität eines WGS-Katalysators ist der erreichte CO-Umsatz. Der Umsatz einer Komponente i ist definiert als das Verhältnis aus der Differenz zwischen ein- und austretendem Molenstrom der Komponente i zum eintretenden Molenstrom der Komponente i. Da es sich bei der Wassergas-Shift-Reaktion um eine äquimolare Reaktion handelt ($\dot{n}_{ein} = \dot{n}_{aus}$), kann neben den Molenströmen ebenso die Konzentration der Komponente zur Umsatzberechnung genutzt werden (Gleichung (4-1)).

$$X_i = \left(\dot{n}_{ein,i} - \dot{n}_{aus,i}\right)/\dot{n}_{ein,i} = (c_{ein,i} - c_{aus,i})/c_{ein,i} \tag{4-1}$$

Da die Analytik nur trockene Gasströme messen kann und da der austretende trockene Reformatstrom aufgrund der WGS-Reaktion größer als der eintretende Strom ist ($\dot{n}_{ein,tr} < \dot{n}_{aus,tr}$), muss in der Umsatzberechnung noch ein Faktor mit berücksichtigt werden (Gleichung (4-2)).

$$f = c_{N2,ein}/c_{N2,aus} \tag{4-2}$$

Der Umrechnungsfaktor f bildet sich aus dem Verhältnis der inerten Komponente Stickstoff zwischen Reaktorein- und -austritt. Analog dazu kann das Verhältnis auch mit der inerten Komponente Argon berechnet werden. Mit der gemessenen trockenen Kohlenmonoxidkonzentration am Reaktoraustritt und der gemessenen oder berechneten Kohlenmonoxidkonzentration am Eintritt kann der CO-Umsatz mit Gleichung (4-3) berechnet werden.

$$X_{CO} = \left(c_{ein,CO} - c_{aus,CO} \cdot f\right)/c_{ein,CO} \tag{4-3}$$

Der Umsatz kann somit für jeden einzelnen Messpunkt berechnet werden. Mit Hilfe von Gleichung (4-4) kann der mittlere CO-Umsatz ermittelt werden.

$$X_{m,CO} = \sum_{j=1}^{k} X_{j,CO}\ /k \tag{4-4}$$

Die Variable k repräsentiert in Gleichung (4-4) die Summe aller aufgenommenen Einzelmesswerte. Während eines Experiments wird der CO-Umsatz nach obiger Formel innerhalb der Zeiträume mit stationärem Reformatbetrieb jeweils gemittelt. Dieser Zahlenwert liefert dann eine Aussage über die Aktivität des Katalysators im jeweiligen Betrieb. Um eine Aussage über die Stabilität des Katalysators während eines Tests mit An-/ Abfahrzyklen machen zu können, werden die einzel-

nen Mittelwerte (Gleichung (4-4)) aus den Zeiträumen, in denen der Katalysator stationär arbeitet, miteinander korreliert. Die Stabilität ergibt sich aus der Steigung der Regressionsgeraden durch die Zahlenwerte der gemittelten CO-Umsätze. Die Regressionsgerade wird mit Gleichung (4-5) beschrieben. In dieser Gleichung entspricht y_j den gemittelten CO-Umsätzen aus Gleichung (4-4) und x_j den stationären Betriebsphasen pro An-/ Abfahrtest.

$$y_j = m \cdot x_j + b \tag{4-5}$$

Die Geradensteigung lässt sich nach der Gaußschen Methode der kleinsten Quadrate aus dem Quotienten der Kovarianz von x und y zur Varianz von x berechnen (Gleichung (4-6)) [140].

$$m = CV_{xy}/V_{xx} = 1/q \sum_{j=1}^{q} (x_j - \bar{x}) \cdot (y_j - \bar{y}) / (1/q \sum_{j=1}^{q} (x_j - \bar{x})^2) \tag{4-6}$$

In Gleichung (4-6) entspricht q der Summe der berechneten Datenpunkte (gemittelter CO-Umsatz), x_j und y_j repräsentieren die einzelnen Datenpunkte und $\bar{x}$ und $\bar{y}$ jeweils die Mittelwerte von x_j und y_j. Um die Berechnung abzuschließen, wird noch der Ordinatenabschnitt benötigt, welcher sich aus Gleichung (4-7) berechnen lässt [140].

$$b = \bar{y} - m \cdot \bar{x} \tag{4-7}$$

4.1.2.2 Fehleranalyse

Um die Qualität der Messwerte einordnen zu können, muss eine Fehleranalyse durchgeführt werden. Die Genauigkeitsbereiche geben darüber Auskunft, inwieweit die Messwerte beziehungsweise die Ergebnisse statistisch schwanken können. Grundlage für die Messunsicherheitsbetrachtung bildet der in [141] beschriebene Leitfaden „Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty in measurement“. Die Grundsätze der Methodik sind in [142, pp.161-162] in Kürze dargestellt. Um eine ausreichende Anzahl an Stichproben zu erzeugen, wird die Methodik um eine Monte-Carlo-Simulation ergänzt, wie in [37] und [143] sowie im Folgenden beschrieben.

Zunächst muss identifiziert werden, welche relevanten Unsicherheitsquellen das Ergebnis beeinflussen können. Daraus wird ein analytischer Zusammenhang wie in Gleichung (4-8) abgeleitet.

$$y = f(x_1, x_2, \dots x_n) \tag{4-8}$$

Die Ergebnisgröße y ist von den fehlerbehafteten Eingangsgrößen $x_1, x_2, \dots x_n$ abhängig. Zumeist handelt es sich dabei um die Gleichung, mit der die Ergebnisgröße berechnet wird. Die Formel kann allerdings zusätzlich um Unsicherheitsterme erweitert werden [142].

Im folgenden Schritt müssen für jede Eingangsgröße eine Anzahl von Stichproben mit Hilfe der Monte-Carlo-Technik erzeugt werden. Dazu wird der Bereich, indem die Messwerte statistisch verteilt schwanken können, beispielsweise über Normen, Herstellerangaben und Informationen aus Zertifikaten definiert. Darauffolgend werden mittels eines Zufallszahlengenerators Werte im zuvor definierten Bereich, entsprechend einer Rechteckverteilung geschaffen. Mit zunehmender Anzahl an erstellten Werten wird die Rechteckverteilung beliebig gut angenähert. Dies ist in Gleichung (4-9) beschrieben. Der j-te Wert der ersten Rechteckverteilung von der Eingangsgröße x_n wird ermittelt, indem die durch Kalibrierzertifikate et cetera festgelegten Grenzen a mit der Zufallszahl ϱ und dem Erwartungswert μ_n, wie in der Gleichung beschrieben, verrechnet werden [144]. Der beste Schätz- oder Näherungswert für den unbekannten „wahren“ Mittelwert (Erwartungswert) μ_n ist der arithmetische Mittelwert [140]. Es sind zwei Rechteckverteilungen pro Eingangsgröße notwendig, um durch simple Mittelwertbildung eine Dreiecksverteilung erzeugen zu können [144]. Dies ist in den Gleichungen (4-10) und (4-11) gezeigt.

$$x_{n1,j} = 2 \cdot \frac{a}{2} \cdot \varrho + \mu_n - \frac{a}{2} \tag{4-9}$$

$$x_{n2,j} = 2 \cdot \frac{a}{2} \cdot \varrho + \mu_n - \frac{a}{2} \tag{4-10}$$

$$x_{n,j} = \frac{(x_{n1,j} + x_{n2,j})}{2} \tag{4-11}$$

Eine Dreiecksverteilung bietet sich an, wenn Werte der betreffenden Größe nahe dem Erwartungswert wahrscheinlicher sind als Werte im Grenzbereich. Grafisch ist dies in Abbildung 4.6 beispielhaft dargestellt. Der Erwartungswert beträgt hier 100 °C und die Grenzen a sind mit +/- 4 °C definiert.

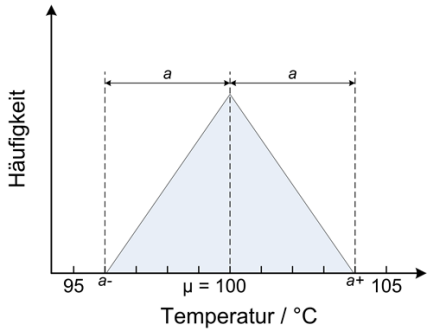


Abbildung 4.6: Beispiel für eine Dreiecksverteilung, nach [141].

Mit den erstellten Stichproben für die Eingangswerte können entsprechend der Modellfunktion Stichproben für die Ausgangsgröße bestimmt werden (Gleichung (4-12)).

$$y_j = f(x_{1,j}, x_{2,j}, \dots x_{n,j}) \tag{4-12}$$

Zur Fehleranalyse wird danach zunächst der arithmetische Mittelwert der Ausgangsgröße berechnet (Gleichung (4-13)).

$$\mu_y \cong \bar{y} = \sum_{j=1}^{k} y_j / k \tag{4-13}$$

Abschließend muss die Standardabweichung nach Gleichung (4-14) kalkuliert werden. Die Standardabweichung ist ein Maß für die Streuung der einzelnen Werte y_j um den arithmetischen Mittelwert $\bar{y}$.

$$s = \sqrt{\frac{1}{k-1}\sum_{j=1}^{k}(y_j - \bar{y})^2} \tag{4-14}$$

Der nach Gleichung (4-14) berechnete Wert gibt ein Konfidenzintervall von ≈68,3 % an. Mit dem Wert von $2 \cdot s$ wird ein Vertrauensbereich definiert, indem ≈95,5 % der Messwerte liegen [140].

Für diese Arbeit wurden Fehleranalysen zu folgenden Messgrößen/ Parametern durchgeführt:

- Temperatur (Niveau Reformer, HTS-Stufe, NTS-Stufe)
- Durchflüsse (Katalysator-Testreaktor)
- Reformatkonzentration („Prima 600 S“, „Multigas™ 2030D“/ „Cirrus™ 2“)
- Katalysatoraktivität (Gleichung (4-4))
- Katalysatorstabilität (Gleichung (4-6))

Die Unsicherheitsbetrachtungen der ersten drei Messgrößen können sehr einfach nach der beschriebenen Monte-Carlo-Simulation durchgeführt werden. Dazu werden zunächst Stichproben erhoben und anschließend die Standardabweichung berechnet. Die Fehler der beiden Parameter Katalysatoraktivität und -stabilität setzten sich aus fehlerbehafteten Eingangsgrößen zusammen, sodass die vollständige Methodik, wie oben beschrieben, angewandt werden muss.

Da im Laufe der Arbeit oftmals mit der Temperatur in Bezug auf die Katalysatordeaktivierung argumentiert wird, ist es relevant deren Messgenauigkeit zu bestimmen. Wie in allen folgenden Betrachtungen wurde auch hier ein Datensatz von jeweils 1000 Stichproben erzeugt und daraus die Standardabweichung berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst.

Dabei wurde jeweils eine typische Temperatur im Reformer und in beiden WGS-Stufen gewählt. Bei den verwendeten Thermoelementen des Typs K, Klasse 1 gilt nach DIN-IEC 584-2 eine Abweichung von +/-1,5 K oder 0,004*T (jeweils der größere Wert) im Bereich zwischen -40 °C und 1000 °C. Demzufolge ergeben sich Standardabweichungen im Bereich zwischen +/-0,64 K bis +/-

1,5 K. Generell sind die Temperaturmessungen sehr genau und umso genauer, je niedriger die zu messende Temperatur ist.

Tabelle 4-2: Messunsicherheitsbetrachtung für die Messgröße Temperatur.

Temperatur	**Erwartungswert μ**	**Grenzbereich a**	**Quelle**	**Standardabweichung s**
	°C	**(+/-) K**	**-**	**(+/-) K**
Autothermer Reformer	900	3,6	DIN-IEC 584-2: +/- 1,5 K oder 0,004*T (-40-1000 °C)	**1,5**
HTS-Reaktor	400	1,6	DIN-IEC 584-2: +/- 1,5 K oder 0,004*T (-40-1000 °C)	**0,68**
NTS-Reaktor	300	1,5	DIN-IEC 584-2: +/- 1,5 K oder 0,004*T (-40-1000 °C)	**0,64**

Die Messunsicherheitsbetrachtung der Durchflüsse wurde beispielhaft für den Katalysator-Testreaktor durchgeführt. In Tabelle 4-3 sind die berechneten Standardabweichungen für einen typischen Reformatdurchfluss unter HTS-Bedingungen gezeigt. Die Standardabweichungen schwanken je nach Durchflussregler zwischen 0,01 g/h und 0,12 g/h sowie 0,002 l_N/h und 0,17 l_N/h. Die Angaben zum Grenzbereich stammen alle aus Datenblättern der Hersteller. Bei NTS-Bedingungen schwanken die Standardabweichungen zwischen 0,02 l_N/h und 0,1 l_N/h. Detaillierte Angaben dazu befinden sich im Anhang (Kapitel 15.2.1, Tabelle 15-9).

Tabelle 4-3: Messunsicherheitsbetrachtung für die Durchflussregler am Katalysator-Testreaktor bei HTS-Bedingungen.

Durchflussregler	**Erwartungswert μ**		**Grenzbereich a**		**Quelle**	**Standardabweichung s**	
	g/h	**l_N/h**	**(+/-) g/h**	**(+/-) l_N/h**	**-**	**(+/-) g/h**	**(+/-) l_N/h**
Kohlenwasserstoffe	3,69		0,0274		Datenblatt Hersteller	**0,01**	
Wasser	39,2		0,2784		Datenblatt Hersteller	**0,12**	
Stickstoff		64,8		0,424	Datenblatt Hersteller		**0,17**
Kohlenmonoxid		16,9		0,1145	Datenblatt Hersteller		**0,05**
Argon		0,83		0,06	Datenblatt Hersteller		**0,03**
Wasserstoff		60,4		0,402	Datenblatt Hersteller		**0,17**
Kohlendioxid		19,9		0,1595	Datenblatt Hersteller		**0,07**
Methan		0,34		0,0042	Datenblatt Hersteller		**0,002**

Ebenfalls wurden die Unsicherheiten bei den Messungen der Reformatkonzentrationen betrachtet. Die Konzentrationen wurden mit zwei verschiedenen Analysegeräten gemessen, wie in Kapitel 4.1.1.3 beschrieben. In Tabelle 4-4 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Fehler sind separat für typische Konzentrationen an CO hinter dem Reformer und den beiden WGS-Stufen aufgegliedert. Bei dem älteren Analysegerät „Prima 600 S“ konnte anhand eines Abgleiches mit Kalibriergaskonzentrationen ein maximaler Messfehler von 3,5 % identifiziert werden.

Tabelle 4-4: Messunsicherheitsbetrachtung für die Messung der CO-Konzentration.

CO-Konzentration	**Erwartungswert μ**	**Grenzbereich a**	**Quelle**	**Standardabweichung s**
	Vol.-%	**(+/-) %**	**-**	**(+/-) Vol.-%**
„Prima 600 S“				
Autothermer Reformer	10	3,5	Kalibrierung	**0,15**
HTS-Reaktor	3,5	3,5	Kalibrierung	**0,05**
NTS-Reaktor	1,5	3,5	Kalibrierung	**0,02**
„Multigas™ 2030D“/ „Cirrus™ 2“				
Autothermer Reformer	10	0,6	Kalibrierung	**0,03**
HTS-Reaktor	3,5	0,6	Kalibrierung	**0,01**
NTS-Reaktor	1,5	0,6	Kalibrierung	**0,004**

Das neuere Gerät „Multigas™ 2030D“/ „Cirrus™ 2“ hat einen deutlich geringeren maximalen Messfehler von 0,6 %. Dieser Wert konnte ebenfalls mit Kalibriergasen ermittelt werden. Bei den Standardabweichungen ist zu erkennen, dass bei dem alten Analysegerät mit statistischen Schwankungen im Bereich zwischen 0,02 Vol.-% und 0,15 Vol.-% zu rechnen ist. Mit dem neuen Analysegerät sind die Messwerte wesentlich verlässlicher. Hier ergeben sich Standardabweichungen von 0,004 Vol.-% bis 0,03 Vol.-%.

Um Aussagen über das Verhalten eines Wassergas-Shift-Katalysators machen zu können, werden in dieser Arbeit Aktivität und Stabilität bestimmt, wie in den Gleichungen (4-4) und (4-6) beschrieben. In die Modellgleichungen beider Parameter fließen die Unsicherheiten der Durchflussregler und der Gaskonzentrationsmessungen. Diese wurden bei der Stichprobenerhebung für die Katalysatoraktivität und -stabilität mit berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-5 dargestellt.

Tabelle 4-5: Messunsicherheitsbetrachtung der Katalysatoraktivität und -stabilität.

Katalysatoraktivität/ -stabilität	**Erwartungswert μ**	**Standardabweichung s**
Katalysatoraktivität nach „Prima 600 S“	**%**	**(+/-) Prozentpunkte**
HTS-Reaktor	65,1	**0,73**
NTS-Reaktor	61,7	**0,78**
Katalysatoraktivität nach „Multigas™ 2030D“/ „Cirrus™ 2“	**%**	**(+/-) Prozentpunkte**
HTS-Reaktor	65,1	**0,52**
NTS-Reaktor	61,7	**0,58**
Katalysatorstabilität nach „Multigas™ 2030D“/ „Cirrus™ 2“	**Prozentpunkte**	**(+/-) Prozentpunkte**
HTS-Reaktor	-1,82	**0,23**
NTS-Reaktor	-4,6	**0,28**

Für die berechneten Beispielfälle ergibt sich bei dem älteren Analysegerät „Prima 600 S“ bezüglich der Katalysatoraktivität eine Standardabweichung von 0,73 Prozentpunkten bei HTS-Bedingungen und 0,78 Prozentpunkten bei NTS-Bedingungen. Die Messungen des „Multigas^{TM} 2030D“/ „Cirrus^{TM} 2“ sind deutlich genauer, was sich in Vertrauensbereichen von 0,52 Prozentpunkten und 0,58 Prozentpunkten widerspiegelt. Trotzdem zeigt sich hier, dass die Kombination aus Fehlern der Eingangsgrößen mit sehr niedrigen Standardabweichungen (siehe Tabelle 4-3 und Tabelle 4-4) einen prägnanten Fehler der Ausgangsgröße provozieren kann. Dies wird auch verständlich, wenn das Konfidenzintervall bei der Katalysatorstabilität betrachtet wird. Da es für die Arbeit relevanter ist, wurden hier nur die Messwerte des „Multigas^{TM} 2030D“/ „Cirrus^{TM} 2“ berücksichtigt. Es zeigt sich eine Streuung von 0,23 Prozentpunkten beziehungsweise 0,28 Prozentpunkten. Prozentual entspricht dies Fehlern von 12,8 % und 6 %. Diese Fehler sind nicht irrelevant und müssen mit berücksichtigt werden, wenn die Versuchsergebnisse interpretiert werden.

Grobe menschliche Fehler, beispielweise hervorgerufen durch falsche Thermoelementplatzierung oder fehlerhafte Kalibrierung der Durchflussregler oder der Analytik, sind bei der Betrachtung nicht mitinbegriffen. Diese können aber einen erheblichen Einfluss auf das Messergebnis haben. Daher wurden Messungen bei unerwarteten Ergebnissen wiederholt. Zuvor jedoch wurden die Geräte kalibriert und die Positionierungen der Thermoelemente durch Röntgen der Reaktoren bestimmt. Dadurch konnten grobe menschliche Fehler minimiert beziehungsweise eliminiert werden.

4.2 Methodik der dynamischen Modellierung

Mit Hilfe eines dynamischen Systemmodells soll der Abfahrvorgang des Brennstoffzellensystems ergänzt werden (siehe Methodik der Arbeit, Kapitel 1.3).

Um bei der Beschreibung der Theorie an dieser Stelle nicht zu weit von dem Fokus der Arbeit abzuschwenken, werden im Folgenden die Ausführungen bewusst beschränkt. Weitere Erklärungen und tiefere Einblicke in die Theorie können, je nach Verweis entweder dem Anhang oder der zitierten Literatur entnommen werden. Außerdem wird zum besseren Verständnis des Kapitels auf die vom Verfasser betreute Bachelorarbeit von Deniz Saner verwiesen [145], an dessen Ausführungen und Ergebnissen sich das folgende Kapitel anlehnt.

4.2.1 Reaktormodellierung

Die Modellierung von realen Apparaten der Verfahrenstechnik kann aufgrund ihrer Charakteristik in vielen Fällen mit sogenannten Grundtypen chemischer Reaktoren erfolgen. Dabei können einfache Reaktoren mit einzelnen Grundtypen direkt beschrieben werden, komplexere Systeme lassen sich abbilden, indem mehrere oder unterschiedliche Reaktorgrundtypeneinheiten verknüpft werden. Um reale Apparate beschreiben zu können, müssen in Bilanzgrenzen, die zum Beispiel die Reaktorwand, die Gesamtanlage, eine Phasengrenze oder Ähnliches sein können, Stoff-, Wärme- und Impulstransport sowie die chemischen Reaktionen simultan berechnet werden [146]. Bei der Wahl der Bilanzgrenze ist es wichtig, dass die physikalischen Größen von Interesse innerhalb des Bilanzraums als konstant betrachtet werden können. Die Lösungen der Bi-

lanzgleichungen erlauben es, die zeitlichen Änderungen der Zustandsgrößen im Bilanzraum zu berechnen. Bei den drei unterschiedlichen Grundtypen wird zwischen

- ideal durchmischtem, absatzweise betriebenen Rührkesselreaktor (ideal stirred tank reactor, ISTR);
- ideal durchmischtem, kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor (ideal continuous stirred tank reactor, ICSTR);
- idealem Strömungsrohrreaktor (ideal plug flow reactor, IPFR);

unterschieden.

Die Betriebsweise des ideal durchmischten, absatzweise betriebenen Rührkesselreaktors (Batchreaktor) ist diskontinuierlich. Edukte werden absatzweise zugegeben und nachdem diese zu den Produkten abreagiert sind, wird eine neue Charge Edukte zugeführt. Außerdem gibt es aufgrund der Annahme eines homogenen Reaktionsgemischs innerhalb des Reaktors keinen örtlichen Konzentrations- oder Temperaturgradienten. Allerdings ändern sich Konzentration und Temperatur mit der Zeit [146]. Bei dem ideal durchmischten, kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor treten weder örtliche, noch zeitliche Konzentrations- und Temperaturgradienten auf. Am Reaktoreingang werden die Edukte instantan vollständig zu einer homogenen Reaktionsmasse vermischt. Alle auftretenden Reaktionen laufen ebenso direkt am Eintritt ab. Daraus ergibt sich, dass die Konzentration einer Spezies i im Reaktor derjenigen am Austritt des Reaktors entspricht ($c_i = c_{i,aus}$) [146]. Bei dem idealen Strömungsrohrreaktor ergeben sich axiale Konzentrations- und Temperaturgradienten, allerdings sind diese zeitlich stets konstant. Ebenso wird bei diesem Reaktormodell angenommen, dass es keine radialen Konzentrations- oder Temperaturprofile gibt. Weiterhin wird von einer Pfropfenströmung ausgegangen, die keine Dispersion oder Wärmeleitung in axiale Richtung erlaubt [146].

Wie in [147] beschrieben, kann mit einer Kaskade aus beispielsweise mehreren kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktoren das reale Verhalten eines Systems angenähert werden. Ein einzelner ICSTR kann die Verzögerung in der Verweilzeit-Summenkurve[31] eines realen Reaktors hingehen nicht abbilden.

Die Reaktoren des zu modellierenden Brennstoffzellensystems ähneln bezüglich der Geometrie am ehesten einem idealen Strömungsrohreaktor. Allerdings werden die Reaktoren hier durch eine Rührkessel-Kaskade modelliert, nicht zuletzt aufgrund der einfacheren Bilanzierung und folglich dem rechentechnisch geringeren Aufwand. Aus diesem Grund beziehen sich die folgenden Erläuterungen lediglich auf den ideal durchmischten, kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor.

Mittels der Rührkesselreaktoren werden die Apparate des Brennstoffzellensystems in mehrere Subsysteme untergliedert. Innerhalb der Bilanzgrenzen dieser Subsysteme müssen simultan die

[31] Bei realen Reaktoren kann die Verweilzeit eintretender Volumenelemente unterschiedlich sein. Durch unterschiedliche Wege oder Geschwindigkeiten im Reaktor gelangen sie nach verschiedenen Zeiträumen zum Ausgang. Daraus ergibt sich eine Verweilzeitverteilung im Reaktor. Die Verweilzeit-Summenkurve gibt Auskunft darüber, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein zu einem festen Zeitpunkt eintretendes Volumen nach einer bestimmten Zeit wieder aus dem Reaktor austritt [37].

Erhaltungsgleichungen gelöst werden. In dem hier erstellten Modell werden lediglich die Massen- und Energiebilanz berücksichtigt.

Die Massenbilanz eines ideal durchmischtem, kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors berechnet sich nach Gleichung (4-15) [146]:

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i,ein} - \dot{n}_{i,aus} + V \cdot \sum_j v_{ij} \cdot r_j \tag{4-15}$$

Die zeitliche Änderung der Stoffmenge einer Komponente i ergibt sich nach Gleichung (4-15) aus der Differenz der ein- und austretenden Stoffströme der Komponente sowie der Stoffmengenänderung der Spezies durch die ablaufenden chemischen Reaktionen innerhalb des Bilanzraums. Dabei sind V das Reaktionsvolumen, v_{ij} der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i in der Reaktion j und r_j die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j. Dem Modell werden entweder vollständige Umsätze der Reaktanden oder experimentell ermittelte Umsätze zu Grunde gelegt. Die Reaktionskinetik wird dabei vernachlässigt. Die daraus resultierende Änderung der Stoffmenge fließt in dem Modell direkt in den eintretenden Molenstrom mit ein. Daraus folgt für die Stoffbilanz (Gleichung (4-16)):

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i,ein} - \dot{n}_{i,aus} \tag{4-16}$$

Aus dem Zusammenhang $\dot{n}_i = \dot{V} \cdot c_i$ ergibt sich Gleichung (4-17):

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i,ein} - \dot{V}_{aus} \cdot c_{i,aus} \tag{4-17}$$

Aus der Annahme, dass sich die Edukte instantan vermischen und augenblicklich reagieren, ergibt sich die Bedingung, dass der Volumenstrom innerhalb des Bilanzraums konstant sein muss ($\dot{V}_{ein} = \dot{V}_{aus}$). Demnach lässt sich Gleichung (4-17) zu Gleichung (4-18) umformen:

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i,ein} - \dot{V}_{ein} \cdot c_{i,aus} \tag{4-18}$$

Die Energiebilanz eines ICSTR-Reaktors berechnet sich nach Gleichung (4-19). Dabei wird lediglich die Wärmebilanz berücksichtigt. Kinetische und potentielle Energien werden oftmals gesondert betrachtet, da sie keinen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen haben [146, p.271].

$$\frac{dH}{dt} = \dot{H}_{ein} - \dot{H}_{aus} + k \cdot A \cdot (T_W - T_F) + V \cdot \sum_j r_j \cdot \left(-\Delta H_{R_j}\right) \tag{4-19}$$

Die zeitliche Änderung der Enthalpie ergibt sich aus der Differenz der in den Bilanzraum ein- und austretenden Enthalpieströme, dem Wärmeaustausch mit der Reaktorwand und der Enthalpieän-

derung durch die auftretenden Reaktionen. Die temperaturabhängigen Enthalpieströme $\dot{H}_{ein}$ und $\dot{H}_{aus}$ werden in diesem Modell mit einem Polynomansatz von McBride et al. ermittelt [148, p.9]. Der Wärmeaustausch mit der Kesselwand setzt sich aus dem Produkt des Wärmedurchgangskoeffizienten k, der Wärmeaustauschfläche A und der Differenz der mittleren Wandtemperatur T_W und Fluidtemperatur T_F zusammen. Analog zur Stoffbilanz beinhaltet der eintretende Enthalpiestrom bei der Energiebilanz die reaktionsbedingte Änderung der Wärme im Bilanzraum. Daraus resultiert Gleichung (4-20):

$$\frac{dH}{dt} = \dot{H}_{ein} - \dot{H}_{aus} + k \cdot A \cdot (T_W - T_F) \tag{4-20}$$

Weiterhin lässt sich die zeitliche Änderung der Enthalpie im Bilanzraum, abhängig von Temperatur und Stoffmenge, in Form eines totalen Differentials darstellen [149] (Gleichung (4-21)):

$$\frac{dH(T,n)}{dt} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_n \cdot \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_T \cdot \frac{dn}{dt} = (n \cdot c_p + C_W) \cdot \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_T \cdot \frac{dn}{dt} \tag{4-21}$$

Neben der spezifischen Wärmekapazität des Fluids c_p ist an dieser Stelle ebenfalls die Wärmekapazität der Reaktormasse C_W mit einzubeziehen. Durch Gleichsetzten und Umformen der Gleichungen (4-20) und (4-21) ergibt sich die Energiebilanz schließlich nach Gleichung (4-22):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{H}_{ein} - \dot{H}_{aus} + k \cdot A \cdot (T_W - T_F) - \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_T \cdot \frac{dn}{dt}}{(n \cdot c_p + C_W)} \tag{4-22}$$

4.2.2 Berechnung der Wandtemperatur

Um das thermische Verhalten der Reaktoren während des Abfahrvorgangs berechnen zu können, müssen grundlegende physikalische Zusammenhänge der Wärmeübertragung in das Modell implementiert werden.

Um den Einfluss der thermischen Reaktormassen auf das Abfahrverhalten mit in Betracht ziehen zu können, müssen die Wandtemperaturen berechnet werden. Für die Wärmebilanz eines beliebigen Elements einer Reaktorwand mit der Masse m_W und der spezifischen Wärmekapazität $c_{p,W}$ ergibt sich nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik (Gleichung (4-23)):

$$m_W \cdot c_{p,W} \cdot \frac{dT_W}{dt} = \dot{Q}_{ein} - \dot{Q}_{aus} \tag{4-23}$$

Neben den Materialeigenschaften der Wand wird deren Temperatur durch ein- und austretende beziehungsweise zu- und abgeführte Wärmeströme bestimmt. Das Simulationsmodell berücksichtigt eine mittlere Wandtemperatur, welche über Gleichung (4-24) iterativ bestimmt werden kann:

$$\frac{dT_{W,m}}{dt} = \frac{k_1 \cdot A_1 \cdot \left(T_{F,1} - T_{W,m}\right) - k_2 \cdot A_2 \cdot \left(T_{W,m} - T_{F,2}\right)}{m_W \cdot c_{p,W}} \tag{4-24}$$

Um die mittlere Wandtemperatur berechnen zu können, müssen neben den Wärmeaustauschflächen A_1 und A_2 und den Fluidtemperaturen $T_{F,1}$ und $T_{F,2}$ ebenso die Wärmedurchgangskoeffizienten k_1 und k_2 bekannt sein. Der Wärmedurchgangskoeffizient k berücksichtigt dabei die Wärmewiderstände, die bei der Übertragung von Wärme an einen Körper und durch diesen hindurch auftreten. Die Formel zur Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten für ein zylindrisches Rohr ist im Anhang (Kapitel 15.2.2, Gleichung (15-1)) gegeben. Dort sind ebenfalls die notwendigen Nußelt-Zahl-Ansätze für Rohrströmung, Ringspaltströmung und Zweiphasenströmung angegeben, die in dem Modell implementiert wurden. Die Ausführungen stützen sich, soweit nicht anders oder explizit vermerkt, alle auf die Quellen [150-158], in denen die Thematik in detaillierter Form erläutert wird.

4.2.3 Komponentenmodellierung

Dieser Abschnitt behandelt die Modelle der einzelnen Reaktoren und deren Zusammenschluss zum Gesamtmodell des Brennstoffzellensystems. Grundgerüst für das hier vorgestellte Modell ist jenes aus der Arbeit von Krupp [149]. Dieses Modell wurde erweitert, um den dynamischen Abschaltvorgang simulieren zu können.

Im Folgenden wird für jeden Reaktor einzeln erläutert, wie die ablaufenden chemischen Reaktionen implementiert wurden und wie die reale Reaktorgeometrie mit Hilfe von Standardgeometrien approximiert wurde.

Das Systemmodell ist bestimmten Rahmenbedingungen unterworfen. Bei der Modellierung wurden Annahmen zu Grunde gelegt, die im Folgenden aufgelistet sind:

- Das Modell bildet Package 2 (siehe Tabelle 4-1) unter Verwendung des Kraftstoffs GtL-Kerosin (siehe Tabelle 2-1) bei Volllast ab.
- Neben den Komponenten Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser (Dampf, flüssig), Methan, Sauerstoff, Stickstoff und GtL-Kerosin wurden keine weiteren Stoffe berücksichtigt.
- In den Berechnungen wurde lediglich trockene Luft berücksichtigt.
- In sämtlichen Reaktoren des Modells wurde ein Druck von 1,0133 bar angenommen.
- Rohrleitungen zwischen den Reaktoren wurden vernachlässigt.
- Dem Modell wurden, aufgrund der geringen Bedeutung bezüglich des Abfahrverhaltens, keine Kinetikansätze für die ablaufenden Reaktionen implementiert. Die Reaktionen laufen zum Teil vollständig ab (CAB), zum Teil wurden die Umsätze an empirische Erfahrungswerte angepasst (ATR, WGS).
- Durch eine effiziente Isolierung und der räumlich dichten Anordnung der Reaktoren im Package wurde der Wärmeaustausch an die Umgebung vernachlässigt. Erste Abschätzungen

aus der betreuten Bachelorarbeit von Deniz Saner haben allerdings darauf hingewiesen, dass der Wärmeaustausch mit der Umgebung zu genaueren Ergebnissen bei der Simulation des Abfahrvorgangs führen würde [145, pp.46-47].

- Beim Wechsel eines die Reaktoren durchströmenden Mediums[32] ändert sich die Stoffmengenzusammensetzung instantan und ist von diesem Zeitpunkt an konstant. Diese Annahme ist angelehnt an die Messungen von Samsun [37, p.120], die nur auf einen sehr geringen Fehler bei dieser Annahme schließen lassen.
- Die Monolithgeometrie wurde stets vereinfachend als Rohr angenommen. Die Masse des Monolithen wurde bei den Berechnungen der instationären Temperaturen berücksichtigt.
- Die benötigten Stoffwerte wurden abhängig von der Gemischzusammensetzung und der berechneten aktuellen Fluidtemperatur ermittelt.

4.2.3.1 Autothermer Reformer

Der autotherme Reformer ist der komplexeste Reaktor im System. Um die Geometrie des Reaktors nicht zu stark zu vereinfachen und große Fehler in der Berechnung zu riskieren, wurde der Apparat in eindimensionaler Form modelliert.

Reaktionsanalyse

Im autothermen Reformer werden zunächst die Edukte vermischt. Danach laufen am Katalysator die Reaktionen der partiellen Oxidation, der Dampfreformierung sowie der Wassergas-Shift-Reaktion und der Methanisierung ab (siehe Kapitel 2.2.1). In Experimenten kann ein starker Temperaturanstieg direkt am Eintritt in den ATR-Monolithen beobachtet werden, der darauf schließen lässt, dass zunächst die stark exotherme partielle Oxidation auftritt. Dem fallenden Temperaturprofil entsprechend folgt danach die endotherme Dampfreformierung.

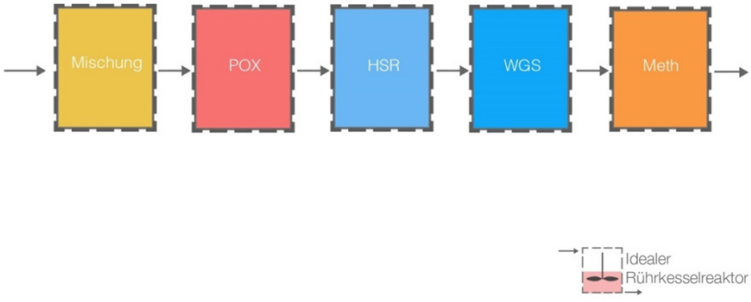


Abbildung 4.7: Initiales Reaktionsschema im autothermen Reformer.

[32] Damit ist an dieser Stelle der Wechsel von Reformat während des Betriebs auf zum Beispiel Luft, Wasserdampf et cetera für den Abfahrvorgang gemeint.

Wie im Reaktionsschema in Abbildung 4.7 zu erkennen ist, folgen in dem Modell die WGS-Reaktion (WGS) und die Methanisierung (Meth) der Dampfreformierung (HSR).

Im Vergleich mit experimentellen Werten ist es nicht möglich mit diesem Reaktionsschema die Temperaturen im stationären Betrieb des Reformers akkurat nachzubilden. Wie Abbildung 4.8 verdeutlicht, liegen die mit dem initialen Modell berechneten Temperaturen in der Mischkammer, bei der partiellen Oxidation und der Dampfreformierung deutlich unter denen der Messungen. Weiterhin fällt die Temperatur aufgrund der exothermen Wassergas-Shift-Reaktion und der Methanisierung nicht weiter ab, sondern steigt leicht an. Es ist eindeutig, dass das vereinfachte Reaktionsschema aus Abbildung 4.7 nicht der Realität entspricht und die drei Reaktionen zum Teil parallel ablaufen.

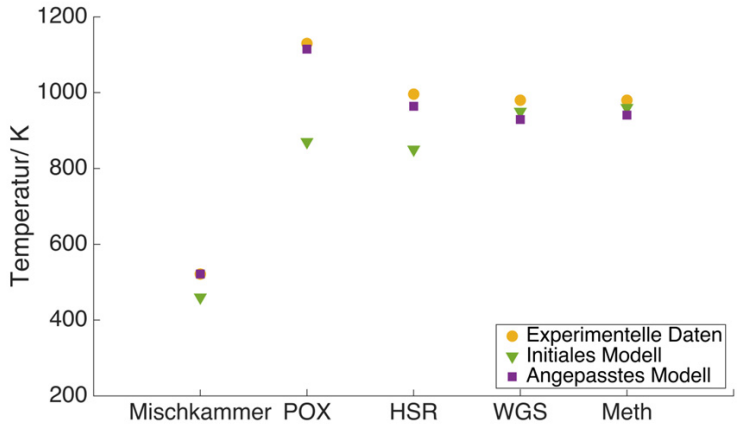


Abbildung 4.8: Vergleich der experimentell ermittelten und simulierten Temperaturen im autothermen Reformer bei stationärem Betrieb.

Um die niedrige Temperatur der partiellen Oxidation im initialen Modell zu korrigieren, wurde deshalb davon ausgegangen, dass ein Teil des Kraftstoffs vollständig oxidiert. Die berechneten Temperaturen konnten den gemessenen Werten sehr gut angenähert werden, wenn 13 mol.-% des Kraftstoffs vollständig oxidiert wurden. Ebenso wurde 1 mol.-% des Kraftstoffs durch Vorreaktionen bereits in der Mischkammer oxidiert. Um die Temperatur der Dampfreformierung anzupassen, wurde die Reaktion zum Teil mit auf den Bilanzraum der Wassergas-Shift-Reaktion umgelagert. In dieser Bilanz wurde zudem noch eine Totaloxidation von 2 mol.-% des Kraftstoffs berücksichtigt. Der Bilanzraum der Methanisierung beinhaltet aber weiterhin nur die entsprechende Reaktion.

Die genaue Aufteilung der Edukte auf die verschiedenen Bilanzräume kann Tabelle 4-6 entnommen werden. Abbildung 4.8 zeigt, dass durch diese Anpassungen die berechneten Temperaturen den gemessenen sehr gut angenähert werden konnten.

Tabelle 4-6: Umsatz der Edukte nach der Anpassung des Reaktionsschemas in den einzelnen Bilanzräumen des autothermen Reformers.

Rührkesselreaktor / Umsatz/ mol.-%	Mischkammer	POX	HSR	WGS
O_2	TOX: 4	TOX: 42 POX: 49	-	TOX: 5
$C_{10}H_{22}$	TOX: 1	TOX: 13 POX: 45	HSR: 20	TOX: 2 HSR: 19

Abstraktion der Geometrie

Abbildung 4.9 zeigt zum einen die technische Zeichnung des modellierten autothermen Reformers 9.2 und zum anderen die abstrahierte Geometrie im Modell. Zunächst wird vereinfachend angenommen, dass alle Edukte an derselben Stelle in den Reaktor eintreten. Die Mischkammer und der Monolithraum, in denen die chemischen Reaktionen ablaufen, werden als Zylinder modelliert. Der Monolith selber wird, wie in den Annahmen zu Anfang des Kapitels 4.2.3 beschrieben, ebenfalls als Rohr berechnet und der Reaktorwand zugeordnet. Nachdem das Reformat den Monolithen durchströmt hat, wird es zwei Mal umgelenkt bevor es im Rohrwendelwärmetauscher Wärme an eintretenden Nassdampf abgibt. Beide Umlenkungen werden im Modell mittels konzentrischer Ringspalte dargestellt. Weiterhin werden in Abbildung 4.9 die berechneten Wärmeströme dargestellt, welche im nächsten Kapitel behandelt werden.

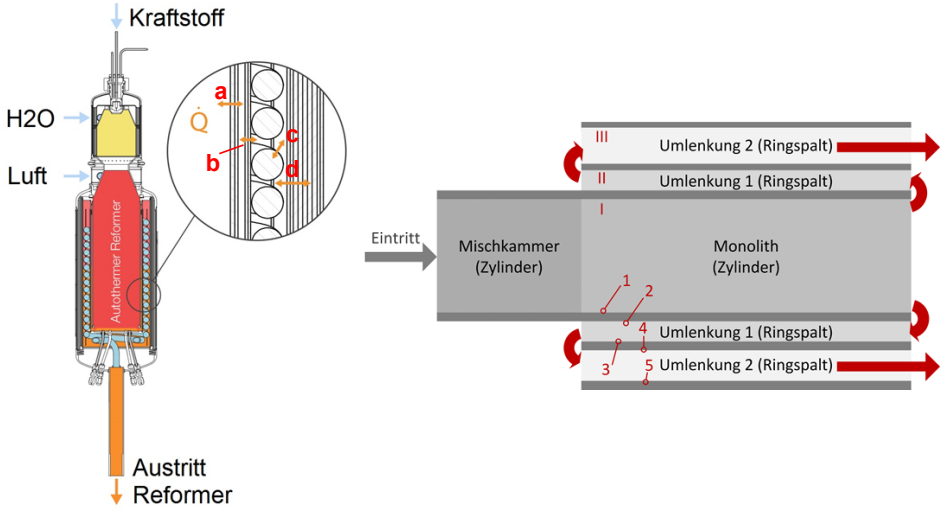


Abbildung 4.9: Abstraktion der Geometrie des autothermen Reformers ATR 9.2 und berechnete Wärmeübergänge im Modell.

Konvektive Wärmeübergänge

Das Modell des autothermen Reformers berücksichtigt folgende Wärmeübergänge, die anhand Abbildung 4.9 nachvollzogen werden können:

- Fluid Mischkammer ↔ Wand Mischkammer (in Abbildung 4.9 nicht gezeigt);
- Fluid Monolith ↔ Wand I ↔ Fluid Umlenkung 1 (a);
- Fluid Umlenkung 1 ↔ Wand II ↔ Fluid Umlenkung 2 (b);
- Wasserdampf Wärmetauscher ↔ Fluid Umlenkung 2 (c);
- Fluid Umlenkung 2 ↔ Wand III (d).

Die Temperatur des Fluids wird für jeden Bilanzraum mittels der in Kapitel 4.2.1 hergeleiteten Wärmebilanz (Gleichung (4-22)) berechnet. Während des Abfahrvorgangs ist es notwendig, ebenfalls die instationären Wandtemperaturen des Reaktors zu kennen und den Einfluss der thermischen Masse auf die Fluidtemperatur zu bestimmen. Die im autothermen Reformer betrachteten Wandwärmebilanzen sind den Gleichungen (4-25)-(4-28) zu entnehmen. Diese wurden analog zu Gleichung (4-24) aufgestellt. Dabei stehen die Indizes MK für Mischkammer, Mon für Monolith und Um für Umlenkung. Die Zifferindizes können erneut mit Abbildung 4.9 abgeglichen werden. Die zweite Ziffer bei den Wärmedurchgangskoeffizienten steht dabei immer für die Bezugsfläche.

$$\frac{dT_{W,MK}}{dt} = \frac{k_{MK} \cdot A_{MK} \cdot (T_{F,MK} - T_{W,MK})}{m_{MK} \cdot c_{p,W,MK}} \tag{4-25}$$

$$\frac{dT_{W,I}}{dt} = \frac{k_{Mon,1} \cdot A_1 \cdot \left(T_{F,Mon} - T_{W,I}\right) + k_{Um1,2} \cdot A_2 \cdot \left(T_{F,Um1} - T_{W,I}\right)}{m_{W,I} \cdot c_{p,W,I}} \tag{4-26}$$

$$\frac{dT_{W,II}}{dt} = \frac{k_{Um1,3} \cdot A_3 \cdot \left(T_{F,Um1} - T_{W,II}\right) + k_{Um2,4} \cdot A_4 \cdot \left(T_{F,Um2} - T_{W,II}\right)}{m_{W,II} \cdot c_{p,W,II}} \tag{4-27}$$

$$\frac{dT_{W,III}}{dt} = \frac{k_{Um2,5} \cdot A_5 \cdot \left(T_{F,Um2} - T_{W,III}\right)}{m_{W,III} \cdot c_{p,W,III}} \tag{4-28}$$

Die Wärmedurchgangskoeffizienten werden nach den Ansätzen für Standardgeometrien aus Kapitel 15.2.2 (Anhang) berechnet. Die geometrischen Abmaße der Reaktoren können den Tabellen im Anhang (Kapitel 15.2.3) entnommen werden.

Neben den Bilanzen für die Reaktorwände muss zusätzlich der Rohrwendelwärmetauscher modelliert werden. Der Wärmeaustausch zwischen dem Reformat und dem Wasserdampf innerhalb

der Rohrwendel wird mittels der mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz und empirisch ermittelter $k \cdot A$-Werte durchgeführt. Für mehr Details zum Modellierungsansatz wird auf [149] verwiesen. Der ausgetauschte Wärmestrom berechnet sich nach Gleichung (4-29):

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T_{m,log} \tag{4-29}$$

Die logarithmische mittlere Temperaturdifferenz für einen Gegenstromwärmetauscher berechnet sich nach Gleichung (4-30) unter Berücksichtigung der ein- und austretenden Fluidströme, die am Wärmeaustausch beteiligt sind.

$$\Delta T_{m,log,Gegen} = \frac{(T_{aus,1} - T_{ein,2}) - (T_{ein,1} - T_{aus,2})}{\ln\left(\frac{T_{aus,1} - T_{ein,2}}{T_{ein,1} - T_{aus,2}}\right)} \tag{4-30}$$

Das Modell des autothermen Reformers

Die Ausführungen der vorhergehenden Abschnitte münden in das Gesamtmodell des autothermen Reformers, welches in Abbildung 4.10 dargestellt ist. Wie bereits aus der Reaktionsanalyse bekannt, werden die Eduktvermischung und die ablaufenden chemischen Reaktionen auf insgesamt fünf Rührkessel aufgeteilt. Die beiden Umlenkungen werden mit jeweils zwei Rührkesseln berücksichtigt, der Rohrwendelwärmetauscher mit vier. Die Temperaturen der Reaktorzwischenwände und der Außenhülle werden über die Gleichungen (4-25) bis (4-28) berechnet.

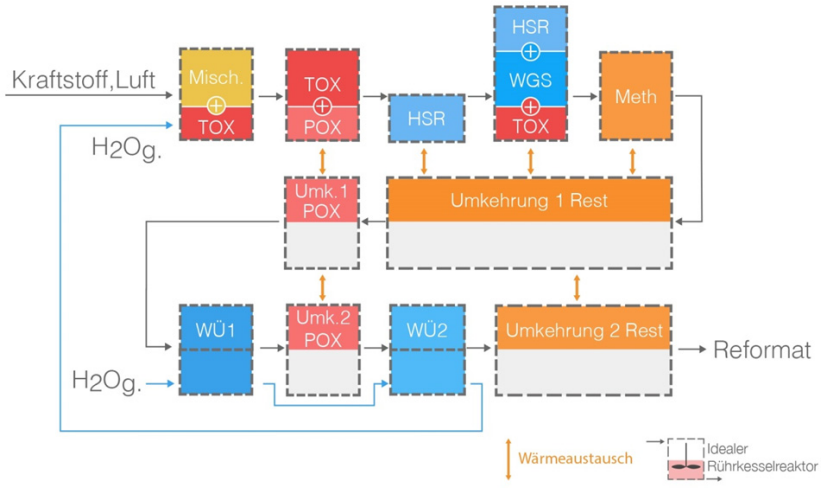


Abbildung 4.10: Gesamtmodell des autothermen Reformers ATR 9.2.

4.2.3.2 Wassergas-Shift-Reaktor

Aufgrund der einfachen Reaktorgeometrie wurde der Wassergas-Shift-Reaktor als simples eindimensionales Modell implementiert.

Reaktionsanalyse

In dem Reaktor wird lediglich die Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung (2-2)) simuliert. Das Modell vernachlässigt Inhomogenitäten der Reaktion auf dem Katalysator, ebenso bleiben Nebenreaktionen unberücksichtigt.

Abstraktion der Geometrie

Abbildung 4.11 zeigt eine technische Zeichnung des Wassergas-Shift-Reaktors WGS 4 und ebenso die modellierten Wärmeübergänge. Hoch- und Niedertemperatur-Stufe sowie die Mischkammer (Quench) werden im Modell zu einer Zylindergeometrie vereinfacht. Die Monolithen werden erneut als Rohr betrachtet und der Reaktorwand zugeordnet.

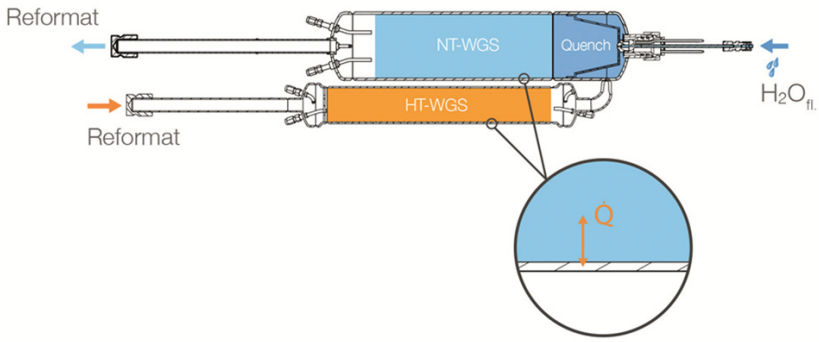


Abbildung 4.11: Abstraktion der Geometrie des Wassergas-Shift-Reaktors WGS 4 und berechnete Wärmeübergänge im Modell.

Konvektive Wärmeübergänge

Für die Hoch- und Niedertemperatur-Stufen des Wassergas-Shift-Reaktors werden die Wärmeübergänge an die Wand und die sich daraus ergebenden instationären Wandtemperaturen nach den Gleichungen (4-31) und (4-32) berechnet. Ein Wandwärmeaustausch in der Mischkammer (Quench) wird der Einfachheit halber vernachlässigt.

$$\frac{dT_{W,HTS}}{dt} = \frac{k_{HTS} \cdot A_{HTS} \cdot \left(T_{F,HTS} - T_{W,HTS}\right)}{m_{HTS} \cdot c_{p,W,HTS}} \tag{4-31}$$

$$\frac{dT_{W,NTS}}{dt} = \frac{k_{NTS} \cdot A_{NTS} \cdot \left(T_{F,NTS} - T_{W,NTS}\right)}{m_{NTS} \cdot c_{p,W,NTS}} \tag{4-32}$$

Die geometrischen Maße und Materialeigenschaften des WGS 4 sind im Anhang (Kapitel 15.2.3, Tabelle 15-11) zu finden.

Das Modell des Wassergas-Shift-Reaktors

Das Gesamtmodell des Wassergas-Shift-Reaktors ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Es ist aus drei ideal durchmischten, kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktoren aufgebaut. In den Bilanzräumen können jeweils die Stoffmengen sowie die Temperaturen in der Hoch- und Niedertemperatur-Wassergas-Shift-Stufe und in der Mischkammer berechnet werden. Im stationären Zustand werden die CO-Konzentrationen experimentellen Daten angepasst. In der Hochtemperatur-Stufe wird ein Wert von 3,14 mol.-% festgesetzt, bei der Niedertemperatur-Stufe berechnet sich der Umsatz abhängig von der HTS-Eintrittstemperatur, des Kraftstoffmengenstroms sowie der eingespritzten Wassermenge. Entsprechend der Umsätze ergeben sich bestimmte Reaktortemperaturen im stationären Zustand, die der Ausgangspunkt für die Simulation der Abfahrvorgänge sind.

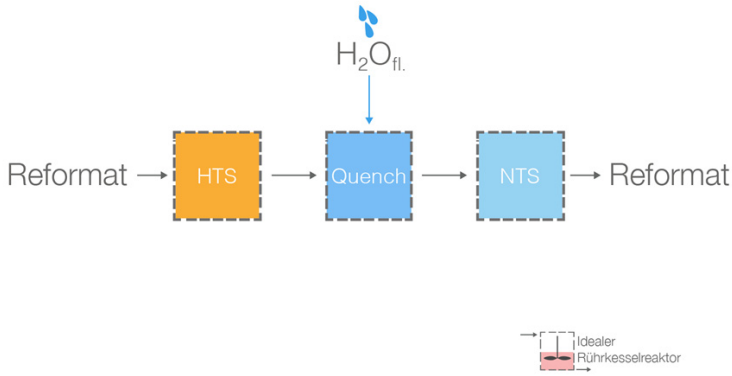


Abbildung 4.12: Gesamtmodell des Wassergas-Shift-Reaktors WGS 4.

4.2.3.3 Wärmeübertrager

Der Wärmetauscher zwischen Wassergas-Shift-Reaktor und Brennstoffzelle wird analog zu dem Rorhwendelwärmeübertrager im autothermen Reformer (siehe Kapitel 4.2.3.1) über die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz bestimmt, wie in [149] im Detail erläutert. Da es sich hierbei um einen Gleichstromwärmetauscher handelt, wird die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz über Gleichung (4-33) bestimmt.

$$\Delta T_{m,log,Gleich} = \frac{(T_{aus,1} - T_{aus,2}) - (T_{ein,1} - T_{ein,2})}{\ln\left(\frac{T_{aus,1} - T_{aus,2}}{T_{ein,1} - T_{ein,2}}\right)} \quad (4\text{-}33)$$

Die Luftmenge im Wärmetauscher ergibt sich anhand der Kathodenstöchiometrie der Brennstoffzelle.

4.2.3.4 Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

Das Modell des Brennstoffzellensystems beinhaltet ebenfalls ein Teilmodell für den Brennstoffzellenstack. Der Stack wird über einen Ölkreislauf gekühlt, der ebenfalls in dem Modell implementiert ist. Der Aufbau und die Funktionsweise des Modells ist in den betreuten studentischen Arbeiten [145] und [159] detailliert beschrieben. Für den Abfahrvorgang sollte die Brennstoffzelle allerdings vom Brenngaserzeugungssystem entkoppelt und mit einem separaten Medium gespült werden. Ansonsten ist mit starker Degradation zu rechnen. Bekannte Phänomene der Brennstoffzellendegradation bei Abschaltvorgängen sind im Anhang (Kapitel 15.6.2) zusammengefasst. Aus diesem Grund wurde die HT-PEFC bei den Simulationsrechnungen ausgeschlossen und es wurden lediglich Fälle untersucht, bei denen die Brennstoffzelle während des Abfahrvorgangs vom System entkoppelt war.

4.2.3.5 Katalytbrenner

Aufgrund der komplizierten Geometrie wurde für den Katalytbrenner ebenfalls ein eindimensionales Modell erstellt. Im stationären Zustand wird der Betrieb des Katalytbrenners mit einer Luftstöchiometrie von λ_{CAB}=1,3 simuliert und zudem 80 % der notwendigen Wassermenge im autothermen Reformer (n(H_2O)/ n(C)=1,9) durch die Abwärme im Katalytbrenner verdampft.

Reaktionsanalyse

Im Katalytbrenner laufen die Oxidationsreaktionen von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan zusammen mit Sauerstoff ab (Gleichungen (2-10)-(2-12)). Auch hier wird davon ausgegangen, dass alle Reaktionen homogen auf dem Katalysator ablaufen.

Abstraktion der Geometrie

Die technische Zeichnung des modellierten Katalytbrenners CAB 3 ist in Abbildung 4.13 dargestellt.

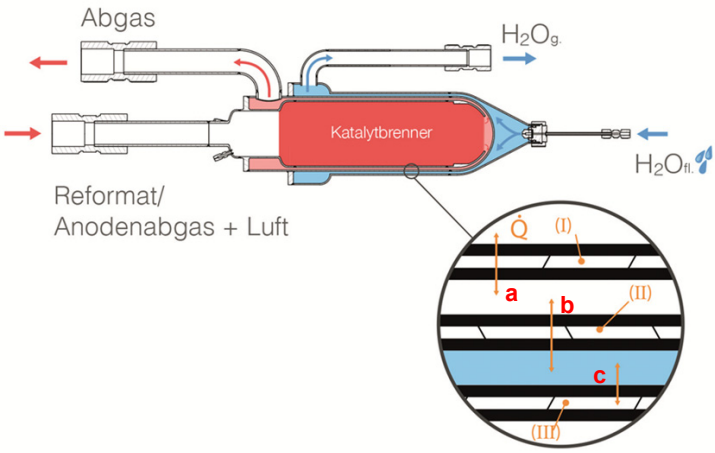


Abbildung 4.13: Abstraktion der Geometrie des Katalytbrenners CAB 3 und berechnete Wärmeübergänge im Modell.

Der Monolithraum, indem das Anodenabgas/ Reformat zusammen mit Luft umgesetzt wird, ist als Zylinder modelliert. Der Monolith selber wird wieder der Reaktorwand zugeordnet. Hinter dem Monolithraum werden die Abgase in den inneren Strömungskanal eines Gleichstromwärmeübertragers umgeleitet. Im äußeren Strömungskanal befindet sich das zu verdampfende Wasser. Beide Strömungskanäle werden in dem Modell vereinfacht als konzentrische Ringspalte berechnet.

Konvektive Wärmeübergänge

Das Modell des Katalytbrenners berechnet die folgenden Wärmeübergänge, welche in Abbildung 4.13 dargestellt sind:

- Fluid Monolith ↔ Wand I ↔ Fluid Umlenkung 1 (a);
- Fluid Umlenkung 1 ↔ Wand II ↔ Fluid Umlenkung 2 (b);
- Fluid Umlenkung 2 ↔ Wand III (c).

Die Wandtemperaturen werden analog zu denen des autothermen Reformers oder des Wassergas-Shift-Reaktors (vergleiche Kapitel 4.2.3.1 und 4.2.3.2) berechnet und sind deshalb hier nicht mehr explizit angegeben. Die zur Berechnung notwendigen geometrischen Daten, Massen und Stoffwerte sind im Anhang (Kapitel 15.2.3, Tabelle 15-12) gelistet.

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen modellierten Wärmetauschern muss im Falle des Katalytbrenners ein Phasenübergang modelliert werden. Der Wärmeübergangskoeffizient auf der Wasserseite wird demnach nach den im Anhang (Kapitel 15.2.2) beschriebenen Korrelationen für eine Zweiphasenströmung berechnet (Gleichungen (15-14)-(15-19)). Dem Fluidstrom auf der Wasserseite wurden die Annahmen einer Ringströmung mit einem konstanten Strömungsdampfgehalt von $\dot{x}$=0,5 zu Grunde gelegt. Der Wärmeübergangskoeffizient des konvektiven Anteils der

Zweiphasenströmung berechnet sich analog zu dem der Einphasenströmung für einen Ringspalt. Allerdings muss die veränderte Korrelation zur Bestimmung der Reynolds-Zahl für eine Zweiphasenströmung (Gleichung (15-17)) angewandt werden.

Das Modell des Katalytbrenners

Das Gesamtmodell des Katalytbrenners zeigt Abbildung 4.14. Die Vermischung von Luft und Anodenabgas/ Reformat, der Monolithraum, die Abgas- und Wasserseite des Gleichstromwärmetauschers und die Wasservermischung wurden jeweils in einzelnen ideal durchmischten, kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktoren modelliert. Die Wasservermischung, welche in der Realität außerhalb des Katalytbrenners stattfindet, wird an dieser Stelle mit in das Teilmodell eingegliedert.

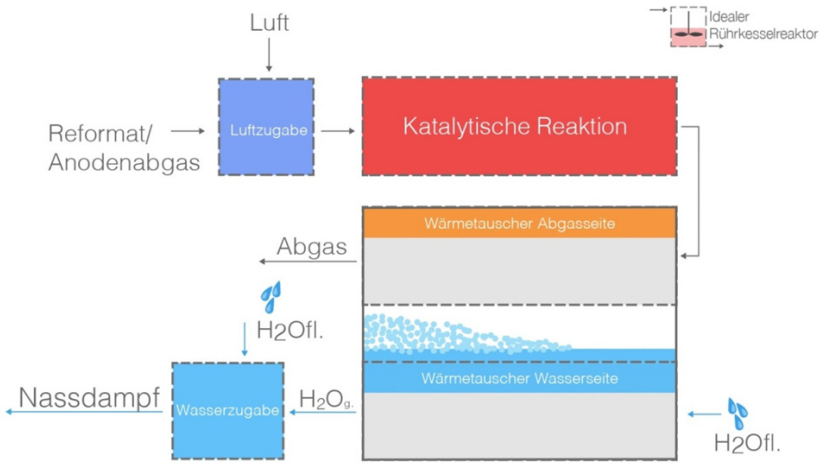


Abbildung 4.14: Gesamtmodell des Katalytbrenners CAB 3.

4.2.3.6 Gesamtsystemmodell

Die zuvor beschriebenen Teilmodelle der einzelnen Reaktoren des Brennstoffzellensystems wurden zu einem Gesamtmodell zusammengeschaltet. Mit Hilfe des Gesamtsystemmodells wurden Abfahrvorgänge mit verschiedenen Betriebsparametern bezüglich der Abfahrdauer und vor dem Hintergrund der Identifikation von Verbesserungspotentialen im System simuliert. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen werden in Kapitel 9 dargestellt und bewertet.

Im nächsten Abschnitt werden die ersten experimentellen Ergebnisse beschrieben, die der Identifikation kritischer Betriebsparameter dienten. Die Erläuterungen aus Kapitel 4.1 zur Methodik der Versuchsdurchführung und -auswertung erleichtern das Verständnis der Thematik des nächsten und der darauffolgenden Kapitel.

5 Identifikation kritischer Betriebsparameter

Bevor eine verbesserte Betriebsstrategie für das Brenngaserzeugungssystem erarbeitet werden kann, müssen die potentiell kritischen Zustände im System identifiziert werden. Die in Tabelle 3-2 zusammengestellten beobachteten Phänomene dienen hierbei als erste Anhaltspunkte. Um allerdings tiefer die für einen konstanten Dauerbetrieb maßgeblichen Parameter zu erforschen, wurden eine Reihe von Untersuchungen auf Systemebene durchgeführt (vergleiche Methodik der Arbeit, Kapitel 1.3), welche in diesem Kapitel näher erläutert werden. Der folgende Abschnitt fasst die markanten Ergebnisse aus den Systemtestreihen mit den Packages 1, 2 und 4 zusammen. Da bestimmte Phänomene mehrfach beobachtet wurden, werden an dieser Stelle lediglich ausgewählte Beispiele gezeigt, um die Problematik zu verdeutlichen. Alle folgenden Ergebnisse beziehen sich auf den Wassergas-Shift-Katalysator A.

5.1 Kritische Zustände im stationären Betrieb

In der Testreihe mit dem Package 2 sollte die Stabilität des Wassergas-Shift-Reaktors 4 unter verschiedenen Betriebsparametern untersucht werden. Die Verschaltung des Package 2 ist in der Teststandsbeschreibung in Kapitel 4.1.1.2, Abbildung 4.4 zu finden. Die Testreihe bestand aus zwei Teilen, in denen unterschiedliche Kraftstoffe, Voll- und Teillast sowie Methoden der Katalysatorregeneration getestet wurden. Detaillierte Informationen zum ersten Teil der Testreihe sind zudem in [71] zu finden.

Abbildung 5.1 zeigt wie sich die Kohlenmonoxidkonzentration am Ausgang der Niedertemperatur-Stufe über den Verlauf des ersten Teils der Testreihe entwickelte. Bei der Darstellung handelt es sich um gemittelte Konzentrationen über dem Auswertebereich. Der Wassergas-Shift-Reaktor wurde bei Eintrittstemperaturen der Hochtemperatur-Stufe zwischen 380-400 °C und Eintrittstemperaturen der Niedertemperatur-Stufe zwischen 290-330 °C betrieben. In den ersten vier Versuchen, die jeweils zwischen 1 h und 2 h andauerten, wurde der Kraftstoff GtL-Kerosin eingesetzt. Neben einem sehr niedrigen Siedebereich von 150-200 °C verfügt dieser Kraftstoff ebenfalls über eine geringe Menge an Aromaten (vergleiche Tabelle 2-1). Innerhalb der ersten vier Tests konnte ein stabiler Betrieb des WGS-Reaktors nachgewiesen werden, wobei die CO-Konzentration stets innerhalb des Toleranzbereichs der HT-PEFC von 1,25 Vol.-% CO (trocken) blieb. Eine erste Deaktivierung des Reaktors konnte während des 3,5-stündigen Versuchs 5 mit dem Kraftstoff NExBTL-Diesel beobachtet werden. Der Kraftstoff NExBTL-Diesel beinhaltet ebenfalls nur eine geringe Konzentration an Aromaten, allerdings weist er einen deutlich höheren Siedebereich von 190-321 °C auf. Die Deaktivierung konnte neben einem ansteigenden CO-Gehalt ebenfalls daran erkannt werden, dass die Temperaturdifferenz der HTS-Stufe über den Betriebszeitraum abfiel. Demgegenüber schien die NTS-Stufe ihren Betrieb konstant fortgesetzt zu haben. Nachdem in Versuch 6 zu Teillast zurückgekehrt worden war, konnte ein konstanter Betrieb für eine Stunde beobachtet werden. Weiterhin sank die CO-Konzentration auf einen Wert von 0,9 Vol.-%, was durch die längere Verweilzeit der Reaktanden im WGS-Reaktor begründet werden kann. Das Umschalten zu HC-Kerosin, einem Kraftstoff mit einem niedrigen Siedebereich von 150-260 °C und einem hohen Aromatenanteil von circa 18 Vol.-% führte dazu, dass die HTS-Stufe eine leichte kontinuierliche Deaktivierung innerhalb des 17 h-Betriebs erlitt.

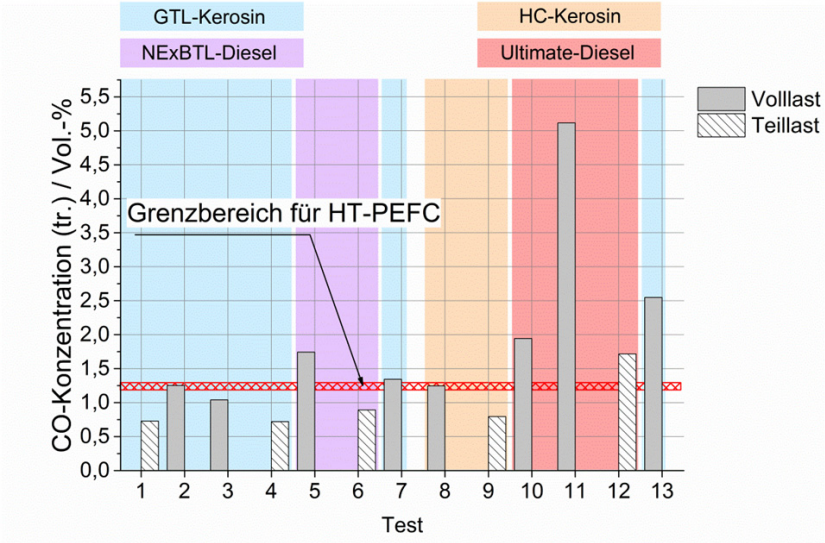


Abbildung 5.1: Kohlenmonoxidkonzentration (trocken) am Austritt des Wassergas-Shift-Reaktors über Versuchsreihe Package 2, Teil 1. Messwerte nach „Prima 600 S“. Nachgebildet aus [160] mit Genehmigung von ECS – The Electrochemical Society.

An dieser Stelle konnte zudem auch beobachtet werden, dass die NTS-Stufe mit zunehmender Alterung der HTS-Stufe die Arbeit dieser übernahm. Dies ließ sich an einer ansteigenden Temperaturdifferenz zwischen Reaktorein- und -ausgang identifizieren. Dieses Verhalten konnte in jeglichen Systemtests stets nachvollzogen werden. Folglich „puffert“ die NTS-Stufe für eine gewisse Zeit eine sinkende Aktivität in der HTS-Stufe. Dadurch wird weiterhin, wie in Versuch 8 beobachtet werden konnte, der Grenzbereich der CO-Konzentration nicht sofort überschritten. Wie in Versuch 6 konnte auch in Versuch 9 bei Teillast ein stabiler Betrieb beobachtet werden. Eine drastische Deaktivierung wurde in den Versuchen 10 und 11 mit Ultimate-Diesel gemessen. Ultimate-Diesel von Aral ist ein Kraftstoff mit hohem Anteil an Aromaten (14 Vol.-%) sowie einem deutlich erhöhten Siedebereich (237-387 °C). Die beiden Versuche 10 und 11 werten einen 21-stündigen Betrieb unter Volllast zu Anfang und Ende der Periode aus. In diesem Test deaktivierten zum ersten Mal beide WGS-Stufen kontinuierlich und der CO-Gehalt erreichte einen Wert von über 5 Vol.-%. Daraus deutet sich an, dass besonders Kraftstoffe mit hohem Aromatengehalt und hohem Siedebereich kritisch für den Betrieb des Wassergas-Shift-Reaktors sind. In Versuch 12 konnte bei Teillast ein erneut stabiler Betrieb beobachtet werden, jedoch lediglich auf niedrigerem Aktivitätsniveau als in den Teillastversuchen zuvor. Test 13 diente dazu, die bisher beobachtete Deaktivierung zu quantifizieren. Im Vergleich zu den Tests 1-4 und 7 zeigte sich, dass der Reaktor nur noch deutlich weniger CO umsetzen konnte. Dies spiegelte sich in einer mittleren CO-Konzentration von 2,55 Vol.-% wider, resultierend aus einer starken, kontinuierlichen Deaktivierung der HTS-Stufe. Interessanterweise zeigte sich jedoch, dass die anfängliche Aktivität, gemessen an der Temperaturdifferenz zu Beginn des jeweiligen Versuchs, in Versuch 13 nur geringfügig unter dem Niveau aus Versuch 1 lag. Das Phänomen einer schnell deaktivierenden HTS-Stufe mit initial hoher Aktivität konnte in zahlreichen weiteren Versuchen für den Katalysator A bestätigt werden. Begründet werden kann die initial hohe Aktivität der HTS-Stufe zu Beginn eines neuen Versuchs durch einen regenerativen Effekt durch das Spülen mit N_2 und Luft beim

Abfahrprozess des Systems. Das System musste hier jeweils heruntergefahren werden um die Kraftstoffe zu wechseln. Zwei unplanmäßige Abschaltungen zwischen den Versuchen 1 und 2 sowie 7 und 8, bedingt durch einen erhöhten Druck an der Wasserdüse des Katalytbrenners und eine erhöhte Temperatur im Katalysator des Katalytbrenners, hatten keine Auswirkung auf die Aktivität des WGS-Katalysators. Bei den unplanmäßigen Abfahrvorgängen wurden die Reaktoren direkt mit Stickstoff gespült.

Im zweiten Teil der Testreihe wurden die Betriebsparameter für die Niedertemperatur-Stufe angepasst, um bei bereits zum Teil deaktivierter Hochtemperatur-Stufe niedrigere CO-Konzentrationen zu erreichen. Die eingespritzte Wassermenge wurde reduziert um die Temperatur zu erhöhen. Damit konnte die Reaktionskinetik verbessert werden. Wie in Abbildung 5.2 dargestellt, zeigte sich ein optimaler CO-Umsatz bei NTS-Austrittstemperaturen zwischen 380-390 °C, bei denen das Thermodynamische Gleichgewicht erreicht wurde. In einigen Fällen überschritt der gemessene CO-Umsatz sogar das Thermodynamische Gleichgewicht. Dies ist auf Ungenauigkeiten bei der Temperatur- und Gaskonzentrationsmessung zurückzuführen. Den Ergebnissen aus Abbildung 5.2 entsprechend wurde die Eintrittstemperatur der NTS auf circa 350 °C erhöht. Weiterhin wurden im zweiten Teil der Testreihe die Betriebsperioden pro Kraftstoff erhöht, um einen Eindruck der Katalysatorstabilität über einen längeren Zeitraum zu erhalten. Die Betriebsdauer variierte im Bereich zwischen auf 32-51 h. Abseits der bereits untersuchten Kraftstoffe wurde GtL-Kerosin durch EcoPar-Diesel ersetzt. Dieser Kraftstoff ist durch einen sehr hohen Siedebereich von 268 °C-378 °C und einen niedrigen Aromatengehalt von <0,5 Vol.-% charakterisiert. Im zweiten Teil der Testreihe wurde das System stets bei Volllast betrieben. Aufgrund von Problemen mit der Teststandsperipherie konnte nur ein Lastpunkt von 95 % erreicht werden. Neben den Experimenten über einen längeren Zeitraum wurden Regenerationsversuche und Reproduktionstests mit NExBTL-Diesel durchgeführt.

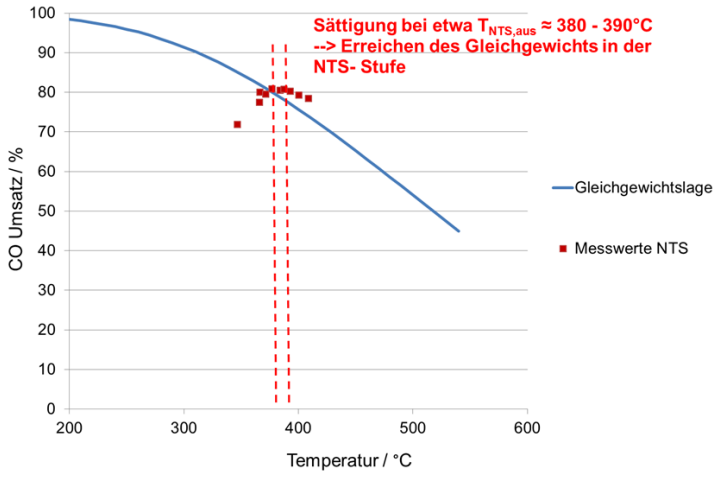


Abbildung 5.2: Bestimmung des optimalen Betriebspunkts für die NTS-Stufe bei bereits zum Teil deaktivierter HTS-Stufe.

Abbildung 5.3 veranschaulicht die CO-Konzentration am Austritt des WGS-Reaktors über den zweiten Teil der Package 2-Testreihe. Bei den grau hinterlegten Reproduktionstests handelt es

sich entweder um eigenständige Tests, bei denen die ersten vier Betriebsstunden ausgewertet wurden oder um den mittleren CO-Gehalt eines Langzeittests innerhalb der ersten vier Betriebsstunden. Mittels dieser Werte kann der Zustand des WGS-Reaktors zum gleichen Zeitpunkt nach Versuchsstart in unterschiedlichen Tests verglichen werden. Die grün punktierten Linien verdeutlichen zwischenzeitlich durchgeführte Regenerationstests. Ab dem ersten Langzeitversuch mit NExBTL-Diesel zeigte sich erneut eine sehr schnelle Deaktivierung der HTS-Stufe. Wie in allen Folgeversuchen ebenfalls bestätigt werden konnte, deaktivierte die Stufe allerdings nicht vollständig, sondern erreichte ein „Sättigungsniveau“ bei einer Temperaturdifferenz zwischen 10-20 K. Allerdings alterte nun auch die NTS-Stufe kontinuierlich über die Testreihe bei dem neuen, erhöhten Betriebstemperaturniveau. Die Deaktivierung der NTS-Stufe war bei dem ersten Versuch mit NExBTL-Diesel relativ moderat. Am stärksten deaktivierte sie im folgenden Langzeitversuch mit Ultimate-Diesel. Wie aus Abbildung 5.3 ersichtlich, stieg die durchschnittliche CO-Konzentration auf 3,7 Vol.-% in Versuch 3 an.

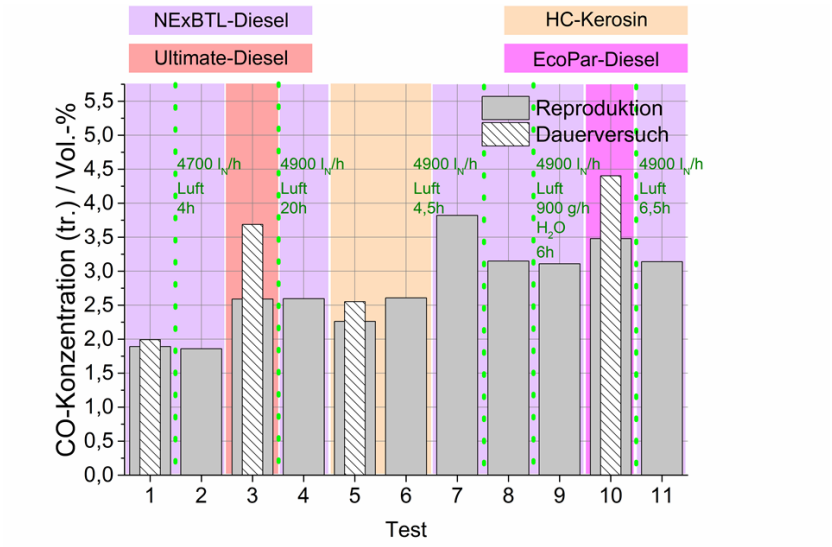


Abbildung 5.3: Kohlenmonoxidkonzentration (trocken) am Austritt des Wassergas-Shift-Reaktors über Versuchsreihe Package 2, Teil 2. Messwerte nach „Prima 600 S“.

Das typische Verhalten der beiden WGS-Stufen ist beispielhaft für Versuch 3 in Abbildung 5.4 dargestellt. Neben den Ein- und Austrittstemperaturen beider Stufen sind die Temperaturdifferenzen aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Austrittstemperatur der HTS-Stufe in den ersten 500 min von circa 447 °C auf 428 °C abfiel, während die Eintrittstemperatur ungefähr konstant blieb. Entsprechend sank die Temperaturdifferenz. Bei der NTS-Stufe fiel die Temperaturdifferenz über den vollständigen Betriebszeitraum von 47 h konstant ab. Die regelmäßigen Schwankungen in den Temperaturen waren auf Tag- und Nachtprofile während des Betriebs in einem Wintermonat zurückzuführen. Die Fluktuationen bei Minute 370 und 1880 konnten durch schwankende Temperaturen am Reformeraustritt begründet werden. Im Bereich zwischen Minute 1320-1370 brachen die NTS-Temperaturen ein, da die eingespritzte Wassermenge von 1300 g/h auf 1350 g/h erhöht wurde.

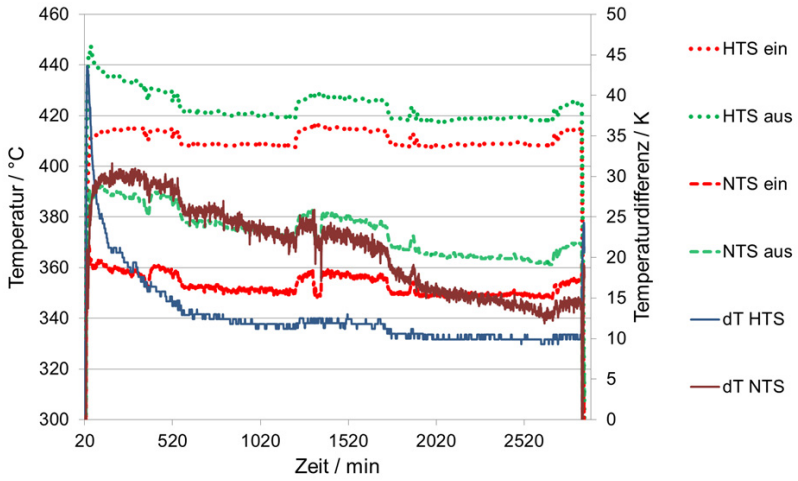


Abbildung 5.4: Typischer Verlauf der Katalysatoraktivität innerhalb des zweiten Teils der Testreihe mit Package 2. Als Beispiel wurde der Versuch 3 mit dem Kraftstoff Ultimate-Diesel gewählt.

Ähnliche Temperaturverläufe konnten zudem bei den zwei folgenden Langzeittests mit HC-Kerosin (Versuch 5) und EcoPar-Diesel (Versuch 10) beobachtet werden. Aufgrund der Deaktivierung der NTS-Stufe konnte die CO-Konzentration nicht stabil gehalten werden. Folglich war in allen Versuchen ein kontinuierlicher Anstieg der CO-Konzentration auf Spitzenwerte bis zu 4,4 Vol.-% zu beobachten. Die Degradation des WGS-Reaktors konnte zudem dadurch verifiziert werden, dass der CO-Gehalt am Reformeraustritt bis auf kleinere Schwankungen in Abhängigkeit des untersuchten Kraftstoffs konstant blieb.

Mittels der Reproduktionstests konnte das Maß der Deaktivierung im WGS-Reaktor für jeden Kraftstoff analysiert werden. Es zeigte sich die folgende Tendenz für eine Korrelation zwischen Katalysatordegradation und verwendetem Kraftstoff: Kraftstoffe mit hohem Anteil an Aromaten und einem hohen Siedebereich (zum Beispiel Ultimate-Diesel) führen zu einer stärkeren Deaktivierung als Kraftstoffe mit lediglich hohem Anteil an Aromaten (zum Beispiel HC-Kerosin) und diese wiederum zu einer stärkeren Degradation als Kraftstoffe mit lediglich hohem Siedebereich (zum Beispiel EcoPar-Diesel). Beim Vergleich der Reproduktionstestergebnisse vor und nach den einzelnen Langzeittests wurde aber beobachtet, dass HC-Kerosin stärkere Alterung (Versuch 4/ 7) hervorrief als Ultimate-Diesel (Versuch 2/ 4). Allerdings wurde nach dem Langzeittest mit HC-Kerosin, im Gegensatz zu den anderen Dauerversuchen, nicht mehr gesondert regeneriert, was den hohen CO-Gehalt in Versuch 7 erklären könnte. Nach der obigen Korrelation lässt sich vermuten, dass der Umsatz bei Kraftstoffen mit hohem Aromatengehalt und Siedebereich nicht vollständig gewesen ist und dies zur Deaktivierung im WGS-Reaktor geführt haben könnte. Allerdings muss hierbei erwähnt werden, dass die Versuche mit einem Katalysator durchgeführt wurden, der hintereinander mit allen Kraftstoffen betrieben wurde. Es ist nicht auszuschließen, dass der Katalysator zu verschiedenen Punkten im Testzyklus unterschiedliche Grade der Deaktivierung durchlaufen hat und dies nicht vollständig auf den eingesetzten Kraftstoff zurückzuführen ist.

Um den Kraftstoffumsatz im Reformer zu untersuchen, wurden C_2-C_6-Kohlenwasserstoffe mittels Gaschromatographie/ Massenspektrometrie-Analyse (siehe Kapitel 4.1.1.3) im stationären Be-

trieb gemessen. Wie in der Literatur aus Kapitel 3.2.1.4 beschrieben, könnten höhere Kohlenwasserstoffe aus einem unvollständigen Kraftstoffumsatz zu einer WGS-Katalysatordeaktivierung führen, beispielsweise durch Blockade der aktiven Zentren oder Kohlenstoffbildung.

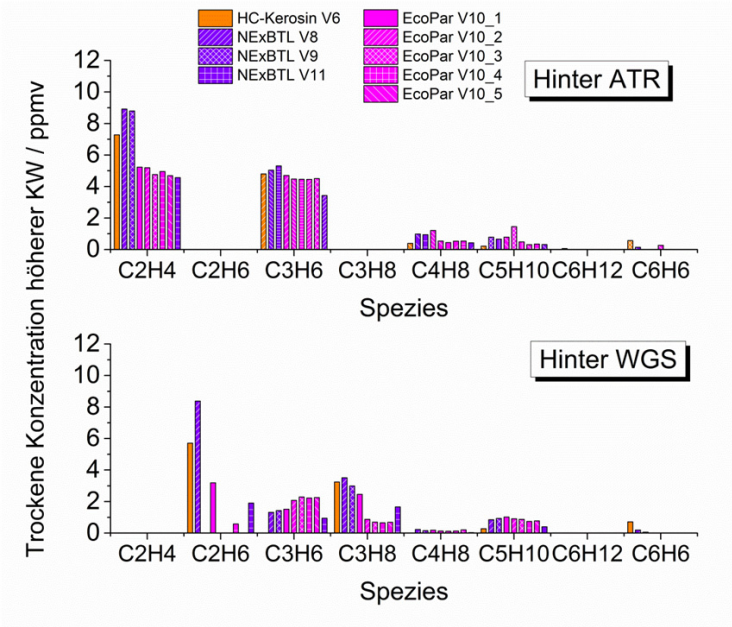


Abbildung 5.5: Unterschiedliche Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe hinter dem Reformer und dem Wassergas-Shift-Reaktor bei stationärem Betrieb. Messwerte nach „HP 6890 Series“ und „HP G1099A“. Nachgebildet aus [160] mit Genehmigung von ECS – The Electrochemical Society.

Abbildung 5.5 zeigt die Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe einiger ausgewählter Versuche des zweiten Teils der Testreihe. Die gemessenen Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe im ersten Teil der Testreihe werden detailliert in [71] beschrieben. Bei der Darstellung wurde sich auf die Experimente beschränkt, während denen Messungen hinter dem Reformer und dem Wassergas-Shift-Reaktor durchgeführt wurden. Die Messergebnisse hinter dem Reformer zeigten generell sehr niedrige Konzentrationen, was für einen hohen Kraftstoffumsatz im stationären Zustand spricht. Typischerweise lag dieser bei Werten >99,9 %. Die höchste Gesamtkonzentration wurde in Versuch 3 mit Ultimate-Diesel gemessen. Diese betrug allerdings lediglich 21 ppmv. Im ersten Teil der Versuchsreihe lag die Maximalkonzentration bei ≈16 ppmv [71]. Höchste Konzentrationen wurden stets für Ethen und Propen detektiert, kleinere Mengen hingegen für Butene, Pentene, Hexen und Benzol. Generell konnte keine eindeutige Korrelation zwischen dem eingesetzten Kraftstoff und der Art und Menge an gemessenen höheren Kohlenwasserstoffen identifiziert werden. Es scheint daher schwierig, die gemessenen Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen mit der beobachteten Deaktivierung des WGS-Reaktors in Abhängigkeit des Kraftstoffs (siehe oben) zu korrelieren. Allerdings konnte festgestellt werden, dass die Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen bei Teillast durchschnittlich niedriger waren als bei Volllast und die Mengen über die Dauer der Langzeittests angestiegen sind, was eindeutig zu den beobachteten Deaktivierungsphänomenen des WGS-Reaktors korreliert. Weiterhin zeigte sich ein besserer Umsatz im Reformer nach den Regenerationstests, was für eine gewisse Kata-

lysatordeaktivierung im Reformer spricht. Werden die Konzentrationen hinter dem Reformer mit denen hinter dem WGS-Reaktor verglichen (Abbildung 5.5), so ist zu erkennen, dass die Konzentrationen hinter dem Reformer im Durchschnitt höher lagen als die hinter dem WGS-Reaktor. Zudem ist es zur Hydrierung eines Teils der Alkene Ethen und Propen zu Ethan und Propan gekommen. Dieses Ergebnis kann als positiv gewertet werden, weil Alkene als potentielle Kohlenstoffvorläufer umgesetzt wurden. Als negativ kann demgegenüber bewertet werden, dass dadurch aktive Zentren auf der WGS-Katalysatoroberfläche belegt wurden. Ein Zusammenhang zwischen den beobachteten Nebenreaktionen und der WGS-Katalysatordeaktivierung konnte mit diesen Ergebnissen allerdings nicht belegt werden. Auf den unvollständigen Kraftstoffumsatz wird im weiteren Verlauf des Kapitels 5 noch genauer eingegangen.

Basierend auf den Informationen aus der Literatur (siehe Kapitel 3.2.2) sollte während der Regenerationstests untersucht werden, ob die Katalysatoren mit heißer Luft oder einem Luft/ Wasserdampfgemisch regeneriert werden können. Die Regenerationstests wurden separat zu den anderen Tests durchgeführt, das heißt die Reaktoren waren kalt bevor der Regenerationsprozess begann. Die Luftvolumenströme wurden im Bereich zwischen 4700 l_N/h und 4900 l_N/h variiert, der Wassermassenstrom betrug 900 g/h. Das Spülmedium wurde auf Temperaturen zwischen 300 °C und 310 °C erhitzt. Obwohl in der Literatur zumeist höhere Temperaturen empfohlen werden, limitierte die Teststandsinfrastruktur eine weitere Erhöhung. In nahezu allen Fällen konnten beim Aufheizen der Reaktoren bei Temperaturen >200 °C kleine Temperaturpeaks im WGS-Reaktor in beiden Stufen beobachtet werden, was für eine exotherme Oxidation von verbliebenen Oberflächenspezies spricht. In allen Fällen konnte mit dieser Methodik Katalysatoraktivität zurückgewonnen werden (siehe Abbildung 5.3), wobei die initiale Aktivität des frischen Katalysators nicht vollständig wiederhergestellt werden konnte. Daraus wird deutlich, dass neben reversiblen Degradationseffekten ebenfalls eine irreversible Deaktivierung des Katalysators aufgetreten ist. Die Ergebnisse ermöglichen aber keinen eindeutigen Schluss darüber, ob der beobachtete positive Effekt aus der separaten Regenerationsmethodik stammt oder die Aktivität allein durch das Spülen mit Luft und N_2 während des Abfahrens des Systems (wie oben im ersten Teil der Testreihe bereits beschrieben) zurückgewonnen werden konnte. Weiterhin konnte kein zusätzlich positiver Regenerationseffekt beobachtet werden, wenn Wasserdampf mit hinzugegeben wurde. Eine Regenerationsdauer zwischen 4 h und 20 h hatte ebenso keinen Einfluss darauf, wie lange der Regenerationseffekt anhielt und wie effektiv dieser war. In der Regel war der Effekt nur von kurzer Dauer. Die gewonnenen Erkenntnisse bestätigten das Wissen aus der Literatur.

Auch hier entwickelten sich die bereits im ersten Teil der Versuchsreihe angesprochenen typischen Degradationsprofile in der HTS-Stufe. Abbildung 5.6 zeigt die Versuche 1-11 des zweiten Teils der Testreihe mit Package 2. Dargestellt ist der Verlauf der HTS-Austrittstemperatur über die ersten 3 Betriebsstunden bei konstanter Eintrittstemperatur im Bereich von 400 °C bis 410 °C. Bemerkenswerterweise prägte sich das Temperaturprofil zum Ende der Versuchsreihe in einigen Fällen nicht mehr so stark aus wie noch zu Anfang. Dies deutet darauf hin, dass die HTS-Stufe nach den zahlreichen Versuchen stärker degradiert ist und dass durch die Regeneration nach und nach immer weniger Aktivität zurückgewonnen werden konnte. Weiterhin ist anzumerken, dass sich die Temperaturprofile unabhängig vom eingesetzten Kraftstoff ausprägten.

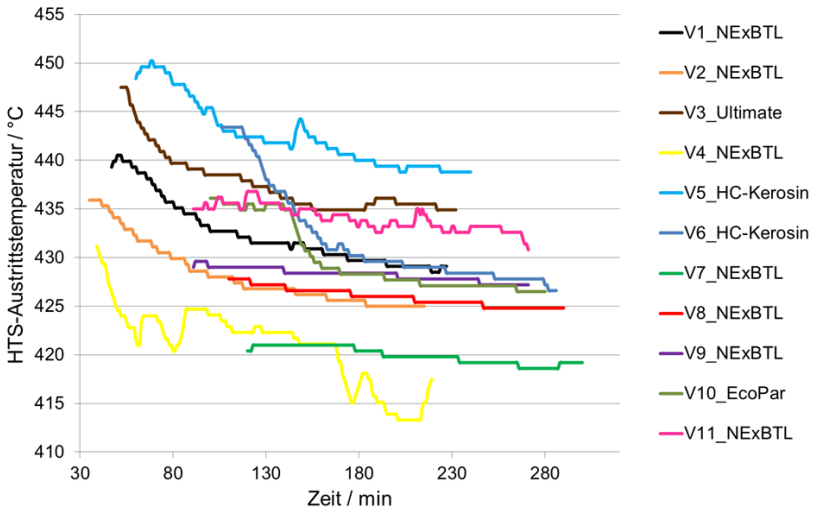


Abbildung 5.6: Profil der HTS-Austrittstemperatur innerhalb der ersten drei Betriebsstunden.

Zwei weitere Testreihen wurden mit den Packages 1 und 4 durchgeführt. In Package 1 sind der autotherme Reformer AH1, der Wassergas-Shift-Reaktor 3 und der Katalytbrenner 2.3 verbaut (vergleiche Tabelle 4-1). Der Teststand wurde analog zu dem bei Package 2 aufgebaut, welcher in Abbildung 4.4 zu sehen ist. Bei Package 4 wurden der ATR AH 2, der WGS 4 und der CAB 3 verbaut. Das Fließbild unterscheidet sich aufgrund der Reformerbauweise und ist in Abbildung 4.5 dargestellt. In beiden Testreihen wurden erneut die Kraftstoffe NExBTL-Diesel, Ultimate-Diesel, HC-Kerosin und EcoPar-Diesel mit dem Wassergas-Shift-Katalysator A untersucht. Ziel der Versuche in beiden Packages war es, die Reaktoren möglichst schonend zu betreiben und nur wenige Parameter zu ändern, um die beobachteten Deaktivierungseffekte eindeutiger den Ursachen zuordnen zu können. Generell ließen sich die meisten Phänomene aus der Testreihe mit Package 2 bestätigen, wie zum Beispiel eine schnell deaktivierende HTS-Stufe, die temporär durch die NTS-Stufe kompensiert werden kann. Interessanterweise zeigte sich in beiden Testreihen eine kontinuierliche Deaktivierung der HTS-Stufe von den ersten Stunden an, ohne erkennbare kritische Betriebszustände wie beispielsweise Teststandsausfälle, Temperaturspitzen oder Ähnliches. Dies lässt vermuten, dass bereits die Auslegungsparameter wie Temperaturniveau oder Raumgeschwindigkeit problematisch für einen Dauerbetrieb des Reaktors sein können. Es ist auch denkbar, dass der Reaktor durch kritische Bedingungen beim häufigen An- und Abfahren des Systems deaktiviert. Aufgrund dessen befasst sich das Kapitel 5.2 mit den Gegebenheiten im transienten Zustand. Im Gegensatz zu den Ergebnissen mit Package 2 konnte während der Versuchsreihen mit den Packages 1 und 4 das typische HTS-Temperaturprofil mit steil abfallender Austrittstemperatur zum Teil nicht beobachtet werden. In diesen Fällen sank die Austrittstemperatur kontinuierlich über den Betriebszeitraum ab. Das Spülen mit Luft und Stickstoff nach dem Abfahren des Systems zeigte auch bei Package 1 einen gewissen regenerativen Effekt, der sich in einer anfänglich verbesserten WGS-Aktivität widerspiegelte. Allerdings überlagerte eine irreversible Deaktivierung der HTS-Stufen in beiden Packages zum Teil vorliegende Regenerationseffekte. Dadurch driftete die CO-Konzentration über beide Testreihen kontinuierlich in Bereiche jenseits der Toleranzgrenze der HT-PEFC. Ebenso wurden vereinzelt separate Regenerations-

versuche im späteren Verlauf beider Testreihen durchgeführt, die allerdings aufgrund der irreversiblen Deaktivierung nicht von Erfolg geprägt waren. Das Verhalten des Wassergas-Shift-Katalysators A über die beiden Testreihen und die gemessenen Temperaturdifferenzen und CO-Konzentrationen sind im Anhang (Kapitel 15.3, Tabelle 15-13 und Tabelle 15-14) zusammengefasst.

In Package 1 wurde die Eintrittstemperatur der NTS-Stufe im Temperaturfenster zwischen 260 °C und 350 °C variiert. Hierbei zeigte sich zunächst ein stabiler Betrieb unabhängig vom eingesetzten Kraftstoff. Bei einem nahezu identischen Temperaturniveau war bei Package 2 ebenfalls keine Deaktivierung zu beobachten gewesen (siehe oben). Allerdings deaktivierte die NTS-Stufe deutlich nach mehreren kritischen An- und Abfahrvorgängen, die in Kapitel 5.2 noch detailliert beleuchtet werden. Zum Ende der Testreihe waren beide WGS-Stufen nahezu vollständig deaktiviert (vergleiche Anhang, Kapitel 15.3, Tabelle 15-13).

Bei der Testreihe mit Package 4 zeigte sich interessanterweise kaum ein Unterschied im Grad der Deaktivierung zwischen Voll- und Teillast, wie er noch während der Versuche mit Package 2 beobachtet wurde. Demgegenüber konnte aber auch hier bei der HTS-Stufe eine „Sättigung“ in der Deaktivierung beobachtet werden. Die Stufe erhielt bis zum Ende der Versuchsreihe stets eine Temperaturdifferenz von circa 20 K aufrecht. Auch hier führte ein unerwünschter Abfahrvorgang zu starker irreversibler WGS-Deaktivierung, welcher im folgenden Kapitel 5.2 aufgegriffen wird. Zum Ende der Testreihe wurde in zwei Kurzversuchen überprüft, wie der CO-Gehalt beeinflusst werden konnte, wenn die eingespritzte Wassermenge zwischen HTS- und NTS-Stufe auf null reduziert wurde. Es zeigte sich, dass die NTS-Stufe mit verbesserter Kinetik einen höheren CO-Umsatz erzielen konnte, allerdings die starke Deaktivierung der HTS-Stufe nicht kompensiert wurde. Die CO-Konzentration am WGS-Austritt erreichte Durchschnittswerte zwischen 3,3 Vol.-% und 4,1 Vol.-%. Aufgrund der kurzen Versuchsdauer bei dem HTS-Temperaturniveau und den niedrigen CO-Konzentrationen nahe am Thermodynamischen Gleichgewicht konnte hier nicht die Vermutung aus der Package 2-Testreihe bestätigt werden, dass die NTS-Stufe bei einem erhöhten Temperaturniveau deutlicher deaktiviert (siehe oben, zweite Testreihe Package 2). Die zuvor beschriebenen Ergebnisse können mit Hilfe von Tabelle 15-14 aus dem Anhang (Kapitel 15.3) abgeglichen werden.

Diskussion

Die Untersuchungen auf Systemebene im stationären Zustand dienten dazu, erste Erkenntnisse über mögliche Deaktivierungsphänomene des Wassergas-Shift-Katalysators zu erlangen. Die Versuche erlauben die Identifikation einiger potentiell kritischer Parameter. Die Haupterkenntnisse sind:

<u>Katalysator A:</u>

- Die Hochtemperatur-Shift-Stufe erfährt kritischere Betriebsbedingungen als die Niedertemperatur-Shift-Stufe.
- In jedem Fall ist eine starke reversible sowie irreversible Deaktivierung der Hochtemperatur-Shift-Stufe zu beobachten, auch ohne offensichtlich kritische Betriebsphasen.

- Kritische Betriebsparameter im stationären Zustand könnten sein: Temperaturniveau, Raumgeschwindigkeit, Reformatzusammensetzung/ Reformatqualität.
- Die Niedertemperatur-Shift-Stufe arbeitet wesentlich stabiler als die Hochtemperatur-Shift-Stufe und deaktivierte nur in wenigen Fällen, besonders deutlich aber bei höheren Temperaturen.
- Unter Volllast sind in vielen Fällen eine merklich stärkere Deaktivierung und schlechtere Umsätze im Vergleich zu Teillast zu erkennen. Eine längere Verweilzeit ist positiv.

Kraftstoff:

- Unabhängig vom Kraftstoff ist stets Deaktivierung zu beobachten.
- Eine mögliche Korrelation zwischen der Deaktivierung des WGS-Katalysators und dem Kraftstoff lautet: Kraftstoffe mit hohem Anteil an Aromaten und einem hohen Siedebereich (zum Beispiel Ultimate-Diesel) sind kritischer als Kraftstoffe mit lediglich hohem Anteil an Aromaten (zum Beispiel HC-Kerosin) und diese sind wiederum kritischer als Kraftstoffe mit lediglich hohem Siedebereich (zum Beispiel EcoPar-Diesel).
- Es wurde ein unvollständiger Kraftstoffumsatz im stationären Zustand beobachtet:
    - Maximalkonzentration an höheren Kohlenwasserstoffen: 21 ppmv.
    - Bei Volllast niedrigerer Umsatz als bei Teillast.
    - Keine Korrelation zum eingesetzten Kraftstoff.
    - Unterschiedlich hohe Konzentrationen hinter ATR und WGS erkennbar.
    - Nebenreaktionen (Hydrierung) identifiziert.

Regeneration:

- Das Abfahren in Luft und N_2 bewirkt einen regenerativen Effekt.
- Eine separate Regeneration ist möglich mit Luft beziehungsweise Luft/ Wasserdampf bei einer Temperatur von circa 300 °C.
- Die Dauer (4-20 h) der Regenration hat einen marginalen Einfluss auf deren Effektivität.
- Die Zugabe von Wasserdampf bewirkt keinen zusätzlich positiven Effekt.
- Es kann nur temporär regeneriert werden.

Die hier aufgelisteten Erkenntnisse und Beobachtungen werden erneut in Kapitel 5.3 aufgegriffen und mit den Erkenntnissen aus dem transienten Zustand korreliert (Kapitel 5.2), um konkretere Aussagen zu kritischen Betriebsparametern für den WGS-Reaktor machen zu können.

5.2 Kritische Zustände im transienten Betrieb

Unplanmäßige kritische An-/ Abfahrvorgänge

Wie bereits in Kapitel 5.1 angesprochen, kam es in den Testreihen mit Package 1 und 4 zu kritischen unerwünschten Abschaltvorgängen. Diese sollen hier im Weiteren detailliert beschrieben

werden, da sie weitere Ansatzpunkte für mögliche Deaktivierungsgründe des WGS-Reaktors offenlegen.

Innerhalb der Testreihe mit Package 1 kam es zu einem kritischen unerwünschten Abfahrvorgang, indem eine beschädigte Begleitheizung den FI-Schalter auslöste und dadurch die Reaktoren bei konstanter Kraftstoffzufuhr auskühlten. Dies ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Temperaturen in der Mischkammer und im Monolithen des Reformers ab Minute 6780 deutlich absanken. Ebenso fielen die Temperaturen in den Monolithen der HTS- und NTS-Stufe. Durch einen verschlechterten Kraftstoffumsatz bei niedrigeren Temperaturen stiegen gleichzeitig die Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe merklich an. Den größten Anstieg verzeichnete Benzol. Hinter dem Reformer konnten Konzentrationen von bis zu 187 ppmv gemessen werden, hinter dem Wassergas-Shift-Reaktor von bis zu 156 ppmv. Die Peaks konnten über einen Zeitraum von circa 40 min gemessen werden. In der Abbildung muss beachtet werden, dass bei der Datenaufnahme der Gaskonzentrationen nur alle 10 min drei Werte gemessen wurden, dazwischen aber die Messwerte aus optischen Gründen ohne Interpolation miteinander verknüpft sind. Das bedeutet, dass zwischenzeitlich auch höhere Konzentrationen aufgetreten sein können. Allgemein lässt sich festhalten, dass durch den unbeabsichtigten Abfahrvorgang der Wassergas-Shift-Reaktor über einen längeren Zeitraum mit deutlich erhöhten Konzentrationen an Benzol, verglichen zum stationären Betrieb (siehe typische Werte in Abbildung 5.5), belastet wurde. Dies ist als kritisch zu bewerten, da das aromatische Molekül Benzol als Kohlenstoffvorläufer bekannt ist [15]. Die ähnlich hohen Konzentrationen hinter dem Reformer und dem Wassergas-Shift-Reaktor könnten allerdings darauf hinweisen, dass Benzol den Reaktor ohne schädliche Nebenreaktionen passiert hat.

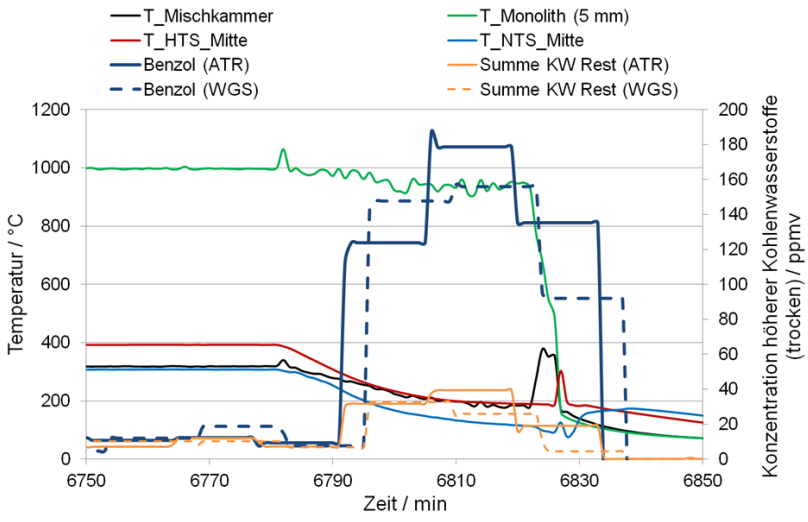


Abbildung 5.7: Konzentrationsverlauf höherer Kohlenwasserstoffe hinter dem ATR und dem WGS während des unplanmäßigen Abschaltens von Package 1. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

Beim Wiederanfahren des Systems für den nächsten Test kam es zu starken Problemen während der Kraftstoff im Reformer zündete. Es traten deutliche Temperaturpeaks im Wassergas-

Shift-Reaktor auf. Ausgehend von einer Zündtemperatur von ≈200 °C im WGS-Reaktor wurden Temperaturen von 407 °C in der HTS-Stufe und 280 °C in der NTS-Stufe erreicht. Obwohl kurzzeitige, starke Temperaturgradienten einen kritischen Einfluss auf den WGS-Reaktor haben können, sind die erreichten Endtemperaturen an dieser Stelle eher als unkritisch zu bewerten, da das Betriebstemperaturfenster des Reaktors nicht überschritten wurde.

Im weiteren Verlauf der Testreihe verursachte die defekte Begleitheizung immer wieder Probleme, sodass es insgesamt zu drei kritischen Abfahrvorgängen mit hohen Benzolpeaks kam. Ebenso traten immer wieder Probleme während des Kraftstoffzündens im Reformer auf, was Temperaturpeaks im WGS-Reaktor hervorrief. Die maximalen Benzolkonzentrationen lagen zwischen 54 ppmv und 120 ppmv hinter dem ATR und zwischen 95 ppmv und 140 ppmv hinter dem WGS-Reaktor. Auffällig war, dass die Konzentrationen während des zweiten und dritten Abschaltvorgangs hinter dem Reformer niedriger waren als hinter dem WGS-Reaktor. Die Dauer der Peaks lag im Bereich zwischen 20 min und 30 min. Die Temperaturpeaks schwankten und erreichten Maximaltemperaturen bis zu 470 °C in der HTS-Stufe und bis zu 420 °C in der NTS-Stufe. Bezogen auf die durchschnittlich gemessene CO-Konzentration deaktivierten beide Stufen des WGS-Reaktors über den Versuchsverlauf von 3,7 Vol.-% auf 9,0 Vol.-%. Die Katalysatoren im WGS-Reaktor alterten in diesem Teil der Testreihe überproportional stark im Vergleich zu den restlichen Versuchen. Dies spricht dafür, dass die kritischen An- und Abfahrvorgänge die Deaktivierung verursacht beziehungsweise beschleunigt haben. Allerdings müssen noch die Betriebsdauer zwischen den An- und Abfahrvorgängen und die unterschiedlichen Kraftstoffe mit in Betracht gezogen werden. Ebenfalls war der Reaktor bereits vor den kritischen An-/ Abfahrvorgängen gealtert (vergleiche Anhang, Kapitel 15.3, Tabelle 15-13). Dementsprechend sind die transienten Vorgänge nicht alleiniger Deaktivierungsgrund. Allerdings geben die Ergebnisse einen deutlichen Hinweis darauf, dass ein unvollständiger Kraftstoffumsatz und vor allem hohe Konzentrationen an Benzol über einen längeren Betriebszeitraum kritisch für die Stabilität des Wassergas-Shift-Reaktors sein können. Aus diesem Grund wird der spezifische Einfluss von Benzol auf die Stabilität des WGS-Katalysators im Laufe der Arbeit (Kapitel 6) untersucht.

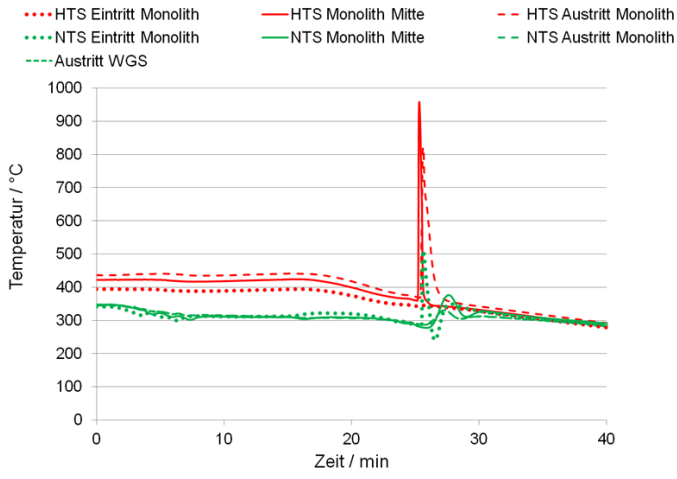


Abbildung 5.8: Kritische Temperaturpeaks durch Oxidationsreaktionen auf dem Wassergas-Shift-Katalysator.

Ein weiterer kritischer Abfahrvorgang ist in der Versuchsreihe mit Package 4 aufgetreten. Während die Reaktoren vor dem eigentlichen Abfahrprozess herunterkühlten, wurde versehentlich ein Grenzwert unterschritten, wodurch die Wasserversorgung des Systems unterbrochen wurde. Folglich waren für einen kurzen Zeitraum nur noch Kraftstoff und Luft im System. Dies resultierte in einem sehr hohen Temperaturpeak von 960 °C im Monolithen des autothermen Reformers, der sich ebenfalls im WGS-Reaktor fortpflanzte. In der Hochtemperatur-Stufe wurden dadurch ebenfalls 960 °C gemessen, in der Niedertemperatur-Stufe allerdings nur Temperaturen bis zu 510 °C (siehe Abbildung 5.8). Wie aus Beobachtungen mit Temperaturpeaks bis 800 °C während der Versuche vor dieser Arbeit bereits vermutet werden konnte (vergleiche Tabelle 3-2, Fall 4), verursachte die Temperaturspitze im HTS-Reaktor eine starke Deaktivierung. Diese spiegelte sich in einer verminderten Temperaturdifferenz von 25 K, anstatt zuvor 41 K, wider. Sintern der Katalysatorpartikel scheint hier ein plausibler Grund für die Deaktivierung zu sein. Ebenfalls stieg der CO-Gehalt von 1,5 Vol.-% auf 3,0 Vol.-% an. Demgegenüber schien die NTS-Stufe ihre Aktivität beibehalten zu haben (vergleiche Anhang, Kapitel 15.3, Tabelle 15-14).

Planmäßige An-/ Abfahrvorgänge

Wie in Kapitel 5.1 bereits angesprochen, lässt die kontinuierliche Deaktivierung des WGS-Reaktors vermuten, dass entweder Betriebsparameter im stationären Zustand kritisch für die Reaktorstabilität sind oder die häufigen An- und Abfahrvorgänge einen negativen Einfluss ausüben. Neben den unplanmäßigen kritischen Abschaltvorgängen (siehe oben) wurden auch die Bedingungen bei planmäßigen Abfahrvorgängen untersucht. Die Versuche wurden wieder mit Package 1 durchgeführt, dessen Fließbild in Abbildung 4.4 dargestellt ist. Es sollte untersucht werden, inwieweit ein vollständiger Kraftstoffumsatz auch unter transienten Betriebsbedingungen möglich ist. Wie auch in den vorausgegangenen Arbeiten [71] und [161] bereits vermutet, könnte ein unvollständiger Umsatz Grund für die Deaktivierung des WGS-Katalysators sein und sollte demnach so weit wie möglich vermieden werden.

Bei der „klassischen“ Anfahrstrategie, wie sie bis hierhin stets eingesetzt wurde, werden die Reaktoren zunächst mit dem Medium Luft aufgeheizt. Nachdem die Kondensationstemperatur erreicht ist, wird dem System zusätzlich Wasserdampf zugegeben. Die Wassermenge während des Starts entspricht dabei dem molaren H_2O/C-Verhältnis von 1,9, die Luftmenge einem molaren O_2/C-Verhältnis von 0,21. Die Gesamtmengen an Wasserdampf und Luft unterscheiden sich abhängig der molekularen Summenformel des jeweiligen Kraftstoffs (siehe Tabelle 2-1). Das System wird mit einer Kraftstoffmenge angefahren, welche 60 % der Nennsystemlast entspricht. Über die „Elektrische Heizpatrone 1“ (siehe Abbildung 4.4) werden 30 % der Luft, zusammen mit der gesamten Wassermenge dem internen Wärmetauscher des Reformers zugegeben und anschließend in die Mischkammer geleitet. Die „Elektrische Heizpatrone 2“ (siehe Abbildung 4.4) gewährleistet dabei in jedem Fall eine Gemischtemperatur von 440 °C. Die restliche Luft wird bei Umgebungstemperatur direkt in die Mischkammer des Reformers gefördert. Mit dieser Strategie der Eduktmischung lassen sich Monolitheintrittstemperaturen von circa 350 °C (5 mm unterhalb der Eintrittskante) erreichen. Dies ist ausreichend, um die katalytischen Reaktionen im Reformer zu starten, nachdem der Kraftstoff hinzugegeben wurde. Nach dem Zünden der Reaktionen wird die Luftmenge direkt auf ein molares O_2/C-Verhältnis von 0,47 erhöht. Damit sind die Bedingungen für den stationären Betrieb erreicht. Der Wassergas-Shift-Reaktor wird zunächst über das

Luft/ Wasserdampfgemisch erhitzt, wie es bereits beim Reformer der Fall gewesen ist. Im WGS-Reaktor startet die Shift-Reaktion, sobald im ATR Reformat produziert wird. Ist die Betriebstemperatur erreicht, wird eine zusätzliche Wassermenge in die NTS-Stufe eingespritzt um das Temperaturniveau zu stabilisieren und den Wasserpartialdruck zu erhöhen. Die Betriebsparameter während des „klassischen" Anfahrens sind in Tabelle 5-1 zusammengestellt.

Tabelle 5-1: Betriebsparameter während „klassischen" An- und Abfahrens des Systems.

Parameter		**„klassisches" Anfahren**	**„klassisches" Abfahren**
Last	[%]	60	50/ 60/ 67
$\dot{m}_{Kraftstoff}$	[g/h]	1215	1013/ 1215/ 1350
$\dot{m}_{H2O}$	[g/h]	2942	2450/ 2900/ 3270
$\dot{V}_{Luft}$	[l_N/h]	1895	0
n(H_2O)/ n(C)	-	1,9	1,9
n(O_2)/ n(C)	-	0,21	0
Anteil vorgewärmte Luft	[%]	30	0
Reihenfolge Zufuhr/ Abfuhr	-	Wasserdampf + Luft (Teil) → Kraftstoff → Luft (Rest)	Luft → Kraftstoff → Wasserdampf

Beim „klassischen" Abfahren wird zunächst die Luftzufuhr gestoppt. Dadurch sinkt die Temperatur am Monolitheintritt um 200-300 K von circa 900-1000 °C (abhängig vom Kraftstoff und der Katalysatoraktivität) auf ungefähr 700 °C, da nur noch Dampfreformierung stattfindet und kein Sauerstoff mehr für die partielle Oxidation zur Verfügung steht. Dadurch sollen starke Temperaturpeaks in sauerstoffreichen Atmosphären vermieden werden. Kurz nach der Luft werden auch die Kraftstoff- und anschließend die Wasserdampfzufuhr gestoppt. Dabei muss darauf geachtet werden, die separat in den WGS eingespritzte Wasserdampfmenge unverzüglich zu stoppen, da ansonsten das Wasser bei fallenden Reaktortemperaturen auskondensieren könnte. Die Kondensation sollte stets vermieden werden, da hierbei von starker Deaktivierung ausgegangen werden kann. Nachdem die Düsen der einzelnen Reaktoren mit Stickstoff gespült wurden um Verkokung zu vermeiden und die Reaktoren ausgekühlt sind, wird erneut Luft durch das System gefördert. Dabei kommt es stets zu Oxidationsreaktionen auf der Oberfläche des Wassergas-Shift-Katalysators, die zu der in Kapitel 5.1 bereits angesprochenen temporären Regeneration des Katalysators führen. Die „klassische" Abfahrstrategie wurde typischerweise bei Lastpunkten von 50 %/ 60 % und 67 % durchgeführt (siehe Tabelle 5-1).

In Abbildung 5.9 ist beispielhaft der Verlauf der Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe und Methan hinter dem autothermen Reformer aufgetragen. In diesem Fall wurde das An- und Abfahren nach den zuvor beschriebenen „klassischen" Strategien durchgeführt. Der eingesetzte Kraftstoff war NExBTL-Diesel. Während des stationären Zustands wurde das System bei 60 % Last betrieben. Es ist offensichtlich, dass der Kraftstoffumsatz während des An- und Abfahrens deutlich schlechter war als während des stationären Betriebs. Neben Methan konnten höhere Konzentrationen an Ethen, Ethan, Propen und Benzol identifiziert werden. Es ist der geringe zeitliche Versatz des Benzolpeaks anzumerken, welcher in jedem der folgenden Experimente reproduziert werden konnte. Den größten Anteil an der Menge der höheren Kohlenwasserstoffe erreichte Propen mit 559 ppmv. Die Gesamtmenge belief sich auf 1425 ppmv. Während des Abfahrens konnte eine Gesamtmenge von 1127 ppmv gemessen werden, allerdings unterschied sich die Zusam-

mensetzung deutlich und höchste Konzentrationen wurden für Benzol gemessen. Die hohen Aromatenkonzentrationen sind der sauerstoffarmen Atmosphäre geschuldet, wie bereits in Kapitel 2.2.2 angemerkt. Demgegenüber waren die Konzentrationen während des stationären Zustands deutlich niedriger und lagen nahe der Detektionsgrenze der Analytik, was sich hervorragend mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.1, Abbildung 5.5 deckt.

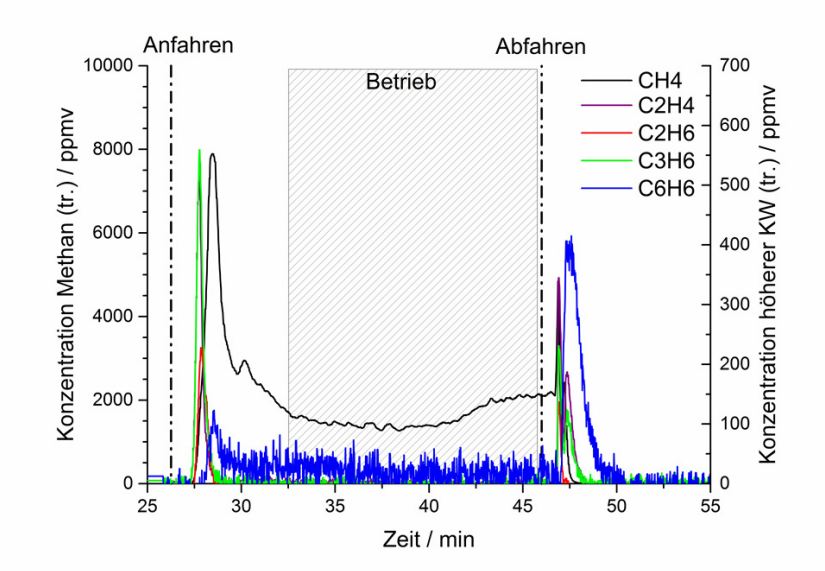


Abbildung 5.9: Beispiel für die unterschiedlichen Konzentrationen an Methan und höheren Kohlenwasserstoffen während des Anfahrens, des stationären Betriebs und des Abfahrens. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. Nachgebildet aus [162] mit Genehmigung von Elsevier.

Über den Verlauf der 16 An-/ Abfahrexperimente dieser Testreihe zeigte sich allerdings ein Trend, bei dem nahezu durchweg höhere Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen während des Abfahrens im Vergleich zum Anfahren gemessen werden konnten. Besonders hohe Konzentrationen wurden für Ethen und Propen detektiert, wie sie auch im stationären Zustand zumeist gemessen wurden (siehe Abbildung 5.5). Weiterhin auffällig sind die hohen Konzentrationen an Benzol, welche bereits in den vorherigen Untersuchungen dieses Kapitels als potentiell kritisch für den WGS-Katalysator identifiziert wurden und während des An- und Abfahrens nochmals in deutlich größerem Umfang auftraten. Eine Übersicht über die Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe beim An-/ Abfahren nach den „klassischen“ Strategien liefert Tabelle 5-2. Die Tabelle gibt die gemessenen und gerundeten Maximalkonzentrationen wieder.

Anhand der Tabellenwerte wird deutlich, dass die Konzentrationen in gewissem Umfang schwankten. Dies ist zum einen auf den Einsatz von vier verschiedenen Kraftstoffen (NExBTL-Diesel, HC-Kerosin, EcoPar-Diesel, Ultimate-Diesel) zurückzuführen. Höchste Konzentrationen während des Anfahrens wurden bei NExBTL-Diesel und Ultimate-Diesel detektiert. Während des Abfahrens wurden die höchsten Konzentrationen bei EcoPar-Diesel gemessen. Die Unterschiede waren zum anderen auch auf eine Alterung des Katalysators im Reformer über die Testreihe zurückzuführen. Ebenso wurden alle Experimente manuell durchgeführt, sodass eine genaue Reproduktion aufgrund der komplexen Operationen und der Vielzahl an Teilschritten während der An-/ Abfahrvorgänge schwierig war.

Tabelle 5-2: Peakhöhe und Peakdauer von Methan und höheren Kohlenwasserstoffen hinter dem autothermen Reformer während des An-/ Abfahrens nach den „klassischen“ Strategien (gerundete Maximalwerte). Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

Peakhöhe	**„klassisches“ Anfahren**	**„klassisches“ Abfahren**
Komponente	**Konzentration**	**Konzentration**
[-]	**[ppmv]**	**[ppmv]**
CH_4	4300-28000	4500-21000
C_2H_4	20-3500	200-9000
C_2H_6	0-900	80-7000
C_3H_6	40-2700	200-10000
C_6H_6	100-1100	400-3000
Peakdauer		
mit CH_4	2-9	1-5
ohne CH_4	2-7	1-4

Neben den Peakkonzentrationen wurde ebenfalls die Peakdauer ausgewertet und dabei festgestellt, dass diese während des Abfahrens durchweg kürzer war als während des Anfahrens. Besonders der Methanpeak verweilte am längsten. Während des Anfahrens lag die Peakdauer zwischen 2 min und 7 min ohne CH_4, bei 2 min bis 9 min mit CH_4. Demgegenüber betrug die Peakdauer während des Abfahrens 1 min bis 4 min ohne CH_4 und 1 min bis 5 min mit CH_4. Eine direkte Korrelation zwischen Peakdauer und eingesetztem Kraftstoff konnte nicht erkannt werden. Neben den Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe sollte die Menge an detektiertem Methan nicht als bedeutungslos und unkritisch angesehen werden. Zwar ist Methan aufgrund der im Reformer ablaufenden Reaktionen (vergleiche Kapitel 2.2.1) zwangsläufig Bestandteil des Reformats, allerdings ist nicht ausgeschlossen, dass Methan zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann. Wie es in Kapitel 2.2.1 bereits beschrieben wurde, wird in [39] von Methan als Kohlenstoffvorläufer (siehe Gleichung (2-9)) unter WGS-Reaktionsbedingungen ausgegangen. Um abschätzen zu können, inwieweit die in Gleichung (2-9) aufgeführte Reaktion zur Kohlenstoffbildung unter den Bedingungen des Brenngaserzeugungssystems des IEK-3 führen kann, wurde eine Modellrechnung in Aspen Plus© durchgeführt. Dabei wurden realistische HTS- und NTS-Bedingungen des IEK-3 für einen Gleichgewichtszustand untersucht, bei dem neben der Wassergas-Shift-Reaktion jegliche Nebenreaktionen erlaubt waren. Durch die Variation von Reaktionsrestriktionen für CH_4 zeigte sich, dass die Reaktion nach Gleichung (2-9) zur Eduktseite tendiert, das heißt aus Kohlenstoff CH_4 produziert wird und nicht umgekehrt. Dies deutet darauf hin, dass Methan eher als unkritisch zu bewerten ist. Zur weiteren theoretischen Abschätzung wurde das Potential der Kohlenstoffbildung nach Gleichung (2-9) unter der Annahme berechnet, dass das Reformat lediglich aus CH_4, CO_2 und N_2 bestände. Details zu der Berechnung und die Parameterwahl sind im Anhang (Kapitel 15.3.2) zu finden. Die Berechnung wurde für stationäre HTS- und NTS-Bedingungen sowie für Systemstartbedingungen in der HTS-Stufe durchgeführt. Bei stationären Bedingungen in der HTS-Stufe wurde von einer CO_2-Konzentration von 12,2 mol.-% und einer Methankonzentration von 0,21 mol.-% ausgegangen. In der NTS-Stufe wurde eine CO_2-Konzentration von 17,4 mol.-% und eine Methankonzentration von 0,2 mol.-% angenommen. Bei Systemstartbedingungen wurde demgegenüber mit CO_2=14 mol.-% und CH_4=2,75 mol.-% gerechnet. Die hier gewählte CH_4-Konzentration basierte auf dem maximal gemessenen Wert aus den Systemstartversuchen (vergleiche Tabelle 5-2). Wie in Kapitel 2.2.1

beschrieben, sollten hohe Methan- und niedrige Wasserdampfgehalte die Kohlenstoffproduktion fördern. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Es zeigt sich, dass lediglich sehr geringe Kohlenstoffkonzentrationen zwischen 0,4 mol.-% bei stationären NTS- und 0,41 mol.-% bei HTS-Bedingungen gebildet werden. Die Tendenz zur Kohlenstoffbildung nimmt mit steigendem molaren CO_2/CH_4-Verhältnis und steigender Temperatur ab. Demgegenüber zeigt sich bei den Startbedingungen ein exponentieller Anstieg des gebildeten Kohlenstoffs auf Werte zwischen 6,9 mol.-% bis 7,5 mol.-%, bei denen ein niedrigeres Temperaturniveau zwischen 200-300 °C sowie ein deutlich niedrigeres molares CO_2/CH_4-Verhältnis von 5 angenommen wurde.

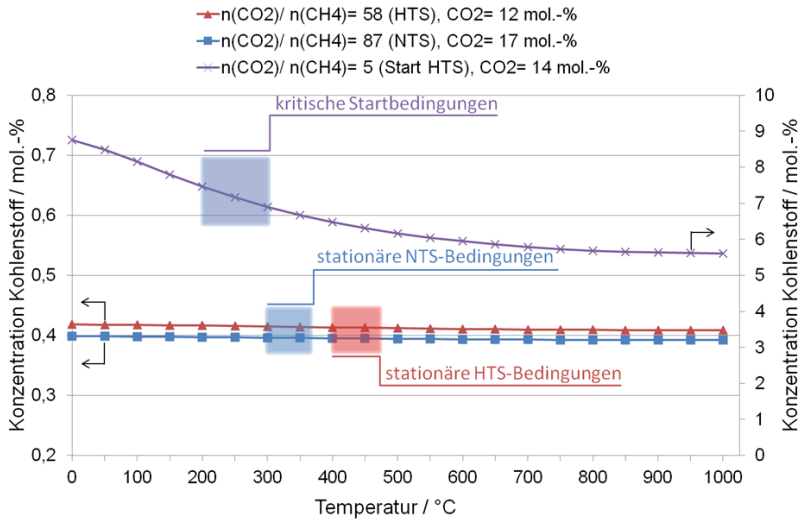


Abbildung 5.10: Potential der Kohlenstoffbildung durch Methan für stationäre HTS- und NTS-Bedingungen sowie Systemstartbedingungen.

Auch wenn hierbei nur theoretische Bedingungen untersucht wurden, zeigen die Ergebnisse die Tendenzen der Kohlenstoffbildung durch CH_4 auf und weisen auf die potentielle Gefahr bei kritischen Anfahrbedingungen hin. Ebenso ist das Abfahren als kritisch zu bewerten, da ähnliche Betriebsbedingungen vorherrschen. Um CH_4 als kritische Reformatkomponente bewerten zu können, sind allerdings weitere experimentelle Untersuchungen notwendig, die in Kapitel 6 folgen werden.

Die Kenntnis darüber, dass der Kraftstoffumsatz während der transienten Vorgänge des An- und Abfahrens dramatisch schlechter ist als im stationären Zustand lässt einen Zusammenhang zwischen Katalysatordeaktivierung und Präsenz von höheren Kohlenwasserstoffen, gerade durch die Erkenntnisse bei unplanmäßigen Abschaltvorgängen, vermuten. Die in Kapitel 5.1 beobachtete Deaktivierung des WGS-Katalysators kann ebenfalls durch die planmäßigen An-/ Abfahrvorgänge beeinflusst worden sein, da in diesen Testreihen die hier untersuchten „klassischen“ An-/ Abfahrstrategien angewandt wurden. In diesem Zusammenhang wäre es logisch, dass die HTS-Stufe stets zuerst deaktiviert, da diese die Reaktionsprodukte des Reformers direkt verarbeiten muss. Um allerdings eine konkrete Aussage über den Einfluss höherer Kohlenwasserstoffe treffen zu können, sind unter anderem spezifische Untersuchungen zu den kritischen Reformatkomponenten CH_4 und C_6H_6 notwendig. Diese Thematik wird in Kapitel 6 weiter untersucht.

Diskussion

Die Systemtests zum transienten Zustand erweitern das Bild der möglichen Deaktivierungsmechanismen des Wassergas-Shift-Katalysators. Die Ergebnisse lassen folgende Schlüsse zu:

Unplanmäßige kritische An-/ Abfahrvorgänge:

- Ein unvollständiger Kraftstoffumsatz mit deutlich höheren (50 ppmv-190 ppmv) und längeren Benzolpeaks (20 min-40 min) im Vergleich zum stationären Zustand scheint starke Deaktivierung des WGS-Reaktors bei mehrmaliger Wiederholung zu verursachen. Eventuell tritt die Deaktivierung in Kombination mit Temperaturpeaks auf (bis 470 °C).
- Temperaturpeaks von 960 °C verursachen eine starke irreversible Deaktivierung des WGS-Katalysators. Peaks bis 510 °C haben keinen Einfluss.

Planmäßige An-/ Abfahrvorgänge:

- An-/ Abfahrvorgänge sind deutlich kritischer als der stationäre Zustand bezüglich des Kraftstoffumsatzes zu bewerten. Einige tausend ppmv pro Komponente sind nicht ungewöhnlich!
- Das Abfahren ist kritischer als das Anfahren bezüglich der Peakhöhe.
- Das Anfahren ist kritischer als das Abfahren bezüglich der Peakdauer.
- Potentiell kritische Komponenten sind Benzol und Methan.

5.3 Diskussion der Erkenntnisse

Die beiden vorhergehenden Unterkapitel analysierten das Degradationsverhalten des Wassergas-Shift-Reaktors unter stationären und transienten Systembedingungen. Die Haupterkenntnisse sollen an dieser Stelle zusammengefügt und bewertet werden. Eine Übersicht über die potentiell kritischen Betriebsparameter liefert Abbildung 5.11. Die Parameter sind hier in stationär und transient unterteilt und danach sortiert, wie kritisch sie einzuschätzen sind. Generell haben die Versuche aus Kapitel 5.1 und 5.2 gezeigt, dass die Betriebsbedingungen der Hochtemperatur-Stufe deutlich kritischer zu sein scheinen als die der Niedertemperatur-Stufe. Besonders der Betrieb bei Volllast und damit bei hohen Raumgeschwindigkeiten führte zu stärkerer Deaktivierung im Vergleich zu Teillast. Allerdings konnte zum Teil ebenso bei der NTS-Stufe eine Deaktivierung unter Volllast beobachtet werden. Diese war besonders ausgeprägt, sobald das Temperaturniveau auf circa 350-390 °C angehoben wurde. Das spricht für das Temperaturniveau als sensible Größe bezüglich der Katalysatordeaktivierung. Hohe Betriebstemperaturen sind demnach auch besonders für die HTS-Stufe zu berücksichtigen.

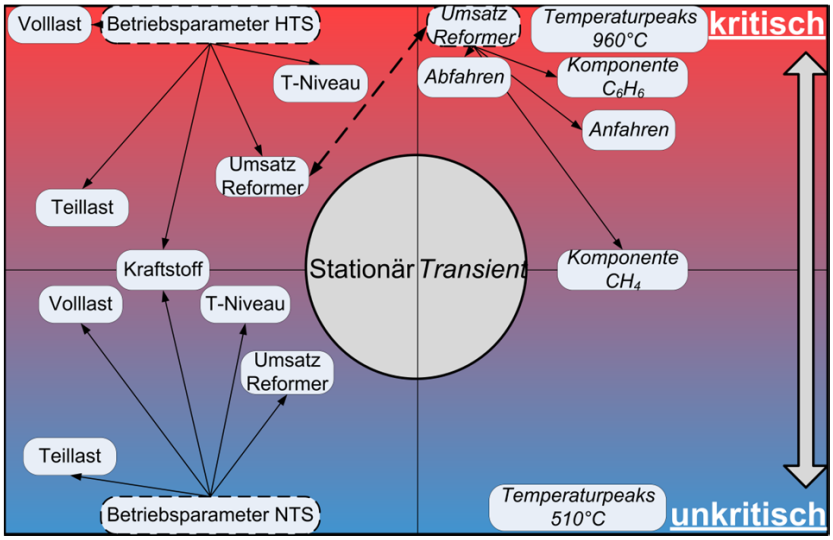


Abbildung 5.11: Übersicht der identifizierten, potentiell kritischen Parameter für den Betrieb des WGS-Reaktors unter stationären und transienten Bedingungen.

Eine tendenzielle Korrelation zwischen Degradation des WGS-Katalysators und dem eingesetzten Kraftstoff wurde in Kapitel 5.1 erkannt, allerdings ist diese nicht evident. Generell konnte Deaktivierung bei jedem untersuchten Kraftstoff beobachtet werden. Es scheinen aber Kraftstoffe wie Ultimate-Diesel oder HC-Kerosin aufgrund ihres Aromatenanteils beziehungsweise Siedebereichs stärkere Degradation zu verursachen als EcoPar-Diesel oder NExBTL-Diesel. Der Kraftstoffumsatz im Reformer ist unter stationären Bedingungen eine eher unkritische Größe, da nur sehr geringe Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen detektiert werden. Generell ist ein unvollständiger Umsatz kritischer für die HTS- als die NTS-Stufe, da die Produkte aus dem Reformer direkt die HTS-Stufe erreichen. Im Gegensatz dazu ist der Kraftstoffumsatz unter transienten Bedingungen als sehr kritisch einzuordnen. Hier wurden Konzentrationen gemessen, die mehrere Größenordnungen über denen bei stationären Bedingungen liegen. Da während des Abfahrens durchweg höhere Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe als während des Anfahrens gemessen wurden, wird dieser Vorgang als kritischer eingestuft. Wie bereits bewiesen werden konnte, laufen Nebenreaktionen wie die Hydrierung von Alkenen zu Alkanen auf dem WGS-Katalysator ab, dessen Einfluss auf die Katalysatoraktivität noch nicht geklärt ist. Als besonders kritische Komponente wurde Benzol identifiziert, welches während des An- und Abfahrens in großen Mengen nachgewiesen werden konnte und vermutlich in einigen Fällen auf Systemebene zu starker Katalysatordeaktivierung führte. Ebenso ist Methan zu berücksichtigen, da diese Komponente ein potentieller Kohlenstoffvorläufer unter WGS-Bedingungen ist. Temperaturpeaks bis zu 510 °C haben keinen Einfluss auf die Stabilität des WGS-Katalysators. Bei Peaks ab 800 °C bis 960 °C tritt eine starke Deaktivierung auf, eventuell hervorgerufen durch Partikelsintern.

Neben diesen potentiell kritischen Betriebsparametern wurde ebenfalls der positive Effekt von Luft beziehungsweise Luft/ Wasserdampf erkannt. Durch das separate Spülen mit diesen Medien kann der WGS-Katalysator temporär regeneriert werden.

Da die hier identifizierten Parameter sich zum Teil gegenseitig beeinflussen können und es auf Systemebene nicht möglich ist, separat die Effekte einzelner Parametervariationen auf die Kata-

lysatoraktivität und -stabilität zu untersuchen, werden im nächsten Kapitel Versuche auf Katalysatorebene durchgeführt. Dadurch können in weiten Teilen die Effekte einzelner Parametervariationen separiert und der Grund der Katalysatordeaktivierung kann detaillierter erforscht werden (siehe Methodik, Kapitel 1.3).

Abgleich mit der Literatur

Es ist nahezu unmöglich, die Erkenntnisse aus Kapitel 5 mit den in der Literatur bekannten Deaktivierungsmechanismen zu korrelieren. Es wäre dafür vielmehr notwendig, die ablaufenden Prozesse auf der Katalysatoroberfläche während des Betriebs zu studieren. Da dies aber nicht Bestandteil dieser Arbeit ist und sich darauf konzentriert wird, günstige Betriebsparameter für einen konstanten Dauerbetrieb zu erforschen, können lediglich einige Schlüsse gezogen beziehungsweise einige Deaktivierungsmechanismen ausgeschlossen werden.

Im stationären Zustand könnte die kontinuierliche Katalysatordeaktivierung prinzipiell durch alle genannten Mechanismen in Kapitel 3.2.1 verursacht worden sein. Ebenso sind Kombinationen der Mechanismen denkbar. Die beobachtete kontinuierliche Alterung mag zum Teil auf Sintern zurückzuführen sein. Ebenfalls scheint Überreduktion in einer Atmosphäre mit Bestandteilen wie H_2 und CO plausibel. Auch Karbonate/ Formiate werden sich auf der Oberfläche bilden und gegebenenfalls aktive Zentren blockieren. Allerdings sind die schlagartigen Aktivitätsverluste damit schwieriger zu begründen, wie sie ebenso beobachtet wurden. Diesbezüglich ist Sintern bei hohen Temperaturspitzen als Deaktivierungsgrund naheliegend. Degradation durch einen hohen Wasserpartialdruck, welcher die aktive Grenzfläche vermindert, liegt definitiv nicht vor. Dies kann dadurch begründet werden, dass die HTS-Stufe stets vor der NTS-Stufe deaktiviert ist, aber der Wasserpartialdruck in der NTS-Stufe höher ist.

Während des Abfahrens des Systems spielt ebenfalls die Deaktivierung durch Karbonat-/ Formiatbildung bei niedrigen Temperaturen oder die Überreduktion des Washcoats eine untergeordnete Rolle, da das System mit N_2 und später mit Luft gespült wird. Es ist also keine Reformatatmosphäre mehr vorhanden und verbliebene Oberflächenspezies werden hinweggespült oder oxidiert. Im Regelfall wird das System auch bei unplanmäßigen Abfahrvorgängen mit N_2 gespült. Eine Ausnahme bieten hier die unplanmäßigen Abfahrvorgänge bei Package 1, bei denen die Reaktoren ausgekühlt sind (vergleiche Kapitel 5.2). Hier sind die Reaktortemperaturen gesunken, ohne dass die Reformatproduktion unterbrochen wurde.

Neben den einzelnen Deaktivierungsmechanismen wird in Kapitel 3.2.1 ebenso darauf eingegangen, dass Kohlenwasserstoffe oder die Raumgeschwindigkeit kritisch für die Aktivität/ Stabilität des WGS-Katalysators sein können. Dies scheint den Beobachtungen nach relevant für den WGS-Reaktor des IEK-3.

6 Spezifische Betriebsparameteranalyse und Katalysatorselektion

Kapitel 5 liefert erste Informationen über potentiell kritische Betriebsparameter. Diese werden in dem folgenden Kapitel näher analysiert. Dabei wird zunächst der stationäre Zustand beleuchtet, danach der Fokus auf das Abfahren des Systems gelegt. In beiden Fällen wurde untersucht, wie ein unvollständiger Kraftstoffumsatz den Katalysator beeinflusst. Anschließend folgen spezifische Untersuchungen der potentiell kritischen Reformatkomponenten. Das Kapitel schließt mit der Untersuchung einzelner kritischer Betriebsbedingungen, wie dem Effekt einer hohen Raumgeschwindigkeit auf die Katalysatorstabilität.

Alle Untersuchungen wurden an dem Katalysator-Testreaktor durchgeführt, dessen Aufbau und Funktionsweise detailliert in Kapitel 4.1.1.1 beschrieben ist. Neben dem Katalysator A wurde ebenso als Alternative ein kommerzieller Edelmetallkatalysator B untersucht. Zunächst wurde überprüft, ob die berechneten Reformatzusammensetzungen tatsächlich auch dem Katalysator zugegeben wurden. Dazu wurden zu Beginn der einzelnen Testreihen die Gasmischungen ohne Katalysator durch das System geleitet und mit der Analytik gemessen. Es zeigte sich in allen Fällen eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Reformatzusammensetzungen.

6.1 Stationärer Zustand

6.1.1 Methodik

Die Versuche im stationären Zustand wurden zumeist für jeweils 24 h durchgeführt. Es erfolgten separate Untersuchungen für Hochtemperatur- und Niedertemperatur-Shift-Bedingungen.

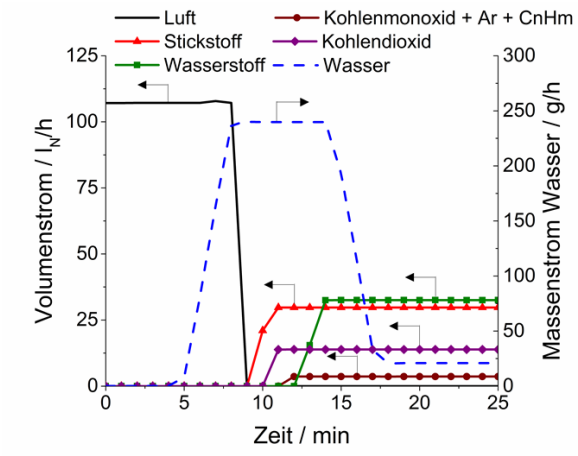


Abbildung 6.1: Sequentielle Zugabe der Reformatkomponenten zur Vermeidung von Temperaturpeaks zu Beginn jedes Versuchs. Nachgebildet aus [160] mit Genehmigung von ECS – The Electrochemical Society.

Für jeden Test wurde eine frische Katalysatorprobe verwendet. Die Volumenströme wurden so gewählt, dass sie einer Raumgeschwindigkeit von 90000 1/h für HTS-Tests und 45000 1/h für NTS-Tests entsprachen. Diese Raumgeschwindigkeiten spiegeln den Systembetrieb unter Volllast wider, der sich als kritischer gegenüber dem Teillastbetrieb herausgestellt hat. Die Raumgeschwindigkeiten wurden bei HTS- und NTS-Bedingungen mit Reformatvolumenströmen unter Normbedingungen, bezogen auf das Volumen von Hohlzylindern berechnet. Die Proben wurden zunächst in jedem Test als Vorbehandlungsschritt für 4 h bei ≈435 °C in Luft kalziniert. Diese Vorbehandlungsprozedur diente dazu, identische Startbedingungen bei jeder untersuchten Probe zu gewährleisten. Ebenso wird in der Literatur davon ausgegangen, dass die Kalzinierung in Luft sowohl die Aktivität [87], als auch die Stabilität [99] des Katalysators erhöhen kann. Nach der Vorbehandlungsprozedur wurde die Temperatur auf 200 °C gesenkt und mit der Reformatzufuhr begonnen. Eine Starttemperatur von 200 °C entspricht näherungsweise der Zündtemperatur der WGS-Reaktion im Brenngaserzeugungssystem. An diesem Punkt trifft das Reformatgemisch auf den WGS-Katalysator. Am Katalysator-Testreaktor wurde für die Reformatzugabe, abweichend von der Realität, eine spezielle Methodik angewandt. Diese ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Um unerwünschte Temperaturpeaks durch Oxidationsreaktionen zwischen CO und H_2 mit verbliebenem Sauerstoff zu vermeiden, wird zunächst ein Wasserdampfpuffer von 240 g/h hinzugegeben. Die hohe Wärmekapazität des Wassers dämpft potentielle Temperaturpeaks.

Tabelle 6-1: Ideales und reales synthetisches Reformat am Reaktoreintritt für HTS- und NTS-Bedingungen

Komponente	**HTS-Reformat**				**NTS-Reformat**			
	Ideal		**Real**		**Ideal**		**Real**	
	Konzentration		**Konzentration**		**Konzentration**		**Konzentration**	
[-]	**Vol.-%**	**ppmv**	**Vol.-%**	**ppmv**	**Vol.-%**	**ppmv**	**Vol.-%**	**ppmv**
Kohlenmonoxid	7,97	-	7,97	-	2,90	-	2,90	-
Wasserstoff	28,50	-	28,50	-	30,70	-	30,70	-
Kohlendioxid	9,39	-	9,39	-	13,09	-	13,09	-
Wasserdampf	23,01	-	23,01	-	24,61	-	24,61	-
Stickstoff	30,58	-	30,58	-	28,18	-	28,17	-
Methan	0,16	-	0,16	-	0,15	-	0,15	-
Argon	0,39	-	0,39	-	0,36	-	0,36	-
Ethen	-	0	-	77	-	0	-	75
Ethan	-	0	-	27	-	0	-	26
Propen	-	0	-	58	-	0	-	57
Propan	-	0	-	8	-	0	-	8
1-Buten	-	0	-	34	-	0	-	34
1-Penten	-	0	-	8	-	0	-	8
1-Hexen	-	0	-	4	-	0	-	4
Benzol	-	0	-	4	-	0	-	4
∑ höhere Kohlenwasserstoffe	-	0	-	220	-	0	-	215

Anschließend werden die einzelnen Komponenten, entsprechend ihrer Reaktivität hinzugegeben. Daraus ergibt sich die Reihenfolge: H_2O, N_2, CO_2, CO und H_2. Anschließend wird die Wasserdampfmenge wieder auf den der Reformatmischung entsprechenden Wert gesenkt. Kohlenmonoxid wird in Form eines Gasgemischs dem System zugegeben. Die Mischung beinhaltete in

einigen Fällen neben Kohlenmonoxid als Hauptbestandteil Ar und CH_4 (ideales Reformat) und in anderen Fällen zusätzlich eine gewisse Menge an höheren Kohlenwasserstoffen (reales Reformat).

Die Zusammensetzungen des idealen und realen Reformats am Reaktoreintritt sind in Tabelle 6-1 gelistet. Die höheren Kohlenwasserstoffe im realen Reformat repräsentieren einen unvollständigen Kraftstoffumsatz. Die Menge an 215-220 ppmv entspricht einem „worst case"-Szenario unter stationären Betriebsbedingungen, da für gewöhnlich deutlich niedrigere Konzentrationen gemessen werden (vergleiche Abbildung 5.5).

Die in Tabelle 6-1 genannten synthetischen Reformatgemische wurden in allen Versuchen, welche in den Kapiteln 6.1 und 6.2 beschrieben sind, verwendet. Ebenso wurden der Kalzinierungsschritt und die Methodik der sequentiellen Reformatzugabe in jedem der später beschriebenen Tests angewendet.

6.1.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse zweier Versuche mit dem Katalysator A und B unter stationären HTS-Bedingungen mit idealem Reformat sind in Abbildung 6.2 zu sehen. Beide Katalysatoren wurden unter identischen Bedingungen betrieben. Es ist gut zu erkennen, dass die Temperatur in der Monolithmitte in beiden Fällen auf nahezu gleichem Niveau lag. Die Eintrittstemperatur betrug hier circa 380 °C.

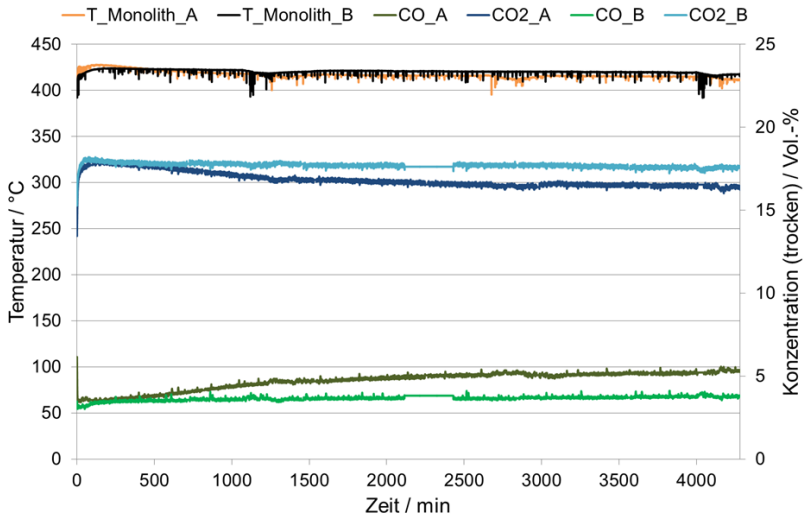


Abbildung 6.2: Verlauf der CO- und CO_2-Konzentrationen bei 72 h stationärem Betrieb unter HTS-Bedingungen mit idealem Reformat. Vergleich zwischen Katalysator A und B. Messwerte nach „Multigas™ 2030D" und „Cirrus™ 2".

Bei Katalysator A zeigte sich eine kontinuierlich ansteigende CO-Konzentration über den gesamten Versuchsverlauf hinweg, welche zu einer sinkenden CO_2-Konzentration korrespondierte. Zu Beginn des Versuchs lag die durchschnittliche CO-Konzentration noch bei 3,5 Vol.-%, am Ende

hingegen bereits bei 5,3 Vol.-%. Katalysator A alterte kontinuierlich ohne kritische Ereignisse. Dies bedeutet, dass bereits Parameter der Designbedingungen wie Temperaturniveau, Raumgeschwindigkeit und Reformatzusammensetzung kritisch für den Katalysator zu sein scheinen. Dieses Ergebnis deckt sich gut mit Kapitel 5.1, indem der Katalysator A ebenfalls kontinuierlich alterte, ohne dass besondere Ereignisse beobachtet werden konnten.

Im Gegensatz dazu arbeitete Katalysator B deutlich stabiler. Nur in den ersten 5 h des Versuchs stieg der CO-Gehalt bei diesem Katalysator von 3,1 Vol.-% auf 3,5 Vol.-% an. Im gesamten restlichen Zeitraum war der Umsatz nahezu konstant. Zum Ende des Versuchs wurden CO-Durchschnittskonzentrationen von 3,8 Vol.-% gemessen. Im Zeitraum zwischen Minute 2100 und 2400 konnten aufgrund eines Verbindungsfehlers keine Messdaten für die Gaskonzentrationen aufgenommen werden.

Es wurden weitere Untersuchungen unter stationären HTS-Bedingungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 6.3 zu sehen sind. Hier betrug die Versuchsdauer jeweils 24 h und die Eintrittstemperatur lag bei 410 °C. Die Abbildung zeigt den gemittelten CO-Umsatz über die Betriebsdauer der jeweiligen Experimente. Um die Daten verlässlich auswerten zu können, wurde die erste Betriebsstunde in allen KTR-Tests nicht mit in die Auswertung einbezogen. Die erste Stunde sollte dazu dienen, dass sich das Reformatgemisch im Reaktor zunächst stabilisiert. Die 24 h-Versuche mit idealem Reformat unterscheiden sich bis auf die Versuchsdauer und das Temperaturniveau nicht von den Versuchen aus Abbildung 6.2. Die 72 h-Versuche entsprechen einer Erweiterung der 24 h-Versuche über einen längeren Zeitraum. Bemerkenswerterweise zeigten beide Katalysatoren über die 24 h Betriebsdauer einen nahezu konstanten CO-Umsatz, der nahe am Thermodynamischen Gleichgewicht lag. Die durchschnittlichen Umsätze betrugen 53,2 % für Katalysator A und 55 % für Katalysator B. Der CO-Umsatz wurde ebenfalls in den ersten und in den letzten zwei Betriebsstunden einzeln ausgewertet. Dies erlaubt eine Aussage über die Stabilität, die bei der Berechnung des durchschnittlichen CO-Umsatzes über den gesamten Betriebszeitraum nicht möglich wär. Der Unterschied zwischen den Drei- und Vierecken informiert über einen stabilen oder instabilen Betrieb.

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, arbeiteten beide Katalysatoren bei idealem Reformat sehr stabil. Werden die Ergebnisse für Katalysator A im 24 h- und 72 h-Test miteinander verglichen, so ergeben sich unterschiedliche Aussagen. Dies kann zwar zum einen aus dem geringfügig unterschiedlichen Temperaturniveau und zum anderen aus der divergierenden Betriebsdauer herrühren, ist aber auch auf die Problematik der Probenvariabilität zurückzuführen, die alle Ergebnisse in Kapitel 6 beeinflusst hat. Die einzelnen Proben von Katalysator A und B wurden alle aus größeren Monolithen herausgebohrt. Die Geometrie war für alle Proben annähernd identisch. Bei Katalysator A stimmten die Probenmassen zum Großteil überein, bei Katalysator B unterschieden sich diese in größerem Umfang. Für Katalysator A konnte keine Korrelation zwischen Probenmasse und anfänglicher Katalysatoraktivität erkannt werden, allerdings korrelierten diese beiden Parameter näherungsweise für Katalysator B. Die unterschiedlichen Anfangsaktivitäten bei vergleichbarer Probenmasse sprechen bei Katalysator A dafür, dass es während des Syntheseprozesses nicht zu einer Gleichverteilung der Katalysatorpartikel auf dem Monolithen gekommen sein könnte. Bei Katalysator B scheint das eher der Fall gewesen zu sein. Allerdings lässt sich eine anfänglich hohe Katalysatoraktivität nicht zwangsläufig mit einer hohen Stabilität korre-

lieren, wie es in späteren Ergebnissen noch gezeigt wird. Details zur Probenvariabilität sind im Anhang (Kapitel 15.4.1) zu finden.

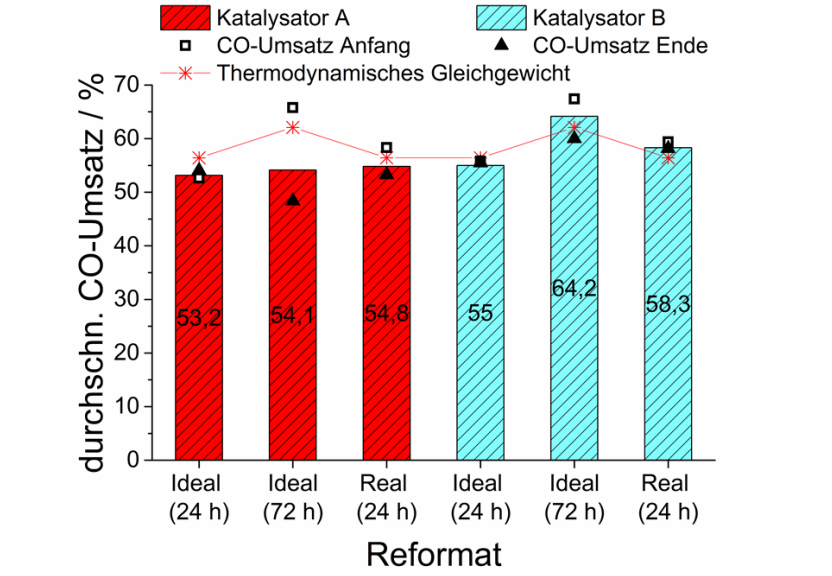


Abbildung 6.3: CO-Umsatz bei stationärem Betrieb unter HTS-Bedingungen mit idealem und realem Reformat. Vergleich zwischen Katalysator A und B. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

Bei realem Reformat zeigte sich für Katalysator A ein durchschnittlicher CO-Umsatz von 54,8 %. Bei diesem Versuch deaktivierte der Katalysator von anfänglich 58,3 % auf 53,3 %. Trotzdem zeigte das reale Reformat keinen signifikanten Einfluss auf die Katalysatorstabilität.

Katalysator B erreichte einen durchschnittlichen Umsatz von 58,3 % bei nahezu gleichbleibender Aktivität über den Betriebszeitraum. Im Vergleich zu idealem Reformat deutet dies auf einen vernachlässigbar kleinen Einfluss der 220 ppmv höherer Kohlenwasserstoffe hin. Interessanterweise konnte bei den Versuchen mit realem Reformat erneut die Hydrierung von Alkenen zu Alkanen beobachtet werden, wie sie schon in Kapitel 5.1 beschrieben wurde. Diese Nebenreaktionen scheinen Katalysator B unter den getesteten Bedingungen nicht negativ beeinflusst zu haben.

Die Ergebnisse für Katalysator B sind innerhalb der Versuche aus Abbildung 6.2 und Abbildung 6.3 eindeutig. Der Katalysator zeigte unabhängig von der Reformatqualität nahezu stabilen Betrieb unweit des Gleichgewichts. Allerdings arbeitete der Katalysator bei kleinen Änderungen in der Betriebstemperatur und über einen Zeitraum von 24 h stabiler als über 72 h. Demgegenüber ist das Degradationsverhalten von Katalysator A aufgrund der verstärkten Probenvariabilität schwieriger zu interpretieren.

Auch unter Niedertemperatur-Shift-Bedingungen wurden umfangreiche Untersuchungen angestellt. Hier wurde das Temperaturfenster der NTS-Stufe erweitert, ähnlich wie es in den Systemtests mit Package 2 in Kapitel 5.1 geschah. Dies diente dazu, eine bestmögliche Betriebstemperatur der NTS-Stufe zu identifizieren.

Die Ergebnisse der NTS-Versuche zeigt Abbildung 6.4. Im oberen Teil der Abbildung sind als Bespiel die Versuche des Katalysators B mit idealem Reformat dargestellt.

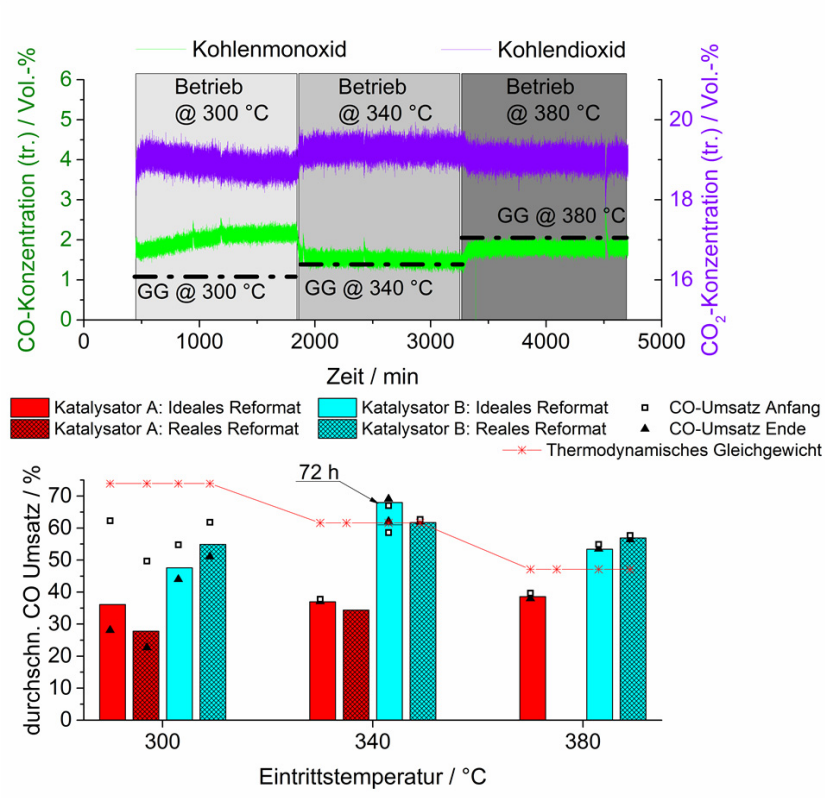


Abbildung 6.4: CO- und CO_2-Konzentrationen in Abhängigkeit des Betriebstemperaturniveaus bei idealem Reformat und Katalysator B (oben, GG= Thermodynamisches Gleichgewicht). CO-Umsatz bei stationärem Betrieb unter NTS-Bedingungen mit idealem und realem Reformat. Vergleich zwischen Katalysator A und B (unten). Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. Nachgebildet aus [160] mit Genehmigung von ECS – The Electrochemical Society.

Das Temperaturniveau wurde alle 24 h um 40 K von 300 °C auf 380 °C (Eintrittstemperaturen) erhöht und es wurden die CO- und CO_2-Konzentrationen gemessen. Bis auf einen anfänglichen Anstieg der CO-Konzentration innerhalb der ersten ≈12 h Betrieb von 1,8 Vol.-% auf 2,3 Vol.-%, welcher in ähnlicher Form in allen Folgeversuchen bei beiden Katalysatoren und unter HTS- und NTS-Bedingungen stets beobachtet werden konnte, war ein stabiler Betrieb über alle drei Temperaturniveaus möglich. Aufgrund der Beobachtungen wird vermutet, dass diese „Einlaufperiode“, in der die CO-Konzentration anfänglich ansteigt, nicht einem Deaktivierungsmechanismus zuzuschreiben ist. Vielmehr könnte beispielsweise in dieser Phase eine erste Reduktion des Washcoats auftreten, welcher in dem vorhergehenden Kalzinierungsschritt eine große Menge an Sauerstoff hat speichern können. Als optimale Temperatur am Eintritt stellte sich 340 °C heraus, bei der höchste CO-Umsätze am Thermodynamischen Gleichgewicht erreicht werden konnten. Auch bei 380 °C Eintrittstemperatur zeigten sich keine Probleme während des Betriebs. Allerdings wurden niedrigere CO-Umsätze als bei 340 °C gemessen. Grund dafür war die ungünstige Lage des Thermodynamischen Gleichgewichts. Im Vergleich dazu deaktivierte Katalysator A auf Systemebene deutlich, nachdem das Temperaturniveau signifikant erhöht worden war (vergleiche Kapitel 5.1). Allerdings wurde der Katalysator auf Systemebene auch über 200 h bei 350 °C-390 °C betrieben, wodurch der negative Effekt verstärkt worden sein kann.

In der unteren Abbildung sind die Ergebnisse der Testreihe zusammengefasst. Den Ergebnissen von Katalysator B ist zu entnehmen, dass ebenso der Betrieb mit realem Reformat keinen Einfluss auf den CO-Umsatz hatte. Bei 300 °C und 380 °C wurden sogar höhere Umsätze als bei idealem Reformat erreicht. Optimale Temperatur war hier ebenfalls 340 °C. Der deutliche Unterschied zwischen dem CO-Umsatz zu Anfang und zum Ende der ersten Betriebsperiode bei 300 °C ist auf die „Einlaufperiode“ zurückzuführen, wie oben beschrieben. Bei 340 °C und 380 °C arbeitete der Katalysator stets stabil. Ein weiterer separater 72 h-Versuch bei 340 °C Eintrittstemperatur mit idealem Reformat wurde zu Reproduktionszwecken durchgeführt. Auch hier zeigte sich ein stabiler Verlauf bei dem höchsten gemessenen Durchschnittsumsatz von 68 %. In einigen Fällen wurden höhere CO-Umsätze als physikalisch möglich gemessen. Dies ist einerseits auf die Messunsicherheit der Analytik zurückzuführen, andererseits sind die Temperaturmessungen ebenfalls fehlerbehaftet. Das liegt wiederum an der Messtechnik selbst, wie auch an einer in Ausnahmefällen nicht exakten Positionierung der Thermoelemente im Katalysator (siehe Kapitel 4.1.2.2).

Demgegenüber waren die Ergebnisse bei Katalysator A durchweg deutlich schlechter. In allen Fällen lagen die Umsätze signifikant unter denen von Katalysator B. Es ist erkennbar, dass die unter NTS-Bedingungen untersuchten Katalysatorproben Umsätze nur weit abseits des Thermodynamischen Gleichgewichts erreichen konnten, während unter HTS-Bedingungen die Umsätze deutlich näher am Gleichgewicht lagen. Dies ist erneut auf die starke Variabilität zwischen den Proben zurückzuführen. Innerhalb der „Einlaufperiode“ bei 300 °C mit idealem Reformat sank der CO-Umsatz dramatisch ab, von anfänglich 62,3 % auf 28,1 %. Aber auch hier stellte sich danach ein stabiler Betrieb ein, der sich bei 340 °C und 380 °C fortführte. Ebenso schien Katalysator A nicht durch höhere Kohlenwasserstoffe negativ beeinflusst zu werden. Der Katalysator konnte stabil bei durchschnittlichen CO-Umsätzen, die innerhalb des Bereichs der Umsätze mit idealem Reformat lagen, betrieben werden. Allerdings konnten während des Versuchs bei 340 °C und realem Reformat aufgrund eines Teststandsausfalls nur für 3 h Messdaten aufgezeichnet werden.

Erneut konnten Hydrierungsreaktionen beobachtet werden, welche mit steigender Temperatur stärker ausgeprägt auftraten. Auch hier ließen sich keine Zusammenhänge zwischen den Nebenreaktionen und einer Katalysatordeaktivierung identifizieren.

Diskussion

Die Untersuchungen dieses Teilkapitels dienten dazu abzuschätzen, wie aktiv und stabil die Katalysatoren A und B unter stationären Betriebsbedingungen arbeiten können. Dazu wurden die Proben unter HTS- und NTS-Volllastbedingungen und typischen Reformatzusammensetzungen betrieben. Ebenfalls wurde der Einfluss eines unvollständigen Kraftstoffumsatzes überprüft und die Temperatur unter NTS-Bedingungen variiert. Die Hauptergebnisse sind:

- Katalysator A:
    - Die Deaktivierung tritt zumeist unter stationären HTS-Bedingungen auf.

  - Die Designparameter (Temperaturniveau, Raumgeschwindigkeit, Reformatzusammensetzung) könnten mit einer Alterung zusammenhängen, da der Katalysator abseits kritischer Ereignisse deaktiviert.
  - Ein stabiler Betrieb ist unter stationären NTS-Bedingungen möglich.
  - Es ist kein negativer Einfluss höherer Kohlenwasserstoffe im stationären Betrieb zu erkennen (220 ppmv HTS/ 215 ppmv NTS).
  - Die Proben von Katalysator A variieren stark bezüglich Aktivität und Stabilität.

- Katalysator B:
  - Es ist ein nahezu stabiler Betrieb unter stationären HTS- und stabiler Betrieb unter NTS-Bedingungen möglich.
  - Die Designparameter (Temperaturniveau, Raumgeschwindigkeit, Reformatzusammensetzung) könnten in Zusammenhang mit einer Alterung bei HTS-Bedingungen stehen, da der Katalysator abseits kritischer Ereignisse deaktiviert.
  - Die Designparameter (Temperaturniveau, Raumgeschwindigkeit, Reformatzusammensetzung) stehen nicht in Zusammenhang mit einer Alterung bei NTS-Bedingungen.
  - Es ist kein negativer Einfluss höherer Kohlenwasserstoffe im stationären Betrieb zu erkennen (220 ppmv HTS/ 215 ppmv NTS).
  - Die Proben von Katalysator B variieren geringfügig bezüglich Aktivität und Stabilität.

- Es ist eine mehr oder weniger stark ausgeprägte „Einlaufperiode“ zu erkennen, bei der die Katalysatoraktivität stets sinkt.
- Hydrierungsreaktionen bei ≈220 ppmv höherer Kohlenwasserstoffe zeigen keinen Einfluss auf die Katalysatoraktivität (Katalysator A/ B).
- Die optimale Eintrittstemperatur der NTS-Stufe liegt bei 340 °C.

Allen Ergebnissen bleibt vorbehalten, dass sie eventuell nicht vollständig auf die Zustände im System transformiert werden können, da der Katalysator-Testreaktor die Systembedingungen nicht vollständig nachbilden kann. Beispielsweise wird der Katalysator im KTR nahezu isotherm betrieben, auf Systemebene wird eine adiabate Betriebsweise verfolgt.

6.2 Abfahrverhalten

6.2.1 Methodik

Um das transiente Verhalten der beiden Katalysatoren A und B zu erforschen, wurden Abfahrtests durchgeführt. Da die Ergebnisse auf Systemebene (vergleiche Kapitel 5.2) das Abfahren des Systems als kritischer als das Anfahren identifizierten und auch die Literatur deutliche Kata-

lysatordegradation während des Abfahrens beschreibt (vergleiche Kapitel 3.2.1.3), wurde diese Betriebsphase näher analysiert.

Die Testprozedur der Abfahrversuche ist in Abbildung 6.5 beispielhaft für einen Versuch unter Niedertemperatur-Shift-Bedingungen dargestellt. Nach der initialen Kalzinierung und des anschließenden Abkühlens auf 200 °C wird zunächst Reformat hinzugegeben, wie es in der Methodik in Kapitel 6.1.1 beschrieben ist. Wie bei den stationären Tests wurden Versuche mit idealem und realem Reformat durchgeführt. Anschließend wird der Reaktor auf die Betriebstemperatur erhitzt und für 3 h betrieben. Danach folgt der Abfahrvorgang. Als Spülmedien wurden jeweils ideales und reales Reformat, Luft und Luft/ Wasserdampf genutzt. Das Herunterfahren in Reformat ist lediglich ein Modellfall und wird in der Betriebsstrategie keine Anwendung finden. Reales Reformat repräsentiert einen unvollständigen Kraftstoffumsatz während des Abfahrens. Bei den Abfahrtests wurden die gleichen Reformatzusammensetzungen genutzt wie bei den stationären Tests (siehe Tabelle 6-1). Dies ist dadurch begründet, dass bei stationären Bedingungen kein negativer Effekt der Kohlenwasserstoffe identifiziert werden konnte. Bei den Abfahrtests sollte mit der gleichen Menge an Kohlenwasserstoffen idealerweise ein Bereich definiert werden, der unkritisch für den Wassergas-Shift-Katalysator ist. Ebenso dienen die Tests mit idealem Reformat dem Abgleich mit der Literatur, in der häufig Deaktivierung durch Karbonat-/ Formiatbildung unter idealer Reformatatmosphäre als Hauptdeaktivierungsgrund genannt wird. Die anderen beiden Medien Luft sowie Luft/ Wasserdampf werden in der Literatur als adäquate Spülmedien für Wassergas-Shift-Katalysatoren genannt (vergleiche Kapitel 3.3). Ebenfalls haben die ersten Ergebnisse auf Systemebene einen regenerativen Effekt mit dem Spülen von Luft beziehungsweise Luft/ Wasserdampf verknüpfen können.

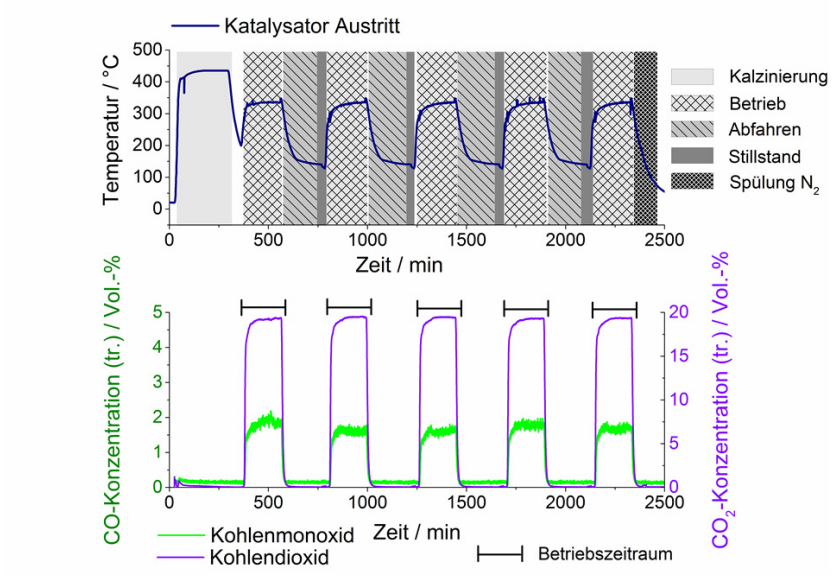


Abbildung 6.5: Testprozedur und Beispieltest der Abfahrvorgänge am Katalysator-Testreaktor. Nachgebildet aus [160] mit Genehmigung von ECS – The Electrochemical Society.

Während des Abfahrens wird der Katalysator mittels des Spülmediums auf 140 °C heruntergekühlt. Dieser Grenzwert wurde in diesen Tests nicht unterschritten, um Kondensation des Wasserdampfs in jedem Fall zu vermeiden. Abschließend verweilt der Reaktor 15 min im Stillstand,

bevor wieder aufgeheizt wird und sich die Prozedur wiederholt. Innerhalb eines Testzyklus wird der Katalysator viermal heruntergefahren und fünfmal für drei Stunden unter WGS-Bedingungen betrieben. Zum Ende jedes Versuchs wird der Katalysator-Testreaktor mit Stickstoff durchspült, um jegliche Reformatkomponenten aus dem System zu entfernen. Im unteren Diagramm der Abbildung 6.5 ist beispielhaft der Verlauf der CO- und CO_2-Konzentration über einen Testverlauf dargestellt.

6.2.2 Ergebnisse

In der Abbildung 6.6 sind die Ergebnisse beider Katalysatoren für HTS-Bedingungen dargestellt. Während der Betriebsphasen betrug die Reformateintrittstemperatur, abgesehen von den gekennzeichneten Fällen, 410 °C.

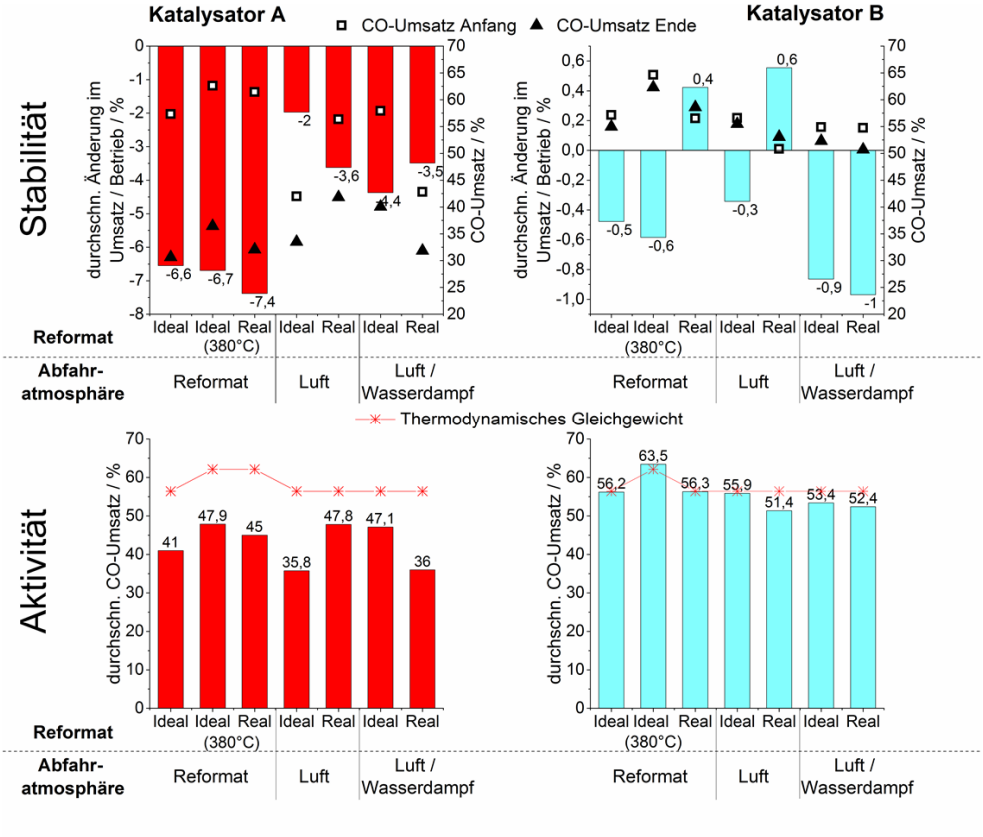


Abbildung 6.6: Stabilität und Aktivität der Katalysatoren A und B unter HTS-Bedingungen in Abhängigkeit der Reformatqualität und Abfahratmosphäre. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. Nachgebildet aus [162] mit Genehmigung von Elsevier.

Im oberen Teil der Abbildung ist die Stabilität aufgetragen. Diese gibt die durchschnittliche Änderung im CO-Umsatz pro Betriebsphase in Prozentpunkten an. Die Berechnung erfolgt, wie in der Methodik der Versuchsauswertung in Kapitel 4.1.2 beschrieben. Wie bereits in den Abbildungen

6.3 und 6.4 sind auch hier erneut der CO-Umsatz zu Anfang und zum Ende des Versuchs eingezeichnet, um weitere Informationen zur Stabilität der Katalysatorproben geben zu können. Im unteren Teil der Abbildung 6.6 ist die Aktivität dargestellt, die dem durchschnittlichen CO-Umsatz innerhalb der fünf Betriebsperioden entspricht (siehe ebenfalls Methodik in Kapitel 4.1.2).

Auch bei den Abfahrtests zeigte Katalysator B eine deutlich bessere Aktivität nahe am Thermodynamischen Gleichgewicht im Gegensatz zu Katalysator A, welcher über die gesamte Testreihe weit abseits des Gleichgewichts operierte. Bei Katalysator B waren bezüglich der Aktivität nur marginale Unterschiede zwischen den Abfahratmosphären zu erkennen. Es zeigte sich sogar eine minimal bessere Aktivität, wenn der Katalysator in Reformat heruntergefahren wurde, verglichen zu Luft oder Luft/ Wasserdampf. Dies beweist die gute Resistenz des Katalysators B gegenüber Karbonaten/ Formiaten bei sinkenden Temperaturen bis 140 °C. Allerdings muss beim Vergleich zu den Erkenntnissen aus der Literatur ebenfalls beachtet werden, dass in der Literatur stets bis ungefähr Raumtemperatur abgefahren wurde (vergleiche Kapitel 3.2.1.3). Die beobachtete schwere Deaktivierung wurde zum Teil ebenfalls durch kondensiertes Wasser mitverursacht. Auch eine Überreduktion des Washcoats in der Reformatatmosphäre hat bei Katalysator B nicht stattgefunden.

Wie bereits bei den Tests unter stationären Bedingungen wurde in dieser Testreihe vereinzelt die Reformateintrittstemperatur von 410 °C auf 380 °C gesenkt. Mit diesen Tests sollten Vergleiche angestellt und überprüft werden, ob bei einer niedrigeren Eintrittstemperatur ein verbesserter CO-Umsatz trotz schlechterer Kinetik möglich war. Bei 380 °C Eintrittstemperatur konnte der höchste durchschnittliche Umsatz von 63,5 % bei Katalysator B beim Test mit idealem Reformat gemessen werden. Auch bei der niedrigeren Temperatur konnten Gleichgewichtsbedingungen erreicht werden.

Bei Katalysator A zeigte sich eine inkonsistente Variation des mittleren CO-Umsatzes abhängig von der Abfahratmosphäre. Dies verdeutlichte wiederum die Problematik der Probenvariabilität bei Katalysator A. Der durchschnittliche CO-Umsatz variierte im Bereich zwischen 35,8 % und 47,9 %. Auch bei einer niedrigeren Eintrittstemperatur von 380 °C bei den Versuchen mit idealem und realem Reformat konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden. Bei beiden Katalysatoren war nahezu kein Unterschied zwischen den Versuchen mit idealem und realem Reformat zu erkennen.

Katalysator B setzte sich gegenüber Katalysator A auch bei der Stabilität durch. Allerdings deaktivierte auch Katalysator B in den meisten Fällen geringfügig im Bereich zwischen -1 bis -0,3 Prozentpunkten. Ausnahmen waren die Versuche mit realem Reformat und den Abfahratmosphären Reformat und Luft, bei denen sich der CO-Umsatz positiv entwickelte. Es war wiederum keine deutliche Korrelation zwischen Degradation und Abfahratmosphäre zu erkennen. Höchste Stabilität zeigte sich während des Abfahrens mit Luft, schlechteste beim Abfahren mit Luft/ Wasserdampf. Obwohl kein Wasser auskondensiert sein kann, scheint Wasserdampf während des Abfahrens einen negativen Effekt auf den Katalysator auszuüben. Eine Korrelation zwischen Deaktivierung und der Reformatqualität bestand nicht. Die gute Stabilität des Katalysators B kann auch durch den Vergleich der anfänglichen Aktivität und der zum Ende des Versuchs eruiert werden. Die anfängliche Aktivität der Proben von Katalysator B lag im Bereich zwischen 50,8 % und 57,1 % bei 410 °C Eintrittstemperatur. Dies zeigt die geringe Probenvariabilität bei Katalysator B.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen zeigte Katalysator A sehr schlechte Resultate und einen instabilen Betrieb. Die durchschnittliche Änderung des CO-Umsatzes pro Betrieb lag zwischen -7,4 und -2 Prozentpunkten. Das bedeutet, dass Katalysator A in jedem Versuch der Testreihe stark deaktivierte. Die stärkste Degradation schien bei den Abfahrversuchen mit Reformat aufgetreten zu sein. Karbonat-/ oder Formiatbildung kann aber nicht alleiniger Deaktivierungsgrund sein, da Katalysator A auch bei den anderen Abfahratmosphären in nicht zu vernachlässigendem Umfang alterte. Die geringfügigste Deaktivierung trat während des Abfahrversuchs mit Luft bei idealem Reformat auf. Die Probe hatte hier eine sehr niedrige Anfangsaktivität, die über den Versuchszeitraum nur leicht abfiel. Die geringe Stabilität der Katalysator A-Proben kann wiederum anhand des CO-Umsatzes am Anfang und am Ende des Versuchs bewertet werden. Während sehr hohe Anfangsaktivitäten von bis zu 57,9 % bei T_{ein}=410 °C gemessen wurden, die vergleichbar zu denen des Katalysators B waren, brachen die Umsätze während des Betriebs auf Werte bis zu 30,6 % ein. Die dramatisch sinkende Aktivität über den Versuchsverlauf beeinflusste die gemittelten CO-Umsätze im unteren Diagramm der Abbildung 6.6, wodurch niedrige Werte berechnet wurden. Die zuvor bereits angesprochene deutliche Probenvariabilität ist anhand der Werte für die initiale Katalysatoraktivität einfach zu erkennen. Die Werte schwankten zwischen 42 % und 57,9 % bei T_{ein}=410 °C und damit deutlich stärker als noch bei Katalysator B. Bei den Ergebnissen von Katalysator A ist anzumerken, dass der Versuch mit realem Reformat und Luft/ Wasserdampf- Abfahratmosphäre lediglich vier Operationen und drei Abfahrvorgänge aufgrund eines Teststandsausfalls umfasste.

Die Untersuchungen des Abfahrverhaltens wurden in analoger Weise auch für NTS-Bedingungen durchgeführt. Aufgrund der guten Ergebnisse bei T_{ein}=340 °C unter stationären Bedingungen, wurde diese Temperatur auch hier angewandt. Die Ergebnisse sind in gleicher Weise in Abbildung 6.7 zu finden. Katalysator B zeigte erneut sehr hohe Aktivität im Bereich zwischen 44,3 % und 66,2 %. In den meisten Fällen konnte das Thermodynamische Gleichgewicht erreicht werden. Beste Umsätze wurden bei dem Abfahrmedium Luft erkannt. Demgegenüber schien das Abfahren in Luft/ Wasserdampf deutlich problematischer zu sein. Dieser Trend ist nicht unwahrscheinlich, da ähnliche Ergebnisse auch unter HTS-Bedingungen beobachtet wurden. Allerdings sind die hier gemessenen Durchschnittsumsätze vermutlich etwas zu niedrig, da in den beiden Tests mit Luft/ Wasserdampf als einziges Mal in der gesamten Testreihe die Analytik „Prima 600 S“ verwendet wurde. Wie der Fehleranalyse in Kapitel 4.1.2.2 entnommen werden kann, ist bei diesem älteren Massenspektrometer mit einer größeren Ungenauigkeit zu rechnen. Ebenfalls konnte beobachtet werden, dass das Messgerät stets etwas höhere CO-Konzentrationen als das neue FTIR/ MS gemessen hat. Die Ergebnisse zeigen, dass auch bei NTS-Bedingungen die Zugabe von 215 ppmv höheren Kohlenwasserstoffen keinen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators B hatte.

Im Unterschied zu den sehr schlechten Ergebnissen unter HTS-Bedingungen zeigte Katalysator A eine merklich bessere Aktivität unter NTS-Bedingungen. Diese lag auf einem Niveau mit der von Katalysator B und in einigen Fällen sogar darüber. Unabhängig von der Abfahratmosphäre und der Reformatqualität konnte in beinahe allen Versuchen das Thermodynamische Gleichgewicht erreicht werden. Die einzige Ausnahme war das Abfahren in Luft/ Wasserdampf mit realem Reformat, bei dem der Katalysator bereits deaktiviert war.

Bezüglich der Stabilität zeigte Katalysator B sehr gute Werte. Die Stabilität lag im Bereich zwischen -0,1 und 0,9 Prozentpunkten. Da diese Werte sehr nah um null schwanken, kann in allen Fällen von einem stabilen Betrieb des Katalysators gesprochen werden. Die anfänglichen Umsätze der Proben variierten im Bereich zwischen 58 % und 65 %, wenn die Ergebnisse des „Prima 600 S“ vernachlässigt werden. Diese Werte decken sich gut mit der Variabilität unter HTS-Bedingungen.

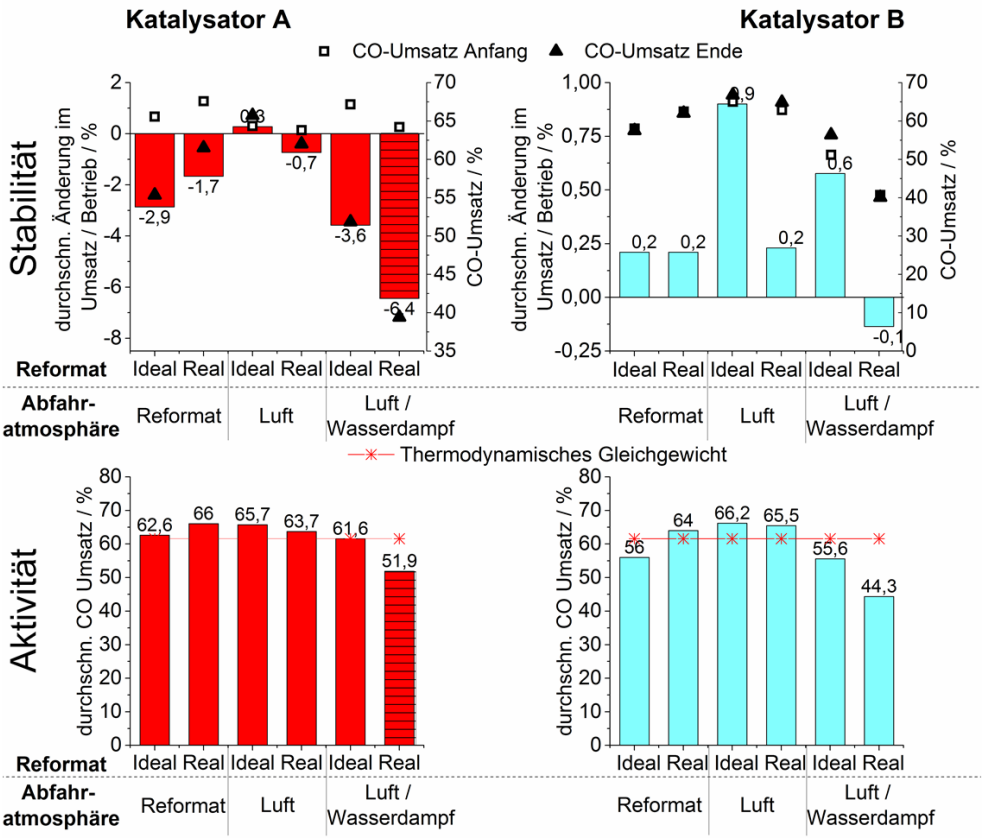


Abbildung 6.7: Stabilität und Aktivität der Katalysatoren A und B unter NTS-Bedingungen in Abhängigkeit der Reformatqualität und Abfahratmosphäre. Messwerte nach „Prima 600 S“ und „MultigasTM 2030D“ und „CirrusTM 2“. Nachgebildet aus [160] mit Genehmigung von ECS – The Electrochemical Society.

Auch Katalysator A zeigte eine wesentlich verbesserte Stabilität unter NTS-Bedingungen im Vergleich zu HTS-Bedingungen. Im Gegensatz zu Katalysator B waren die Werte aber wiederum deutlich schlechter und befanden sich in einem Bereich zwischen -3,6 und 0,3 Prozentpunkten, wenn der stark degradierte Katalysator unter Luft/ Wasserdampf-Bedingungen und realem Reformat außen vorgelassen wird. Ein besonderer Grund für die Deaktivierung dieses Katalysators war nicht zu erkennen, demnach kann die beobachtete Alterung erneut der Probenvariabilität zugeschrieben werden. Stabilster Betrieb war möglich, wenn Luft als Spülmedium angewandt wurde. Niedrigste Stabilität wurde erneut bei Luft/ Wasserdampf beobachtet. Wie in allen Fällen zuvor, schienen höhere Kohlenwasserstoffe im Bereich bis 215 ppmv keinen negativen Einfluss

auf die Katalysatoraktivität beziehungsweise -stabilität auszuüben. Der initiale CO-Umsatz schwankte hier bei hohen Werten zwischen 63,8 % und 67,6 %, vergleichbar zu der Variabilität bei Katalysator B.

Die zuvor präsentierten Versuchsreihen umfassten eine Vielzahl an Einflussparametern in Bezug auf eine Deaktivierung der Katalysatoren A und B. Um schlüssigere Aussagen bezüglich der Parameter Reformatqualität und günstigste Abfahratmosphäre tätigen zu können sowie eine Aussage über die gesamtheitliche Aktivität/ Stabilität der Katalysatoren A und B zu treffen, werden die gesammelten Ergebnisse im Folgenden statistisch neu aufgearbeitet.

Dazu ist in Abbildung 6.8 der Einfluss der Reformatqualität nochmals separat für HTS- und NTS-Bedingungen aufgetragen. Die einzelnen Balken setzen sich jeweils zusammen aus den Mittelwerten der mittleren CO-Umsätze aller Versuche mit den Katalysatoren A und B sowie allen drei Abfahratmosphären. Die HTS-Reproduktionsversuche mit einer Eintrittstemperatur von 380 °C werden bei dieser Statistik nicht mit einbezogen. Das bedeutet, dass sich beispielsweise der mittlere CO-Umsatz für HTS-Bedingungen mit idealem Reformat aus den sechs Versuchen mit Katalysator A und B mit jeweils den drei Abfahratmosphären Reformat, Luft und Luft/ Wasserdampf zusammensetzt. Entsprechend wird bei den anderen vier Balken vorgegangen. Werden wiederum die Durchschnittswerte von 54,8 % und 53,7 % miteinander verglichen, so zeigt sich lediglich ein marginal schlechterer Umsatz bei den Versuchen mit realem Reformat. Ebenso scheint die Stabilität, ablesbar an den Vier- und Dreiecken, sehr gut vergleichbar. **Die zugeführten Mengen von 215 ppmv-220 ppmv höherer Kohlenwasserstoffe scheinen nahezu keinen Einfluss auf den CO-Umsatz zu haben.**

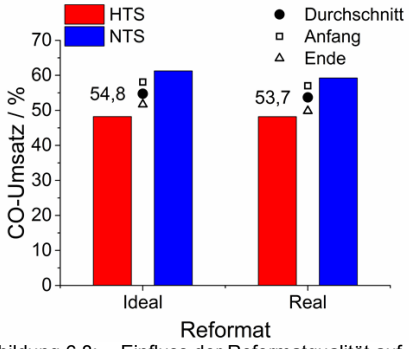


Abbildung 6.8: Einfluss der Reformatqualität auf die Katalysatoraktivität. Messwerte nach „Prima 600 S“ und „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

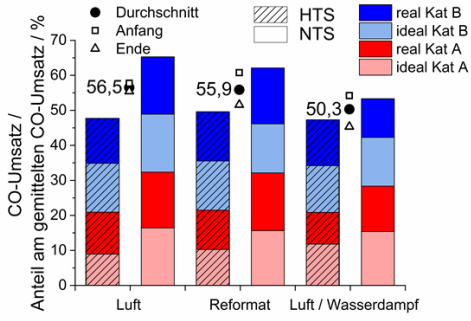


Abbildung 6.9: Einfluss des Spülmediums auf die Katalysatoraktivität. Messwerte nach „Prima 600 S“ und „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

In Abbildung 6.9 sind die CO-Umsätze, klassifiziert nach den Abfahratmosphären aufgetragen. Hier ist grafisch anhand der Farbgebung bereits angedeutet, dass sich die Werte der einzelnen Balken aus jeweils vier Versuchen der Katalysatoren A und B mit idealem und realem Reformat zusammensetzen. Die farbigen Rechtecke informieren quantitativ über den Anteil des jeweiligen Versuchs am gesamtgemittelten Umsatz. Ähnliche Rechteckgrößen weisen auf vergleichbare Umsätze in Einzeltests hin. Es prägt sich ein deutlicherer Unterscheid in den Abfahratmosphären bei den NTS-Tests im Vergleich zu den HTS-Tests aus, bei denen nahezu gleiche Umsätze unabhängig von der Abfahratmosphäre gemessen wurden. Die Durchschnittswerte der HTS- und NTS-Balken verdeutlichen aber, dass das Abfahren mit Luft einen Vorteil gegenüber den anderen

beiden Abfahratmosphären hat. Der Durchschnittswert liegt hier bei 56,5 %, wohingegen bei Reformat 55,9 % und bei Luft/ Wasserdampf lediglich 50,3 % erreicht werden. Wichtiger als der durchschnittliche CO-Umsatz ist allerdings die Stabilität. Hier wird ersichtlich, dass das Abfahren mit Luft die Stabilität der Katalysatoren deutlich besser erhalten kann (57,7 %/ 55,4 %) als es beispielsweise mit Reformat (60,7 %/ 51,6 %) oder Luft/ Wasserdampf (54,2 %/ 45,3 %) möglich ist. **Luft ist aufgrund eines potentiell regenerativen Effekts während des Abfahrens und weiterhin aufgrund ökonomischer und logistischer Vorteile als Abfahrmedium zu favorisieren.**

Zum Abschluss werden nochmals die Katalysatoren A und B miteinander verglichen. Dazu sind in Abbildung 6.10 die durchschnittliche, anfängliche und finale Aktivität, nochmals unterteilt in HTS- und NTS-Bedingungen aufgegliedert. Die einzelnen Balken setzten sich zusammen aus allen Versuchen mit idealem und realem Reformat und den drei Abfahratmosphären. Bei Katalysator B werden die geringfügig beobachtete Deaktivierung bei HTS-Bedingungen und die sehr gute Stabilität unter NTS-Bedingungen deutlich. Auffällig ist, dass der Durchschnittswert mit 56,4 % sogar etwas höher liegt als der Anfangs- und Endwert sowie der Endwert größer ist als der Anfangswert. Dies mag unlogisch erscheinen, macht aber vor dem Hintergrund Sinn, dass bei den NTS-Versuchen sogar ein leichter Anstieg im CO-Umsatz während der Versuche beobachtet werden konnte (siehe Abbildung 6.7) und es innerhalb der Betriebsphasen zwischenzeitlich zu Schwankungen im CO-Gehalt gekommen ist. Dadurch lassen sich höhere Durchschnittswerte im Vergleich zu den Anfangs- und Endwerten berechnen.

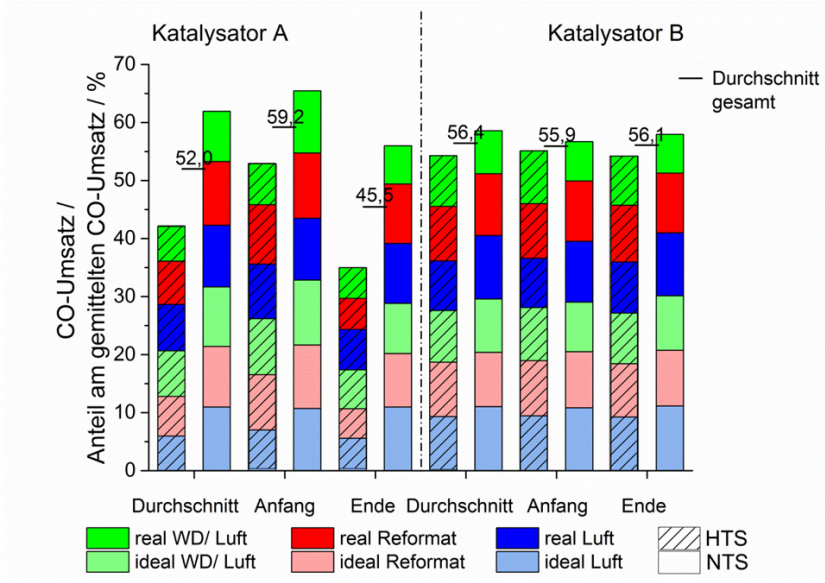


Abbildung 6.10: Unterschiedliche Aktivität/ Stabilität der Katalysatoren A und B. Messwerte nach „Prima 600 S“ und „Multigas^{TM} 2030D“ und „Cirrus^{TM} 2“.

Bei Katalysator A prägt sich das Bild eines sehr instabilen Betriebsverhaltens aus. Wie die Ergebnisse im Verlaufe dieses Kapitels gezeigt haben, deaktiviert der Katalysator nahezu unter allen Versuchsbedingungen. Im statistischen Mittel sank der CO-Umsatz von 59,2 % auf 45,5 %

ab. Allerdings konnte kein Parameter identifiziert werden, welcher die Deaktivierung eindeutig beeinflusst hat. Es wird aber deutlich, dass der Katalysator sehr stark unter HTS-Abfahrbedingungen deaktiviert und in geringerem Maße unter NTS-Bedingungen. Dies deckt sich gut mit den Beobachtungen auf Systemebene. Es scheint schwierig mit dem Katalysator A in jedweder Form einen stabilen Betrieb zu gewährleisten. **Demnach wird die Anwendung des Katalysators A unter den Bedingungen des Brenngaserzeugungssystems des IEK-3 an dieser Stelle als nicht sinnvoll erachtet und es sollte zu Katalysator B gewechselt werden, der deutlich besseres Betriebsverhalten zeigen konnte.** Aufgrund dessen erfährt Katalysator A in den folgenden Kapiteln nur noch geringe Beachtung, während sich stärker auf Katalysator B fokussiert wird.

Diskussion

Die Ergebnisse dieses Teilkapitels zeigen, dass mit stärkerer Deaktivierung des Wassergas-Shift-Reaktors unter Abfahrbedingungen bis 140 °C zu rechnen ist im Vergleich zu den Versuchen unter stationären Bedingungen. In vielen Fällen wurde bei beiden Katalysatoren beobachtet, dass sie in gewissem Maße deaktivierten. Eventuell hätte eine stärkere Alterung beobachtet werden können, wenn eine größere Anzahl an Abfahrzyklen durchgeführt worden wäre. Die Haupterkenntnisse dieses Abschnitts sind:

- Katalysator A:
    - Der Katalysator deaktivierte unter allen getesteten Bedingungen (HTS: -7,4 bis -2 Prozentpunkte/ Betrieb; NTS: -6,4 bis 0,3 Prozentpunkte/ Betrieb). Es war nicht möglich den Katalysator stabil zu betreiben. Katalysator A ist für den Einsatz im Brenngaserzeugungssystem nicht geeignet!
    - Ein bestimmter kritischer Parameter konnte nicht identifiziert werden.
    - HTS-Bedingungen riefen deutlich stärkere Deaktivierung hervor als NTS-Bedingungen.
    - Es wurde kein negativer Einfluss höherer Kohlenwasserstoffe während des Abfahrens erkannt (220 ppmv HTS/ 215 ppmv NTS).
    - Luft ist als Abfahrmedium zu favorisieren.
    - Die Proben von Katalysator A variieren stark bezüglich Aktivität und Stabilität.

- Katalysator B:
    - Ein stabiler Betrieb war unter NTS-Abfahrbedingungen möglich (-0,1 bis 0,9 Prozentpunkte/ Betrieb).
    - Es war lediglich eine geringe Deaktivierung unter HTS-Abfahrbedingungen zu beobachten (-1 bis 0,6 Prozentpunkte/ Betrieb). Es konnte kein kritischer Parameter identifiziert werden.
    - Es wurde kein negativer Einfluss höherer Kohlenwasserstoffe während des Abfahrens erkannt (220 ppmv HTS/ 215 ppmv NTS).
    - Luft ist als Abfahrmedium zu favorisieren.

  - Die Proben von Katalysator B variieren geringfügig bezüglich Aktivität und Stabilität.
- Die optimale Eintrittstemperatur der HTS-Stufe liegt bei 380 °C.

Da kein Zusammenhang zwischen Katalysatordeaktivierung und Reformatqualität nachgewiesen werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen im Bereich um 220 ppmv unkritisch für den WGS-Katalysator sind.

6.3 Kritische Reformatkomponenten

Aus den Ergebnissen der Kapitel 6.1 und 6.2 ließ sich erkennen, dass die Menge von 220 ppmv höherer Kohlenwasserstoffe und deren Zusammensetzung (siehe Tabelle 6-1) keinen negativen Einfluss auf die Aktivität und Stabilität der Wassergas-Shift-Katalysatoren hatte. Bei beiden untersuchten Katalysatoren A und B konnte die beobachtete Deaktivierung nicht eindeutig mit der Anwesenheit der Kohlenwasserstoffe korreliert werden. Allerdings setzten sich die höheren Kohlenwasserstoffe nur zu 4 ppmv aus Benzol zusammen, welches den Ergebnissen aus Kapitel 5.2 zufolge eine kritische Reformatkomponente sein könnte. Die Hauptbestandteile der höheren Kohlenwasserstoffe waren Ethen und Propen. Deren Hydrierung zu den Alkanen Ethan und Propan, in dem Umfang der Versuche aus Kapitel 6.1 und 6.2, konnte als unbedeutend bezüglich der Degradation identifiziert werden. Im folgenden Abschnitt werden die Reformatkomponenten Methan und Benzol sowie verschiedene Kohlenwasserstoffmischungen in größeren Mengen getestet, um in beschleunigten An-/ Abfahr-Alterungstests das Verhalten des Wassergas-Shift-Katalysators zu analysieren. Es werden lediglich HTS-Bedingungen untersucht, da diese deutlich kritischer sind (höhere Temperatur, höhere Raumgeschwindigkeit) als NTS-Bedingungen und die Reformatprodukte aus dem Reformer direkt auf den HTS-Reaktor treffen.

6.3.1 Methodik

Die Messungen während des An- und Abfahrens des Brenngaserzeugungssystems aus Kapitel 5.2 haben gezeigt, dass in den transienten Zuständen mit stark erhöhten Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen zu rechnen ist. Demnach wurde das An-/ Abfahrverhalten am Katalysator-Testreaktor nachgebildet und in mehreren Zyklen spezielle Kohlenwasserstoffe dem Katalysator zugegeben. Die Methodik ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Im oberen Bildabschnitt ist die Anfahrprozedur dargelegt, im unteren die Abfahrprozedur.

Wie in allen Tests am Katalysator-Testreaktor startet die Versuchsprozedur mit dem Aufheizen und der Probenkalzinierung in Luft bei circa 435 °C. Beide Prozesse nehmen zusammen ungefähr viereinhalb Stunden in Anspruch. Während der Anfahrtests wird nach der Kalzinierung bis 200 °C abgekühlt, das Reformat inklusive der zu untersuchenden höheren Kohlenwasserstoffe hinzugegeben und dabei der Reaktor wieder auf Betriebstemperatur aufgeheizt. Die Starttemperatur von 200 °C repräsentiert die Zündtemperatur im realen System. Der Startvorgang wird hier künstlich verlängert und über eine halbe Stunde durchgeführt. In der Realität treten die Konzentrationsspitzen demgegenüber nur wenige Minuten auf (siehe Tabelle 5-2). Anstelle einer schlag-

artigen Temperaturerhöhung und kurzzeitiger Peaks höherer Kohlenwasserstoffe von einigen Minuten (vergleiche Tabelle 5-2) wird bei dem Katalysator-Testreaktor die Temperatur entsprechend der Heizleistung des Ofens erhöht und die Kohlenwasserstoffe über einen Zeitraum von 30 min zugegeben. Damit werden deutlich kritischere Betriebssituationen am KTR abgebildet, als sie normalerweise im System auftreten. Allerdings limitiert die Heizleistung des Ofens den Temperaturanstieg, sodass die Testverhältnisse an die realen Bedingungen nur angenähert werden können. Die Heizrate liegt hier bei circa 13 K/min. Nachdem die Kohlenwasserstoffe hinzugegeben wurden, wird der Katalysator unter idealem Reformat für 2 h betrieben. Wie bereits in den Tests zuvor, wird nur die zweite Stunde ausgewertet um verlässliche Ergebnisse zu erhalten. Danach wiederholt sich der Zyklus aus Abkühlen auf 200 °C, Anfahrprozedur und Betrieb noch dreimal. Nach dem zweiten Abfahrzyklus wird der Reaktor über Nacht betrieben und der Zyklus erst am folgenden Tag fortgeführt. Zum Ende des Versuchs wird das System erneut mit Stickstoff gespült.

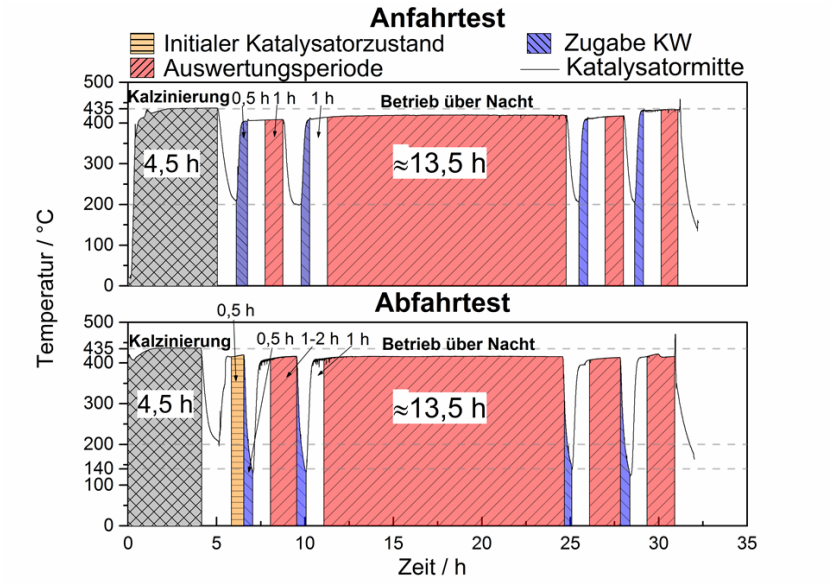


Abbildung 6.11: Testprozedur zur Identifikation kritischer Reformatkomponenten am Katalysator-Testreaktor.

Bei den Abfahrtests ist die Versuchsprozedur ähnlich. Allerdings wird hier nach der Kalzinierung ein weiterer einstündiger Betrieb durchgeführt, um die initiale Katalysatoraktivität zu überprüfen. Anschließend folgt die erste Abfahrprozedur. Wäre die initiale Katalysatoraktivität nicht gemessen worden, könnte der gemessene CO-Umsatz in der ersten Auswerteperiode (nach dem ersten Abfahrvorgang) bereits neben dem Abfahrvorgang auch durch eventuell ungünstige Betriebsbedingungen im initialen Betrieb beeinflusst worden sein. Während der halbstündigen Abfahrprozedur werden, wie bereits bei den Anfahrtests, gewisse Kohlenwasserstoffe in großer Menge hinzugegeben. Bei den Versuchen mit Methan wird die Temperatur während der Abfahrprozedur nur bis auf 140 °C gesenkt, um zu vermeiden, dass Wasser auskondensiert. Bei den Tests mit anderen Kohlenwasserstoffen konnte die Temperatur aufgrund einer Restriktion des Teststands nur bis auf 200 °C gesenkt werden. Wie schon bei den Anfahrtests können auch bei den Abfahrtests

die realen Verhältnisse nur angenähert werden. Im realen Fall sinken die Temperaturen schlagartig, sobald die Reformatproduktion im Reformer stoppt und die Wassergas-Shift-Reaktion zum Erliegen kommt. Am Katalysator-Testreaktor nimmt es mehr Zeit in Anspruch, bis der Katalysator abgekühlt ist. Die Kühlrate liegt hier bei circa 10 K/min. Analog zu den Anfahrtests wird die Versuchsprozedur ebenfalls viermal wiederholt und der Test über Nacht durchgeführt.

Die untersuchten Mengen an Kohlenwasserstoffen sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst. Neben den Konzentrationen und der Peakdauer sind zum Vergleich die Durchschnittswerte der beobachteten Peaks im realen Fall gegenübergestellt. Bei Methan und Benzol handelt es sich hierbei um die gerundeten Durchschnittswerte realer Messungen. Bei den Komponenten Propan, Penten und Hexen wurden Schätzungen vorgenommen, da diese Spezies während der transienten Betriebszustände nicht direkt mit der Analytik gemessen wurden.

Tabelle 6-2: Untersuchte Spezies und Mengen während der beschleunigten An-/ Abfahr-Alterungstests.

Komponente	**Menge untersucht**	**Menge nachgewiesen**	**Dauer untersucht**	**Dauer nachgewiesen**
	ppmv (feucht)	**ppmv (trocken)**	**min**	**min**
Methan	50000	Ø= 13000	30	Ø= 3,5
Benzol	1500-16000	Ø= 1100	30	Ø= 3
Mischung 1 (C_2-C_6)	Jeweils 1500 (∑=9000)/ 5000 (∑=30000)	Ø= 7700	30	Ø= 3
Mischung 2 (C_5-C_6)	Jeweils 5000 (∑=10000)	Ø= 1000	30	Ø= 3
Mischung 3 (C_2-C_3)	Jeweils 5000 (∑=20000)	Ø= 8700	30	Ø= 3

Den Zahlenwerten aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass deutlich höhere Konzentrationen untersucht wurden, als im Durchschnitt im realen Fall gemessen wurden. Die angegebenen untersuchten Werte beziehen sich weiterhin auf feuchtes Reformat, die nachgewiesenen Werte auf trockenes. Bei Methan wurden 50000 ppmv über 30 min untersucht. Bei Benzol wurde in den meisten Versuchen mit 1500 ppmv beziehungsweise 5000 ppmv gearbeitet, in einem Sonderfall sogar mit 16000 ppmv. Die Kohlenwasserstoffmischung 1 setzte sich aus den Komponenten Ethen, Ethan, Propen, Propan, Penten und Hexen zusammen. Buten in der Reihe der Alkene wurde aufgrund einer verfahrenstechnisch aufwendigen Zugabe ins System vernachlässigt. Bei Mischung 1 wurden die Komponenten jeweils mit 1500 ppmv und 5000 ppmv untersucht, bei Mischung 2 und 3 jeweils mit 5000 ppmv. Mischung 2 setzte sich nur aus den höheren Alkenen Penten und Hexen zusammen. In Mischung 3 wurden die C_2-C_3 Kohlenwasserstoffe Ethen, Ethan, Propen und Propan separat untersucht.

6.3.2 Ergebnisse

Kritische Komponente Methan

Die Untersuchungen mit Methan sollten den Kohlenwasserstoff als kritische Komponente bestenfalls ausschließen, da Methan zwangsläufig im System in größeren Mengen vorhanden ist. Die Versuchsergebnisse sind in den Abbildungen 6.12 und 6.13 für die Katalysatoren A und B darge-

stellt. Bereits in Kapitel 6.2 hatte sich Katalysator A als ungeeignet für die Anwendung im Brenngaserzeugungssystem herausgestellt. Dementsprechend wurden für diesen Katalysator die Untersuchungen auf ein Minimum reduziert. Allerdings sollte trotzdem herausgefunden werden, ob ein deutlich unvollständiger Umsatz an Kraftstoff ein Deaktivierungsgrund ist. In den oberen Diagrammen der Abbildungen 6.12 und 6.13 sind jeweils die durchschnittlichen CO-Umsätze innerhalb der einzelnen Auswerteperioden abgebildet. Bei den Abfahrversuchen ergibt sich aus der unterschiedlichen Versuchsmethodik (siehe oben) ein weiterer berechneter Umsatz. Neben den durchgeführten neuen Versuchen wurden ebenfalls die Ergebnisse des stabilsten und instabilsten Katalysators der Abfahrvorgänge aus Kapitel 6.2 erneut implementiert. Der Vergleich zwischen den neuen und alten Versuchsergebnissen soll den Einfluss der untersuchten Kohlenwasserstoffe besser verdeutlichen.

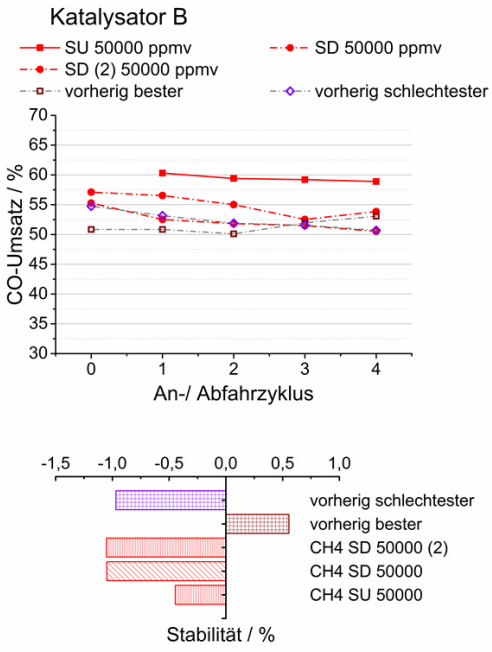


Abbildung 6.12: Einfluss von CH_4 auf die Stabilität von Katalysator B während des An- und Abfahrens (SU=startup, SD=shutdown). Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

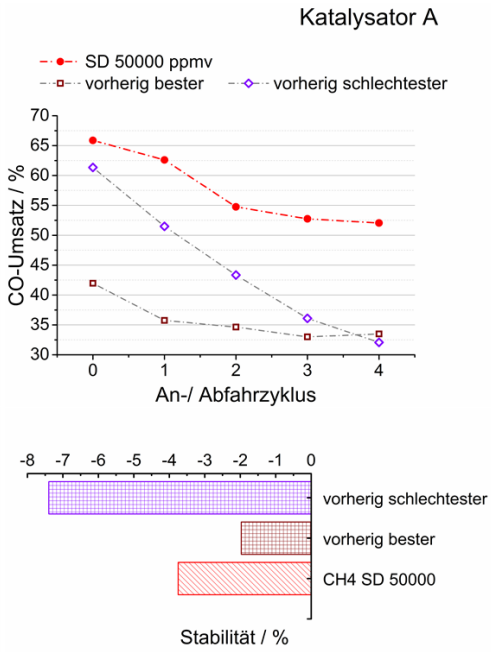


Abbildung 6.13: Einfluss von CH_4 auf die Stabilität von Katalysator A während des An- und Abfahrens (SU=startup, SD=shutdown). Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

In Abbildung 6.12 zeigt sich für Katalysator B eine leichte, beinahe vernachlässigbar kleine Deaktivierung der Katalysatorproben. Die stärkste Deaktivierung konnte bei dem Abfahr-Reproduktionsversuch (SD=shutdown, Abfahrversuch) beobachtet werden, bei dem der CO-Umsatz von 55,3 % auf 50,5 % sank. Die Unterschiede in den anfänglichen CO-Umsätzen der jeweiligen Tests verdeutlichen wiederum eine gewisse Probenvariabilität. Hier schwankte die Anfangsaktivität zwischen 55,3 % und 60,3 %. Im Stabilitätsdiagramm[33] im unteren Teil der Abbildung wird deutlich, dass die Deaktivierung stets innerhalb beziehungsweise an der Grenze des

[33] Die Stabilität wurde hier, analog zu den Ergebnissen aus Kapitel 6.2, nach der beschriebenen Methodik in Kapitel 4.1.2.1 berechnet.

Bereichs „vorherig bester/ vorherig schlechtester“ lag. Dies verdeutlicht den unbedeutenden Einfluss von CH_4 bezüglich der Deaktivierung bei Katalysator B. Allerdings scheint das Abfahren eine signifikantere Deaktivierung im Vergleich zum Anfahren (SU=startup, Anfahrversuch) zu verursachen. Bei Katalysator A war ebenfalls kein signifikanter Einfluss durch die Zugabe von 50000 ppmv beim Abfahren zu erkennen. Die beobachtete Deaktivierung war deutlich stärker als bei Katalysator B, lag allerdings aufgrund der sehr niedrigen Stabilität des Katalysators in den vorherigen Abfahrtests im Bereich der Ergebnisse des „vorherig besten/ vorherig schlechtesten“. Ein interessantes Nebenresultat war, dass die zugeführten Mengen an Methan bei Katalysator B in gleichem Umfang am Reaktoraustritt wieder gemessen werden konnten, bei Katalysator A nur ungefähr die Hälfte. Das spricht dafür, dass Methan bei Katalysator B vermutlich nicht auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert ist und nicht zu Nebenreaktionen geführt hat. Bei Katalysator A waren Nebenreaktionen wahrscheinlicher.

Es lässt sich für beide Katalysatoren festhalten, dass auch große Mengen von 50000 ppmv Methan über 30 min weder während des An-/ noch des Abfahrens einen deutlichen Einfluss auf die Katalysatorstabilität ausüben. Die Berechnungen aus Kapitel 5.2, in denen das Potential von CH_4 zur Kohlenstoffbildung abgeschätzt wurde, sind damit in Übereinstimmung mit diesen experimentellen Ergebnissen.

Kritische Komponente Benzol

Die Versuche mit Benzol als kritischer Komponente sind in den Abbildungen 6.14 und 6.15 dargestellt. Bei Katalysator B wurden An- und Abfahrtests mit jeweils 1500 ppmv und 5000 ppmv sowie ein Anfahrtest mit 16000 ppmv durchgeführt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen mit Methan konnte hier eine stärkere Alterung erkannt werden. Trotzdem erfuhren die Proben keine vollständige Deaktivierung.

Katalysator B alterte am stärksten beim Abfahren mit 5000 ppmv, bei dem der CO-Umsatz von anfänglichen 62,7 % auf 55,0 % sank, was einem Stabilitätsverlust von durchschnittlich -1,8 Prozentpunkten entsprach. In vielen Versuchen konnte eine stärkere Deaktivierung innerhalb der ersten Zyklen erkannt werden, welche später abflachte beziehungsweise in eine Art „Sättigung“ verlief. Dies könnte durch die bereits unter stationären Bedingungen beobachtete „Einlaufperiode“ mit beeinflusst worden sein. Werden die Ergebnisse bezüglich der Stabilität mit den Werten der „vorherig besten/ vorherig schlechtesten“-Versuche verglichen, so lässt sich leicht erkennen, dass alle Katalysatoren, bis auf die Probe des Reproduktionsversuchs mit 5000 ppmv beim Anfahren (C6H6 SU 5000 (2)), stärker deaktivierten. Die Werte lagen zwischen den zuvor angesprochenen -1,8 und -0,4 Prozentpunkten. Dies ist der Beweis für den negativen Einfluss der kritischen Komponente Benzol auf die WGS-Katalysatoraktivität. Wie schon bei den Tests mit Methan schien auch hier stärkere Deaktivierung bei den Abfahrversuchen, verglichen zu den Anfahrversuchen, aufzutreten. Gegebenenfalls verursachen Nebenreaktionen, abhängig von den unterschiedlichen Temperaturniveaus während des An- und Abfahrens, divergent starke Deaktivierung.

Die Unstimmigkeit zwischen den Werten der beiden 5000 ppmv Anfahrversuche zeigt auch eine gewisse Variabilität in der Aktivität und Stabilität der Proben des Katalysators B. Als weiteren interessanten Aspekt lässt sich festhalten, dass kein signifikanter Unterschied in der Deaktivie-

rung zu erkennen war, wenn die Benzolkonzentration von 1500-16000 ppmv variiert wurde. In diesem Bereich scheint die Degradation nicht sensibel bezüglich der Benzolmenge zu sein.

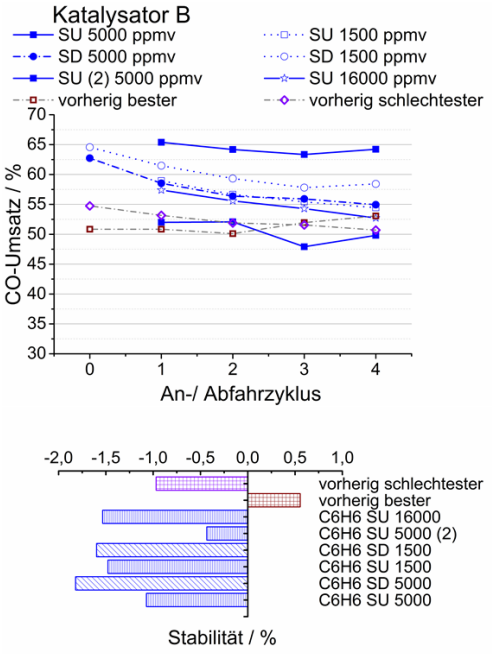


Abbildung 6.14: Einfluss von C_6H_6 auf die Stabilität von Katalysator B während des An- und Abfahrens (SU=startup, SD=shutdown). Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

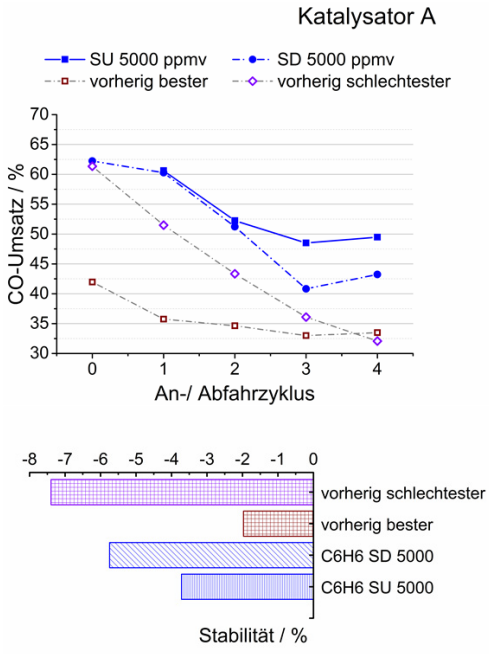


Abbildung 6.15: Einfluss von C_6H_6 auf die Stabilität von Katalysator A während des An- und Abfahrens (SU=startup, SD=shutdown). Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

Bei Katalysator A wurden lediglich ein Anfahr- und ein Abfahrtest mit 5000 ppmv Benzol durchgeführt. Wie bereits bei Methan lag die beobachtete Deaktivierung deutlich über der von Katalysator B und im Bereich „vorherig bester/ vorherig schlechtester“. Auch hier konnte beobachtet werden, dass der Katalysator stärker während des Abfahrens degradierte. Der Stabilitätsverlust lag zwischen -5,8 bis -3,7 Prozentpunkten.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Komponente Benzol kritisch bezüglich der Katalysatorstabilität des Wassergas-Shift-Reaktors ist. Die Degradation scheint nahezu unabhängig der Benzolkonzentration zwischen 1500 ppmv und 16000 ppmv und während des Abfahrens stärker ausgeprägt zu sein als während des Anfahrens.

Kritische Kohlenwasserstoffmischungen

Es wurden drei verschiedene Kohlenwasserstoffmischungen, entsprechend der Angaben aus Tabelle 6-2 untersucht. Die Ergebnisse sind für Katalysator A und B in den Abbildungen 6.16 und 6.17 zu sehen. Katalysator A wurde lediglich mit Mischung 1 getestet, Katalysator B zusätzlich mit den Mischungen 2 und 3. Die Ergebnisse der Mischung 1 sind in den Abbildungen in Grün, die für Mischung 2 in Orange und für Mischung 3 in Schwarz dargestellt. Bei Katalysator B zeigen die Kurven, bis auf die unterschiedliche Lage aufgrund der divergenten initialen Katalysatoraktivi-

täten, ähnliche Verläufe mit korrespondierender Steigung auf. Im Vergleich zu den Benzol- und Methanergebnissen sind die Steigungen der Kurven allerdings steiler, was sich in einer geringeren Stabilität widerspiegelt. In allen untersuchten Fällen sind die Katalysatoren verhältnismäßig stark deaktiviert und liegen außerhalb des Bereichs „vorherig bester/ vorherig schlechtester". Die Stabilität variierte im Bereich zwischen -2,9 und -1,7 Prozentpunkten. Mischung 1, bei der eine Gesamtmenge von 9000 ppmv (1500 ppmv je Komponente) und 30000 ppmv (5000 ppmv je Komponente) untersucht wurde, zeigte stärkste Deaktivierung während des 5000 ppmv Abfahrversuchs. Hier sank der CO-Umsatz von anfänglich 59,4 % auf 47,7 % ab. Abseits davon war bei Mischung 1 die Tendenz einer stärkeren Deaktivierung während des Abfahrens im Vergleich zum Anfahren nicht stringent zu beobachten. Bei 1500 ppmv zeigten beide Proben während des An- und Abfahrens ähnliche Ergebnisse, wobei der Katalysator sogar beim Anfahren etwas mehr an Aktivität einbüßte. Ebenso waren zum Teil nur geringe Unterschiede zwischen den Versuchen mit 1500 ppmv und 5000 ppmv Kohlenwasserstoffe zu erkennen, wie es bei den Anfahrversuchen der Fall war.

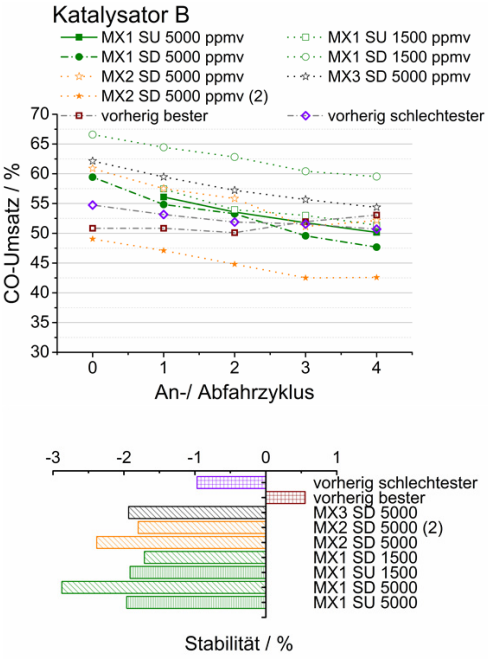


Abbildung 6.16: Einfluss von C_nH_m-Mischungen auf die Stabilität von Katalysator B während des An- und Abfahrens (MX=mixture, SU=startup, SD=shutdown). Messwerte nach „Multigas™ 2030D" und „Cirrus™ 2".

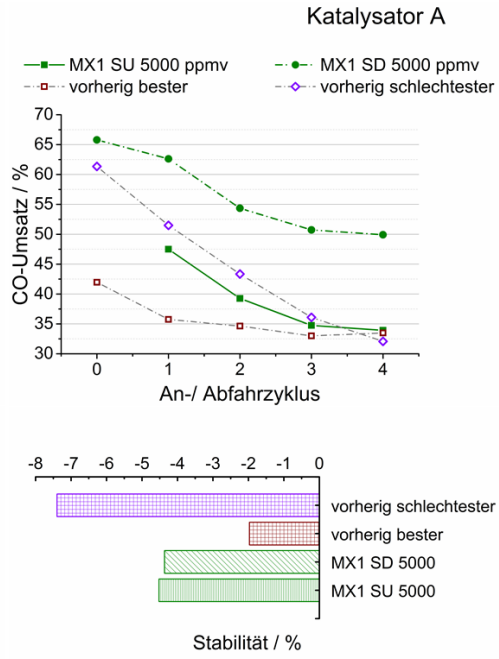


Abbildung 6.17: Einfluss von C_nH_m-Mischungen auf die Stabilität von Katalysator A während des An- und Abfahrens (MX=mixture, SU=startup, SD=shutdown). Messwerte nach „Multigas™ 2030D" und „Cirrus™ 2".

Der Versuch mit Mischung 2, bei dem lediglich jeweils 5000 ppmv Penten und Hexen hinzugegeben wurden, zeigte eine deutliche Deaktivierung mit einem Stabilitätsverlust von -2,4 Prozentpunkten. Dies deutet darauf hin, dass höhere Alkene als potentiell kritisch bezüglich der Katalysatordegradation zu bewerten sind. Dieser Trend konnte durch den Reproduktionstest allerdings nicht eindeutig bestätigt werden, indem eine ähnlich ausgeprägte Alterung wie bei dem

1500 ppmv Abfahrtest mit Mischung 1 gemessen werden konnte. Allerdings sollte hierbei auch die außergewöhnlich niedrige Anfangsaktivität der Probe des „MX2 SD 5000 (2)"-Tests mit berücksichtigt werden (siehe Abbildung 6.16). Diese macht es schwierig, die Tests untereinander direkt zu vergleichen. Weitere Untersuchungen sind an dieser Stelle notwendig, um detailliert die kritischen Komponenten der Mischungen zu identifizieren. Denn wie auch die Ergebnisse mit Mischung 3 zeigten, degradierte der Katalysator bei jeweils 5000 ppmv Ethen, Ethan, Propen und Propan durchschnittlich mit -1,9 Prozentpunkten. Anscheinend tragen alle untersuchten Komponenten mit einem gewissen Anteil der Katalysatordeaktivierung bei.

Innerhalb der Versuche konnte bestätigt werden, dass Nebenreaktionen durch die Kohlenwasserstoffe auftraten. Neben der typischen Hydrierung der Alkene zu Alkanen, welche sich bei höheren Temperaturen stärker ausgeprägte (siehe oben), konnte eine stark erhöhte Temperaturdifferenz entlang der Katalysatorachse von 60-70 K beobachtet werden, während die Kohlenwasserstoffe Penten und Hexen hinzugegeben wurden. Diese Temperaturdifferenz liegt bei reinem WGS-Betrieb am Katalysator-Testreaktor typischerweise im Bereich von ≈30 K. Ebenso traten Nebenreaktionen bei der Zugabe von Penten und Hexen allein schon in der Gasphase bei circa 400 °C auf, wie separate Experimente ohne Katalysator zeigten. Inwieweit einzelne Nebenreaktionen die beobachtete Katalysatordeaktivierung beeinflussten, kann anhand der gesammelten Informationen allerdings nicht beurteilt werden.

Bei Katalysator A zeigte sich erneut stärkere Degradation als bei Katalysator B, wobei diese wiederum im Bereich „vorherig bester/ vorherig schlechtester" lag. Katalysator A deaktivierte unter An- und Abfahrbedingungen mit Mischung 1 vergleichbar im Bereich zwischen -4,5 bis -4,4 Prozentpunkten, obwohl beide Proben eine deutlich unterschiedliche Anfangsaktivität aufwiesen. **Es zeigte sich kein besonderer Unterschied im Degradationsverhalten zwischen den Versuchen mit Methan, Benzol und der Kohlenwasserstoffmischung. Das deutet eindeutig darauf hin, dass die untersuchten Kohlenwasserstoffe nicht Hauptdeaktivierungsgrund des Katalysators A sein können, wie es noch nach den Beobachtungen auf Systemebene in Kapitel 5 für möglich gehalten wurde. Gegensätzlich dazu ist eine evidente Korrelation zwischen der Präsenz der Kohlenwasserstoffmischungen oder Benzol und der Deaktivierung bei Katalysator B zu erkennen. Eine vollständige Katalysatordeaktivierung konnte jedoch in keinem Fall beobachtet werden.**

Diskussion

In diesem Kapitel wurden die potentiell kritischen Komponenten Methan und Benzol sowie drei Kohlenwasserstoffmischungen untersucht.

In beschleunigten Alterungstests sollte herausgefunden werden, ob und in welchem Ausmaß die Katalysatoren A und B durch die jeweiligen Kohlenwasserstoffe deaktivieren. Die Ergebnisse lieferten einen Trend zwischen Komponente und Grad der Deaktivierung, welcher in Tabelle 6-3 in aufsteigender Reihenfolge dargestellt ist.

Tabelle 6-3: Stabilität der Katalysatoren A und B bei der Untersuchung der kritischen Reformatkomponenten.

Komponente	Menge untersucht	Dauer untersucht	Stabilität Katalysator A	Stabilität Katalysator B
	ppmv (feucht)	min	Prozentpunkte	Prozentpunkte
Methan	50000	30	-3,8	-0,5 bis -1,1
Benzol	1500-16000	30	-3,7 bis -5,8	-0,4 bis -1,8
Mischung 3 (C_2-C_3)	Jeweils 5000 (∑=20000)	30	-	-1,9
Mischung 2 (C_5-C_6)	Jeweils 5000 (∑=10000)	30	-	-1,8 bis -2,4
Mischung 1 (C_2-C_6)	Jeweils 1500 (∑=9000)/ 5000 (∑=30000)	30	-4,4 bis -4,5	-1,7 bis -2,9

Aus den Ergebnissen konnten folgende Schlüsse gezogen werden:

- Katalysator A:
  - Die Präsenz höherer Kohlenwasserstoffe ist nicht der Hauptdeaktivierungsgrund. Die Deaktivierung tritt unabhängig von den Kohlenwasserstoffen stets in großem Umfang auf.
- Katalysator B:
  - Die Präsenz höherer Kohlenwasserstoffe ist ein Deaktivierungsgrund.
  - Methan hat einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die Katalysatordeaktivierung.
  - Benzol hat einen Einfluss auf die Katalysatordeaktivierung.
  - Die C_2-C_6 Kohlenwasserstoffe haben einen deutlichen Einfluss auf die Katalysatordeaktivierung.

Wie bereits zum Ende von Kapitel 5 vermutet, bestätigt sich hier, dass das Abfahren des Katalysators kritischer ist als das Anfahren. Eventuell treten, abhängig vom Temperaturniveau, unterschiedlich kritische Nebenreaktionen auf.

6.4 Weitere kritische Betriebsbedingungen

Nachdem im Verlauf der Abschnitte 6.1 bis 6.3 kritische Parameter im stationären sowie transienten Zustand untersucht wurden, werden in diesem Teilkapitel ergänzende kritische Betriebsbedingungen geprüft. Die untersuchten Parameter sind im Folgenden aufgelistet:

- Es wurde gesondert der Einfluss der **Raumgeschwindigkeit** auf die WGS-Katalysatorstabilität analysiert.
- Der Einfluss von **Temperaturspitzen** wurde detaillierter untersucht und ein Temperaturfenster für unkritische Peaks festgelegt.

Weiterhin wurde der Effekt von schnell aufeinanderfolgenden Temperaturzyklen bei beiden Katalysatoren A und B untersucht. In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss der Wasserkondensation erforscht. Die Ergebnisse sind im Anhang, in den Kapiteln 15.4.2 und 15.4.3 detailliert beschrieben. Die Hauptergebnisse dieser beiden Testreihen werden aber auch in der Gesamtdiskussion der Ergebnisse in Kapitel 6.5 zusammengefasst.

6.4.1 Raumgeschwindigkeit

Wie die Ergebnisse aus Kapitel 5 und 6 zeigten, setzten die Wassergas-Shift-Katalysatoren deutlich weniger Kohlenmonoxid um und arbeiteten instabilerer bei hohen Raumgeschwindigkeiten (Volllast oder HTS-Bedingungen) als bei Niedrigen (Teillast oder NTS-Bedingungen). Aufgrund der kürzeren Verweilzeit wurden niedrigere Umsätze gemessen, allerdings konnte auch ein instabilerer Betrieb beobachtet werden. Niedrigere Umsätze und zum Teil ebenfalls Deaktivierung der WGS-Katalysatoren konnten auch in der Literatur beobachtet werden [88; 122]. Um den Effekt der Raumgeschwindigkeit separat zu untersuchen, wurden Proben von Katalysator B unter Hochtemperatur-Shift-Bedingungen mit idealem Reformat für jeweils 72 h bei einer Raumgeschwindigkeit von zum einen 45000 1/h und zum anderen 144000 1/h betrieben. Im Vergleich dazu liegt die Raumgeschwindigkeit unter Volllast im System bei 90000 1/h. Das HTS-Temperaturniveau von T_{ein}=380 °C wurde gewählt, da dieses prinzipiell kritischer ist als das der Niedertemperatur-Stufe. Weiterhin wurde ein potentieller Einfluss höherer Kohlenwasserstoffe dadurch unterbunden, dass ideales Reformat (siehe Tabelle 6-1) verwendet wurde. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 6.18 dargestellt.

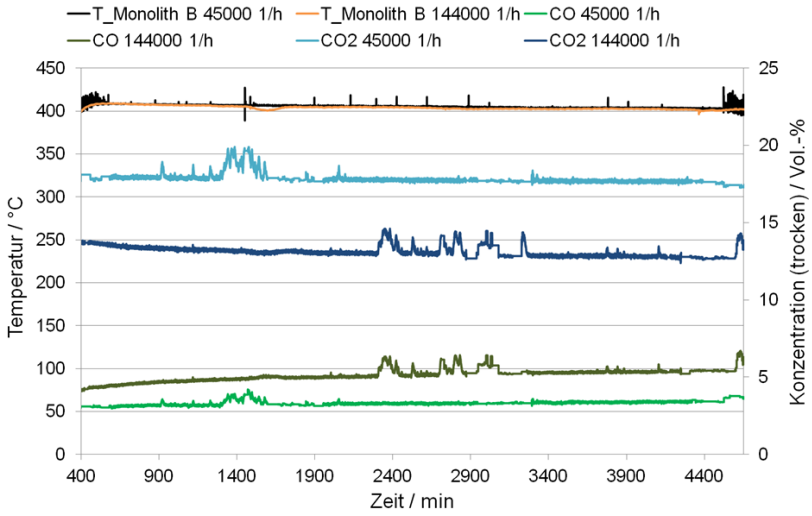


Abbildung 6.18: Stabilität von Katalysator B bei Raumgeschwindigkeiten von 45000 1/h und 144000 1/h. Betrieb unter HTS-Bedingungen und idealem Reformat. Messwerte nach „Multigas^{TM} 2030D“ und „Cirrus^{TM} 2“.

Während des Versuchs bei einer Raumgeschwindigkeit von 45000 1/h konnte nur eine geringe Deaktivierung beobachtet werden. Die anfängliche CO-Konzentration betrug 3,1 Vol.-%. in den

ersten beiden Versuchsstunden. In den letzten beiden Versuchsstunden war ein gewisser Anstieg zu beobachten und es wurden durchschnittlich 3,7 Vol.-% gemessen. Vor diesem Konzentrationspeak wurden aber über einen Zeitraum von circa 49 h durchschnittlich 3,3 Vol.-% gemessen (siehe Abbildung 6.18). Im Zeitraum zwischen Minute 1330 und 1590 traten Probleme mit der FTIR/ MS-Analytik auf, sodass diese Werte nicht mit in die Auswertung einbezogen wurden. Der relativ stabile Verlauf der CO-Konzentration ähnelt dem des 72 h-Versuchs im stationären Zustand aus Kapitel 6.1.2 mit einer Raumgeschwindigkeit von 90000 1/h, bei dem aber eine etwas deutlichere Deaktivierung beobachtet werden konnte. Bei dem Vergleich der Werte muss wiederum eine gewisse Probenvariabilität berücksichtigt werden. Im Gegensatz zu dem relativ stabilen Betrieb unter 45000 1/h deaktivierte der Katalysator deutlicher bei einer Raumgeschwindigkeit von 144000 1/h, wie Abbildung 6.18 zeigt. Die anfängliche CO-Konzentration lag in den ersten beiden Betriebsstunden im Durchschnitt, aufgrund der kürzeren Verweilzeit des Reformats, bereits bei 4,4 Vol.-% und stieg allein in den ersten 24 h bis auf 5,0 Vol.-% CO. Danach stellte sich eine gewisse „Sättigung“ ein und zum Ende des 72 h-Versuchs konnte eine durchschnittliche Konzentration von 5,4 Vol.-% gemessen werden. Wiederum blieben hier die Bereiche des Versuchs, in denen erhöhte CO- und CO_2-Konzentrationen gemessen wurden (Minute 2295-3085 und ab Minute 4595 bis zum Ende) in der Auswertung unberücksichtigt, da diese Peaks erneut auf Probleme mit der Analytik zurückgeführt werden konnten. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass bei ansonsten identischen Bedingungen eine erhöhte Raumgeschwindigkeit nicht nur einen schlechteren CO-Umsatz aufgrund der verringerten Verweilzeit provoziert, sondern auch zur Deaktivierung des hier untersuchten Katalysators B führt.

Die beobachtete Deaktivierung bei hoher Raumgeschwindigkeit könnte mit dem Reaktionsverlauf, welcher in [128] dargestellt ist, erklärt werden (siehe auch Kapitel 3.2.3, Abbildung 3.5). Durch eine sehr hohe Raumgeschwindigkeit adsorbieren immer mehr Reaktionsedukte auf der aktiven Katalysatoroberfläche und können nicht in dem Umfang reagieren und desorbieren wie neue Edukte nachgeliefert werden. So blockieren diese Edukte nach und nach die aktiven Zentren und es können beispielsweise nur noch die Randatome zur Reaktion zur Verfügung stehen. Ebenso bietet die in der Literatur vielfach zitierte Karbonat-/ Formiatbildung und deren Zerfall eine Erklärung für die Deaktivierung. Wie für den „Assoziativen Mechanismus“ in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben wird, ist der Zerfall der Karbonate/ Formiate zu den Reaktionsprodukten ein geschwindigkeitslimitierender Reaktionsschritt [16; 79; 84, pp.2916-2917]. Eventuell stellt sich erst im Betriebsverlauf ein Gleichgewicht zwischen dem Zerfall und der Bildung von Karbonaten/ Formiaten ein. Beide Mechanismen erklären, warum die hier untersuchten Katalysatoren bis auf wenige Ausnahmen nie vollständig deaktivierten, sondern nach anfänglich deutlichem Aktivitätsverlust in eine Art „Sättigung“ übergingen. Der Grad der Deaktivierung muss folglich auch abhängig von der Höhe der Raumgeschwindigkeit sein.

Die Erkenntnis, dass eine hohe Raumgeschwindigkeit ein kritischer Betriebsparameter ist, muss zusätzlich auf Systemebene untersucht werden. Dies folgt in Kapitel 8.

6.4.2 Temperaturspitzen

Bereits in den Kapiteln 3.1.2 und 5.2 konnten Temperaturspitzen als kritische Betriebszustände identifiziert werden. Dort deaktivierte der Katalysator A der HTS-Stufe deutlich nach einem kurz-

zeitigen Temperaturpeak auf 800 °C beziehungsweise 960 °C. Bei Temperaturspitzen bis 510 °C wurde hingegen keine Deaktivierung bemerkt. Im Verlauf der Versuche auf Katalysatorebene an dem Katalysator-Testreaktor trat durch unterschiedliche Ursachen eine Reihe von Temperaturspitzen auf. Aus diesen Ergebnissen kann ein Temperaturfenster für kritische und unkritische Temperaturpeaks festgelegt werden. Bei Katalysator A sind Temperaturspitzen bis 580 °C unkritisch, wie Abbildung 6.19 zeigt. Ab Minute 360 erlebte der Katalysator über 20 min lang eine Temperatur oberhalb von 540 °C. Innerhalb dieses Versuchs deaktivierte der Katalysator zwar, wie an dem steigenden CO-Gehalt zu erkennen ist. Allerdings konnte in einem vergleichbaren Versuch ohne Temperaturpeak eine ähnliche Deaktivierung beobachtet werden. Demnach kann der Temperaturspitze kein negativer Einfluss auf die Katalysatoraktivität nachgewiesen werden. Wie die beschriebenen Versuche aus den Kapiteln 3.1.2 und 5.2 zeigten, sind kurzzeitige Temperaturspitzen bis 800 °C beziehungsweise bis 960 °C sehr kritisch und beschädigen den Katalysator (siehe Abbildung 5.8). Ein ähnlich hoher Temperaturpeak bis 1048 °C, welcher durch eine versehentliche Wasserstoffoxidation verursacht wurde, führte auch auf Katalysatorebene zur vollständigen Deaktivierung, wie in Abbildung 6.20 zu erkennen ist. Es ist deutlich zu sehen, dass der Katalysator nicht mehr arbeitete, da keine Temperaturdifferenz mehr zwischen Katalysatorein- und -austritt gemessen werden konnte. Über Temperaturspitzen im Bereich zwischen 580 °C und 800 °C kann aber keine Aussage getroffen werden.

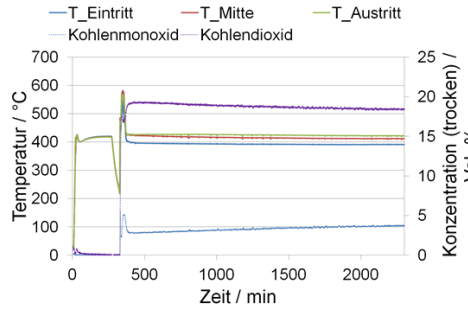


Abbildung 6.19: Kein Einfluss eines langen Temperaturpeaks bis 580 °C auf die Aktivität von Katalysator A. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

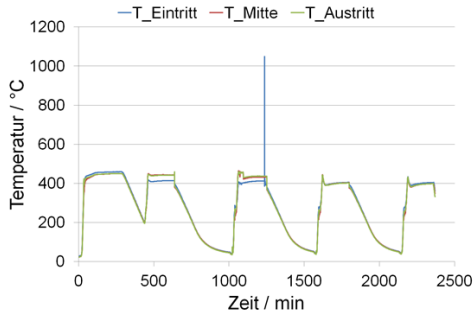


Abbildung 6.20: Vollständige Deaktivierung von Katalysator A durch eine kurzzeitigeTemperaturspitze bis 1048 °C.

Bei Katalysator B kann mit Hilfe des in Abbildung 6.21 gezeigten Versuchs validiert werden, dass auch mehrere aufeinanderfolgende Temperaturspitzen bis 560 °C nicht kritisch zu bewerten sind. Hier arbeitete der Katalysator trotz drei merklichen Temperaturspitzen ohne deutliche Einschränkung auf gleichem Aktivitätsniveau weiter, was an dem nahezu konstanten CO-Gehalt zu sehen war. Wie bereits bei Katalysator A führen kurzzeitig große Temperaturspitzen zu sehr starker Deaktivierung bei Katalysator B. Abbildung 6.22 gibt ein Beispiel dafür. Die Temperatur stieg durch eine unerwünschte Oxidationsreaktion auf 1070 °C im Katalysator an und beschädigte diesen drastisch. Wie an der CO-Konzentration abgelesen werden kann, stieg diese von ≈3,4 Vol.-% auf ≈7,1 Vol.-% an. Bei Katalysator B kann ebenso keine Aussage über die Stabilität des Katalysators bei Temperaturspitzen zwischen 560 °C und 1070 °C getroffen werden.

Die Ergebnisse zeigen ein sehr ähnliches Verhalten beider Katalysatoren bezüglich temporärer Temperaturspitzen. In jedem Fall sind starke Temperaturanstiege zu vermeiden, allerdings sind diese bei Katalysator A bis 580 °C und bei Katalysator B bis 560 °C als unkritisch zu bewerten.

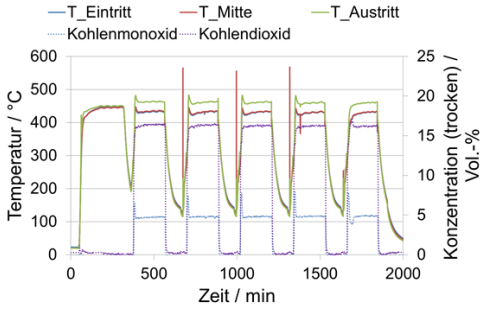


Abbildung 6.21: Stabiler Betrieb von Katalysator B trotz mehrfach hintereinander auftretenden Temperaturspitzen bis 560 °C. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

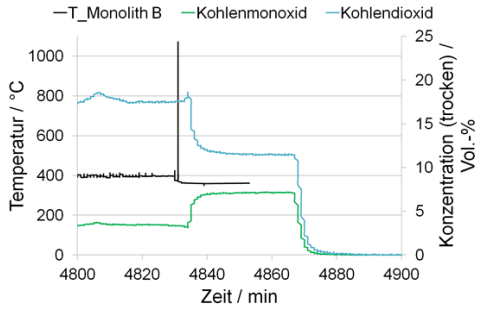


Abbildung 6.22: Starke Deaktivierung von Katalysator B durch einen kurzzeitigen Temperaturpeak von 1070 °C. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

Diskussion

Zusätzlich zu den intensiven Untersuchungen auf Katalysatorebene in den Kapiteln 6.1 bis 6.3 wurden in diesem Abschnitt weitere potentiell kritische Parameter experimentell untersucht. Diese Parameter wurden, soweit wie möglich, separat untersucht, um ihre spezifischen Effekte zu identifizieren. Die Haupterkenntnisse dieses Kapitels sind:

- **Raumgeschwindigkeit:** Eine erhöhte Raumgeschwindigkeit führt aufgrund einer geringeren Verweilzeit nicht nur zu niedrigeren CO-Umsätzen, sondern kann zu einer stärkeren Deaktivierung des WGS-Katalysators führen. Dieser Effekt kann durch die Blockade von aktiven Zentren durch Reformatkomponenten oder Reaktionszwischenprodukte erklärt werden.
- **Temperaturspitzen:**
  - Katalysator A: Temperaturpeaks sind bis 580 °C unkritisch, ab 800 °C tritt sehr starke Deaktivierung auf.
  - Katalysator B: Temperaturpeaks sind bis 560 °C unkritisch, ab 1070 °C tritt sehr starke Deaktivierung auf.

6.5 Diskussion der Ergebnisse

In Kapitel 6 wurden die in Kapitel 5 identifizierten kritischen Betriebsparameter auf Katalysatorebene detaillierter untersucht. Die Vielzahl der durchgeführten Experimente und gewonnen Messergebnisse erlaubten eine Klassifizierung der beobachteten Katalysatordeaktivierung, welche in Tabelle 6-4 dargestellt ist. Neben dem ursprünglich im Brenngaserzeugungssystem eingesetzten Katalysator A wurde ein weiterer Katalysator B untersucht.

Im stationären Zustand war Katalysator A unter HTS-Bedingungen sehr aktiv, aber instabil. Unter NTS-Bedingungen konnte der Katalysator lediglich sehr niedrige, aber stabilere Umsätze erreichen. Im Durchschnitt lagen diese bei 37 % bei idealem und bei 34,4 % bei realem Reformat. Zudem variierten die Proben von Katalysator A zum Teil auffallend stark bezüglich Aktivität und Stabilität. Demgegenüber arbeitete Katalysator B unter stationären Bedingungen deutlich stabiler unter HTS- und aktiver unter NTS-Bedingungen. Aber auch bei Katalysator B konnte eine geringe Deaktivierung unter HTS-Bedingungen beobachtet werden. Die durchschnittlichen Umsätze lagen hier bei 59,6 % bei idealem Reformat und 58,3 % bei Realem. Die Proben von Katalysator B variierten nur begrenzt untereinander.

Tabelle 6-4: Aktivität und Stabilität der Katalysatoren A und B, unterteilt nach den untersuchten Betriebsparametern.

Durchschnittlicher CO-Umsatz/ %			**Katalysator A**		**Katalysator B**	
Stationär			*Ideal*	*Real*	*Ideal*	*Real*
	HTS		53,7	54,8	59,6	58,3
	NTS		37	34,4	64,4	61,7
Abfahrverhalten	*HTS*	*Reformat*	44,4	44,9	59,8	56,3
		Luft	35,8	47,8	55,9	51,4
		Luft/ Wasserdampf	47,1	36	53,4	52,4
	NTS	*Reformat*	62,6	66	56	64
		Luft	65,7	63,7	66,2	65,5
		Luft/ Wasserdampf	61,6	51,9	55,6	44,3

	Katalysator A					**Katalysator B**				
Kritische Reformatkomponenten	CH_4	C_6H_6	*KW 1*	*KW 2*	*KW 3*	CH_4	C_6H_6	*KW 1*	*KW 2*	*KW 3*
	57,6	52,14	47,8	-	-	55,6	57,4	55,6	50,4	57,8

Weitere Parameter	*GHSV / 1/h*	*T-Peaks / °C*	*T-Zyklen / %*	*Kondensation*	*GHSV / 1/h*	*T-Peaks / °C*	*T-Zyklen / %*	*Kondensation/ %*
	-	580 800	44,2	-	45000 144000	560 1070	61,8	47

Legende					
	Sehr gute Stabilität/ Aktivität	Gute Stabilität/ Aktivität	mittelmäßige Stabilität/ Aktivität	schlechte Stabilität/ Aktivität	Keine Untersuchung

Im Abgleich mit der Literatur deaktivierten beide Katalysatoren ebenfalls stärker während der Abfahrtests im Vergleich zum stationären Betrieb. Beide Katalysatoren zeigten stabileres Verhalten unter Niedertemperatur-Shift-Bedingungen als bei Hochtemperatur-Shift-Bedingungen. Wiederum war der Grad der Deaktivierung deutlich stärker bei Katalysator A, verglichen mit Katalysator B. Katalysator A erzielte durchschnittliche Umsätze von 35,8 % bis 47,8 % unter HTS-

Bedingungen und 51,9 % bis 66 % unter NTS-Bedingungen. Bei Katalysator B konnten Umsätze von 51,4 % bis 59,8 % sowie 44,3 % bis 66,2 % gemessen werden (siehe Tabelle 6-4). In allen Untersuchungen stellte sich Luft als effektivstes Abfahrmedium heraus, eventuell aufgrund eines regenerativen Effekts des Sauerstoffs. Die Katalysatorregeneration kann einen zentralen Aspekt der Betriebsstrategie darstellen, wenn kein stabiler Langzeitbetrieb trotz Betriebsparameterkonfiguration möglich ist. Weitere Untersuchungen zu Regenerationsmöglichkeiten folgen in Kapitel 7.

In keinem der untersuchten Fälle unter stationären Bedingungen oder während des Abfahrens schienen eine Menge von 220 ppmv beziehungsweise 215 ppmv höherer Kohlenwasserstoffe und daraus resultierende Nebenreaktionen einen signifikanten Einfluss auf die Katalysatoren auszuüben. Diese Menge an höheren Kohlenwasserstoffen stellt demnach einen Grenzwert dar, bis zu dem mit Sicherheit davon ausgegangen werden kann, dass keine Katalysatordeaktivierung auftritt.

Zusammenfassend konnte bei Katalysator A, aufgrund der stetigen Deaktivierung unter beinahe allen untersuchten Betriebsparametern, der spezifische Deaktivierungsgrund nicht identifiziert werden. Die sehr schlechte Stabilität des Katalysators macht ihn für eine Anwendung im Brenngaserzeugungssystem unbrauchbar.

Bei Katalysator B schienen die Betriebsparameter unter NTS-Bedingungen nicht kritisch für die Aktivität und Stabilität des Katalysators zu sein. Unter HTS-Bedingungen musste die Raumgeschwindigkeit separat untersucht werden. Die Versuche zeigten, dass bei niedrigerer Verweilzeit der Reaktanden auf dem Katalysator nicht nur der Umsatz sinkt, sondern auch der Katalysator altert. Die untersuchte Raumgeschwindigkeit von 144000 1/h ließ die CO-Konzentration um einen Prozentpunkt über 72 h ansteigen. Dieser Aspekt muss unter den realen Gegebenheiten auf der Systemebene erneut überprüft werden. Ergebnisse dazu folgen in Kapitel 8. Ebenfalls wird dort detaillierter auf den Einfluss des Betriebstemperaturniveaus unter HTS-Bedingungen eingegangen.

Temperaturzyklen zeigten bei Katalysator A einen negativen Einfluss, bereits wenige ließen den Katalysator stark altern. Über 14 Temperaturzyklen zwischen ≈400 °C und 50 °C stieg der CO-Gehalt hinter dem Reaktor von durchschnittlich 3,4 Vol.-% auf 7,3 Vol.-% an. Temperaturzyklen verzeichneten bei Katalysator B keine Einwirkungen (siehe Anhang, Kapitel 15.4.2). Separate Untersuchungen zu Temperaturspitzen und zur Wasserkondensation bestätigten eine starke Deaktivierung. Bei Katalysator B stieg der CO-Gehalt von 3,4 Vol.-% auf 6 Vol.-% an, nachdem vier Start/ Stopp-Zyklen getestet und der Katalysator dabei mehrere Stunden in einer Atmosphäre mit flüssigem Wasser verweilte (siehe Anhang, Kapitel 15.4.3).

Die Experimente, welche den Einfluss großer Mengen kritischer Reformatkomponenten analysierten, zeigten keinen prägnanten Zusammenhang zwischen den untersuchten Reformatkomponenten und einer Deaktivierung bei Katalysator A. Bei Katalysator B stellten sich besonders die untersuchten Kohlenwasserstoffmischungen als kritisch für die Aktivität heraus. Ebenfalls zeigte Benzol eine Tendenz zur Katalysatordeaktivierung. Demzufolge sind hohe Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe während des An- und Abfahrens des Brenngaserzeugungssystems als sehr kritisch zu betrachten. Ein Teil der Betriebsstrategie muss demnach eine Verbesserung des Kraftstoffumsatzes während dieser transienten Zustände beinhalten. Eine Zielgröße bieten die als unkritisch identifizierten 220 ppmv höherer Kohlenwasserstoffe. Die Ausarbeitung neuer An-/ Abfahrstrategien wird unter anderem im nächsten Kapitel thematisiert.

In jedem Fall müssen die gewonnen Erkenntnisse mit auf Systemebene transferiert und abgeglichen werden, um das Verhalten des WGS-Reaktors unter realen Betriebsbedingungen zu erforschen.

Im nächsten Kapitel werden auf Basis der Ergebnisse aus diesem Kapitel Teilkonzepte der neuen Betriebsstrategie ausgearbeitet.

7 Ausarbeitung von Teilkonzepten für die Betriebsstrategie

Das vorherige Kapitel zeigte, dass Katalysator B unter verschiedensten anspruchsvollen Betriebsbedingungen hohe CO-Umsätze erreichen und relativ stabil arbeiten kann. Als kritisch sind aber große Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen bei An- und Abfahrvorgängen zu bewerten. Hier zeigte der Katalysator eine deutlichere Deaktivierung. Als Repräsentanten für einen unvollständigen Kraftstoffumsatz werden im Folgenden Messwerte für die Komponenten Ethen, Ethan, Propen und Benzol gegeben. Methan stellte sich als unkritisch heraus und wird deshalb hier nur noch am Rande diskutiert. Wie die Ergebnisse aus Kapitel 6 zeigten, scheinen ebenfalls die Bedingungen der Hochtemperatur-Shift-Stufe kritisch. Dort müssen besonders die Parameter Raumgeschwindigkeit und Temperaturniveau auf Systemebene überprüft werden. Untersuchungen dazu folgen in der Ableitung der Betriebsstrategie in Kapitel 8. Wie es die Ergebnisse aus Kapitel 6 bei Katalysator B vermuten lassen, wird eine gewisse Deaktivierung sogar mit diesem Katalysator unvermeidbar sein. Deshalb sollen an dieser Stelle die Erkenntnisse bezüglich der Katalysatorregeneration aus Kapitel 5 aufgegriffen und für die Betriebsstrategie fundierter untersucht werden.

7.1 Ausarbeitung neuer An-/ Abfahrstrategien

Neue An-/ Abfahrstrategien wurden auf Systemebene mit dem Package 1 erarbeitet, dessen Fließbild in Abbildung 4.4 zu sehen ist. Als Kraftstoff wurde zunächst mit NExBTL-Diesel gearbeitet. Die im Folgenden geschilderten Versuche zielten auf eine Minimierung der Kohlenwasserstoffkonzentrationen während des An- und Abfahrens ab. Ein direkter Einfluss auf den Wassergas-Shift-Katalysator konnte an dieser Stelle nicht überprüft werden, da der Katalysator zu diesem Zeitpunkt bereits deaktiviert war. Die neuen Strategien werden aber mit einem frischen Katalysator in der Ableitung der Betriebsstrategie in Kapitel 8 getestet.

Die Erarbeitung der neuen Anfahrstrategie wird anhand der Abbildung 7.1 erläutert, welche die Messergebnisse der höheren Kohlenwasserstoffe, abhängig vom prozentualen Anteil der vorgewärmten Luft und dem molaren O_2/C-Verhältnis darstellt. Alle Parameter beziehen sich auf den autothermen Reformer und die gezeigten Messwerte sind Maximalkonzentrationen. In dem Diagramm sind in Grün die Messwerte von Versuchen mit der „klassischen“ Anfahrmethode dargestellt. Neben dem bereits in Abbildung 5.9 beispielhaft dargestellten Versuch ist ein weiteres Experiment gezeigt, in dem sich die Gesamtkonzentration der höheren Kohlenwasserstoffe auf 2220 ppmv belief. Die Diskrepanz zwischen den beiden Versuchen nach „klassischer“ Methode verdeutlicht, dass keine vollständige Reproduktion möglich war. Das ist zum einen durch eine leichte, sukzessive Katalysatordeaktivierung im Reformer zu begründen. Zum anderen wurden bisher alle Start/ Stopp-Vorgänge manuell durchgeführt und die Vielzahl und Komplexität der durchzuführenden Teilschritte erschwerte eine vollständige Reproduktion. In Zukunft müssen die Vorgänge automatisiert werden, um identische Abläufe zu ermöglichen.

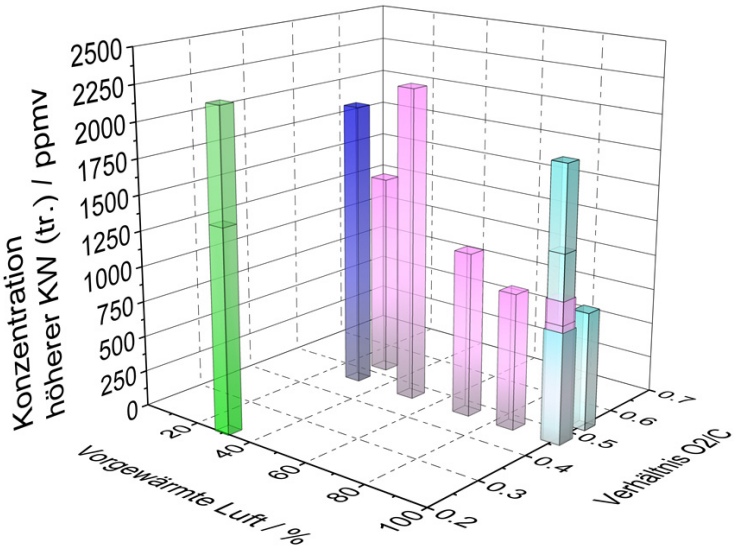


Abbildung 7.1: Maximalkonzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe hinter dem ATR während des Systemstarts mit NExBTL. Farben: grün: klassische Strategie; blau: neue Strategie 1, magenta: neue Strategie 2; cyan: neue Strategie 3. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. Nachgebildet aus [162] mit Genehmigung von Elsevier.

Mit dem Reformer AH2 wurde bereits eine neue Anfahrstrategie getestet, bei der der Kraftstoff bei einem O_2/C-Verhältnis von 0,4 hinzugegeben wurde. Nachdem ein erstes Zünden der Reaktionen auf dem Katalysator beobachtet werden konnte, wurde die Luftmenge, entsprechend einem O_2/C-Verhältnis von 0,47 erhöht. Die Konzentrationen an Ethen, Ethan, Propen und Benzol konnten auf Werte bis zu 70 ppmv, 160 ppmv, 50 ppmv und 120 ppmv gesenkt werden. Die gemessenen Konzentrationen lagen deutlich niedriger als noch mit der „klassischen“ Anfahrstrategie möglich gewesen war (vergleiche Tabelle 5-2). Die Vorgehensweise ist detailliert in [163] beschrieben. Da eine erhöhte Luftmenge beim Zünden der Reaktionen einen positiven Effekt auf den Kraftstoffumsatz hatte, wurde bei der Ausarbeitung der neuen Betriebsstrategien direkt eine Luftmenge, die einem O_2/C-Verhältnis von 0,47 entsprach, verwendet. Somit wurde bei der ersten neuen Anfahrstrategie die Eduktzufuhrreihenfolge geändert. In dem Moment, indem der Kraftstoff auf dem Katalysator zündete, war bereits eine Sauerstoffmenge, dem O_2/C-Verhältnis von 0,47 entsprechend, im Reaktor vorhanden. Bei der „klassischen“ Anfahrstrategie wurde der Gefahr von Temperaturspitzen entgegenwirkend lediglich eine Sauerstoffmenge hinzugegeben, die einem O_2/C-Verhältnis von 0,21 entsprach (vergleiche Beschreibung, Kapitel 5.2). Wasserdampf wurde vor der Kraftstoffzugabe, wie bereits bei der „klassischen“ Anfahrstrategie, mit einem molaren Verhältnis von H_2O/C=1,9 dem Reaktor zugeführt. Bei Strategie 1 wurde das System mit 60 % Last gestartet, was zu einer Kraftstoffmenge von 1215 g/h korrespondiert. Diese neue Reihenfolge der Eduktzugabe war Grundlage aller neu erarbeiteten Anfahrstrategien. Eine Zusammenfassung der gewählten Parameter für die neuen Anfahrstrategien ist zudem in Tabelle 7-1 dargestellt. Die Idee hinter der geänderten Reihenfolge der Eduktzufuhr bestand darin, eine Reaktionsatmosphäre zu schaffen, die bereits während des Zündvorgangs der des stationären Zustands entspricht. Durch die schnelle Kinetik der partiellen Oxidation sollte ein möglichst vollständiger Kraftstoffumsatz erreicht werden. Trotz der sauerstoffreichen Atmosphäre wurden kei-

nen Temperaturspitzen beobachtet. Mit Strategie 1 war es obgleich der geänderten Eduktzufuhrreihenfolge dennoch nicht möglich, die Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe merklich zu senken. Eine Maximalkonzentration von 2005 ppmv konnte gemessen werden (Abbildung 7.1, neue Strategie 1).

Tabelle 7-1: Parameterwahl während des Systemstarts mit neuen Strategien im Vergleich zur „klassischen" Strategie.

Parameter		**„klassisches" Anfahren**	**Neu**		
			Strategie 1	**Strategie 2**	**Strategie 3**
Last	[%]	60	60	50	37
$\dot{m}_{Kraftstoff}$	[g/h]	1215	1215	1013	750
$\dot{m}_{H2O}$	[g/h]	2942	2942	2450/ 4000	1815
$\dot{V}_{Luft}$	[l_N/h]	1895	4300	4080/ 3600	3000/ 2661
n(H_2O)/ n(C)	-	1,9	1,9	1,9/ 3,1	1,9
n(O_2)/ n(C)	-	0,21	0,47	0,53/ 0,47	0,53/ 0,47
Anteil vorgewärmte Luft	[%]	30	30	30-100	100
Reihenfolge Zufuhr	-	Wasserdampf + Luft (Teil) → Kraftstoff → Luft	Wasserdampf + Luft → Kraftstoff	Wasserdampf + Luft → Kraftstoff	Wasserdampf + Luft → Kraftstoff

Daraufhin wurde die Konzipierung von Strategie 2 angestoßen. Die Last wurde auf 50 % abgesenkt (1013 g/h Kraftstoff) und der Anteil der vorgewärmten Luftmenge schrittweise erhöht. Die Wasserdampfmenge wurde bei dem Verhältnis H_2O/C=1,9 gehalten. Wie anhand der Ergebnisse aus Abbildung 7.1 zu sehen ist, bewirkte die weitere Vorwärmung der Luft, dass die Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe sukzessive sanken. Die geringste Menge an 818 ppmv höherer Kohlenwasserstoffe konnte gemessen werden, wenn 100 % der Luft vorgeheizt wurden. Allerdings konnten ähnlich gute Messergebnisse bei 85 % vorgewärmter Luft erzielt werden. Die heiße Luft erhöhte die Fluidtemperaturen von ≈350 °C auf circa 400 °C am Reformerkatalysatoreintritt (5 mm unterhalb der Eintrittskante) und vereinfachte beziehungsweise beschleunigte das Zünden der Reaktionen. Im Betrieb konnten weiterhin Vorreaktionen am Austritt der Reformermischkammer beobachtet werden, die die Temperaturen um 200 K von circa 330 °C auf 530 °C anstiegen ließen. Diese bewirkten eine effizientere Kraftstoffverdampfung vor Eintritt in den Monolithen und einen insgesamt verbesserten Kraftstoffumsatz im Reformer. Wenn die Wasserdampfmenge, entsprechend einem Verhältnis von H_2O/C=3,1 erhöht wurde, führte dies bei Strategie 2 nicht zu niedrigeren Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen (Abbildung 7.1, Versuch O_2/C=0,47; 100 % vorgewärmte Luft, Konzentration höherer Kohlenwasserstoffe: 981 ppmv).

Bei Strategie 3 wurde wiederum die Last auf 37 % gesenkt. 37 % war die niedrigste mögliche Systemlast, welche durch den Differenzdruck der Reformerdüse restringiert war. Auch bei dieser Strategie wurden 100 % der Luft vorgewärmt und ein H_2O/C-Verhältnis von 1,9 verwendet. Strategie 3 ermöglichte die niedrigste Konzentration von 773 ppmv. Allerdings konnten in Wiederholungsversuchen auch höhere Konzentrationen gemessen werden, die es unmöglich machen, einen deutlichen Vorteil von Strategie 3 gegenüber Strategie 2 zu sehen. Mit beiden Strategien wurde zudem getestet, wie sich ein erhöhtes O_2/C-Verhältnis von 0,53 auf den Kraftstoffumsatz auswirkt. In beiden Fällen konnte keine Verbesserung im Kraftstoffumsatz identifiziert werden (siehe Abbildung 7.1). Die Strategien 2 und 3 ermöglichten in den meisten Fällen deutlich gerin-

gere Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen beim Systemstart, verglichen mit der „klassischen“ Anfahrstrategie. Die Peakdauer von 2-9 min reduzierte sich allerdings nicht. Als Nachteil von Strategie 3 ist aber zu nennen, dass nach dem Systemstart, während des stationären Betriebs bei 37 %, deutlich höhere Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe gemessen wurden als gewöhnlich bei Lastpunkten >37 %. Dies konnte direkt mit einer niedrigeren Reformertemperatur von 830 °C-900 °C korreliert werden. Wurde die Last gesteigert und damit die Reformertemperatur erhöht, verbesserten sich die Umsätze im stationären Zustand. Dieses Phänomen verifizierte erneut, dass hohe Betriebstemperaturen notwendig sind, um den Kraftstoff so gut wie möglich umzusetzen, wie es bereits durch eine Erhöhung der vorgewärmten Luftmenge bestätigt werden konnte. Bei Strategie 3 sollte daher nach dem Systemstart die Last so schnell wie möglich auf das gewünschte Niveau angehoben werden. Während des Systemstarts mit den neuen Anfahrstrategien 1-3 erhöhten sich, parallel zu den niedrigeren Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe, die Konzentrationen an Methan. Die maximale Konzentration belief sich auf 24038 ppmv. Die Messergebnisse zu Methan können dem Anhang (Kapitel 15.5.1) entnommen werden. Die Ergebnisse aus Kapitel 6.3, in dem Methan als potentiell kritische Reformatkomponente untersucht wurde, lassen aber darauf schließen, dass die erhöhten Konzentrationen an Methan unkritisch sind.

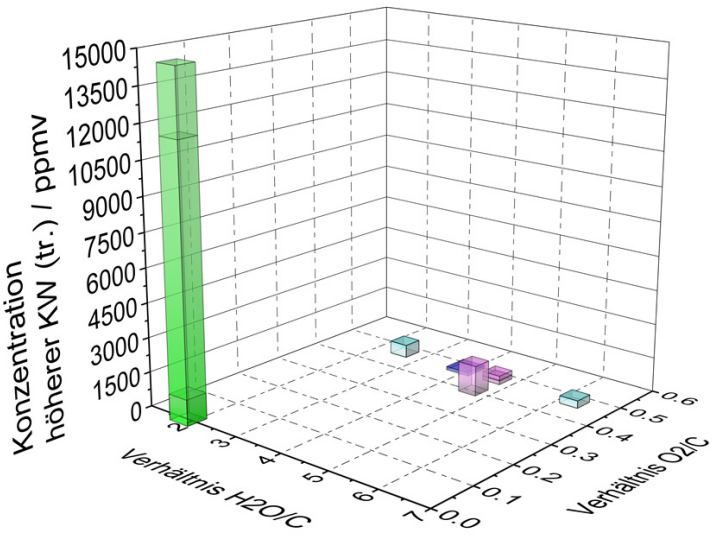


Abbildung 7.2: Maximalkonzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe hinter dem ATR während des Abfahrens des Systems mit NExBTL. Farben: grün: klassische Strategie; blau: neue Strategie 1, magenta: neue Strategie 2; cyan: neue Strategie 3. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. Nachgebildet aus [162] mit Genehmigung von Elsevier.

Neben dem Anfahren wurden ebenfalls drei neue Strategien für das Abfahren des Systems ausgearbeitet. Auch hier wurde der Kraftstoff NExBTL-Diesel genutzt. Die Parameter der drei neuen Strategien sind in Tabelle 7-2 im Kontrast zu der „klassischen“ Betriebsweise dargestellt. Die Maximalkonzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe sind in Abbildung 7.2, abhängig vom molaren H_2O/C- und O_2/C-Verhältnis aufgetragen. Die Verhältnisse stehen in Verbindung zu der

Kraftstoffmenge, die direkt vor dem Abfahren des Systems dem Reformer zugeführt wird. Werden die Mengen der höheren Kohlenwasserstoffe während des Anfahrens nach der „klassischen" Methodik aus Abbildung 7.1 mit denen während des Abfahrens aus Abbildung 7.2 verglichen, so sind hier erneut die deutlich höheren Konzentrationen beim Abfahren zu erkennen. Probleme mit der Reproduktion der Versuchsergebnisse werden hier erneut evident, wenn die Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe nach der „klassischen" Methodik untereinander verglichen werden. Hier schwankten die Werte im Bereich zwischen 1127 ppmv und 14698 ppmv.

Als erste Maßnahme wurde bei der neuen Abfahrstrategie 1 die Eduktabfuhrreihenfolge geändert. Anstatt zunächst die Luft- und daraufhin die Kraftstoffzufuhr zu unterbinden, wurde als erstes die Kraftstoffzugabe gestoppt. Das Ziel hinter dieser Änderung war, die stationären Reaktionsbedingungen im Reaktor nach der Kraftstoffabfuhr so lange wie möglich aufrechtzuerhalten. Dies sollte dabei helfen, jegliche Kraftstoffreste in der Luft-/ Wasserdampfatmosphäre umzusetzen. Diese Maßnahme wurde in allen drei neuen Abfahrstrategien angewandt. Bereits mit Strategie 1, bei der das System von 60 % Last abgefahren wurde, reduzierte sich die Maximalkonzentration höherer Kohlenwasserstoffe stark auf einen Messwert von 146 ppmv. Zwei Minuten Luftzugabe nach der Kraftstoffabfuhr schienen ausreichend, um hohe Konzentrationsspitzen zu unterbinden. Ähnlich zu den Vorgehensweisen aus den Patenten von Kamijo et al. [76] und Margiott et al. [134] (siehe Kapitel 3.3), wurde die Wasserdampfmenge auf einen Wert von 6000 g/h (Maximalwert durch Regler begrenzt, H_2O/C=3,9) erhöht. Durch die hohe isobare Wärmekapazität des Wasserdampfs sollten Temperaturspitzen durch Oxidationsreaktionen in der sauerstoffreichen Atmosphäre im Reformer und im Wassergas-Shift-Reaktor unterbunden werden. Dennoch konnten Temperaturpeaks bis 500 °C (ΔT≈50-130 K) im Hochtemperatur-Shift-Reaktor und bis 370 °C (ΔT≈30-80 K) in der Niedertemperatur-Shift-Stufe beobachtet werden. Aufgrund der Ergebnisse aus Kapitel 6.4.2 können diese aber als unkritisch bezüglich der Katalysatoraktivität eingestuft werden.

Tabelle 7-2: Parameterwahl während des Abfahrens des Systems mit neuen Strategien im Vergleich zur „klassischen" Strategie.

Parameter		**„klassisches" Abfahren**	**Neu**		
			Strategie 1	**Strategie 2**	**Strategie 3**
Last	[%]	50/ 60 /67	60	50	37
$\dot{m}_{Kraftstoff}$	[g/h]	1013/ 1215/ 1350	1215	1013	750
$\dot{m}_{H2O}$	[g/h]	2450/ 2900/ 3270	6000	6000	2450/ 6000
$\dot{V}_{Luft}$	[l_N/h]	0	4300	3080/ 3600	2660
n(H_2O)/ n(C)	-	1,9	3,9	4,7	2,6/ 6,3
n(O_2)/ n(C)	-	0	0,47	0,4/ 0,47	0,47
Anteil vorgewärmte Luft	[%]	0	30	30-100	30
Reihenfolge Abfuhr	-	Luft → Kraftstoff → Wasserdampf	Kraftstoff → Luft → Wasserdampf	Kraftstoff → Luft → Wasserdampf	Kraftstoff → Luft → Wasserdampf

Bei Strategie 2 wurde die Systemlast auf 50 % gesenkt und wiederum der „Wasserdampfpuffer" von $\dot{m}_{H2O}$=6000 g/h verwendet, um die Temperaturspitzen zu minimieren. Die gemessenen Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe lagen im Bereich der von Strategie 1 und konnten zweimal erfolgreich reproduziert werden. In einem weiteren Versuch wurde das molare O_2/C-Verhältnis auf 0,4 gesenkt, um die Temperaturspitzen noch weiter zu reduzieren. Dies war aller-

dings nicht möglich. Zudem stieg gleichzeitig die Konzentration höherer Kohlenwasserstoffe wieder an (siehe Abbildung 7.2), sodass dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

Obwohl sich Temperaturpeaks bis 580 °C bei Katalysator A und bis 560 °C bei Katalysator B als unkritisch herausgestellt hatten (siehe Kapitel 6.4.2), sollten die Temperaturspitzen mit Strategie 3 weiter minimiert werden. Da die Auswirkung einer Vielzahl von Temperaturpeaks, wie sie der Reaktor beispielsweise bei täglichem An-/ Abfahren erleiden müsste, noch nicht geklärt ist, sollte der Reaktor mit Strategie 3 noch schonender betrieben werden. Dazu wurde die Systemlast bei Strategie 3 vor dem Abfahren auf 37 % gesenkt und die Reaktoren mittels einer großen Wasserdampfmenge (H_2O/C=6,3) heruntergekühlt. Die sinkende Reformertemperatur provozierte allerdings erneut höhere Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen im stationären Betrieb vor dem Abfahren. Die niedrigste Reformereintrittstemperatur (5 mm unterhalb der Eintrittskante) im stationären Betrieb mit 37 % Last lag bei ≈750 °C. Die Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe summierten sich auf ≈200 ppmv, wobei ein Großteil aus der Komponente Benzol bestand (≈120 ppmv). Generell traten erhöhte Konzentrationen von Benzol stets dann auf, wenn die Reformertemperatur (5 mm unterhalb der Eintrittskante) deutlich unterhalb von 900 °C sank. Dies verdeutlicht, wie wichtig hohe Reformertemperaturen sind, um aromatische Verbindungen wie Benzol aufzubrechen und umzusetzen. Die Temperaturspitzen im Wassergas-Shift-Reaktor konnten auch mit Strategie 3 nicht unterbunden werden (ΔT≈100 K bei HTS und NTS). Sie erreichten allerdings nur Temperaturen im Betriebsbereich der HTS von etwa 400 °C und der NTS von etwa 330 °C. Wie zu erwarten, traten hohe Temperaturspitzen auf, wenn die Wasserdampfmenge vor dem Abfahren zu gering war. Wie am Beispielversuch mit einem H_2O/C-Verhältnis von 2,6 zu sehen war, konnten Temperaturpeaks von bis zu 550 °C (ΔT≈180 K) im HTS und bis zu 330 °C (ΔT≈110 K) im NTS gemessen werden. Ebenso traten hier Temperaturspitzen von bis zu 1060 °C (ΔT≈230 K) im Reformer auf, die kritisch zu bewerten sind. Das zeigt deutlich, welche besondere Rolle dem „Wasserdampfpuffer“ bei der neuen Abfahrstrategie zum Schutz der Reaktoren zukommt. Weiterhin konnten mit Strategie 3 ähnliche Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen gemessen werden wie mit den Strategien 1 und 2. Im Vergleich zu der „klassischen“ Abfahrstrategie konnte neben den Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen ebenso die Peakdauer auf Zeiträume zwischen 0,5 min und 2 min gesenkt werden.

Die Messergebnisse für die Methankonzentrationen sind erneut im Anhang (Kapitel 15.5.1) zu finden. Hier zeigte sich, gegensätzlich zu den neu erarbeiteten Anfahrstrategien, dass die Konzentrationen an Methan mit den neuen Abfahrstrategien gesenkt werden konnten. Wie nach den Ausführungen in Kapitel 2.2.1 zu erwarten, sanken die Konzentrationen mit steigendem H_2O/C-Verhältnis. Niedrigste Werte von lediglich 1750 ppmv konnten mit Strategie 1 gemessen werden (H_2O/C=3,9). Bei einem H_2O/C-Verhältnis von 4,7 (Strategie 2) waren die Methankonzentrationen vergleichbar. Eine Erhöhung der Wasserdampfmenge zu Verhältnissen von H_2O/C=6,3 bewirkte keine niedrigeren Methankonzentrationen.

Eine weitere Abfahrstrategie des IEK-3, welche mit dem Reformer AH2 erarbeitet wurde und in [163] beschrieben ist, beinhaltete eine Reduktion der Luftmenge von ursprünglich 5 m³/h ($n(O_2)/n(C)$=0,47) auf 2 m³/h ($n(O_2)/n(C)$=0,2) direkt vor der Kraftstoffabfuhr. Die gemessenen Konzentrationen waren sehr gering und nahe der Detektionsgrenze der FTIR-Analytik. Ein modifizierter Ansatz dieser Strategie führte bei dem autothermen Reformer AH1, welcher in der hier beschrie-

benen Testreihe genutzt wurde, nicht zu zufriedenstellenden Resultaten (siehe Strategie 2, $n(O_2)/n(C)=0,4$).

Um die Ergebnisse der neuen An-/ und Abfahrstrategien zu validieren und zu reproduzieren, wurden weitere Versuche mit NExBTL-Diesel sowie HC-Kerosin, EcoPar-Diesel und Ultimate-Diesel durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse mit NExBTL-Diesel in der bisher beschriebenen Testreihe wurden die neue Anfahrstrategie 3 und die neue Abfahrstrategie 2 für die weiteren Versuche genutzt. In einem Teil der Versuche wurden Messungen hinter dem autothermen Reformer durchgeführt, in einem anderen Teil hinter dem Wassergas-Shift-Reaktor. Dadurch ließen sich die Mengen und Spezies höherer Kohlenwasserstoffe hinter beiden Reaktoren identifizieren. Neben den neuen Strategien wurden ebenfalls Tests mit den „klassischen" Methoden durchgeführt. Die Messergebnisse hinter dem ATR wurden bereits in Kapitel 5.2 vorgestellt und diskutiert. Hier sollen die Messwerte den Vergleich zu denen nach den neuen Strategien ermöglichen. Die Messwerte hinter dem WGS-Reaktor geben weitere wichtige Zusatzinformationen, die später diskutiert werden. In Abbildung 7.3 sind die Ergebnisse der Testreihe dargestellt. Die roten Balken zeigen Messungen hinter dem ATR, die blauen hinter dem WGS-Reaktor. Die dünneren Balken in Cyan sind die Ergebnisse aus der zuvor beschriebenen Versuchsreihe und der ersten Testreihe mit Package 1, deren Ergebnisse zum Ende des Kapitels 5.1 angerissen wurden.

Die neuen An- und Abfahrstrategien ermöglichten bei jedem der untersuchten Kraftstoffe deutlich niedrigere Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen als mit den „klassischen" Strategien. Während des Abfahrens waren die Konzentrationen wiederum merklich niedrigerer als während des Anfahrens. Eine Validierung der neuen Strategien konnte erfolgreich mit allen vier Kraftstoffen durchgeführt werden. Bezogen auf die Messungen hinter dem ATR konnten die Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe mit den neuen Anfahrstrategien maximal um den Faktor 10 bei einem Versuch mit dem Kraftstoff NExBTL-Diesel gesenkt werden. Die niedrigste Konzentration wurde allerdings während eines Startversuchs mit HC-Kerosin gemessen. Dort betrug die Gesamtmenge lediglich 479 ppmv. Während des Abfahrens konnte die Menge der höheren Kohlenwasserstoffe maximal bis zu einem Faktor von 400 bei einem Versuch mit dem Kraftstoff EcoPar-Diesel gesenkt werden. Die minimale Konzentration von 62 ppmv während des Abfahrens wurde wiederum mit HC-Kerosin gemessen. Diese Konzentrationen liegen nahe beziehungsweise innerhalb des in Kapitel 6.2 definierten „unkritischen" Bereichs der höheren Kohlenwasserstoffe. Damit mäßigen die neuen An-/ Abfahrstrategien die kritischen Betriebszustände während des Startens und Herunterfahrens des Systems.

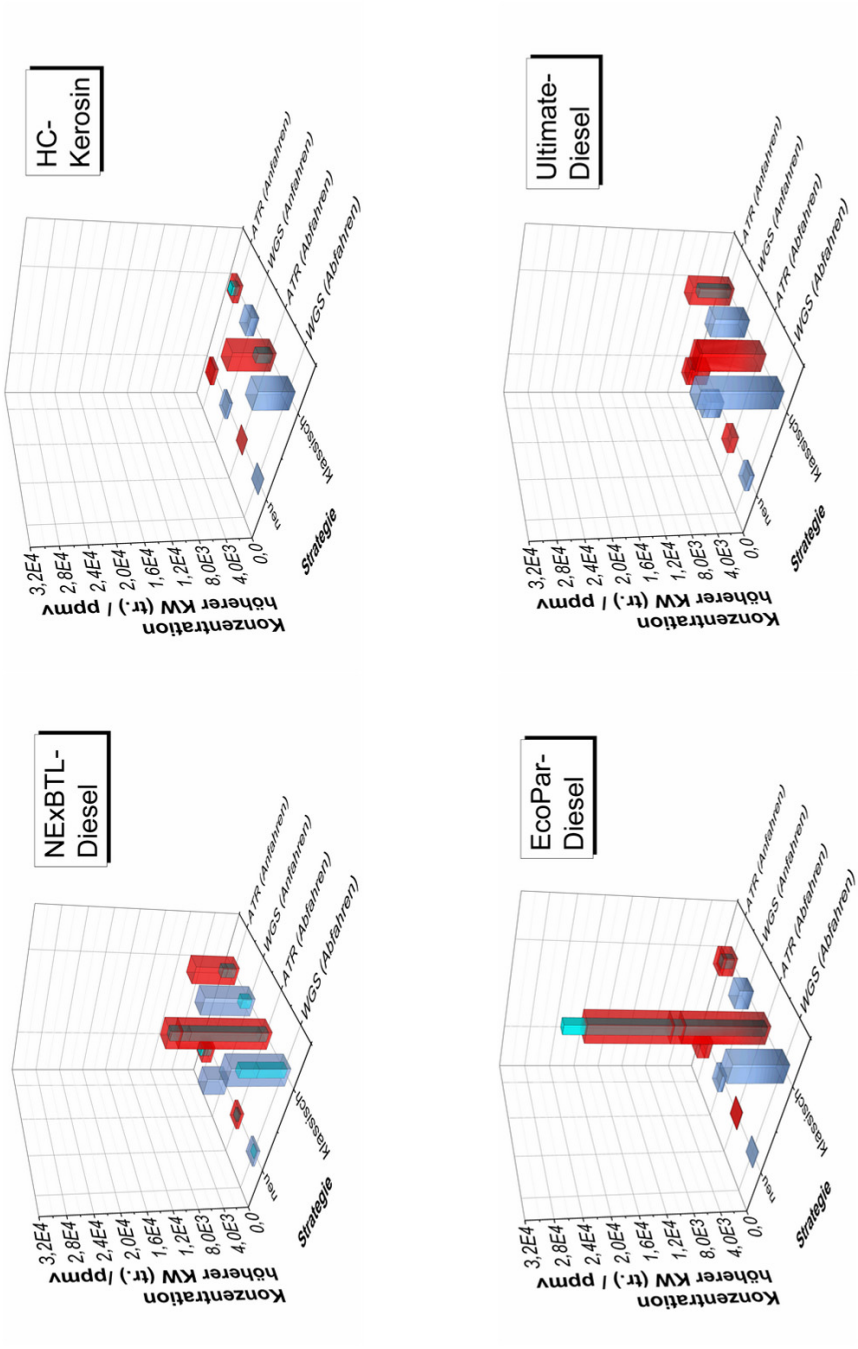


Abbildung 7.3: Validierung der neuen An-/ Abfahrstrategien mit den Kraftstoffen NExBTL-Diesel, HC-Kerosin, EcoPar-Diesel und Ultimate-Diesel. Darstellung der Maximalkonzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe. Große rote Säulen: Messung hinter ATR; große blaue Säulen: Messung hinter WGS; cyan Säulen: Ergebnisse aus Experimenten vor dieser Testreihe. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. Nachgebildet aus [162] mit Genehmigung von Elsevier.

Werden die Ergebnisse aller vier Kraftstoffe mit den „klassischen“ Methoden verglichen, wird deutlich, dass die höchsten Konzentrationen während des Anfahrens mit den Kraftstoffen NExBTL-Diesel und Ultimate-Diesel sowohl hinter dem ATR (wie in Kapitel 5.2 bereits beschrieben) als auch hinter dem WGS-Reaktor gemessen wurden. Besonders bei den Anfahrversuchen mit NExBTL-Diesel wird der Unterschied zwischen den älteren Ergebnissen (dünne cyan Balken) und den aktuelleren Ergebnisse (rote Balken) deutlich. Die Konzentrationen stiegen hinter dem Reformer aufgrund einer leichten, kontinuierlichen Katalysatordeaktivierung, die durch zahlreiche Start/ Stopp-Vorgänge hervorgerufen wurde. Wie bereits in Kapitel 5.2 beschrieben, setzten sich die Gesamtmengen an höheren Kohlenwasserstoffen im Durchschnitt zu großen Anteilen aus Ethen und Propen zusammen. Besonders ausgeprägt war dies bei den Kraftstoffen NExBTL-Diesel und EcoPar-Diesel. Im Gegensatz dazu setzen sich die höheren Kohlenwasserstoffe während des Anfahrens mit HC-Kerosin zum Großteil aus Benzol zusammen (bis zu 1093 ppmv), obwohl die Gesamtmengen bei HC-Kerosin vergleichsweise gering waren. Höhere Benzolkonzentrationen bis zu 766 ppmv wurden ebenfalls bei Anfahrversuchen mit Ultimate-Diesel beobachtet. Bei den Abfahrversuchen konnten sehr hohe Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen hinter dem ATR mit EcoPar-Diesel beobachtet werden. Es ergab sich ein Maximalwert von 28246 ppmv. Allerdings konnte auch bei EcoPar-Diesel erneut gezeigt werden, wie schwierig die Ergebnisse zu reproduzieren waren. Drei Abfahrversuche unmittelbar hintereinander (drei rote Balken) ergaben Messwerte zwischen 12061 ppmv und 25369 ppmv, obwohl der ATR-Katalysator zu diesem Zeitpunkt auf einem ungefähr gleichen Aktivitätsniveau gearbeitet haben muss. Die unterschiedlichen Konzentrationen können erneut mit der manuellen Betriebsweise während der An-/ Abfahrvorgänge begründet werden. Hohe Konzentrationen an Benzol konnten wiederum bei den Abfahrversuchen mit HC-Kerosin und Ultimate-Diesel gemessen werden.

Im Vergleich zu den Mengen an Kohlenwasserstoffen nach den „klassischen“ Methoden hinter dem autothermen Reformer, zeigten sich zumeist niedrigere Konzentrationen hinter dem Wassergas-Shift-Reaktor. Dies könnte für Nebenreaktionen und einen weiteren Umsatz auf dem WGS-Katalysator sprechen. Ebenfalls konnten durchweg hohe Konzentrationen an Benzol beobachtet werden, die einen Maximalwert von 2871 ppmv mit Ultimate-Diesel erreichten.

Aus den Ergebnissen aus Abbildung 7.3 könnte darauf geschlossen werden, dass der Betrieb mit HC-Kerosin, aufgrund der niedrigen Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe, unproblematischer für den WGS-Katalysator sein könnte im Vergleich zu den Diesel-Kraftstoffen, die durchweg einen schlechteren Kraftstoffumsatz bewirkten. Diese Tendenz konnte in den initialen Versuchsreihen aus Kapitel 5.1 nicht beobachtet werden. Ob sich diese Vermutung bestätigt, wird in Kapitel 8 mit Hilfe eines frischen WGS-Katalysators und der Anwendung der neu erarbeiteten An-/ Abfahrstrategien untersucht. Ebenfalls soll dann abgeschätzt werden, inwieweit Nebenreaktionen im Wassergas-Shift-Reaktor auftreten und den Katalysator beeinträchtigen.

Die Methankonzentrationen hinter dem ATR und dem WGS-Reaktor waren bei An-/ Abfahrversuchen mit den „klassischen“ Strategien zum Teil, jedoch nicht in allen Fällen miteinander vergleichbar (siehe Anhang, Kapitel 15.5.1, Abbildung 15.15). Ähnliche Konzentrationen lassen darauf schließen, dass Methan auf dem WGS-Katalysator nicht weiter reagiert.

Diskussion

Um den Kraftstoffumsatz unter transienten An-/ Abfahrvorgängen zu verbessern und den Wassergas-Shift-Reaktor vor unzulässig hohen Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen zu schützen, wurden jeweils drei neue Strategien für den Systemstart und das Herunterfahren erarbeitet. Die zu favorisierenden Strategien sind:

- **Anfahrstrategie 3:**
  - 100 % der Luft werden vorgewärmt um die Zündtemperaturen zu erhöhen und Vorreaktionen in der Mischkammer zu ermöglichen.
  - Die Reihenfolge der Eduktzufuhr wird geändert: Wasserdampf + Luft ($n(O_2)/ n(C)=0,47$) → Kraftstoff.
  - Das System wird bei 37 % Last gestartet.

Mittels der neuen Anfahrstrategie konnten die Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe bis zu einem Faktor von 10 gesenkt werden. Die niedrigste gemessene Konzentration an Kohlenwasserstoffen war 479 ppmv, nahe am „unkritischen" Bereich von 220 ppmv. Die Peakdauer verblieb nahezu unverändert im Bereich zwischen 2-9 min.

- **Abfahrstrategie 2:**
  - Die Reihenfolge der Eduktabfuhr wird geändert: Kraftstoff → Luft (≈2 min) → Wasserdampf.
  - Ein „Wasserdampfpuffer" ($n(H_2O)/ n(C)=4,7$) ist notwendig, um kritische Temperaturspitzen im ATR und im WGS-Reaktor zu vermeiden.
  - Das System wird bei 50 % Last abgefahren.

Die Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen konnten maximal bis zu einem Faktor von 400 gesenkt werden. Mit 62 ppmv lag die niedrigste Menge an gemessenen Kohlenwasserstoffen im „unkritischen" Bereich von 220 ppmv. Die Peakdauer konnte auf 0,5-2 min gesenkt werden.

Die Funktionalität der neuen Betriebsstrategien konnte für vier verschiedene Diesel- und Kerosinkraftstoffe validiert werden.

Im nächsten Schritt werden die neuen An-/ Abfahrstrategien, zusammen mit den im weiteren Verlauf dieses Kapitels erarbeiteten Teilstrategien in Kapitel 8 zu einer neuen Gesamtbetriebsstrategie abgeleitet und getestet.

7.2 Katalysatorregeneration

Eine Katalysatorregeneration muss fester Bestandteil der Betriebsstrategie werden, sofern kein stabiler Langzeitbetrieb möglich sein sollte. Regenerationsmethoden wurden für Katalysator A bereits auf Systemebene getestet und in Kapitel 5.1 beschrieben. Die Haupterkenntnisse werden an dieser Stelle nochmals zusammengefasst:

Regeneration- Systemebene (Katalysator A):

- Das Abfahren in Luft und N_2 hat einen regenerativen Effekt.
- Eine separate Regeneration ist möglich mit Luft beziehungsweise Luft/ Wasserdampf bei circa 300 °C.
- Die Dauer (4-20 h) hat einen marginalen Einfluss auf die Effektivität der Regeneration.
- Die Zugabe von Wasserdampf hat keinen zusätzlich positiven Effekt.
- Eine Regeneration ist nur temporär möglich.
- Eine Regeneration ist sowohl beim WGS-Reaktor als auch beim ATR möglich.

Die im Folgenden beschriebene Testreihe wurde auf der Katalysatorebene durchgeführt, um weitere Regenerationsparameter wie ein erhöhtes Temperaturniveau oder den Einsatz von reinem Wasserdampf zu testen, was auf Systemebene nicht möglich war. Weiterhin sollten Regenerationsmethoden für den Katalysator B überprüft werden, welcher zukünftig im Brenngaserzeugungssystem eingesetzt wird.

Für die Regenerationsversuche wurden jeweils zwei bereits deaktivierte Proben der Katalysatoren A und B verwendet. Diese wurden erneut in den Teststand eingebaut und anstelle der üblichen Versuchsprozedur, bis 200 °C in Stickstoff erhitzt. Daraufhin wurde ideales Reformat zugegeben und die Katalysatoren für 1-3 h Stunden unter stationären HTS-Bedingungen betrieben. Dies diente dazu, die Aktivität vor der Regeneration zu bestimmen. Daraufhin wurde die Regenerationsprozedur mit entsprechenden Parametern durchgeführt. Es wurde entweder mit 250 l_N/h reiner Luft oder mit 240 g/h reinem Wasserdampf bei Temperaturen von zum einen 300 °C oder zum anderen 500 °C regeneriert. Die Versuchsdauer variierte im Bereich zwischen 1 h und 16 h, ein separater Luftversuch wurde nur für 5 min durchgeführt. Nach dem Regenerationsprozess wurde der Reaktor wieder auf 200 °C heruntergekühlt und später erneut für 1-3 h mit idealem Reformat betrieben, um den Effekt der Regeneration quantifizieren zu können. Abbildung 7.4 zeigt die Ergebnisse der Testreihe. Aufgetragen ist der CO-Umsatz beziehungsweise der Rückgewinn der Anfangsaktivität in Prozent über die verschiedenen Regenerationsversuche. Rote Balken symbolisieren den gemittelten CO-Umsatz vor der Regeneration, die grünen Balken nach der Regeneration. Die blauen Balken geben an, in welchem Umfang die anfängliche Aktivität der frischen Katalysatorprobe wiederhergestellt werden konnte.

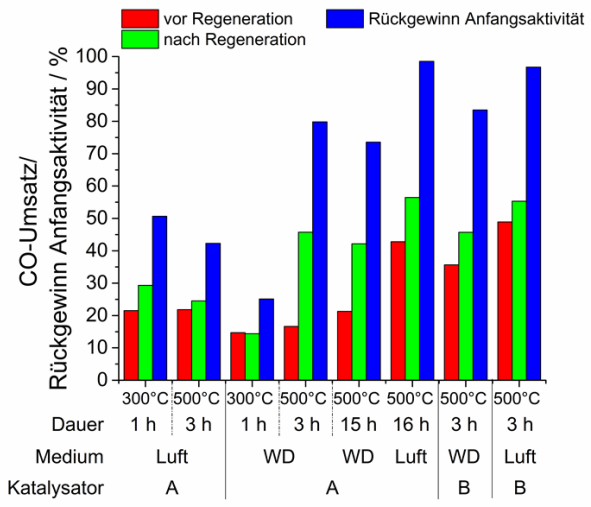


Abbildung 7.4: Regeneration deaktivierter Proben von Katalysator A und B in Luft oder Wasserdampf unter verschiedenen Temperaturniveaus und Regenerationszeiträumen. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

In dem ersten Versuch mit Katalysator A ist zu erkennen, dass die einstündige Regeneration in Luft bei 300 °C den CO-Umsatz von 21,5 % auf 29,3 % steigern konnte. Die anfängliche Aktivität der frischen Probe konnte somit um 50,6 % wiederhergestellt werden. Zu Anfang des Regenerationsprozesses konnte ein Temperaturpeak von circa 100 K beobachtet werden. Temperaturspitzen dieser Art traten bei der Regeneration mit Luft in jedem Versuch auf und variierten im Bereich zwischen 20 K und 100 K. Wie bereits zuvor geäußert, wird vermutet, dass die Temperaturspitzen durch das Abbrennen von Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche hervorgerufen werden. Da ideales Reformat genutzt wurde, könnten die Temperaturspitzen der Oxidation von verbliebenem Kohlenmonoxid, Wasserstoff oder Methan zugeschrieben werden. Ebenso könnten adsorbierte Zwischenprodukte der WGS-Reaktion, wie zum Beispiel Karbonate/ Formiate, oxidiert sein. Die gleiche Probe konnte in einem zweiten, separaten Regenerationsversuch in Luft bei 500 °C und drei Stunden Dauer nur leicht regeneriert werden. Der CO-Umsatz, der während des 2 h Betriebs wieder auf 21,8 % sank, konnte nur auf 24,5 % erhöht werden. In einem weiteren hier nicht dargestellten Versuch mit Luft, bei dem lediglich mit 40 l_N/h für 5 min bei 200 °C gespült wurde, zeigte sich ein ähnlicher regenerativer Effekt wie in den Versuchen zuvor. Diese Ergebnisse bestätigen bereits, dass der Effekt der Regeneration nur von kurzer Dauer ist. In einigen Fällen alterte die Katalysatorprobe direkt wieder im sich anschließenden Betrieb. Zum Teil arbeiteten die Proben aber über wenige Stunden stabil. Außerdem scheint ein längerer Regenerationszeitraum (>5 min) und eine höhere Temperatur (>200 °C) keinen Einfluss auf die Effektivität der Regeneration zu haben. Diese Erkenntnisse stimmen sehr gut mit den Ergebnissen auf Systemebene überein (Kapitel 5.1). In einem weiteren Versuch mit der zweiten Katalysator A-Probe wurde der Effekt von reinem Wasserdampf untersucht. Es zeigte sich keine Regeneration, wenn der Wasserdampf für eine Stunde bei 300 °C der Probe zugeführt wurde. Nach der Regeneration und dem Herunterkühlen auf 200 °C verblieb die Probe allerdings unplanmäßig ohne Gasdurchfluss für circa 90 min bei ≈200 °C, bevor die Testprozedur weitergeführt wurde. Erst bei 500 °C und nach einer dreistündigen Regeneration konnte der CO-Umsatz der deaktivierten Pro-

be deutlich von 16,6 % auf 45,8 % gesteigert werden. Die anfängliche Aktivität der frischen Probe konnte bis zu 79,8 % wiederhergestellt werden. Dieses Ergebnis erklärt, warum auf Systemebene kein zusätzlich positiver Effekt durch die Zugabe von Wasserdampf beobachtet werden konnte. Die Regenerationstemperatur war auf Systemebene nicht ausreichend hoch gewesen. Die effektivste Regeneration, bei der bis zu 98,5 % der initialen Katalysatoraktivität wiederhergestellt werden konnte, bestand in einer ≈15 h Regeneration mit Wasserdampf bei 500 °C und einem anschließenden 6,5 h Betrieb mit idealem Reformat. Daraufhin wurde erneut für ≈16 h in Luft bei 500 °C regeneriert. Zu Beginn des Versuchs wurde allerdings erneut die 4,5 h-Kalzinierung durchgeführt. Diese Regenerationsmethodik ist jedoch für den späteren täglichen Systembetrieb impraktikabel.

Für Katalysator B wurden mit zwei verschiedenen Proben zum einen die reine Wasserdampfregeneration für 3 h bei 500 °C und zum anderen die reine Luftregeneration für 3 h und 500 °C getestet. In beiden Fällen zeigten sich ähnliche Ergebnisse wie bei Katalysator A. Im ersten Regenerationstest konnte der Umsatz von 35,7 % auf 45,7 % gesteigert werden, im zweiten Versuch von 48,9 % auf 55,3 %. Bei der zweiten Probe konnte somit die anfängliche Aktivität der frischen Probe zu 96,8 % zurückgewonnen werden. Dies zeigt, dass die beobachtete Deaktivierung hier vollständig reversibel war.

Generell muss festgehalten werden, dass die gemessenen Regenerationseffekte von der vorherigen Deaktivierung der einzelnen Proben abhängig sind. Die Regenerationsmethoden sind daher nur bei vollständig identischen Proben direkt miteinander vergleichbar.

Diskussion

Mittels der Regenerationsversuche auf Katalysatorebene konnten die Erkenntnisse auf Systemebene bestätigt werden. Außerdem zeigten die Ergebnisse, dass das Regenerationsverhalten beider Katalysatoren ähnlich ist. Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivität der WGS-Katalysatoren auch alleine durch die Behandlung mit Wasserdampf wiederhergestellt werden kann. Als praktikabel scheint am ehesten die Regeneration mit Luft. Hier zeigten die Ergebnisse, dass kein signifikanter Unterschied im Regenerationseffekt besteht, wenn die Dauer oder das Temperaturniveau erhöht werden. Eine kurze Regeneration von einigen Minuten in Luft auf niedrigem Temperaturniveau von beispielsweise 200 °C ist bereits ausreichend. Bei der Luftregeneration werden vermutlich verbliebene Spezies auf der Katalysatoroberfläche oxidiert. Demnach bietet sich an, dass bereits in Kapitel 5.1 durchgeführte Spülen mit Luft nach dem Abfahren des Systems als Regenerationsmethode für Katalysator B in der neuen Betriebsstrategie zu testen. Die Beobachtungen in Kapitel 5.1 zeigten, dass hierdurch temporär regeneriert werden konnte. Auch auf Katalysatorebene wurde deutlich, dass die Katalysatoren im anschließenden Betrieb entweder direkt wieder altern oder wenige Stunden stabil betrieben werden können. Somit könnte die Aktivität des Katalysators beispielsweise nach jedem Tagesbetrieb wiederhergestellt werden. Ebenso bietet sich Luft als Abfahrmedium an, wie die Ergebnisse auf Katalysatorebene aus Kapitel 6.2 zeigten. Zuvor soll jedoch im nächsten Unterkapitel überprüft werden, ob die permanente Zugabe einer geringen Menge an Sauerstoff zu der Reformatatmosphäre den WGS-Katalysator durch dauerhafte Regeneration stabilisieren kann.

7.3 Wassergas-Shift-Reaktion mit Sauerstoffzugabe

Die Ergebnisse aus der Literatur (Kapitel 3.2.3) deuten darauf hin, dass sich eine Zugabe von Sauerstoff zum Reformatgemisch besonders bei bimetallischen Katalysatoren und niedrigem Betriebstemperaturniveau anbietet, um einen verbesserten CO-Umsatz zu erlangen. Obwohl die Betriebsparameter des Wassergas-Shift-Reaktors im IEK-3 System abseits von den Empfehlungen aus der Literatur liegen, sollte in einigen Versuchen das Potential der Betriebsführung mit Sauerstoff abgeschätzt werden. Im Fokus der Untersuchungen stand nicht primär, den CO-Umsatz zu erhöhen, sondern stabilere Umsätze im WGS-Reaktor während des Langzeitbetriebs zu erreichen. Die Versuche dazu wurden mit dem Katalysator-Testreaktor durchgeführt.

Versuche ohne Katalysator

In einem ersten Versuch ohne Katalysator sollte zunächst überprüft werden, ob die Konzentrationen des dem Reaktor zugegebenen Reformatgemischs auch hinter dem Reaktor mit der Analytik korrekt gemessen wurden. Damit sollte die Genauigkeit der Analytik sowie die korrekte Kalibrierung der Durchflussregler kontrolliert werden. Während des Versuchs wurden HTS- und NTS-Bedingungen (Raumgeschwindigkeit, Temperatur, ideale Reformatzusammensetzung) getestet. Dem Reformatgemisch wurde bei HTS-Bedingungen eine Sauerstoffmenge hinzugegeben, welche einem molaren O_2/CO-Verhältnis von 0,25 (entspricht 2,51 Vol.-% O_2 (trocken)) entsprach. Unter NTS-Bedingungen wurde neben einem Verhältnis von $n(O_2)/ n(CO)=0,25$ (entspricht 0,96 Vol.-% O_2 (trocken)) auch das Verhältnis $n(O_2)/ n(CO)=0,05$ (entspricht 0,18 Vol.-% O_2 (trocken)) getestet. Die Verhältnisse wurden in Anlehnung an Literaturwerte gewählt. Interessanterweise zeigte sich unter allen Bedingungen, dass bereits ein Großteil des Sauerstoffs allein in der homogenen Gasphase umgesetzt wurde. Primär reagierte der Sauerstoff mit Wasserstoff, zum Teil aber auch mit Kohlenmonoxid. Daraufhin drängte sich die Frage auf, ob der Katalysator im WGS-Betrieb mit zusätzlich O_2 (oxygen-enhanced water-gas shift reaction, OWGS) überhaupt mit dem Sauerstoff in Kontakt kommt. Wie in dem folgenden Versuch gezeigt wird, war dies aber der Fall. Trotzdem muss festgehalten werden, dass der Sauerstoff bestenfalls erst direkt vor dem Katalysator hinzugegeben werden sollte. Allerdings ist hierbei mit verstärkten Temperaturspitzen unmittelbar am Katalysator zu rechnen, was kritisch für dessen Aktivität sein kann.

Versuche mit Katalysator

Um zu überprüfen, ob eine zusätzliche Sauerstoffzugabe zum idealen Reformatgemisch einen stabilisierenden Effekt auf den Betrieb der Wassergas-Shift-Katalysatoren hat, wurde zunächst Katalysator B unter HTS-Bedingungen getestet. Dabei wurden Sauerstoffmengen, die molaren O_2/CO-Verhältnissen von zum einen 0,25 und zum anderen 0,15 (entspricht 1,54 Vol.-% O_2 (trocken)) entsprachen, verwendet. Dies wurde in zwei separaten Versuchen durchgeführt. Um den direkten Effekt der Sauerstoffzugabe im Vergleich zum konventionellen WGS-Betrieb zu identifizieren, wurde während der Versuche zwischen WGS-Betrieb und WGS-Betrieb mit zusätzlicher Sauerstoffzugabe gewechselt. Das Ergebnis des Versuchs mit $n(O_2)/ n(CO)=0,25$ ist in Abbildung 7.5 dargestellt.

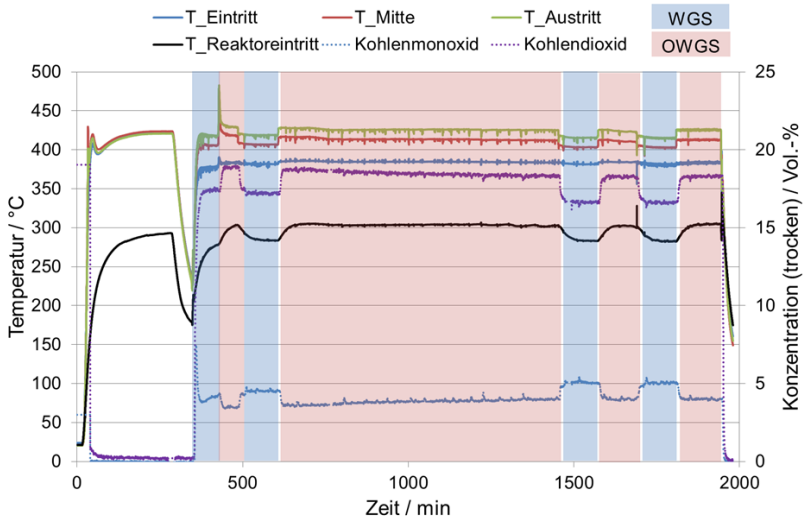


Abbildung 7.5: Temperaturen und Konzentrationen während der Untersuchung von wechselndem WGS und OWGS-Betrieb bei Katalysator B. Es wurden HTS-Bedingungen und ein molares O_2/CO-Verhältnis von 0,25 gewählt. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

Nach der Kalzinierungsperiode und der Reformatzugabe bei 200 °C wurde in der ersten Betriebsstunde der Katalysator konventionell betrieben, um dessen initiale Aktivität zu überprüfen. Während der „Einlaufperiode“ stieg die CO-Konzentration leicht an. Im folgenden Schritt wurde ab Minute 430 auf OWGS-Betrieb umgeschaltet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die CO-Konzentration sehr schnell von 4,4 Vol.-% auf 3,4 Vol.-% sank. Gleichzeitig stieg die CO_2-Konzentration von 17,3 Vol.-% auf 18,9 Vol.-% an. Dies deutet auf eine parallele CO-Oxidation hin. Ebenso konnte wiederum beobachtet werden, dass Wasserstoff oxidiert wurde. Neben den Konzentrationen sind ebenfalls die Monolithtemperaturen und die Gastemperatur am Eintritt des KTR-Reaktors eingezeichnet. Die Position des Thermoelements am Reaktoreintritt kann in Abbildung 4.2 eingesehen werden. Es ist zu erkennen, dass die Temperatur am Reaktoreintritt bei jedem Wechsel von WGS- zu OWGS-Betrieb langsam anstieg. Dies resultierte aus Oxidationsreaktionen in der Gasphase vor dem Reaktor. Im Gegensatz dazu stiegen die Temperaturen im Monolithen schlagartig an, sobald Sauerstoff dem Reformat beigemischt wurde. Dies deutet klar darauf hin, dass eine gewisse Menge an Sauerstoff den Katalysator erreichte. Bei der ersten Sauerstoffzugabe wurde zudem ein Temperaturpeak am Austritt des Monolithen bis 483 °C beobachtet. Neben dem wechselnden Betrieb wurde der Reaktor über Nacht bei OWGS-Bedingungen weiter laufen gelassen. In diesem 14 h Betrieb konnte eine Katalysatordeaktivierung beobachtet werden. Die CO-Konzentration stieg von 3,6 Vol.-% auf 4,1 Vol.-% an. Einen ähnlichen Umfang der Deaktivierung wurde bereits in Versuchen zuvor ohne Sauerstoffzugabe vielfach beobachtet. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass die zusätzliche Zugabe von Sauerstoff keinen positiven Effekt auf die Katalysatorstabilität ausübt. In den abschließenden zwei Zyklen für jeweils 2 h wurde der Katalysator konstant weiter betrieben. Bezüglich der Stabilität konnte kein Unterschied zwischen WGS- und OWGS-Betrieb beobachtet werden. Diskutabel bleibt an dieser Stelle aber, ob genug Sauerstoff den Katalysator erreichte, um einen stabilisierenden Effekt zu bewirken.

Abbildung 7.6 zeigt die jeweils durchschnittliche Änderung im CO-Gehalt während des reinen WGS- und des OWGS-Betriebs des zuvor diskutierten Versuchs aus Abbildung 7.5. Durch den zusätzlichen Sauerstoff konnte ein Teil des Kohlenmonoxids mit oxidiert werden, sodass die durchschnittliche Änderung der Konzentration 65 % betrug. Demgegenüber lag der Wert bei der Reaktion ohne Sauerstoff nur bei 54,7 %. Dies ist ein durchaus positiver Nebeneffekt. Dementsprechend stieg die CO_2-Konzentration bei der OWGS-Reaktion um 49,7 %, bei der WGS-Reaktion lediglich um 37,3 %. Gleichzeitig wurde ein Teil des Wasserstoffs oxidiert, wodurch die Wasserstoffkonzentration durchschnittlich um 6,9 % (keine Prozentpunkte!) sank. Bei konventionellem WGS-Betrieb stieg die H_2-Konzentration im Durchschnitt noch um 2,6 %.

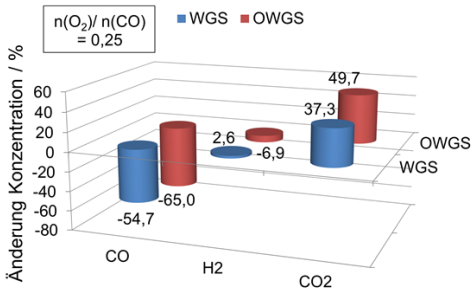


Abbildung 7.6: Durchschnittliche Änderung der Konzentrationen an CO, H_2 und CO_2 während des WGS- und OWGS-Betriebs mit Katalysator B. Es wurden HTS-Bedingungen und ein molares O_2/CO-Verhältnis von 0,25 gewählt. Messwerte nach „Multigas^{TM} 2030D“ und „Cirrus^{TM} 2“.

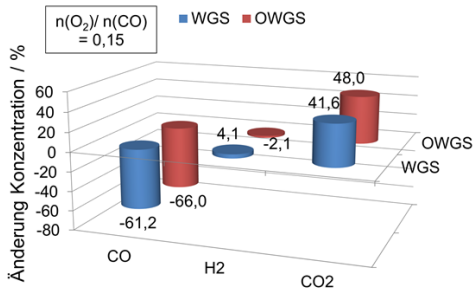


Abbildung 7.7: Durchschnittliche Änderung der Konzentrationen an CO, H_2 und CO_2 während des WGS- und OWGS-Betriebs mit Katalysator B. Es wurden HTS-Bedingungen und ein molares O_2/CO-Verhältnis von 0,15 gewählt. Messwerte nach „Multigas^{TM} 2030D“ und „Cirrus^{TM} 2“.

Ein ähnliches Bild zeigte sich in dem zweiten Versuch, bei dem das molare O_2/CO-Verhältnis auf 0,15 gesenkt wurde. Wie der Abbildung 7.7 zu entnehmen ist, war die verwendete Probe in diesem Fall etwas aktiver und bereits unter konventionellen WGS-Bedingungen nahm die CO-Konzentration um durchschnittlich 61,2 % ab. Die Zugabe des Sauerstoffs bewirkte in diesem Fall, dass die CO-Konzentration um 66 % sank, allerdings wurden nur 2,1 % H_2 verbraucht. Aber auch bei dieser Probe konnte eine leichte Deaktivierung festgestellt werden, wenn Sauerstoff im Reformatgemisch anwesend war. Dies zeigte erneut, dass die dauerhafte Zugabe von Sauerstoff Katalysator B nicht stabilisieren kann.

Die zuvor dargestellten Ergebnisse zeigen, dass sich die Anwendung von OWGS-Reaktionsbedingungen bei Katalysator B nicht anbieten, da die Stabilität nicht verbessert wird und ebenfalls Wasserstoff oxidiert wird. Als einzig positiver Effekt bleibt zu nennen, dass die CO-Konzentration sinkt.

Auch unter NTS-Bedingungen ist die Sauerstoffzugabe bei Katalysator B nicht sinnvoll. Zum einen konnte bereits in Kapitel 6 gezeigt werden, dass der Katalysator unter NTS-Bedingungen stabil arbeitet, zum anderen konnte bei einem Versuch mit n(O_2)/ n(CO)=0,25 erneut die Oxidation signifikanter Wasserstoffmengen beobachtet werden.

Bei Katalysator A konnte ebenfalls kein stabilisierender Effekt durch die Sauerstoffzugabe erreicht werden. Während zwei 72 h-Tests im stationären Zustand unter HTS-Bedingungen mit

dauerhafter Sauerstoffzugabe deaktivierten die Katalysatoren in beiden Fällen deutlich. Die Degradation war vergleichbar zu der des 72 h-Tests mit Katalysator A aus Kapitel 6.1. Hierbei wurde der Katalysator unter stationären HTS-Bedingungen ohne Sauerstoffzufuhr betrieben. Es konnte nur ein geringer Unterschied zwischen beiden OWGS-Versuchen erkannt werden, obwohl im ersten Test ein molares O_2/CO-Verhältnis von 0,25 und im zweiten Versuch ein molares O_2/CO-Verhältnis von 0,15 angewendet wurde.

Auch bei einem An-/ Abfahrtest, bei dem Wasserkondensation erlaubt wurde, konnte eine Sauerstoffzugabe ($n(O_2)$/ $n(CO)$=0,15) die Deaktivierung des Katalysators B nicht verhindern. Der Versuch wurde in ähnlicher Weise zu dem im Anhang (Kapitel 15.4.3) durchgeführt.

Wurde die Betriebstemperatur auf 240 °C gesenkt und ebenfalls Sauerstoff der Reformatatmosphäre hinzugefügt ($n(O_2)$/ $n(CO)$=0,15), so zeigte der untersuchte Katalysator B nahezu keine katalytische Aktivität mehr. Hierzu wären höhere Temperaturen notwendig gewesen. Dieser Versuch diente dazu, sich den in der Literatur genannten typischen Betriebsparametern für OWGS-Reaktion zu nähern. Es zeigte sich allerdings, dass der Katalysator B dafür nicht geeignet ist.

Weitere detailliertere Ausführungen zu den im letzten Abschnitt beschriebenen Ergebnissen sind in [164] zu finden und werden dort intensiv diskutiert.

Diskussion

Die Ergebnisse zeigten, dass die Stabilität der untersuchten Katalysatoren A und B durch die Zugabe von Sauerstoff im Bereich von $n(O_2)$/ $n(CO)$=0,15-0,25 nicht verbessert werden konnte. Zwar sank der CO-Gehalt, allerdings wurde auch ein beträchtlicher Anteil an H_2 oxidiert, was sich negativ auf den Gesamtwirkungsgrad des Brennstoffzellensystems auswirkt. Werden die Ergebnisse mit den Erkenntnissen aus der Literatur verglichen, so wird deutlich, dass die OWGS-Reaktion scheinbar lediglich Sinn bei Temperaturen ≤260 °C macht sowie vorwiegend bei bimetallischen Katalysatoren eingesetzt werden sollte. Als Beispiel sind hier Pt-Cu/ CeO_2 oder Pd-Cu/ CeO_2 zu nennen. Wie in [130] bestätigt wird, lassen sich bei monometallischen Katalysatoren nur bei bestimmten Katalysatormetallen wie Gold bessere Ergebnisse durch Sauerstoffzugabe erreichen. Demnach ist diese Betriebsweise mit den hier untersuchten Katalysatoren nicht empfehlenswert und wird nicht weiter berücksichtigt.

7.4 Diskussion der Ergebnisse

Durch die Anwendung der neu erarbeiteten An-/ Abfahrstrategien kann der Kraftstoffumsatz in diesen transienten Zuständen maßgeblich verbessert und der Wassergas-Shift-Reaktor vor unzulässig hohen Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen geschützt werden.

Zusammen mit Katalysator B, welcher sich bei der Parameteruntersuchung in Kapitel 6 als sehr vielversprechend für den Einsatz im Brenngaserzeugungssystem herauskristallisierte, soll die Stabilität des Wassergas-Shift-Reaktors in Kapitel 8 in Versuchen auf Systemebene über einen längeren Zeitraum überprüft werden. Hierbei sollen besonders die weiterhin als potentiell problematisch zu bewertenden Betriebsparameter wie die Raumgeschwindigkeit und die Betriebstemperatur der HTS-Stufe untersucht werden. Eine eventuell notwendige Regeneration des WGS-

Katalysators sollte während des Abfahrens des Systems geschehen. Verbliebene Oberflächenspezies können mit Luft von der Katalysatoroberfläche oxidiert werden. Ein kurzzeitiges Spülen auf niedrigem Temperaturniveau sollte ausreichend sein, um die Katalysatoraktivität bei reversibler Deaktivierung nahezu vollständig zurückzugewinnen. Da der Katalysator durch permanente Sauerstoffzugabe nicht weiter stabilisiert werden konnte, sind separate Regenerationsvorgänge vorzuziehen.

8 Ableitung der Betriebsstrategie

Dieses Kapitel thematisiert die Ableitung einer möglichen Betriebsstrategie für das Brenngaserzeugungssystem. Die Ergebnisse aus den vorangegangenen Kapiteln wurden auf die Systemebene transferiert. Zum ersten Mal wurde der, durch die Versuche aus Kapitel 6 selektierte, Katalysator B auf Systemebene eingesetzt. Zudem wurden die in Kapitel 7.1 erarbeiteten neuen An-/ und Abfahrstrategien angewendet. Im ersten Teil dieses Kapitels werden einige Versuche beschrieben, in denen die potentiell kritischen Parameter Raumgeschwindigkeit und Temperaturniveau der HTS-Stufe weiter untersucht wurden. Im zweiten Teil werden Experimente beschrieben, in denen realistische Tageslastprofile für ein Brennstoffzellenhilfsstromaggregat gefahren wurden, um die Betriebsstrategie mit verschiedenen Kraftstoffen zu testen.

8.1 Charakterisierung von Katalysator B auf Systemebene

Die Systemversuche wurden mit dem Package 4 durchgeführt. Ein Fließbild des Packages zeigt Abbildung 4.5. Zu dieser Abbildung muss ergänzt werden, dass ein Umbau der Analytik für diese Testreihe ebenfalls die Messung der Gaskonzentration hinter der Hochtemperatur-Shift-Stufe ermöglichte.

In einem ersten Versuch mit NExBTL-Diesel über knapp 100 h wurde das System zunächst nach der neuen Strategie 3 gestartet. Dabei konnte eine Gesamtmenge von lediglich 583 ppmv höherer Kohlenwasserstoffe hinter dem ATR gemessen werden. Beide Heizpatronen, die während des Starts die Luft vorheizen und Wasserdampf produzieren, konnten im stationären Betrieb ausgeschaltet werden. Der Katalytbrenner stellte durch unterstöchiometrische Verbrennung des Reformats ausreichend Wärme zur Wasserverdampfung für den autothermen Reformer bereit. Die Luft wurde zudem nicht mehr separat vorgewärmt. In der ersten Betriebsphase betrug die Systemlast für 48 h 50 %. Die gemessenen Temperaturen in der Hoch- und Niedertemperatur-Stufe sowie die Temperaturdifferenz zwischen Reaktorein- und -austritt sind in Abbildung 8.1 dargestellt. Abbildung 8.2 zeigt die über den Versuchszeitraum gemessenen CO-Konzentrationen hinter dem Reformer, der HTS-Stufe und der NTS-Stufe. Zusätzlich dazu sind die gemessenen Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe hinter dem Reformer abgebildet. Im stationären Zustand waren die Umsätze mit dem im Package 4 eingesetzten Reformer AH2 deutlich schlechter, als es beispielsweise bei dem ATR 9.2 der Fall gewesen war (siehe Abbildung 5.5, Kapitel 5.1). Ethen konnte mit circa 120-140 ppmv, Ethan mit circa 10 ppmv, Propen mit 60-80 ppmv und Benzol mit 10-40 ppmv detektiert werden. Die vergleichsweise hohen Konzentrationen konnten zwar auf den Reformer AH2 zurückgeführt werden, allerdings auch darauf, dass der ATR-Katalysator bereits innerhalb einer vorangegangenen Testreihe etwas gealtert war. Die Eintrittstemperatur der Hochtemperatur-Shift-Stufe betrug circa 385 °C, die der Niedertemperatur-Shift-Stufe knapp 300 °C. Es ist unschwer zu erkennen, dass eine deutliche Deaktivierung von Katalysator B in der HTS-Stufe auftrat, obwohl die neue Anfahrstrategie eingesetzt wurde und die Raumgeschwindigkeit bei nur 45000 1/h lag. Dies verdeutlicht, dass der Austausch des Wassergas-Shift-Katalysators und die neuen An-/ Abfahrstrategien nicht ausreichend sind, um eine stabilen Langzeitbetrieb zu gewährleisten.

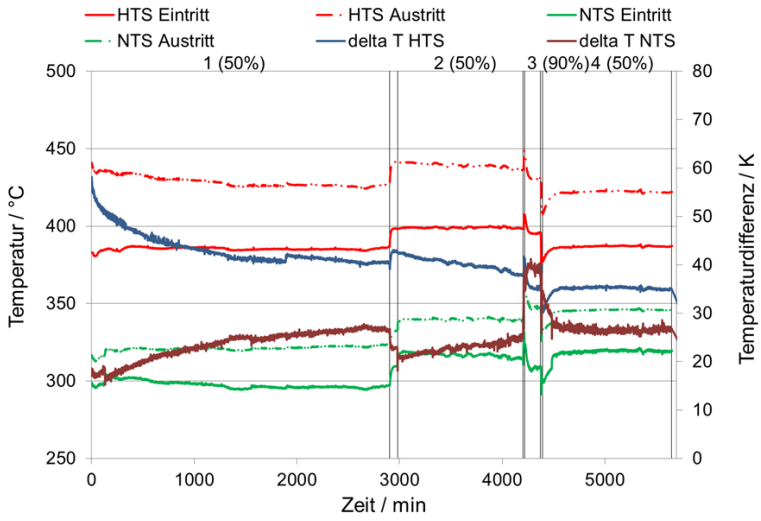


Abbildung 8.1: WGS-Temperaturen während des 100 h-Versuchs mit Katalysator B und NExBTL-Diesel.

Die Degradation des WGS-Katalysators B konnte an einer sinkenden Temperaturdifferenz von anfänglich 58,2 K bis auf 40,4 K zum Ende der ersten Versuchsperiode identifiziert werden. Der linear angenäherte exponentielle Abfall der Temperaturdifferenz betrug 0,37 K/h. Gleichzeitig stieg die Kohlenmonoxidkonzentration hinter dem HTS-Reaktor von 3,5 Vol.-% auf 5,2 Vol.-% an. Die Reformeraustrittskonzentration hingegen variierte nur marginal zwischen 9,7 Vol.-% und 9,9 Vol.-%.

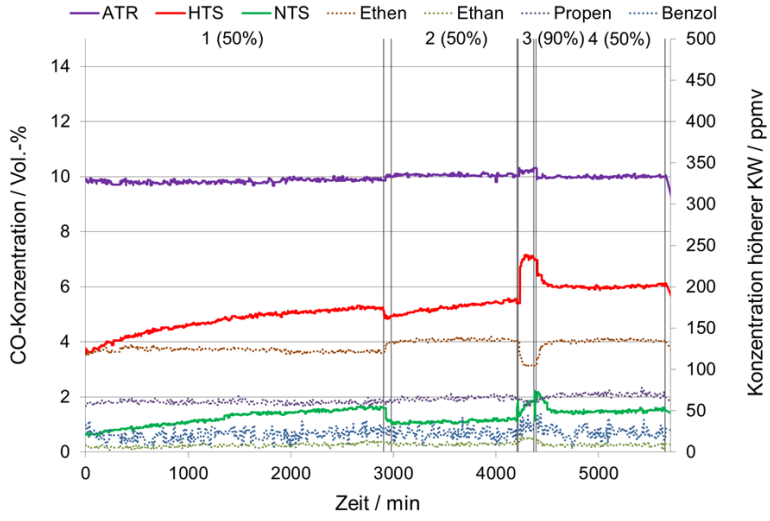


Abbildung 8.2: Konzentrationen von CO und höherer Kohlenwasserstoffe (ATR) während des 100 h-Versuchs mit Katalysator B und NExBTL-Diesel. Messwerte nach „Multigas^{TM} 2030D“ und „Cirrus^{TM} 2“.

In den ersten 15 h des Versuchs nahm die CO-Konzentration hinter der HTS-Stufe um ungefähr einen Prozentpunkt zu. Die Versuche auf Katalysatorebene zeigten innerhalb des gleichen Zeit-

raums stets geringere Deaktivierung. Beispielsweise deaktivierte die Katalysator B-Probe im stationären Zustand bei einer Raumgeschwindigkeit von 45000 1/h lediglich um 0,1 Prozentpunkte in den ersten 15 h des Betriebs (siehe Abbildung 6.18). Allerdings wurde der Katalysator in diesem Fall mit idealem Reformat und bei etwas niedrigerer Temperatur von ≈410 °C betrieben. In kleineren Zeiträumen schien sich die CO-Konzentration zwischenzeitlich zu stabilisieren, stieg dann aber wieder an. Über den Bereich der ersten Versuchsperiode deaktivierte der Katalysator demnach kontinuierlich. Nur in den letzten 4 h des ersten Teilversuchs stabilisierten sich die CO-Konzentration sowie die Temperaturdifferenz in der HTS-Stufe. Die Deaktivierung schien in eine Sättigung übergegangen zu sein. Konträr zu dem Verhalten in der HTS-Stufe, schien die NTS-Stufe bei einer Raumgeschwindigkeit von 22500 1/h mehr und mehr die Shift-Aktivität zu übernehmen. Die Temperaturdifferenz in der Stufe stieg von anfangs circa 18 K auf 26 K an. Trotzdem konnte die CO-Konzentration nicht konstant gehalten werden und stieg von 0,6 Vol.-% auf bis zu 1,6 Vol.-% an. Auch wenn sich die gemessenen Konzentrationen stets auf trockenes Reformat beziehen, war die CO-Konzentration hinter der NTS-Stufe deutlich zu hoch für die HT-PEFC. Als Grenzwert sollten ungefähr 1,2 Vol.-% CO nicht überschritten werden.

Im zweiten Teilversuch wurden die Temperaturniveaus des HTS- und NTS-Reaktors dadurch angehoben, dass die Wassermenge zwischen dem Katalytbrenner und der Kaltwasserdüse des Reformers anders aufgeteilt wurde. Es wurden 25 % kalt über die separate Düse zugeführt und 75 % im Katalytbrenner verdampft. Zusammen mit 30 % der notwendigen Luftmenge strömte der Wasserdampf dann zum internen ATR-Wärmetauscher und wurde nach dem Wärmeaustausch der Mischkammer zugeführt. Im ersten Teilbetrieb dieses Versuchs betrug die Wasseraufteilung noch 30/ 70 %. Die veränderte Aufteilung zugunsten der CAB-Wassermenge führte zu einem erhöhten Enthalpieeintrag in den Reformer, wodurch dessen Temperaturen stiegen. Ebenso stiegen als Konsequenz daraus die Temperaturen im Wassergas-Shift-Reaktor. Die Eintrittstemperaturen erreichten 400 °C in der HTS-Stufe und 315 °C in der NTS-Stufe. Wie die Verläufe der Temperaturen und der CO-Konzentrationen zeigen, trat erneut eine deutliche Deaktivierung im HTS-Reaktor auf. Die Deaktivierungsrate betrug 0,1 K/h und zum Ende des zweiten Teilversuchs wurden 5,5 Vol.-% Kohlenmonoxid hinter dem Hochtemperatur-Shift-Reaktor gemessen. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass eine um lediglich um 15 K erhöhte Eintrittstemperatur die Deaktivierung beschleunigte. Trotz der gestiegenen CO-Konzentration hinter der HTS-Stufe konnte die CO-Konzentration am WGS-Reaktoraustritt durch eine verbesserte Kinetik in der NTS-Stufe zunächst auf 1,0 Vol.-% gesenkt werden. Diese stieg im Verlauf des zweiten Teilversuchs nur auf 1,2 Vol.-% an und verblieb damit im Toleranzbereich der HT-PEFC. Deutlich verbesserte Umsätze in der NTS-Stufe durch ein leicht erhöhtes Temperaturniveau konnten bereits auf Katalysatorebene gezeigt werden (siehe Abbildung 6.4, Erhöhung von 300 °C auf 340 °C). Im dritten Teilversuch wurde die Systemlast für ungefähr 2,5 h auf 90 % erhöht. Dadurch ergab sich eine Raumgeschwindigkeit von 81000 1/h in der HTS-Stufe und von 40500 1/h in der NTS-Stufe. Die Eintrittstemperaturen sanken ein wenig ab, da wieder 70 % der Wassermenge dem Katalytbrenner und 30 % der separaten Reformerdüse zugegeben wurden. Es konnte ein drastischer Anstieg in der CO-Konzentration hinter dem HTS-Reaktor beobachtet werden, bei dem bis zu 7,2 Vol.-% CO gemessen wurden. Allerdings arbeitete der Reaktor während der 90 % Last relativ konstant. Hinter der NTS-Stufe konnte beim Umschalten von 50 % auf 90 % Last ein Konzentrationspeak bis zu 1,9 Vol.-% CO gemessen werden, der durch ungünstige Parameterwahl während des Umschaltens verursacht wurde. Obwohl die Stufe mehr Arbeit zu verrichten schien, was an einer

gestiegenen Temperaturdifferenz zu sehen war, nahm die CO-Konzentration kontinuierlich zu. Im letzten Teilversuch wurden die Parameter aus dem ersten Teilversuch erneut verwendet. Allerdings wurde die eingespritzte Wassermenge zwischen HTS- und NTS-Stufe von ursprünglich 800 g/h auf 700 g/h reduziert. Da aufgrund der gesunkenen HTS-Austrittstemperatur die NTS-Eintrittstemperatur weiterhin zu niedrig lag um ausreichend gute CO-Konzentrationen hinter dem WGS-Reaktor zu erreichen, wurde die Wassermenge in einem zweiten Schritt nochmals auf 650 g/h gesenkt. Nach einer sehr hohen CO-Konzentration in der Übergangsphase konnten hinter dem WGS-Reaktor wieder CO-Konzentrationen von circa 1,5 Vol.-% erreicht werden. Bemerkenswerterweise konnte ein überproportional hoher Anstieg in der CO-Konzentration hinter der HTS- und der NTS-Stufe zwischen den Werten vor und nach dem kurzzeitigen Betrieb bei 90 % Last erkannt werden. Dies weist darauf hin, dass nur kurzzeitig stark erhöhte Raumgeschwindigkeiten die Degradation des Katalysators beschleunigen. Noch deutlicher als in den letzten vier Betriebsstunden des ersten Teilversuchs konnte hier über knapp 20 h ein stabiler Betrieb bei konstanten Konzentrationen und Temperaturdifferenzen beobachtet werden.

Die Ergebnisse des Versuchs legen nahe, dass bei hohen Raumgeschwindigkeiten (>45000 1/h) und hohen Betriebstemperaturen der HTS-Stufe ($T_{HTS,ein}$=400 °C) mit deutlicherer Deaktivierung des Wassergas-Shift-Katalysators im Vergleich zu niedrigeren Werten der Raumgeschwindigkeit und der HTS-Eintrittstemperatur zu rechnen ist. Je schneller die Reaktion auf der Oberfläche ablaufen muss, desto stärker altert der Katalysator. Wie bereits aus den Ergebnissen aus Kapitel 6.4.1 geschlussfolgert, könnten Zwischenschritte der WGS-Reaktion nicht schnell genug ablaufen oder Zwischenprodukte nicht schnell genug umgewandelt werden, welche daraufhin die aktiven Katalysatorzentren blockieren. Hier scheint sich ein Gleichgewicht zwischen der Bildung und dem Zerfall der Oberflächenspezies einzustellen, welches sich in der „Sättigung“ der Katalysatordeaktivierung widerspiegelt. Dieser Zustand sollte demnach umso schneller erreicht werden, je stärker der Katalysator belastet wird. In den folgenden Versuchen musste noch geklärt werden, ob neben der Raumgeschwindigkeit, die bereits in Kapitel 6.4.1 als kritisch identifiziert wurde, tatsächlich auch die HTS-Betriebstemperatur bei der Katalysatordeaktivierung eine entscheidende Rolle spielt.

Beim Abfahren des Systems nach der neuen Methode 2 kam es zu einem ungewöhnlich starken Temperaturanstieg im Hochtemperatur-Shift-Reaktor, bei dem kurzzeitig eine Maximaltemperatur von 763 °C gemessen wurde. Dies verursachte einen Systemausfall, bei dem direkt mit Stickstoff gespült wurde. Bisherige Ergebnisse mit Temperaturspitzen ließen an dieser Stelle nicht aussagen, wie kritisch dieser Zustand für den Katalysator war. Ebenfalls stieg die Temperatur im Reformer kurzzeitig auf unkritische 923 °C an. Nachdem die Reaktoren bis auf ≈200 °C ausgekühlt waren, wurde die Regeneration gestartet.

Die im Folgenden beschriebene Vorgehensweise bei der Regeneration wurde analog bei jedem der planmäßig abgefahrenen Versuche dieser Testreihe durchgeführt. In Abbildung 8.3 ist ein Beispiel für den Temperaturverlauf im Wassergas-Shift-Reaktor während des Abfahrens und der Regeneration dargestellt.

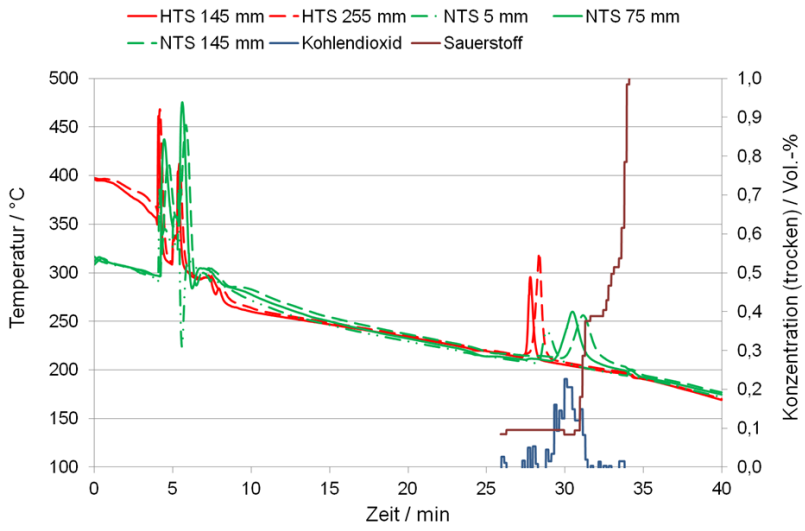


Abbildung 8.3: Temperaturspitzen im Wassergas-Shift-Reaktor während des Abfahrens des Systems und der anschließenden Regeneration mit 80 l_N/h Luft. Messwerte nach „Multigas^{TM} 2030D“ und „Cirrus^{TM} 2“.

Trotz des „Wasserdampfpuffers“, der bei planmäßigen Abfahrvorgängen eingesetzt wurde, stiegen die Temperaturen ab Minute 5 im HTS-Reaktor auf bis zu 469 °C und im NTS-Reaktor auf bis zu 476 °C. Diese Temperaturspitzen deuten auf eine erste Oxidation der verbliebenen Oberflächenspezies hin. Der notwendige Sauerstoff stammt aus der Luft, welche nach der neuen Abfahrmethode noch für circa zwei Minuten dem Reformer zugegeben wird (vergleiche Kapitel 7.1) Üblicherweise waren die Temperaturspitzen im HTS-Reaktor aber stärker ausgeprägt als die in der NTS-Stufe. Nachdem der Reaktor in Stickstoffatmosphäre bis auf circa 200 °C heruntergekühlt war, wurde dem System eine Luftmenge von lediglich 80 l_N/h für etwas über 5 min zugeführt. Der Sauerstoff provozierte Oxidationsreaktionen der restlichen Oberflächenspezies. Im HTS-Reaktor bildete sich ein kurzer Temperaturpeak bis auf 324 °C aus, im NTS-Reaktor zog sich die Temperaturerhöhung über einen vergleichsweise längeren Zeitraum und erreichte maximal 260 °C. Dies zeigt, dass Ablagerungen in beiden Stufen vorhanden sind. Die allgemein höheren Temperaturen in der HTS-Stufe deuten aber auf verstärkte Ablagerungen im Vergleich zur NTS-Stufe hin. Dies macht vor dem Hintergrund Sinn, dass bei niedrigeren Raumgeschwindigkeiten in der NTS-Stufe vermutlich weniger aktive Zentren blockiert werden. Zeitgleich konnte hinter dem NTS-Reaktor beobachtet werden, dass die CO_2-Konzentration anstieg. Nach der Oxidation der Oberflächenspezies flachten die Temperaturen ab und die CO_2-Konzentration sank. Parallel dazu konnte ein deutlicher Anstieg in der Sauerstoffkonzentration verzeichnet werden. Ein ähnliches Verhalten während der Regeneration konnte in allen Versuchen beobachtet werden.

Im anschließenden Versuch mit HC-Kerosin sollte zunächst überprüft werden, ob der Katalysator weiterhin aktiv oder vollständig deaktiviert war. Wie den Ergebnissen aus Abbildung 8.4 und Abbildung 8.5 zu entnehmen ist, funktionierte der Katalysator ohne Einschränkungen weiter.

In der Hochtemperatur-Shift-Stufe wurden anfangs eine Temperaturdifferenz von 65 K und eine CO-Konzentration von 3,5 Vol.-% gemessen, die identisch zu der bei dem ersten Versuch mit NExBTL-Diesel war (siehe oben). Auch die NTS-Stufe schien weiterhin ordnungsgemäß zu arbei-

ten. Die CO-Konzentration am Austritt betrug anfangs circa 0,8 Vol.-%. Die starken Schwankungen der CO-Konzentration und der NTS-Temperaturdifferenz sind auf kleinere Probleme mit dem WGS-Düsendruck zurückzuführen, durch den die Eintrittstemperatur der NTS-Stufe fluktuierte. Da der WGS-Katalysator keinen Schaden erlitten hatte, wurde die Versuchsprozedur analog zu der mit NExBTL-Diesel durchgeführt.

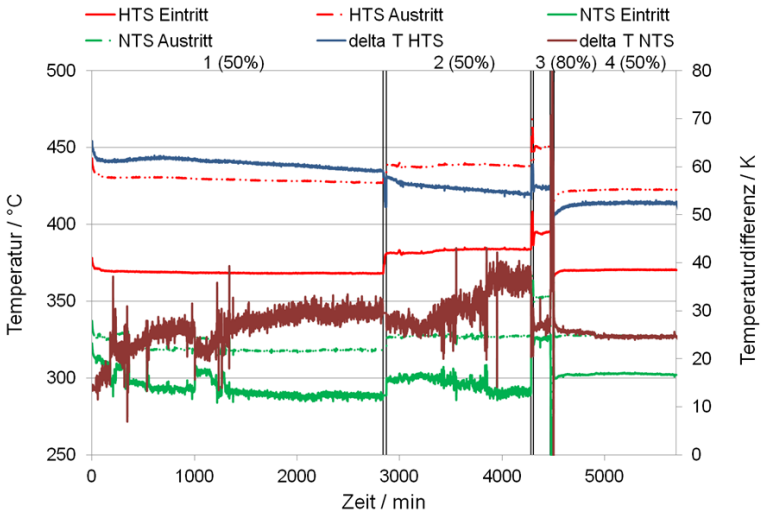


Abbildung 8.4: WGS-Temperaturen während des ersten 100 h-Versuchs mit Katalysator B und HC-Kerosin.

Auch bei HC-Kerosin konnte im ersten 47 h-Betrieb bei 50 % Last eine kontinuierliche Deaktivierung der HTS-Stufe beobachtet werden. Allerdings muss beachtet werden, dass auch die CO-Konzentration hinter dem ATR geringfügig anstieg. Der Abfall in der Temperaturdifferenz betrug 0,14 K/h und war damit geringer als bei NExBTL-Diesel. Die Degradation konnte aber durch eine steigende Aktivität der NTS-Stufe kompensiert werden. Innerhalb des ersten Teilversuchs lag die CO-Konzentration durchschnittlich bei 0,8 Vol.-%. Da die Temperaturdifferenz in der HTS-Stufe sehr groß war, wurde die Eintrittstemperatur auf ≈370 °C gesenkt, um am Austritt keine zu hohen Werte zu erreichen. Bei einer eingespritzten Wassermenge von 700 g/h ergab sich eine durchschnittliche NTS-Eintrittstemperatur von etwas mehr als 290 °C. Ebenso war der Kraftstoffumsatz bei HC-Kerosin deutlich besser. Für Ethen konnten durchschnittlich Konzentrationen zwischen 8-14 ppmv gemessen werden. Die Benzolkonzentration lag auf einem vergleichbaren Niveau mit 10-13 ppmv. Die Konzentrationen von Ethan und Propen lagen noch niedriger, nahe an der Detektionsgrenze der Analytik. Zum Ende des ersten Teilversuchs konnte auch hier ein stabiler Zustand in den Konzentrationen und Temperaturen erahnt werden. Als jedoch die Eintrittstemperaturen im zweiten Teilversuch durch eine geänderte Wasseraufteilung im System auf circa 383 °C in der HTS-Stufe und auf 296 °C in der NTS-Stufe erhöht wurden, schien der Grad der Deaktivierung wieder zuzunehmen. Die HTS-Temperaturdifferenz schrumpfte mit 0,16 K/h, was zu einer CO-Konzentration von 4,7 Vol.-% zum Ende des Teilversuchs führte. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Erkenntnissen aus dem NExBTL-Diesel Versuch zuvor. Trotzdem konnte dadurch, dass die NTS-Stufe aktiver war, die CO-Konzentration innerhalb des knapp 24 h-Teilversuchs 2 auf durchschnittlich 0,95 Vol.-% gehalten werden. Im dritten Teilversuch konnte die Systemlast nur

bis 80 % gesteigert werden, da der Differenzdruck der Kraftstoffdüse im Reformer aufgrund der Kraftstoffpumpe nicht weiter erhöht werden konnte. Die Raumgeschwindigkeiten betrugen daher 72000 1/h für den HTS- und 36000 1/h für den NTS-Reaktor. Mit der höheren Last stiegen die Reaktortemperaturen und die CO-Konzentrationen an. Hinter dem WGS-Reaktor wurden innerhalb des dreistündigen Betriebs durchschnittlich 1,7 Vol.-% gemessen. Nachdem für den vierten Teilversuch wieder auf 50 % Last zurückgekehrt wurde, zeigten beide WGS-Stufen einen konstanten Betrieb über 20 h bei durchschnittlich 5,1 Vol.-% hinter der HTS-Stufe und 1,4 Vol.-% hinter der NTS-Stufe. Analog zu dem Versuch mit NExBTL-Diesel wurde auch hier eine Sättigung erreicht, allerdings bei niedrigeren CO-Konzentrationen. Es ist erneut zu erkennen, dass nur ein kurzzeitiger Betrieb bei 80 % Last die Katalysatoraktivität drastisch reduzierte. Generell waren die beiden Versuche mit NExBTL-Diesel und HC-Kerosin bei gleichem Versuchsprotokoll sehr gut miteinander vergleichbar. Es zeigte sich eine ähnliche Charakteristik der WGS-Katalysatoraktivität in beiden Fällen. Augenscheinlich deaktivierte der Katalysator mit NExBTL-Diesel aber etwas schneller. Grund dafür könnte der schlechtere Kraftstoffumsatz sein und dass durch Nebenreaktionen aktive Zentren auf der Katalysatoroberfläche blockiert werden. Dies wurde bereits anhand der Ergebnisse der An-/ Abfahrtests zum Ende des Kapitels 7.1 geschlussfolgert. Daher muss darauf geachtet werden, dass der Kraftstoffumsatz möglichst vollständig ist.

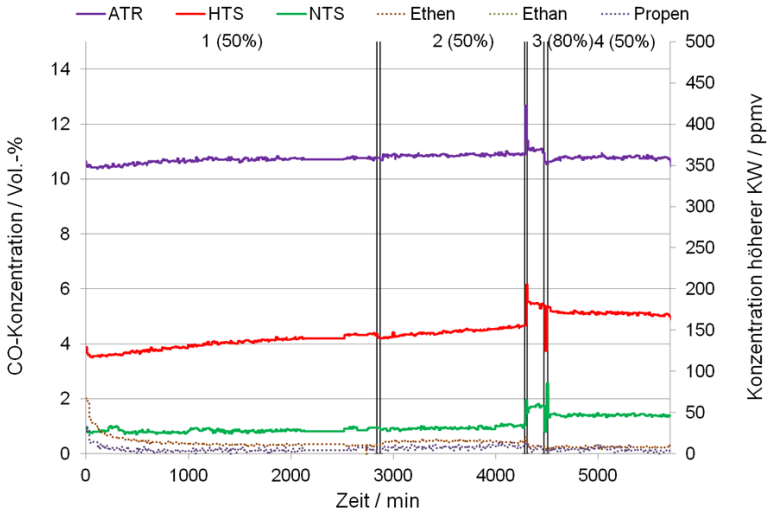


Abbildung 8.5: Konzentrationen von CO und höherer Kohlenwasserstoffe (ATR) während des ersten 100 h-Versuchs mit Katalysator B und HC-Kerosin. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

Während des Abfahrens nach der neuen Strategie 2 konnten wiederum sehr hohe Temperaturspitzen im HTS-Reaktor und im ATR gemessen werden, wobei die Gründe dafür unklar blieben. Ähnlich wie im Versuch zuvor stieg die Temperatur in der Hochtemperatur-Shift-Stufe kurzzeitig auf 710 °C. Um solch hohe Temperaturspitzen in den darauffolgenden Versuchen zu vermeiden, wurde sich im Anschluss dafür entschieden, die neue Abfahrstrategie 3 zu verwenden. Die Regeneration wurde, wie oben beschrieben, durchgeführt.

Im anschließenden Versuch sollte zunächst überprüft werden, wie schnell der WGS-Reaktor unter 80 % Last deaktiviert und ob damit die Sättigung des WGS-Katalysators schneller erreicht werden kann. Hierzu wurde erneut HC-Kerosin eingesetzt. Nach dem Start wurden zunächst 50 % Last angefahren, um die anfängliche Aktivität abgleichen zu können. Wie die Temperaturen in Abbildung 8.6 und die Konzentrationen in Abbildung 8.7 zeigen, hatte auch der zweite hohe Temperaturpeak keinen Einfluss auf den WGS-Reaktor. Hinter der HTS-Stufe wurde eine im Vergleich leicht erhöhte CO-Konzentration von 3,8 Vol.-% gemessen, hinter der NTS-Stufe allerdings wieder 0,8 Vol.-%. Anschließend wurde direkt auf 80 % Last umgeschaltet, wobei die Eintrittstemperaturen in den WGS-Stufen bei ≈370 °C und ≈290 °C lagen. Im HTS-Reaktor sank die Temperaturdifferenz über den 46 h-Betrieb linear mit 0,17 K/h, was vergleichbar war zu der Degradation aus dem Versuch zuvor bei 50 % Last. Allerdings stieg die CO-Konzentration sehr schnell auf bis zu 6,0 Vol.-% an. Nach einem steilen Anstieg flachte die CO-Konzentration aber bis zum Ende des Teilversuchs ab, ein stabiler Betrieb war allerdings nicht möglich. Weiterhin muss auch hier die anfängliche Zunahme im CO-Gehalt hinter dem Reformer mit berücksichtigt werden. Bei der NTS-Stufe sank nach einem kurzen initialen Anstieg ebenfalls zum ersten Mal die Temperaturdifferenz leicht ab. In den Fällen zuvor konnte die Niedertemperatur-Stufe stets die fallende HTS-Aktivität kompensieren. Dieser Trend deutet an, dass Raumgeschwindigkeiten um 36000 1/h bereits problematisch für die NTS-Stufe sein könnten. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass im diskutierten Teilversuch ebenfalls die Eintrittstemperatur der NTS-Stufe um circa 7 K sank und damit die Kinetik beeinträchtigt wurde. Die Kohlenmonoxidkonzentration hinter dem NTS-Reaktor betrug zum Ende des Teilversuchs 2,4 Vol.-% und lag damit oberhalb der geforderten 1,2 Vol.-%.

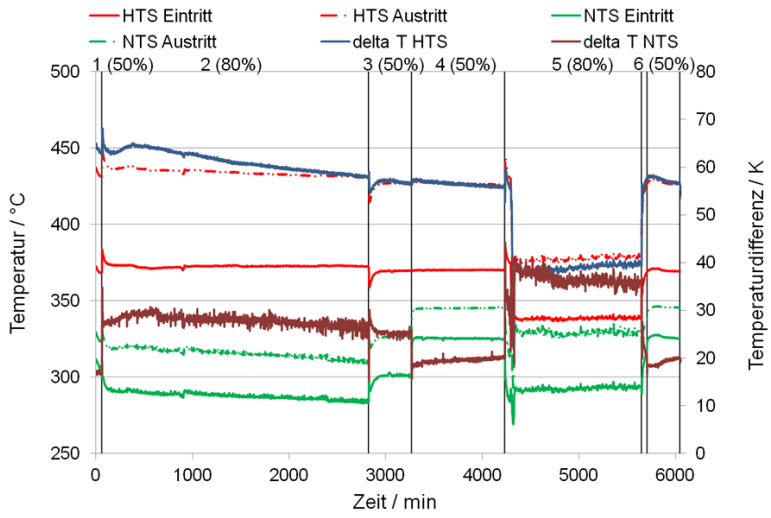


Abbildung 8.6: WGS-Temperaturen während des zweiten 100 h-Versuchs mit Katalysator B und HC-Kerosin.

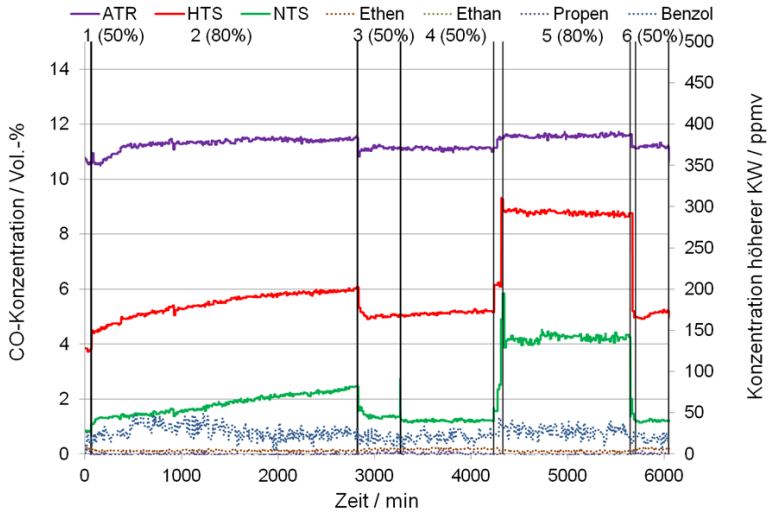


Abbildung 8.7: Konzentrationen von CO und höherer Kohlenwasserstoffe (ATR) während des zweiten 100 h-Versuchs mit Katalysator B und HC-Kerosin. Messwerte nach „Multigas^{TM} 2030D“ und „Cirrus^{TM} 2“.

Nachdem in Teilversuch 3 auf 50 % Last umgeschaltet wurde, sank die CO-Konzentration hinter dem HTS-Reaktor auf circa 4,9 Vol.-% ab. Bei nahezu identischer Kohlenmonoxidkonzentration hinter dem ATR in beiden Versuchen und einer um 10 K erhöhten Reaktoreintrittstemperatur wurde im Versuch zuvor zum selben Zeitpunkt lediglich 4,2 Vol.-% gemessen. Dies zeigt, dass eine erhöhte Raumgeschwindigkeit die Deaktivierung der HTS-Stufe beschleunigt. Ebenso wurde für die CO-Konzentration hinter der NTS-Stufe durchschnittlich 1,4 Vol.-% gemessen, was deutlich über dem Niveau des Versuchs zuvor lag. Durch eine Anpassung der Wassermenge in Teilversuch 4 konnte die Konzentration aber wiederum auf 1,2 Vol.-% gesenkt werden. Über die Dauer der Teilversuche 3 und 4 schien der HTS-Reaktor nur noch leicht zu deaktivieren und erreichte eine CO-Konzentration von 5,2 Vol.-%, die nahezu identisch zu dem Sättigungszustand aus dem HC-Kerosin-Versuch zuvor war (5,1 Vol.-%). Der Reaktor arbeitete bei dieser CO-Konzentration ungefähr 7 h konstant. In Teilversuch 5 sollte dennoch überprüft werden, ob der Katalysator noch weiter deaktiviert, wenn auf 80 % Last zurückkehrt und gleichzeitig das Temperaturniveau der HTS-Stufe stark gesenkt wird. Die Eintrittstemperatur wurde auf knapp 340 °C gemindert, in der NTS-Stufe verweilte sie bei circa 290 °C. Durch die schlechte Kinetik auf dem niedrigen Temperaturniveau sank der CO-Umsatz in der HTS-Stufe deutlich, blieb aber für die 22 h Betrieb konstant. Die Temperaturdifferenz schien sogar wieder leicht zu steigen. In der NTS-Stufe sank die Temperaturdifferenz zunächst und blieb danach konstant. Die CO-Konzentration verblieb den gesamten Teilversuch bei ≈4,2 Vol.-%. Das Ergebnis ist allerdings schwer zu interpretieren. Auf der einen Seite könnte es bedeuten, dass ein niedriges Temperaturniveau in der HTS-Stufe die Deaktivierung selbst bei hoher Last vermindert oder sogar unterbindet. Daraus könnte wieder geschlossen werden, dass eine hohe Raumgeschwindigkeit nur dann kritisch ist, wenn die katalytischen Oberflächenreaktionen schnell genug ablaufen. Folglich wäre es unkritisch, wenn hohe Reformatvolumenströme bei niedrigerer Temperatur den Reaktor, zum Teil ohne zu reagieren, passieren. Auf der anderen Seite könnte zu dem Zeitpunkt des niedrigen HTS-Temperaturniveaus bereits tatsächlich der Sättigungszustand erreicht worden sein. Wäh-

rend des letztens Teilversuchs wurden erneut die Betriebsparameter aus Teilversuch 4 eingestellt. Es ergaben sich hinter HTS- und NTS-Reaktor die identischen CO-Konzentrationen wie in Teilversuch 4. Das bedeutet, dass der vorherige Betrieb bei 80 % Last entweder durch das niedrige Temperaturniveau oder den Sättigungszustand keine weitere Deaktivierung hervorgerufen hat. Während des Abfahrvorgangs wurde, wie zuvor argumentiert, die neue Strategie 3 gewählt. Die Temperaturspitzen sanken auf 560 °C im HTS-Reaktor und 398 °C im NTS-Reaktor, was als unkritisch zu bewerten ist. Dadurch, dass die Last zunächst auf 37 % abgesenkt wurde, konnten aber bereits im stationären Zustand vor dem Abfahrvorgang Benzolkonzentrationen von ≈1750 ppmv gemessen werden. Die Konzentration von Ethen lag bei ≈90 ppmv, die von Propen bei ≈60 ppmv. Ethan konnte nicht nachgewiesen werden.

Ein letzter Langzeitversuch mit HC-Kerosin sollte Klarheit darüber schaffen, ob der im Versuch zuvor beobachtete stabile Betrieb bei niedrigem HTS-Temperaturniveau tatsächlich auf die Betriebstemperatur zurückzuführen war oder sich der Katalysator bereits im Sättigungszustand befunden hatte. Dazu sollte das System von Anfang an bei 50 % Teillast und der niedrigen HTS-Eintrittstemperatur von 340 °C betrieben werden. In Abbildung 8.8 sind die Temperaturen aufgetragen.

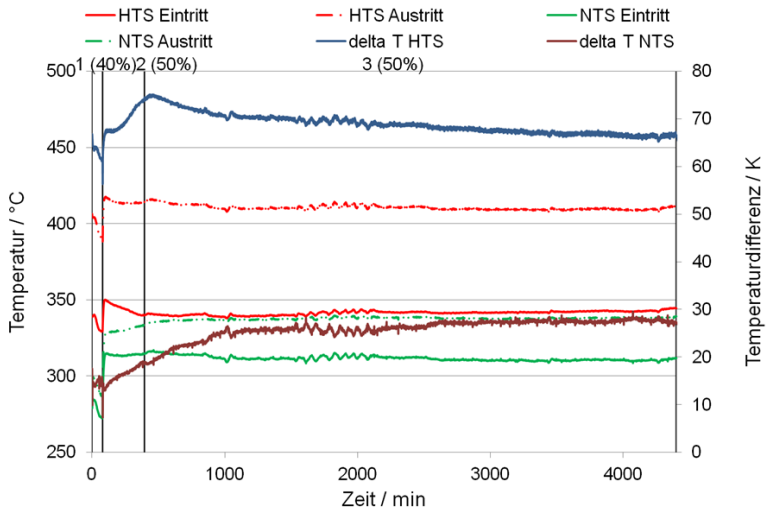


Abbildung 8.8: WGS-Temperaturen während des dritten Langzeitversuchs mit Katalysator B und HC-Kerosin. Es wurden Teillastbetrieb und ein niedriges HTS-Temperaturniveau gewählt.

Im ersten Teilversuch bei 40 % Last und im Zweiten bei 50 % Last mussten zunächst die Betriebsparameter so angepasst werden, dass sich die gewünschten Temperaturen in den Reaktoren einstellten. In Teilversuch 3 arbeitete der Reaktor dann konstant über 67 h bei durchschnittlich 342 °C HTS-Eintrittstemperatur und bei 312 °C NTS-Eintrittstemperatur. Bereits in den Teilversuchen 1 und 2 konnte allerdings beobachtet werden, dass die CO-Konzentrationen des Reformers und der HTS-Stufe deutlich anstiegen. Die Niedertemperatur-Shift-Stufe konnte die fallende Aktivität wieder kompensieren, sodass bei Teilversuch 2 durchschnittlich 1,0 Vol.-% CO gemessen wurden. Auch bei dem niedrigen Temperaturniveau der HTS-Stufe konnte eine stetig sinkende Temperaturdifferenz in der Stufe über den Verlauf von Teilversuch 3 beobachtet wer-

den. Diese sank von anfänglich 75,1 K in Minute 438 auf 66,6 K in Minute 4400 ab. Dies entsprach einer linearen Abnahme von 0,13 K/h, was gut vergleichbar war zu den beobachteten Deaktivierungsraten in den Versuchen zuvor. Dadurch kann bestätigt werden, dass das niedrigere Temperaturniveau in der HTS-Stufe einen verschwindend geringen Einfluss auf die Degradation des Katalysators hat. Im zweiten Langzeitversuch mit HC-Kerosin war zu dem Zeitpunkt, an dem das Temperaturniveau gesenkt wurde, bereits der Sättigungszustand erreicht. Ebenso scheint der Sättigungszustand in den ersten beiden Langzeitversuchen mit NExBTL-Diesel und HC-Kerosin zu dem Zeitpunkt noch nicht erreicht gewesen zu sein, an dem das Temperaturniveau in geringem Umfang erhöht wurde (jeweils Teilversuch 2). Mittels der CO-Konzentrationen konnte keine Aussage über die Aktivität der HTS-Stufe im dritten Teilversuch getroffen werden, da die Datenaufnahme der Analytik ausfiel und nur wenige Messwerte aufgenommen wurden. Den Temperaturdifferenzen entsprechend lässt sich aber erkennen, dass die Deaktivierung in den ersten ≈16 h vergleichsweise stark war, über den Versuchszeitraum jedoch abnahm. Die NTS-Stufe arbeitete nach einem anfänglichen Anstieg in der Temperaturdifferenz konstant über den restlichen Betriebszeitraum weiter. Da Abfahrmethode 3 angewandt wurde, lagen die Temperaturspitzen im WGS-Reaktor und Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe im Bereich des zweiten Langzeitversuchs.

Diskussion

In der Testreihe dieses Unterkapitels wurde zum ersten Mal der Katalysator B auf Systemebene eingesetzt und die in Kapitel 7 erarbeiteten Teilkonzepte der Betriebsstrategie angewandt. Es zeigte sich, dass auch der deutlich stabilere Katalysator B trotz der neuen Teilkonzepte deaktivierte. Die Haupterkenntnisse des Kapitels sind:

- Eine hohe Raumgeschwindigkeit führt zu einer schnellen Deaktivierung des Katalysators, vermutlich durch Blockade der aktiven Zentren. Je höher die Raumgeschwindigkeit, desto schneller deaktiviert der WGS-Katalysator. Mit NExBTL-Diesel konnte der CO-Grenzwert der HT-PEFC von 1,2 Vol.-% bei 50 % Last über 1350 min eingehalten werden. 50 % Last entspricht einer Raumgeschwindigkeit von 45000 1/h in der HTS-Stufe und 22500 1/h in der NTS-Stufe. Mit dem Kraftstoff HC-Kerosin war es sogar möglich, den Grenzwert bei 50 % Last für 4300 min nicht zu übertreten. Erst als zu einer Leistung von 80 % Last umgeschaltet wurde, konnte der Grenzwert nicht mehr eingehalten werden. Ein Dauerbetrieb bei 50 % Teillast ist daher nur eingeschränkt möglich. Bei 80 % Last, was einer Raumgeschwindigkeit von 72000 1/h in der HTS-Stufe und 36000 1/h in der NTS-Stufe entspricht, wurde der Grenzwert mit HC-Kerosin bereits nach 70 min überschritten. Eine Raumgeschwindigkeit von 36000 1/h zeigte eine erste Alterung der NTS-Stufe. Mit dem WGS-Reaktor im derzeitigen Design ist ein Dauerbetrieb unter Volllastbedingungen (≥80 %) daher nicht realisierbar. Hierzu muss der Reaktor neu designt werden. Den Ergebnissen entsprechend sollte das Katalysatorvolumen der HTS-Stufe daher mindestens verdoppelt werden, um die CO-Grenzwerte der HT-PEFC bei Volllast für einen gewissen Zeitraum (siehe oben) erreichen zu können. Eine Vergrößerung des Katalysatorvolumens wird den Alterungsprozess lediglich verlangsamen und vermutlich nicht

vollständig unterbinden können. Daher ist eine regelmäßige Katalysatorregeneration zwangsläufig notwendig.

- Ein kurzzeitiges Spülen des WGS-Reaktors für circa 5 min mit Luft nach dem Abfahren ermöglicht eine vollständige Regeneration der Katalysatoraktivität. Daraus wird offensichtlich, dass die beobachtete Deaktivierung des Katalysators vollständig reversibel ist. Die Regeneration wurde bei circa 200 °C Reaktortemperatur und mit 80 l_N/h Luft durchgeführt.
- Während der Regeneration treten Oxidationsreaktionen auf der HTS- und der NTS-Oberfläche auf. Die deutlicher ausgeprägten Temperaturpeaks in der HTS-Stufe zeigen, dass sich hier mehr Spezies/ Zwischenprodukte im Vergleich zur NTS-Stufe ablagern, welche die Katalysatoraktivität mindern.
- Ein hohes Temperaturniveau in der HTS-Stufe zeigte einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf die Katalysatordegradation. Eintrittstemperaturen zwischen 340 °C und 400 °C provozierten vergleichbare Degradationsraten. Bei Katalysator A konnte der Zusammenhang zwischen hoher Betriebstemperatur und starker Degradation erkannt werden (Kapitel 5.1). Dies trifft für Katalysator B nicht zu.
- Im Vergleich scheint NExBTL-Diesel den Katalysator stärker zu deaktivieren als HC-Kerosin. Höhere Degradationsraten und CO-Konzentrationen konnten beobachtet werden. Im stationären Zustand konnten Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen gemessen werden, die nahe den „unkritischen 220 ppmv“ aus den KTR-Versuchen lagen. Dies weist darauf hin, dass Spuren anderer Kraftstoffbestandteile die Deaktivierung hervorrufen. Ziel ist es daher, den Kraftstoffumsatz zu maximieren.
- Für Katalysator B sind auch wiederholte Temperaturspitzen bis 763 °C unkritisch. KTR-Ergebnisse konnten bisher nur zeigen, dass der Katalysator Temperaturspitzen bis 560 °C ohne Leistungsverluste übersteht.

Die Ergebnisse zeigen, dass die HTS-Stufe des WGS-Reaktors neu dimensioniert werden muss, um einen längerfristigen Betrieb mit CO-Konzentrationen unterhalb des Zielwerts zu erreichen. Die Auslegung eines neuen WGS-Reaktors soll aber nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit sein. Vielmehr wird im nächsten Kapitel untersucht, ob die neue Betriebsstrategie es nicht doch erlaubt, mit dem derzeitigen Design des WGS-Reaktors realistische Lastprofile einer APU zu fahren, ohne die CO-Grenzwerte für die HT-PEFC zu überschreiten. Da Hilfsstromaggregate nicht dauerhaft, sondern in Tageslastgängen betrieben werden, bietet sich eine Regeneration des Wassergas-Shift-Katalysators nach dem Herunterfahren des Systems an. Die neue Betriebsstrategie beinhaltet die neuen An-/ Abfahrstrategien, den Wassergas-Shift-Katalysator B und die zuvor beschriebene Regenerationsmethodik.

8.2 Betriebsstrategie für APU-Lastprofile

Die neue Betriebsstrategie sollte an einem typischen Tageslastprofil für eine Lkw-APU getestet werden. Hier wurde ein repräsentatives Profil verwendet, welches in der Studie von Lutsey [165] entwickelt wurde. In dem fünfstündigen Lastprofil, welches in Abbildung 8.9 in Grau dargestellt

ist, schwankt der Leistungsbedarf zwischen 80 W und 4400 W und beträgt im Mittel 1870 W. An das Profil von Lutsey wurden drei Profile zum Test der neuen Betriebsstrategie angenähert. Das modifizierte Profil „Lutsey Modi Mittel“ stellt den Basisfall dar. Hierbei wurden die maximalen 4400 W Leistungsbedarf mit 80 % Packagelast angenähert. Die Teillastfähigkeit des Packages ist aufgrund der ATR-Kraftstoffdüse auf ein Minimum von 37 % limitiert. Da aber hierbei mit deutlich erhöhten Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen zu rechnen ist, wurde die Minimallast auf 40 % gesetzt. Zeiträume, in denen im Originalprofil nach Lutsey niedrigere Lasten als 40 % notwendig sind, wurden bei den angenäherten Profilen bei 40 % oder höherer Last betrieben. Bezüglich der Alterung des WGS-Katalysators in Zusammenhang mit der Raumgeschwindigkeit sind die modifizierten Profile also anspruchsvoller als der Realfall. Im Profil „Lutsey Modi Einfach“ wurde die Maximallast von 80 % auf 70 % gesenkt und zusätzlich die Zeiträume bei der höchsten Last verkürzt. Demgegenüber wurden die Phasen bei 40 % und 50 % Last entsprechend verlängert. Bei dem Profil „Lutsey Modi Schwer“ wurde die Betriebsdauer bei 80 % Last im Vergleich zu „Lutsey Modi Mittel“ erhöht. In zwei weiteren Betriebspunkten wurde die Last jeweils um 5 Prozentpunkte auf 50 % und 60 %, anstatt 45 % und 55 %, erhöht.

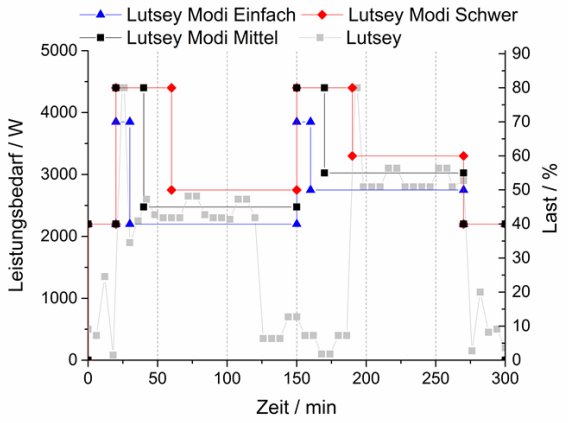


Abbildung 8.9: Charakteristisches Tageslastprofil eines Lkw, nach Lutsey [165] und abgeleitete Profile für diese Arbeit.

Im ersten und letzten Betriebspunkt wurde bei allen Profilen stets mit 40 % Last gefahren. Somit konnte zum einen am Ende jedes Profils der Einfluss der vorangegangenen Testprozedur auf den WGS-Katalysator überprüft und verglichen werden. Zum anderen konnte zu Anfang jedes Tests kontrolliert werden, ob der Katalysator seine Anfangsaktivität durch die vorausgegangene Regeneration zurückerlangen konnte. Die Protokolldauer betrug stets ≈300 min exklusive der Zeit, die zum Umschalten der Lastpunkte notwendig war.

Die Betriebsstrategie umfasste die folgenden Schritte:

1. Anfahren nach der neuen Anfahrstrategie 3;
2. Modifiziertes APU-Lastprofil „Mittel“, „Leicht“ oder „Schwer“ (in dieser Reihenfolge);
3. Abfahren nach der neuen Abfahrstrategie 3;
4. Regeneration (80 l_N/h Luft bei ≈200 °C für circa 5 min).

Die oben beschriebene Prozedur wurde für die vier relevanten Kraftstoffe in der Reihenfolge HC-Kerosin, NExBTL-Diesel, EcoPar-Diesel und Ultimate-Diesel durchgeführt. Dabei wurden zunächst alle drei Profile mit dem ersten Kraftstoff, dann mit dem zweiten Kraftstoff und so weiter durchlaufen. Bestenfalls sollte dabei der HT-PEFC CO-Grenzwert von 1,2 Vol.-% nicht überschritten werden. Die Ergebnisse des Profils „Lutsey Modi Mittel“ sind in Abbildung 8.10 dargestellt. Die Grafik zeigt die CO-Konzentrationen hinter dem Reformer und dem NTS-Reaktor für die Versuche mit den vier Kraftstoffen. Weiterhin ist auf der zweiten Ordinate die entsprechende Systemlast aufgetragen.

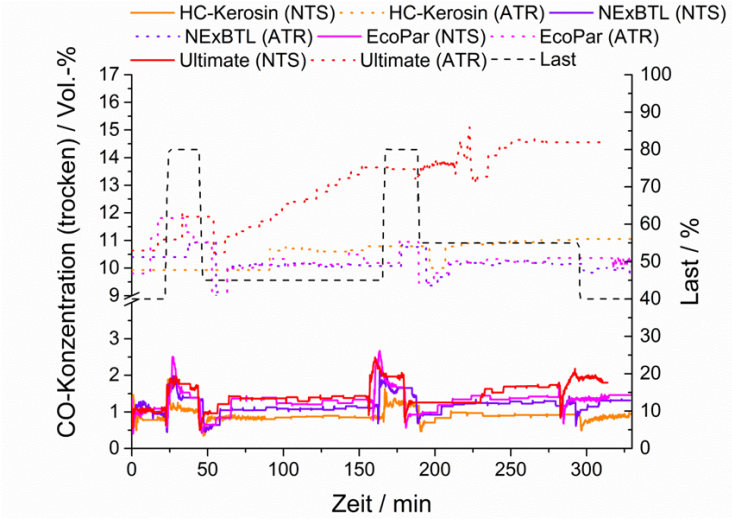


Abbildung 8.10: CO-Konzentrationen hinter dem NTS-Reaktor und dem ATR für alle vier Kraftstoffe bei dem Profil „Lutsey Modi Mittel“. Messwerte nach „Multigas^{TM} 2030D“ und „Cirrus^{TM} 2“.

Im ersten Protokollversuch wurde HC-Kerosin verwendet. Bei 40 % Last wurden zunächst erhöhte CO-Konzentrationen bis 1,5 Vol.-% hinter dem WGS-Reaktor gemessen, da das System noch nicht stationär arbeitete. Dieses Verhalten im instationären Betrieb war typisch und konnte in vielen Versuchen danach beobachtet werden. Laut [52] kann die HT-PEFC allerdings kurzzeitig auch einen Kohlenmonoxidgehalt von 2 Vol.-% ohne nennenswerte Degradation tolerieren. Sobald die Temperaturen in den Reaktoren stabil waren, sank der CO-Gehalt auf ≈0,8 Vol.-% ab. Im Durchschnitt ergab sich 0,8 Vol.-% CO bei 40 % Last. Nachdem zu 80 % Last umgeschaltet wurde, stieg der CO-Gehalt kurzzeitig, aber deutlich auf 1,9 Vol.-% an. Eine träge Pumpenregelung führte dazu, dass die erforderliche Wassermenge dem Reformer während des Hochfahrens nicht schnell genug bereitgestellt wurde, was sich in einer steigenden CO-Konzentration im WGS-Reaktor widerspiegelte. Im Folgenden war es zumeist schwieriger die Spitze in der CO-Konzentration beim Erhöhen der Last zu vermeiden als beim Absenken. Da manuell umgeschaltet wurde, waren im Allgemeinen zwischen 1-4 min für das Hochfahren und 1-2 min für das Herunterfahren notwendig.

Im weiteren Verlauf des 80 % Lastpunkts sank der CO-Gehalt auf einen Durchschnittswert von 1,1 Vol.-% ab, was weiterhin unterhalb der HT-PEFC-Toleranzgrenze liegt. Als die Last im dritten Teilversuche auf 45 % abgesenkt wurde, nahm die CO-Konzentration deutlich ab und sank tem-

porär bis auf ≈0,6 Vol.-% ab. Während der anschließenden 110 min Betrieb verweilte die CO-Konzentration konstant bei durchschnittlich 0,9 Vol.-% hinter dem NTS-Reaktor. Der 20-minütige Betrieb bei 80 % Last zuvor hatte zwar zu einer leichten Deaktivierung im HTS-Reaktor geführt, konnte aber durch die NTS-Stufe wieder kompensiert werden. Die beiden anschließenden Betriebspunkte bei erneut 80 % Last und 50 % Last ergaben ein ähnliches Bild. Bei 80 % Last konnte bereits eine erhöhte mittlere CO-Konzentration von 1,2 Vol.-% gemessen werden. Bei 50 % Last allerdings wurden vergleichbare Werte wie bei 45 % Last gemessen. Der durchschnittliche CO-Gehalt lag bei 0,9 Vol.-%. Im letzten Betriebspunkt wurde zu 40 % Last zurückgekehrt. Hier konnte ebenfalls durchschnittlich 0,8 Vol.-% CO, wie zu Anfang des Versuchs, gemessen werden. Die Daten zeigten, dass die HTS-Stufe über den Versuchsverlauf bereits von 3,8 Vol.-% CO (45 % Last) auf 4,3 Vol.-% CO (55 % Last) gealtert war, was aber zum Teil durch die ansteigende CO-Konzentration im Reformer begründet werden konnte. Allerdings konnte die NTS-Stufe die Aktivitätseinbuße in dem Maße ausgleichen, dass über den gesamten Versuchsverlauf, bis auf die transienten Zustände beim Umschalten der Last, die CO-Grenzwerte der Brennstoffzelle nicht überschritten wurden. Wird das hier verwendete realistische Tageslastprofil als Maßstab für das Brenngaserzeugungssystem zugrunde gelegt, so zeigt sich, dass das System durch Verwendung der neuen Betriebsstrategie (neue An-/ Abfahrstrategien, Katalysator B, Regeneration) mit dem Kraftstoff HC-Kerosin funktionsfähig und ausreichend dimensioniert ist. Die in Kapitel 8.1 vorgeschlagene Neudimensionierung des HTS-Katalysators für einen Langzeitbetrieb wäre demnach bei fünfstündigem Tagesbetrieb nicht notwendig.

Ein anderes Bild zeigte sich jedoch bei den getesteten Dieselkraftstoffen (siehe Abbildung 8.10). Über den gesamten Verlauf des Profils verursachten die Dieselkraftstoffe höhere CO-Konzentrationen hinter dem Wassergas-Shift-Reaktor verglichen zu HC-Kerosin, wobei nicht zwangsläufig höhere CO-Konzentrationen hinter dem Reformer gemessen wurden. Bei NExBTL-Diesel lag die durchschnittliche CO-Konzentration bereits innerhalb der ersten 20 Minuten bei 40 % Last mit 1,1 Vol.-% über der von HC-Kerosin. Im Verlauf des Protokolls konnte der HT-PEFC-Grenzwert lediglich bei Leistungen zwischen 40-55 % im Durchschnitt eingehalten werden. Bei 80 % Last betrugen die gemittelten Konzentrationen 1,5 Vol.-% und 1,7 Vol.-% und lagen damit deutlich über der Toleranzgrenze. Auch hier konnte beobachtet werden, dass es zu Sprüngen in der CO-Konzentration kam, wenn die Last erhöht wurde. Bei Lastminderung sanken die Konzentrationen abrupt ab. Wie schon bei HC-Kerosin, war auch bei NExBTL-Diesel eine Degradation der HTS-Stufe zu erkennen. Neben einer sinkenden Temperaturdifferenz stieg die CO-Konzentration von 5,1 Vol.-% zu Anfang des 45 %-Betriebs auf 5,9 Vol.-% zum Ende des 55 %-Betriebs an. Die Degradationsrate sowie das Niveau des CO-Gehalts waren deutlich höher, verglichen zu dem Versuch mit HC-Kerosin (siehe oben). Das wird noch deutlicher, sobald die CO-Konzentrationen hinter dem Reformer mit in Betracht gezogen werden. Die Messwerte von NExBTL-Diesel zeigten einen konstanteren Verlauf und zum Teil niedrigere CO-Gehalte, gegensätzlich zu den Werten des Versuchs mit HC-Kerosin. Der mindere CO-Umsatz sowie die stärkere Degradation im WGS-Reaktor waren bereits beim Vergleich zwischen HC-Kerosin und NExBTL-Diesel in Kapitel 8.1 deutlich geworden. Bei NExBTL-Diesel konnten innerhalb der Profilversuche im stationären Betrieb Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe im Bereich von circa 170-230 ppmv (Ethen, Ethan, Propen, Benzol) detektiert werden. Demgegenüber lagen die Konzentrationen bei HC-Kerosin mit zumeist circa 20-40 ppmv deutlich niedriger. Das lässt nochmals darauf schließen, dass ein schlechterer Umsatz an Kraftstoff im Reformer dazu führt, dass Ne-

benreaktionen auf dem WGS-Katalysator ablaufen. Diese belegen aktive Katalysatorzentren und führen zu einer beschleunigten Deaktivierung. Es alterte aber stets nur die HTS-Stufe. Wie die Ergebnisse aus Kapitel 6.1 zeigten, werden die hier bei NExBTL-Diesel gemessenen Mengen an Ethen, Ethan, Propen und Benzol nicht der ausschlaggebende Deaktivierungsgrund sein. Erst bei deutlich erhöhten Konzentrationen ist ein negativer Einfluss zu erwarten (vergleiche Kapitel 6.3). Auch werden die Hydrierung von Ethen und Propen zu Ethan und Propan nicht kritisch für den WGS-Katalysator sein, wie in Kapitel 6.1 gezeigt. Allerdings weisen die Mengen an gemessenen Kohlenwasserstoffen auf die unterschiedlich vollständigen Umsätze in Bezug auf die eingesetzten Kraftstoffe hin. Die Ergebnisse zeigen, dass Kraftstoffe mit tendenziell niedrigerem Umsatz im Reformer den WGS-Reaktor stärker schädigen.

Die Ergebnisse des EcoPar-Diesel-Versuchs waren sehr ähnlich zu denen mit NExBTL-Diesel (siehe Abbildung 8.10). Die CO-Konzentration hinter dem WGS-Reaktor lag geringfügig zwischen 0,1-0,2 Prozentunkten über den Werten von NExBTL-Diesel. Folglich wurde auch hier nur zum Teil der Grenzwert der HT-PEFC erreicht. Interessanterweise zeigte die HTS-Stufe deutlichere Deaktivierung als noch bei NExBTL-Diesel. Zu Beginn des 45 %-Betriebs wurden schon 5,7 Vol.-% CO gemessen, die bis auf 6,6 Vol.-% während des 55 %-Betriebs anstiegen, aber zum Ende wieder bis auf 6,3 Vol.-% abflachten. Der NTS-Reaktor konnte die sinkende Aktivität des HTS-Reaktors nicht vollständig ersetzten, sodass bei 40 % Last zum Ende des Versuchs 1,4 Vol.-% CO gemessen wurden. Zu Versuchsbeginn hatte die Konzentration noch bei 1,0 Vol.-% gelegen. Der Reformer arbeitete sehr stabil und die gemessene CO-Konzentration war vergleichbar mit der bei NExBTL-Diesel. Der Kraftstoffumsatz schien bei EcoPar-Diesel allerdings generell etwas besser zu sein als bei NExBTL-Diesel. Hier konnten Gesamtkonzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen im Bereich zwischen 80-190 ppmv über die Profilversuche gemessen werden.

Der in Abbildung 8.10 dargestellte Versuch mit Ultimate-Diesel unterscheidet sich von den vorherigen Ergebnissen. Im ersten Teilversuch bei 40 % Last wurde zwar auch hier eine vergleichbare durchschnittliche CO-Konzentration von 1,0 Vol.-% gemessen, allerdings stieg der Gehalt in den folgenden Teilversuchen deutlich an und lag weit oberhalb des Toleranzbereichs der HT-PEFC. Es schien, dass Ultimate-Diesel starke Degradation im WGS-Reaktor verursachte. Sobald zu höheren Lasten umgeschaltet wurde, stieg die CO-Konzentration hinter dem NTS-Reaktor, vergleichbar zu dem Verlauf in den Versuchen mit NExBTL-Diesel oder EcoPar-Diesel. Allerdings wurden während der zwei 80 %-Betriebspunkte höhere durchschnittliche CO-Konzentrationen von 1,8 Vol.-% und knapp 2,0 Vol.-% CO gemessen. Auch während des 45 % und 55 %-Betriebs wurden durchschnittlich höhere CO-Konzentrationen gemessen als noch bei den anderen Dieselkraftstoffen. Zum Ende des 55 %-Teilversuchs stieg der CO-Gehalt hinter der NTS-Stufe auf bis zu 1,8 Vol.-% an. Die Messergebnisse wurden aber dadurch relativiert, dass ebenfalls der Reformer eine Katalysatordeaktivierung erlitten haben musste, da die CO-Konzentration drastisch anstieg. Zu Anfang hatte die CO-Konzentration noch bei 10,6 Vol.-% gelegen, am Ende erreichte sie bereits 14,6 Vol.-%. Da die Profilversuche alle manuell durchgeführt wurden und sich dadurch leichte Unterschiede in den Zeiträumen der einzelnen Betriebspunkte sowie beim Umschalten ergaben, war der Ultimate-Diesel Versuch etwas kürzer und endete dementsprechend bereits bei Minute 314. Der deutlicheren Deaktivierung durch Ultimate-Diesel entsprechend, konnten höhere Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe detektiert werden als noch bei den Kraftstoffen

zuvor. Die Gesamtmenge stieg, analog zur beobachteten Katalysatordeaktivierung im Reformer, von anfänglich 180 ppmv auf 410 ppmv über den Versuchsverlauf an.

In Abbildung 8.11 sind die Ergebnisse des „Lutsey Modi Einfach"-Profils und in Abbildung 8.12 die des „Lutsey Modi Schwer"-Profils dargestellt.

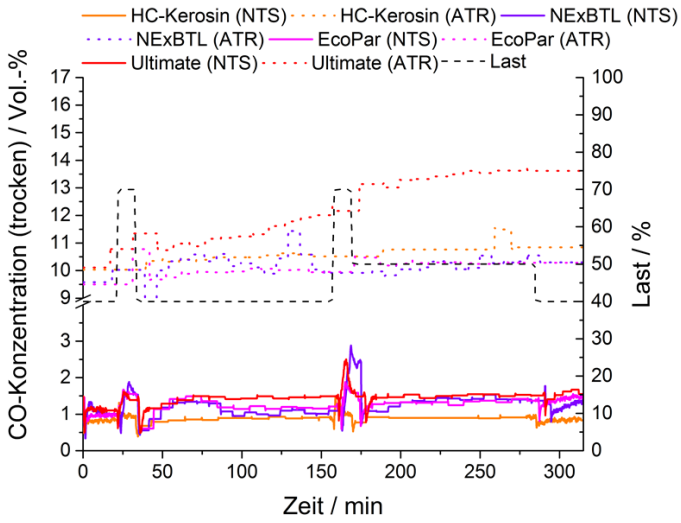


Abbildung 8.11: CO-Konzentrationen hinter dem NTS-Reaktor und dem ATR für alle vier Kraftstoffe bei dem Profil „Lutsey Modi Einfach". Messwerte nach „Multigas^{TM} 2030D" und „Cirrus^{TM} 2".

Prinzipiell ließen sich bei dem einfachen Profil vergleichbare Durchschnittskonzentrationen an Kohlenmonoxid hinter dem WGS-Reaktor beobachten wie es bei dem mittleren Profil (Abbildung 8.10) der Fall war. Zumeist lagen die Konzentrationen noch etwas niedriger. Dies bestätigt erneut, dass der WGS-Katalysator umso stärker deaktiviert, je länger er bei hohen Raumgeschwindigkeiten betrieben wird. Wie bereits bei dem Profil „Lutsey Modi Mittel" war eine Deaktivierung bei allen Kraftstoffen bis auf HC-Kerosin offensichtlich, sobald der anfängliche und der finale CO-Gehalt bei 40 % Last miteinander verglichen wurden. Innerhalb der drei Dieselkraftstoffe schien erneut Ultimate-Diesel die stärkste Deaktivierung zu verursachen. Die CO-Konzentrationen hinter dem WGS-Reaktor lagen hierbei durchschnittlich am höchsten. Erstaunlicherweise konnten aber trotz steigender ATR-Konzentrationen bis zu 13,6 Vol.-% CO und folglich HTS-Austrittskonzentrationen von bis zu 8,4 Vol.-% immerhin noch 1,5 Vol.-% CO hinter dem NTS-Reaktor erreicht werden (Ende Teilversuch 5). Dies sprach für eine gute Funktionalität des NTS-Reaktors. Abseits der zufriedenstellenden Ergebnisse wurden während des zweiten 70 %-Betriebspunkts mit NExBTL-Diesel 2,9 Vol.-% CO hinter dem NTS-Reaktor gemessen, welche durch ungünstige Betriebsparameterwahl hervorgerufen wurden. Ungünstige Betriebsparameter können beispielsweise eine zu große NTS-Wassermenge oder eine unpassende Aufteilung der ATR-Kalt-/ Warmwassereduktmenge sein, durch welche das Temperaturniveau der WGS-Stufen in kinetisch ungünstige Bereiche verschoben wird. Generell musste während der einzelnen Betriebsphasen in allen Tests eine ausgiebige Regelarbeit betrieben werden, um passende Parameter bei deaktivierendem WGS-Reaktor zu finden. Der Toleranzbereich der HT-PEFC sollte so wenig wie möglich überschritten werden. Als optimal stellten sich Eintrittstemperaturen von 370-

375 °C bei der Hochtemperatur-Shift-Stufe heraus. Die Niedertemperatur-Shift-Stufe operierte optimal bei Eintrittstemperaturen zwischen 300 °C und 320 °C. Neben dem zuvor beschriebenen CO-Konzentrationspeak waren die Versuche mit NExBTL-Diesel und EcoPar-Diesel wieder sehr gut miteinander vergleichbar. Die gemessenen CO-Konzentrationen hinter dem Reformer starteten bei allen Kraftstoffen stets auf einem vergleichbaren Niveau, auch wenn sie über den Versuchsverlauf anstiegen beziehungsweise in vorangegangenen Tests zugenommen hatten (vergleiche Abbildungen 8.10, 8.11 und 8.12). Dies zeigt, dass auch der Reformerkatalysator durch die Regeneration auf seinen ursprünglichen Aktivitätszustand zurückgebracht werden kann. Wie Abbildung 8.10 bis 8.12 zu entnehmen ist, schienen besonders die aromatenhaltigen Kraftstoffe HC-Kerosin und Ultimate-Diesel zur Katalysatordeaktivierung im Reformer zu führen. Bei HC-Kerosin war der Einfluss des Kraftstoffs auf die Reformerdeaktivierung eindeutig, da diese Versuche zu Beginn der Testreihe durchgeführt wurden. Bei Ultimate-Diesel wurde die Deaktivierung aber nicht zwangsläufig durch den Kraftstoff hervorgerufen. Ultimate-Diesel wurde als letzter Kraftstoff in dieser Testreihe untersucht. Demnach hatte der Reformer bereits eine Vielzahl von An-/ Abfahrvorgängen durchlaufen. Die beobachtete Alterung des ATR-Katalysators könnte demnach auch der Vorgeschichte des Reformers zugeschrieben werden. Interessanterweise stieg auch während „Lutsey Modi Einfach“ bei Ultimate-Diesel neben dem CO-Gehalt die Menge an höheren Kohlenwasserstoffen an. Ähnlich wie bei „Lutsey Modi Mittel“ nahmen die Konzentrationen über die Versuchsdauer von anfänglich 190 ppmv auf 390 ppmv zu. Generell stiegen über die gesamte Versuchsreihe hinweg bei allen Kraftstoffen die Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen kontinuierlich an. Dieses Phänomen konnte bereits in vorangegangenen Tests mit dem ATR 9.2 beobachtet werden (siehe Kapitel 5.1).

Wie zu erwarten war, deaktivierte der Wassergas-Shift-Reaktor deutlicher bei dem Profil „Lutsey Modi Schwer“, verglichen zu dem einfachen und mittleren Profil. Aus Abbildung 8.12 wird ersichtlich, dass der HT-PEFC-Grenzwert lediglich mit HC-Kerosin durchschnittlich eingehalten werden konnte. Bei den Dieselkraftstoffen ergaben sich ähnliche Trends wie bei den Versuchen zuvor. Als besonders kritisch ist erneut das Umschalten zu höheren Lasten zu nennen. Hier muss zukünftig durch geschickte Parameterwahl vermieden werden, dass die CO-Konzentration den Schwellenwert von 1,2 Vol.-% überschreitet. Auffällig hohe CO-Konzentrationen wurden im letzten 40 %-Betrieb mit EcoPar-Diesel gemessen. Dies kann aber erneut mit einer ungünstigen Betriebsparameterwahl begründet werden. Auch bei dem Profil „Lutsey Modi Schwer“ zeigte sich Ultimate-Diesel als problematischster Kraftstoff. Allerdings tauchten in diesem Versuch Probleme mit der FTIR-Analytik auf. Die Messzellentemperatur schwankte temporär aufgrund eines defekten Thermoelements. Es war ein eindeutiger Zusammenhang zwischen einer erhöhten Messzellentemperatur und einem ansteigenden CO-Gehalt zu erkennen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die CO-Konzentrationen des Reformers und des WGS-Reaktors bei Ultimate-Diesel während des kompletten Teilversuchs 3 sowie zum Ende von Teilversuch 4 bis zur Mitte von Teilversuch 5 etwas zu hoch liegen.

Die für jeden Betriebspunkt gemittelten CO-Konzentrationen hinter dem WGS-Reaktor und dem Reformer, mit denen in diesem Abschnitt häufig argumentiert wurde, sind übersichtlich im Anhang (Kapitel 15.6.1, Tabelle 15-17) zusammengefasst.

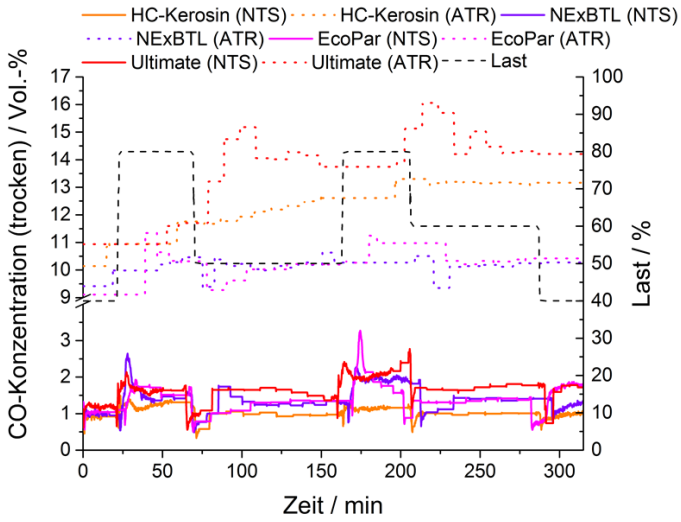


Abbildung 8.12: CO-Konzentrationen hinter dem NTS-Reaktor und dem ATR für alle vier Kraftstoffe bei dem Profil „Lutsey Modi Schwer“. Messwerte nach „Multigas^{TM} 2030D“ und „Cirrus^{TM} 2“.

Neben dem Betrieb während der APU-Profile erlebte der Wassergas-Shift-Reaktor auch bei jedem Abfahrvorgang anspruchsvolle Betriebssituationen. Da hohe Temperaturspitzen vermieden werden sollten, wurde das System mit Strategie 3 abgefahren, wie anfangs bereits erläutert. Dies hatte aber zur Folge, dass der Reaktor stets deutlich erhöhten Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen ausgesetzt war. Bei 37 % Last vor dem Abfahren schwankten die Mengen, je nach Kraftstoff, im Bereich zwischen 700 ppmv und 3200 ppmv (Maximalwerte). Wie aus den Ergebnissen dieses Kapitels und vorheriger Kapitel bekannt, werden diese Konzentrationen beziehungsweise weitere, nicht detektierte Kohlenwasserstoffe oder Ähnliches, den WGS-Reaktor vermutlich schädigen. Auch beim Starten des Systems wurden Konzentrationen zwischen 300 ppmv und 2000 ppmv detektiert (Maximalwerte). Ebenfalls traten während der insgesamt 16 Experimente (inklusive Reproduktionsversuche) bei jedem Abfahrvorgang Temperaturspitzen auf. Diese variierten im Bereich zwischen 455 °C und 578 °C für die HTS-Stufe und zwischen 400 °C und 539 °C für die NTS-Stufe. Weiterhin sind die vier Langzeittests zu Beginn der Versuchsreihe (Kapitel 8.1) mit zu berücksichtigen, in denen der Reaktor ebenfalls stark beansprucht wurde. Insgesamt wurde das System knapp 500 h betrieben. Trotz zahlreicher Wiederholungen dieser empfindlichen Betriebsbedingungen während des An-/ Abfahrens und der 500 h Versuchsdauer, konnte die Aktivität des WGS-Reaktors in jedem Fall vollständig regeneriert werden. Es trat keine irreversible Schädigung auf. Dies wird zum einen dann ersichtlich, wenn die CO-Konzentrationen zu Anfang jedes Versuchs für den jeweiligen Kraftstoff miteinander verglichen werden (siehe Abbildungen 8.10 bis 8.12).

Zum anderen wurde am Ende der Testreihe ein Reproduktionsversuch mit HC-Kerosin durchgeführt. Dieser ist in Abbildung 8.13, zusammen mit dem ersten HC-Kerosin Versuch dargestellt. In beiden Fällen wurde die identische Versuchsprozedur des Profils „Lutsey Modi Mittel“ angewandt. Werden die CO-Konzentrationen hinter dem NTS-Reaktor miteinander verglichen, so scheint der Reaktor doch deaktiviert zu sein. In allen Fällen liegt die durchschnittliche CO-Konzentration von „HC-Kerosin II“ zwischen 0,1 und 0,3 Prozentpunkten oberhalb der von „HC-Kerosin I“. Allerdings wurden bei dem Reproduktionsversuch auch deutlich höhere CO-Konzentrationen hinter dem

Reformer gemessen. Zu Anfang des Versuchs betrug der Unterschied 1,5 Prozentpunkte (9,9/ 11,4 Vol.-%), zum Ende hin sogar 4,1 Prozentpunkte (11,1/ 15,2 Vol.-%). Folglich wurde der WGS-Katalysator nicht irreversibel beschädigt.

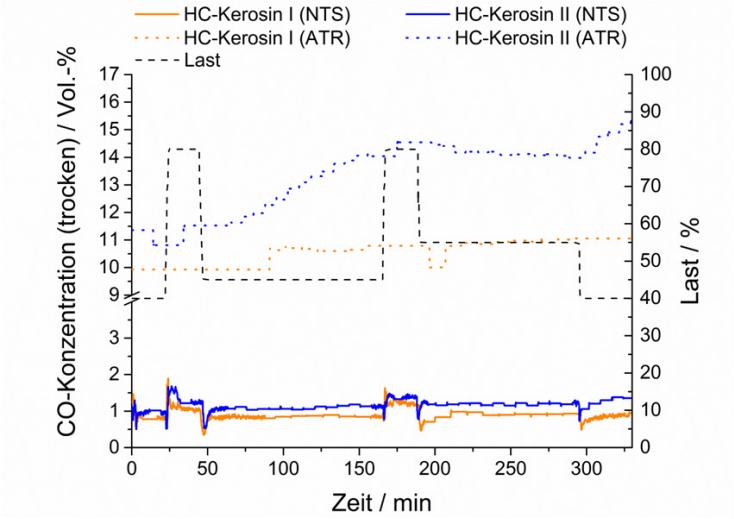


Abbildung 8.13: CO-Konzentrationen hinter dem NTS-Reaktor und dem ATR für die Versuche „HC-Kerosin I“ und „HC-Kerosin II“ bei dem Profil „Lutsey Modi Mittel“. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

Diskussion

Die Ergebnisse aus den APU-Profilen konnten zeigen, dass mit der erarbeiteten Betriebsstrategie und dem derzeitigen Systemdesign ein realistischer, anspruchsvoller Tageslastgang unter Einhaltung der CO-Toleranzgrenze mit dem Kraftstoff HC-Kerosin möglich ist. Die Grenzwerte wurden lediglich temporär während des Umschaltens zu höheren Lasten überschritten. Abseits davon konnten die CO-Grenzwerte nur zum Teil eingehalten werden, wenn die Dieselkraftstoffe NExBTL-Diesel, EcoPar-Diesel oder Ultimate-Diesel eingesetzt wurden. Hierbei zeigte sich besonders bei Ultimate-Diesel eine starke Deaktivierung der Hochtemperatur-Shift-Stufe, die durch die Niedertemperatur-Shift-Stufe nicht vollständig kompensiert werden konnte. Weitere Ergebnisse waren im Detail:

- Bei allen Diesel-Kraftstoffen ist es zwangsläufig notwendig, den HTS-Katalysator zu vergrößern. Damit kann die Degradation verlangsamt und der HT-PEFC-Grenzwert innerhalb der APU-Profile eingehalten werden.
- Das Umschalten zu höheren Lasten ist kritisch bezüglich des CO-Schwellenwerts. Zukünftig ist eine verbesserte Regelung notwendig, um den Grenzwert nicht zu überschreiten.
- Es konnte eine Korrelation zwischen dem Niveau der CO-Konzentration beziehungsweise der Degradationsrate des WGS-Katalysators und einem unvollständigen Kraftstoffumsatz

beobachtet werden. Abhängig von den untersuchten Kraftstoffen nimmt die Degradation in der Reihenfolge zu: HC-Kerosin; NExBTL-Diesel/ EcoPar-Diesel; Ultimate-Diesel.

- Die für Katalysator B identifizierte Reihenfolge der kritischen Kraftstoffe deckt sich nur zum Teil mit den Erkenntnissen für Katalysator A (siehe Kapitel 5.1).
- Es ist eine vollständige Regeneration des WGS- und des ATR-Katalysators möglich. Auch nach insgesamt knapp 500 Betriebsstunden mit 20 An-/ Abfahrzyklen, Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe von bis zu 3200 ppmv und Temperaturpeaks bis 763 °C konnte keine Alterung des WGS-Katalysators B beobachtet werden.
- Die optimale Eintrittstemperatur der HTS-Stufe liegt zwischen 370-375 °C, die der NTS-Stufe zwischen 300-320 °C.
- Der ATR-Katalysator deaktiviert vornehmlich bei den aromatenhaltigen Kraftstoffen HC-Kerosin und Ultimate-Diesel.

8.3 Betriebsstrategie für das Brennstoffzellensystem

Die Erkenntnisse, Ergebnisse und erarbeiteten Teilkonzepte der Kapitel 5 bis 7 flossen zusammen und wurden in diesem Kapitel zu einer Gesamtstrategie abgeleitet. Trotz schonender An-/ Abfahrstrategien, einem im Vergleich zum ursprünglichen Katalysator A potentiell sehr stabilen Katalysator B und einer effektiven Regenerationsmethodik zeigte sich kontinuierliche Katalysatordeaktivierung im Wassergas-Shift-Reaktor. Ein Langzeitbetrieb, bei dem der CO-Grenzwert der HT-PEFC ständig eingehalten werden muss, scheint ohne Regeneration schwer realisierbar. Das aktuelle Reaktordesign des Wassergas-Shift-Reaktors erlaubt aber, dass bei 50 % Teillast die Grenzwerte der HT-PEFC bei HC-Kerosin für 72 h und bei NExBTL-Diesel für 22 h eingehalten werden. Ebenso sind fünfstündige Tageslastprofile mit dem Kraftstoff HC-Kerosin realisierbar. Bei schwerer zu reformierenden Dieselkraftstoffen sind diese Tageslastgänge nicht durchführbar, ohne die Toleranzgrenze der Brennstoffzelle zu überschreiten. Die Untersuchungen erlaubten aber die Identifikation zwei zentraler Parameter, welche für die Katalysatordeaktivierung im Wassergas-Shift-Reaktor verantwortlich sind: Die Raumgeschwindigkeit und der Kraftstoffumsatz. Die Raumgeschwindigkeit der HTS-Stufe sollte mindestens halbiert werden, um die beobachtete Deaktivierung zu verlangsamen. Der Kraftstoffumsatz kann durch höhere Betriebstemperaturen im Reformer oder ein angepasstes Design verbessert werden. Das Ziel bei konstruktiven Änderungen muss aber stets bleiben, dass der WGS-Reaktor für einen realistischen Tageslastgang eine nahezu konstante Aktivität vorweisen kann. Da die beobachtete Deaktivierung allerdings vollständig reversibel ist und mit der erarbeiteten Methodik regeneriert werden kann, sollte eine Überdimensionierung aus ökonomischen Gründen auf jeden Fall vermieden werden.

Werden die Systemkomponenten Brennstoffzelle und Katalytbrenner mit in die Betriebsstrategie einbezogen, so empfehlen sich folgende Betriebsweisen:

- **Brennstoffzelle:** Die Brennstoffzelle sollte für das An-/ Abfahren vom restlichen System entkoppelt werden. Die erarbeiteten Strategien bleiben unberührt und müssen nicht separat angepasst werden. Um den Stack zu erwärmen kann beispielsweise ein separater Kühlkreislauf genutzt werden. Zum Starten/ Abfahren der Brennstoffzelle sollte eine sepa-

rate Methodik erarbeitet werden. Besonders für die klassische Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle sind Strategien in der Literatur vorhanden. Eine Übersicht über die Degradation von Hoch- und Niedertemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen während des An-/ Abfahrens und Betriebsstrategien sind im Anhang (Kapitel 15.6.2) zusammengefasst. Die Brennstoffzelle kann an das Brenngaserzeugungssystem gekoppelt werden, sobald die Reformatqualität ausreichend ist. Beim Wechsel des Lastpunkts hin zu höheren Leistungen muss separat geprüft werden, ob die Brennstoffzelle die temporär erhöhte CO-Konzentration, wie von Bendzulla beschrieben [52], ohne nennenswerte Degradation tolerieren kann. In den Arbeiten von Samsun et al. [67; 166] ist eine mögliche Betriebsweise der Brennstoffzelle im System beschrieben.

- **Katalytbrenner:** Der Katalytbrenner ist eine unkritische Komponente und kann problemlos mit den neu erarbeiteten An-/ Abfahrstrategien synchronisiert werden. Nach dem Zünden der Reaktionen im Reformer kann der Katalytbrenner schnell zur Wasserdampfproduktion mit eingebunden werden. Im Betrieb mit Brennstoffzelle besteht das Ziel, die oxidierbaren Komponenten im Anodenabgas stöchiometrisch umzusetzen, um zum einen lediglich CO_2 und H_2O zu emittieren und zum anderen durch einen effektiven Wärmetausch die Energieautarkie des Systems zu gewährleisten. Während des Abfahrens wird der Katalytbrenner zunächst genutzt, um große Wasserdampfmengen als „Wärmepuffer" bereitzustellen. Dies setzt aber voraus, dass zum einen die Wassermengen verfügbar sind und zum anderen ausreichend Wärme durch Verbrennung des Anodenrestgases oder Reformats bereitgestellt werden kann. Weiterhin besteht die Möglichkeit der Energierückgewinnung, nachdem die Reaktionen in den Reaktoren zum Erliegen gekommen sind. Überlegungen dazu werden unter anderem im folgenden Kapitel 9 präsentiert. Die Versuche in dieser Arbeit konnten ebenfalls zeigen, dass der Betrieb des Katalytbrenners im System mit unterschiedlichen Betriebsparametern ohne Katalysatordeaktivierung möglich ist.

Die notwendige Energiemenge zum Erhitzen der Reaktoren vor dem Start kann über einen Kerosin-/ Dieselbrenner mit nachgeschaltetem Wärmetauscher bereitgestellt werden. Alternativ kann bei einem elektrischen Aufheizkonzept die Energie einer Batterie als Hybridisierungselement entnommen werden. Konzepte zum Aufheizen der Reaktoren sind in den Arbeiten [35; 62; 66; 167; 168] zu finden.

Die ursprüngliche Aufgabenstellung dieser Dissertation, eine Betriebsstrategie für ein Brenngaserzeugungssystem zu konzipieren, ist mit den Ergebnissen dieses Kapitels erfüllt. Im nächsten Kapitel folgt eine zusätzliche Ergänzung zu möglichen Verschaltungskonzepten während des Abfahrens des Systems.

9 Verbesserte Systemverschaltung

Die Ausführungen im folgenden Kapitel sind als Ergänzung zu der zuvor beschriebenen Betriebsstrategie für das Brenngaserzeugungssystem zu verstehen und knüpften an diese an. Die präsentierten Ansätze für eine verbesserte Systemverschaltung basieren auf Modellrechnungen, die mit dem in Kapitel 4.2.3 beschriebenen MATLAB/ Simulink© Modell erstellt wurden. Der Fokus der Berechnungen lag darauf, das thermische Verhalten der Systemkomponenten während des Abfahrens zu beschreiben und zu verstehen. Die Berechnungen basierten auf den Reaktoren des Package 2. Die untersuchten Betriebsparameter sind in Abbildung 9.1 dargestellt.

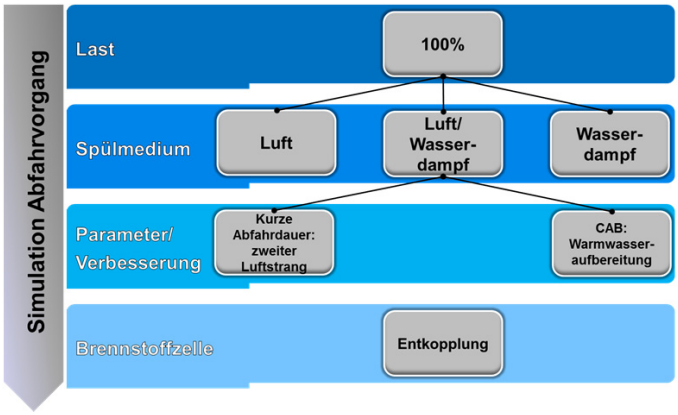


Abbildung 9.1: Modellparametervariationen für die Simulation des Abfahrvorgangs.

Als Ausgangspunkt wurden die Reaktortemperaturen bei Volllastbetrieb genutzt. Die Diskrepanz zu den Reaktortemperaturen bei 50 % Last (neue Abfahrstrategie 2) beziehungsweise bei 37 % (neue Abfahrstrategie 3) wurde hier vereinfachend vernachlässigt. Weitere Annahmen wurden bereits in Kapitel 4.2.3 erwähnt. Als Spülmedien wurden zum einen Luft und Luft/ Wasserdampf, zum anderen reiner Wasserdampf untersucht. Die Informationen darüber, dass diese Medien generell zum Spülen der Reaktoren in Frage kommen, konnten anhand der Literatur (Kapitel 3.3) und der Ergebnisse aus Kapitel 6.2 erlangt werden. Neben dem Vergleich der drei Spülmedien bezüglich der Abfahrdauer (Kapitel 9.1) wurden in einem nächsten Schritt zwei Verbesserungspotentiale untersucht. Zum einen sollte untersucht werden, ob ein zusätzlicher Luftstrang die Dauer zum Herunterkühlen der Reaktoren vermindern kann (Kapitel 9.2). Kurze Abfahrzeiten könnten insbesondere in Notfallsituation erforderlich sein, in denen die Reaktortemperaturen aufgrund von Sicherheitsrisiken schnellstmöglich gesenkt werden müssen. Ebenfalls sollten die Reaktoren möglichst schnell heruntergekühlt werden können, wenn Wartungsarbeiten anstehen. Zum anderen wurde die Energierückgewinnung während des Abfahrens des Systems betrachtet (Kapitel 9.3), wie es bereits in Kapitel 8.3 angekündigt wurde. Aus den in Kapitel 8.3 genannten Gründen wurde die Brennstoffzelle bei den Modellrechnungen nicht mit berücksichtigt beziehungsweise angenommen, dass diese während des Abfahrvorgangs entkoppelt wurde. Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen lediglich einen Ausschnitt der intensiven Untersuchungen zum Abfahrvorgang des Brennstoffzellensystems aus einer im Rahmen dieser Arbeit betreuten Bachelorarbeit [145].

Für weitere Modellrechnungen und eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse wird der Leser auf die zitierte Arbeit verwiesen.

9.1 Variation Spülmedium

Die drei potentiellen Spülmedien Luft, Luft/ Wasserdampf und Wasserdampf wurden bezüglich der Abfahrdauer des Brenngaserzeugungssystems miteinander verglichen. Als Zielgröße wurde eine Reaktorwandtemperatur von 30 °C festgelegt. Während des Abfahrens mit Luft wurde mit einem Volumenstrom von 20000 l_N/h gespült. Die Eintrittstemperatur der Luft betrug entsprechend der Umgebungsbedingungen 20 °C. Abbildung 9.2 zeigt den Verlauf der Fluidtemperaturen sowie der Wandtemperaturen im Reformer ATR 9.2.

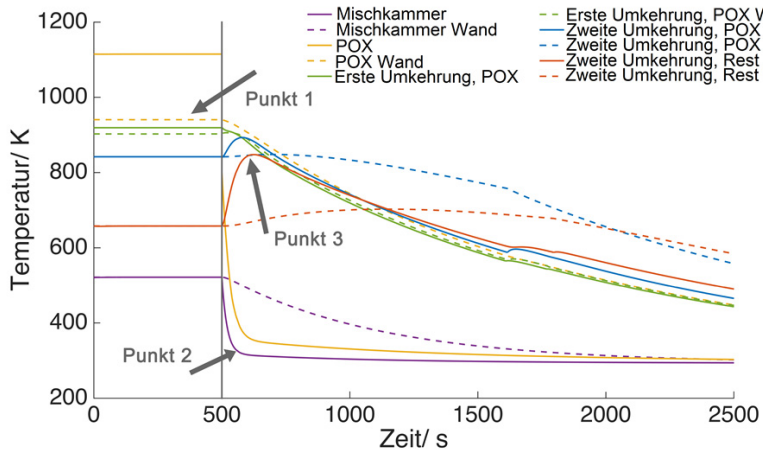


Abbildung 9.2: Fluid- und Wandtemperaturen im autothermen Reformer während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Luft mit 20000 l_N/h gewählt.

In den ersten 500 s befindet sich das System noch im stationären Betrieb. Bereits hier liegt die Wandtemperatur des POX-Bilanzraums (vergleiche Modell, Kapitel 4.2.3.1, Abbildung 4.10) circa 200 K unter der Fluidtemperatur (Punkt 1). Dies ist mit einem sehr guten Wärmeübergang in der ersten Umkehrung zu begründen. Durch den kleinen Strömungsquerschnitt in der Umlenkung und den daraus resultierenden hohen Strömungsgeschwindigkeiten des Fluids ergeben sich hohe Wärmeübergangskoeffizienten, die die Wärmeabfuhr von der Wand an das Fluid erleichtern. Dementsprechend liegt auch die Fluidtemperatur der ersten Umkehrung auf Höhe der POX (grün) nur dicht unter der POX-Wandtemperatur (gelb gestrichelt). Ab Sekunde 500 wird das System direkt mit Luft gespült. Es ist zu erkennen, dass sich die Fluidtemperaturen in der Mischkammer (violett) und der POX (gelb) sehr schnell der Lufttemperatur von 293,15 K asymptotisch annähern (Punkt 2). Demgegenüber steigen die Fluidtemperaturen in der ersten sowie der zweiten Umkehrung deutlich an (Punkt 3). Die Temperaturspitzen treten während des Abfahrens mit Wasserdampf oder Luft/ Wasserdampf in abgeschwächter Form auf, wie in [145] beschrieben und den Abbildungen im Anhang (Kapitel 15.7 in Abbildung 15.16 bis Abbildung 15.21) zu entnehmen ist. Der Grund für die Temperaturspitzen ist, dass kein Fluid mehr durch den Wärmetau-

scher strömt, da die Wasserzufuhr in dem Modell während des Abfahrens mit Luft zu Beginn des Vorgangs unterbunden wird. Demzufolge tritt in der zweiten Umkehrung kein Wärmeaustausch mehr auf. Dies ist in der Realität nicht der Fall. Die neuen Abfahrstrategien beinhalten, dass zunächst weiter Wasserdampf und Luft in das System strömen, nachdem die Kraftstoffzufuhr gestoppt wurde. Außerdem werden im realen Fall nach der Abfahrprozedur alle Düsen mit N_2 gespült und erst wieder Luft zur Regeneration hinzugegeben, nachdem die Reaktoren auf circa 200 °C abgekühlt sind. Das Modell greift hier bereits auf die Absicht voraus, in Zukunft das System und die Düsen direkt mit Luft zu spülen. Dadurch soll die Stickstoffspülung vermieden sowie die Katalysatorregeneration direkt bei höheren Temperaturen durchgeführt werden. Offen bleibt jedoch, wie stark sich dabei die Oxidationsreaktionen der verbliebenen Oberflächenspezies ausbilden, die im Modell nicht implementiert wurden. Nach der Temperaturspitze sinken die Fluid- und Wandtemperaturen kontinuierlich ab. Entsprechend der thermischen Masse sinken die Wandtemperaturen langsamer ab als die Fluidtemperaturen. Die Referenztemperatur von 303,15 K wird nach 119 min erreicht. Kleinere Sprünge in den Temperaturverläufen, wie sie in Abbildung 9.2 bei Sekunde 1600 bei den Fluidtemperaturen der ersten und zweiten Umkehrung zu erkennen sind, können auf Übergänge zwischen den verschiedenen Nußelt-Zahl-Korrelationen zurückgeführt werden.

In Abbildung 9.3 ist der Temperaturverlauf im Wassergas-Shift-Reaktor dargestellt (vergleiche Modell, Kapitel 4.2.3.2, Abbildung 4.12). Wie an der HTS-Fluidtemperatur zu erkennen ist, sinkt diese zunächst während des Abfahrens kurzzeitig, da die Reaktionen zum Erliegen kommen (Punkt 1). Kurz darauf steigen die HTS- und NTS-Temperaturen zeitlich versetzt auf etwa 840 K und 810 K an (Punkt 2). Dies ist als Konsequenz aus der zuvor diskutierten Temperaturspitze im Reformer zu deuten.

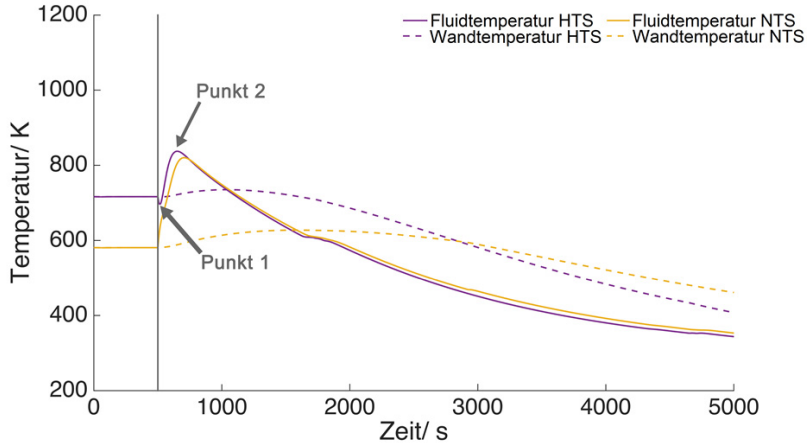


Abbildung 9.3: Fluid- und Wandtemperaturen im Wassergas-Shift-Reaktor während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Luft mit 20000 l_N/h gewählt.

Aufgrund der unterschiedlichen Massen sinkt die NTS-Reaktortemperatur langsamer ab als die des HTS-Reaktors. Die Referenztemperatur von 303,15 K wird im Niedertemperatur-Shift-Reaktor erst nach 193 min erreicht. Daraus ergibt sich die NTS-Stufe als kritischste Systemkom-

ponente bezüglich einer kurzen Abfahrzeit. In den folgenden Ausführungen wird die Abfahrdauer des NTS-Reaktors daher als Vergleichswert hinzugezogen.

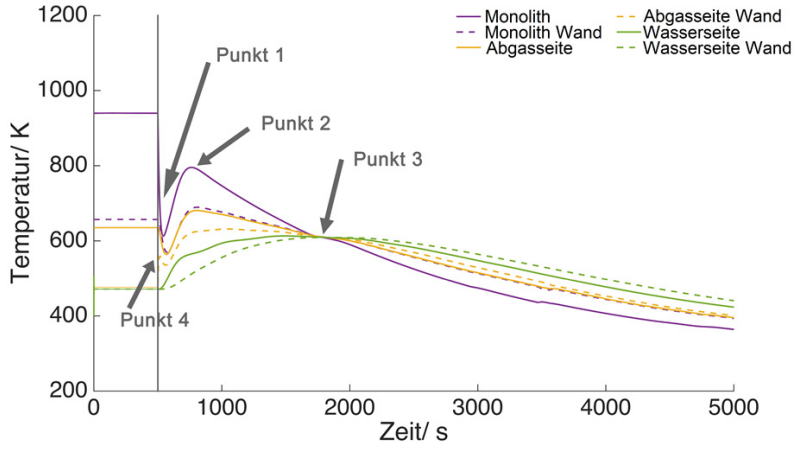


Abbildung 9.4: Fluid- und Wandtemperaturen im Katalytbrenner während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Luft mit 20000 l_N/h gewählt.

Abbildung 9.4 beschreibt den Temperaturverlauf des Katalytbrenners (vergleiche Modell, Kapitel 4.2.3.5, Abbildung 4.14). Auch hier fallen die Fluidtemperaturen im Monolithen und der Abgasseite zunächst ab, da die Wärmeentwicklung durch die Verbrennungsreaktionen unterbrochen wird (Punkt 1). Parallel dazu steigt die Wandtemperatur auf der Abgasseite schlagartig um circa 80 K an. Der Grund dafür ist, dass kein Wasser mehr verdampft wird und nur noch freie Konvektion mit stehender Luft stattfindet (Punkt 4). Analog zum Reformer und WGS-Reaktor ist auch hier in Punkt 2 eine Temperaturspitze bis circa 800 K in der Fluidtemperatur des Monolithen zu erkennen. In Punkt 3 treffen Fluid- und Wandtemperaturen in einem Punkt zusammen. Hier beginnt das eigentliche Auskühlen des Reaktors, da ab diesem Zeitpunkt die Wandtemperaturen oberhalb der Fluidtemperaturen liegen. Der Katalytbrenner erreicht die Referenztemperatur von 303 K nach 159 min.

Zum Vergleich der potentiellen Abfahrmedien Luft, Luft/ Wasserdampf und Wasserdampf wurden drei Abfahrvorgänge berechnet. Diese wurden bezüglich der Dauer, die notwendig ist, um den NTS-Reaktor auf 30 °C abzukühlen, gegenübergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9-1 aufgelistet. Ebenso können im Anhang (Kapitel 15.7 in Abbildung 15.16 bis Abbildung 15.21) die Temperaturverläufe nachvollzogen werden. In allen Fällen wurde der Wärmetauscher vor der Brennstoffzelle „entkoppelt“. Dies bedeutet, dass das Spülmedium hier nicht mehr aktiv heruntergekühlt wurde. In Fall 1 wurde mit 20000 l_N/h Luft gespült. Wie zuvor bereits detailliert beschrieben, ergab sich eine Abfahrdauer von 193 min für den NTS-Reaktor. Während des Luft/ Wasserdampf-Abfahrvorgangs wurden die Reaktoren zunächst mit 10000 l_N/h Luft und 10000 g/h Wasserdampf gekühlt. Die Wasserzufuhr zum Katalytbrenner wurde gestoppt, nachdem die kritische Kondensationstemperatur von 120 °C (hier aus Sicherheit vor Kondensation so definiert) in einem Reaktor erreicht wurde. Ab diesem Zeitpunkt wurde lediglich mit der Luftmenge weiter heruntergefahren. Dadurch ergab sich eine längere Abfahrdauer von 251 min. Im dritten Fall wurde zunächst lediglich mit 10000 g/h Wasserdampf heruntergefahren. Ab der Kondensationstemperatur wurde auf

20000 l_N/h Luft umgeschaltet. Mit 191 min ergab sich eine ähnliche Abfahrdauer wie in Fall 1. Die Ergebnisse zeigen, dass besonders der Volumenstrom des Spülmediums nach Erreichen der Kondensationstemperatur ausschlaggebend für die Dauer des Abfahrvorgangs ist. Das ist damit zu begründen, dass die Kondensationstemperatur bereits nach kurzer Zeit erreicht wird. In Fall 2 hätte die Abfahrzeit deutlich gesenkt werden können, wenn mit 20000 l_N/h anstelle von 10000 l_N/h Luft heruntergefahren worden wäre. Es wird ebenso eindeutig, dass die Zugabe von Wasserdampf den Abfahrvorgang nicht signifikant beschleunigt. Außerdem ist nach der Wasserdampfspülung zwangsweise Luft zu verwenden, um zum einen das System weiter aktiv herunterzukühlen und zum anderen die notwendige Regenerationsprozedur durchzuführen. Werden ebenfalls die positiven Erfahrungen mit Luft als Abfahrmedium aus den Versuchen des Kapitels 6.2 mit einbezogen, so ist reine Luft als Spülmedium in jedem Fall zu favorisieren.

Tabelle 9-1: Vergleich der Abfahrzeiten mit den drei Spülmedien Luft, Luft/ Wasserdampf und Wasserdampf.

		Fall1	**Fall 2**	**Fall 3**
Spülmedium	-	Luft	Luft/ Wasserdampf	Wasserdampf
Volumenstrom Luft	l_N/h	20000	10000	-
Massenstrom Wasser	g/h	-	10000	10000
Nach kritischer Temperatur (120 °C)	-	-	Wasserstopp	20000 l_N/h Luft
Wärmeübertrager	-	entkoppelt	entkoppelt	entkoppelt
Abfahrzeit NTS (30 °C)	min	193	251	191

9.2 Verkürzte Abfahrdauer

Bei bestimmten Gegebenheiten kann es erforderlich sein, das System schnellstmöglich herunterzufahren. Ein alternatives Systemdesign soll in diesem Kapitel untersucht werden, mit dem ein schnelleres Abfahren möglich sein könnte. Dazu soll ein zweiter Luftstrang, wie in Abbildung 9.5 dargestellt, implementiert werden. Da die Brennstoffzelle eine separate Abfahrprozedur benötigt, wird sie im Bypass betrieben. Ebenso wird die Luftzufuhr zum Wärmetauscher vor der Brennstoffzelle beendet.

Über den zweiten Luftstrang (a) wird ein zusätzlicher Volumenstrom über den internen Wärmetauscher dem Reformer zugegeben. Während des Abfahrens mit reiner Luft oder nach dem Erreichen der Kondensationstemperatur bei einem Luft/ Wasserdampf-Abfahrvorgang kann somit wieder ein Wärmeaustausch im Reformer stattfinden. Wie sich dies auf die Wärmeverläufe im Reformer auswirkt, wurde anhand eines Beispielfalls berechnet. Dazu wurde das System in einer ersten Rechnung mit 10000 l_N/h Luft und 500 g/h Wasserdampf heruntergefahren. Nach Erreichen der Kondensationstemperatur wurde die Wasserzufuhr unterbunden und ein zusätzlicher Volumenstrom von 10000 l_N/h Luft über den zweiten Luftstrang hinzugegeben. Zum Vergleich wurde eine weitere Rechnung durchgeführt, bei der mit 20000 l_N/h Luft und 500 g/h Wasserdampf heruntergefahren wurde. Auch hier wurde die Wasserzugabe bei der Kondensationstemperatur gestoppt.

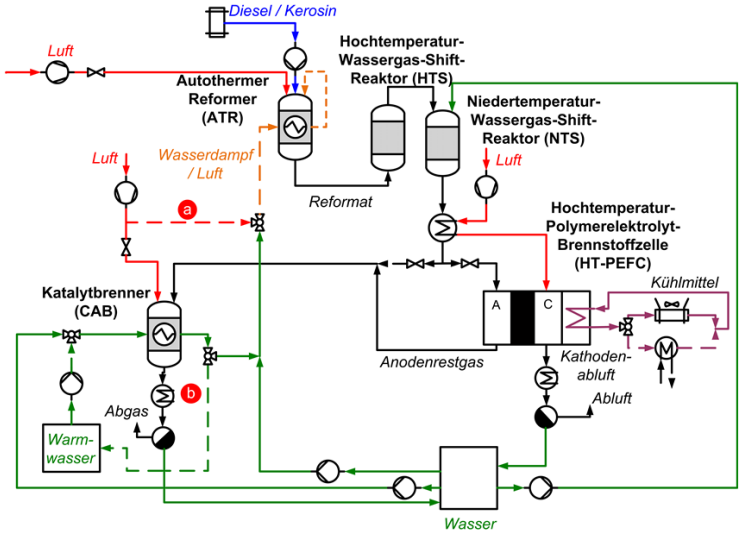


Abbildung 9.5: Fließbild des Brennstoffzellensystems des IEK-3 mit den Verbesserungen (a) kurze Abfahrdauer und (b) Energierückgewinnung.

Die Ergebnisse der beiden Rechnungen sind anhand der Temperaturverläufe im Reformer in Abbildung 9.6 dargestellt.

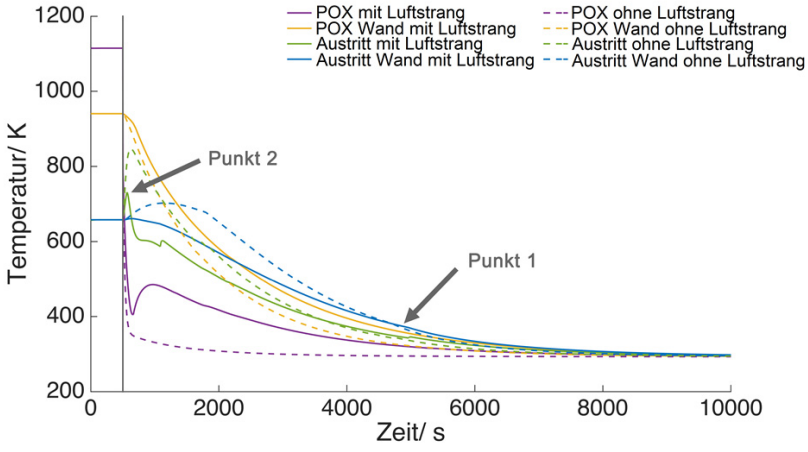


Abbildung 9.6: Verbesserung (a): kurze Abfahrdauer. Temperaturverläufe im autothermen Reformer. Im Fall mit zusätzlichem Luftstrang wurde zunächst mit 10000 l_N/h Luft und 500 g/h Wasserdampf gespült. Nach T_{krit} wurden zusätzlich 10000 l_N/h Luft hinzugegeben. Im Fall ohne zusätzlichen Luftstrang wurde von Anfang an mit 20000 l_N/h Luft und 500 g/h Wasserdampf gespült. Nach T_{krit} wurde die Wasserzufuhr gestoppt.

Zu Beginn des Abfahrvorgangs sinkt die Temperatur der POX während des Betriebs ohne zweiten Luftstrang aufgrund des initial höheren Luftvolumenstroms deutlich schneller ab. Wie zuvor bereits beschrieben, bildet sich eine Temperaturspitze am Austritt des Reformers aus. Diese ist beim Abfahren mit einem zweiten Luftstrang allerdings um circa 100 K vermindert (Punkt 2), da es durch den zusätzlichen Luftvolumenstrom zum Wärmeaustausch im Reformer kommt.

Dadurch steigt allerdings zeitweilig auch wieder die Temperatur in der Mischkammer sowie der POX (violett) an. Obwohl die Temperaturspitze durch den zweiten Luftstrang limitiert wird, hat der zusätzliche konstruktive Aufwand keinen positiven Effekt auf die Gesamtabfahrdauer des Systems. Zwar sinken die Temperaturen im Reformer in den ersten circa 4500 s während des Abfahrens mit zweitem Luftstrang schneller ab, danach ändert sich jedoch der Trend. Der negative Einfluss des im Rohrwendelwärmeübertrager erhitzten Fluids überwiegt (Punkt 1). Um die Niedertemperatur-Shift-Stufe auf 30 °C abzukühlen, werden mit einem zweiten Luftstrang 199 min benötigt, ohne zweiten Luftstrang nur 192 min (siehe Anhang, Kapitel 15.7, Abbildung 15.22). Auch der Katalytbrenner benötigt länger zum Abkühlen, wenn ein zweiter Luftstrang berücksichtigt wird (siehe Anhang, Kapitel 15.7, Abbildung 15.23). Daher bietet der zweite Luftstrang keine Vorteile bezüglich eines schnelleren Abfahrverhaltens und bewirkt lediglich einen höheren konstruktiven Aufwand.

9.3 Energierückgewinnung

In einem zweiten Verbesserungsschritt soll das Potential der Energierückgewinnung durch Wasserdampf- beziehungsweise Warmwasseraufbereitung untersucht werden. Wie Abbildung 9.5 zu entnehmen ist, soll während des Abfahrvorgangs und während die Reaktoren auskühlen dauerhaft Wasser in den Wärmetauscher des Katalytbrenners gegeben und Nutzwasser produziert werden (b). Dieses kann beispielsweise in Waschräumen von Flugzeugen oder als Nutzwasser in Lkw Verwendung finden. Um die Wasserautarkie des Brennstoffzellensystems aber nicht zu verletzten, muss ein zweiter Kreislauf installiert werden, über den das aufzubereitende Wasser geliefert wird. Um das Potential der Wasseraufbereitung abschätzen zu können, wurden drei Beispielfälle berechnet, deren Ergebnisse in Tabelle 9-2 zu finden sind. Die Temperaturverläufe können ebenfalls im Anhang (Kapitel 15.7, Abbildung 15.24) nachvollzogen werden. In allen drei Berechnungen wurde das System mit 10000 l_N/h Luft heruntergefahren. Zusätzlich wurden entweder nur eine sehr geringe Menge an Wasser von 500 g/h oder größere Mengen von 5000 g/h und 10000 g/h verwendet. Auch hier wurde der Wärmetauscher vor der Brennstoffzelle „entkoppelt“.

Tabelle 9-2: Verbesserung (b) Energierückgewinnung: Dauer möglicher Wasserdampf- und Warmwasserproduktion bei 500, 5000 und 10000 g/h Wasser.

		Fall1	**Fall 2**	**Fall 3**
Spülmedium	-	Luft	Luft	Luft
Volumenstrom Luft	l_N/h	10000	10000	10000
Massenstrom Wasser	g/h	500	5000	10000
Nach kritischer Temperatur (120 °C)	-	-	-	-
Wärmeübertrager	-	entkoppelt	entkoppelt	entkoppelt
Wasserdampfproduktion T > 120 °C	min	95	2	1
Warmwasserproduktion T > 30 °C	min	277	170	150

Die Ergebnisse zeigen, dass im ersten Fall für 95 min 500 g/h Wasserdampf erzeugt werden kann und anschließend 277 min Warmwasser mit Temperaturen >30 °C. In den anderen beiden Fällen sind die Zeiträume aufgrund der größeren Wassermengen kürzer. Bei 5000 g/h Wasser kann lediglich zwei Minuten Wasserdampf und 170 min Warmwasser produziert werden. Bemerkenswerterweise erlaubt eine Verdoppelung der Wassermenge auf 10000 g/h immerhin noch eine Warmwasserproduktion für 150 min, welche nur knapp unter der von Fall 2 liegt. Die Ergebnisse zeigen, dass es nicht möglich ist, Prozessdampf in signifikanten Mengen oder über relevante Zeiträume zu produzieren, sich aber die Warmwasserproduktion anbietet. Allerdings muss der nutzbaren thermischen Energie ebenfalls die elektrische Energie der Pumpen oder Gebläse gegenübergestellt werden, welche zur Förderung des Spülmediums benötigt wird.

9.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Simulationsrechnungen des vorausgegangenen Kapitels dienten dazu, das thermische Verhalten der Systemreaktoren während des Abfahrvorgangs abzuschätzen und Verbesserungspotentiale offenzulegen. Es ergaben sich folgende Erkenntnisse:

- **Luft ist als Abfahrmedium zu favorisieren:**
  - Die Abfahrdauer ist vergleichbar mit anderen Medien.
  - Zur Katalysatorregeneration ist Luft zwangsläufig notwendig.
- **Verbesserung (a) kurze Abfahrdauer (zweiter Luftstrang):**
  - Die Temperaturspitzen in den Reaktoren werden limitiert.
  - Bei gleichen Volumenströmen kann nicht schneller abgefahren werden (199 min mit zweitem Luftstrang/ 192 min ohne zweiten Luftstrang).
  - Ein zweiter Luftstrang bedeutet einen zusätzlichen konstruktiven Aufwand.
  - **Die Implementierung eines zweiten Luftstrangs ist nicht sinnvoll!**
- **Verbesserung (b) Energierückgewinnung (Nutzwasseraufbereitung):**
  - Eine Warmwasserproduktion ist möglich: 500 g/h für 277 min; 5000 g/h für 170 min; 10000 g/h für 150 min.
  - **Die Nutzwasserproduktion ist möglich und abhängig der Anwendung sinnvoll!**
  - Prozessdampf kann nur in unbedeutenden Mengen und Zeiträumen produziert werden.

Allerdings muss eine schnelle Abfahrzeit nicht immer gefordert sein. Es ist auch denkbar, dass es Vorteile bieten kann, wenn die Reaktoren möglichst lange nahe der Betriebstemperatur verweilen, beispielsweise wenn nach dem Abfahren zeitnah wieder gestartet werden soll. Daher ist es durchaus denkbar, die Reaktoren allein durch freie Konvektion mit der Umgebung auskühlen zu lassen beziehungsweise nur kurzweilig zur Regeneration zu spülen. Dies würde besonders ökonomische Vorteile bedeuten, da keine Pumpen oder Kompressoren während des Abfahrvorgangs betrieben werden müssten.

Die Nutzwasseraufbereitung ist eine durchaus sinnvolle Möglichkeit, die Restwärme der Reaktoren energetisch zu nutzen. Hier sollte zukünftig noch untersucht werden, in welchem Umfang Warmwasser produziert werden kann, wenn nur sehr niedrige Luftvolumenströme von zum Beispiel 80 l_N/h verwendet werden. Der Erfahrung nach sind diese Mengen ausreichend um die Katalysatoren zu regenerieren.

10 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit thematisierte die Konzipierung einer Betriebsstrategie für ein Brenngaserzeugungssystem zur Anwendung in einem Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellensystem (high-temperature polymer electrolyte fuel cell, HT-PEFC). Dabei lag der Fokus darauf, das System durch passende Parameterwahl und Verfahrensverbesserung unter verschiedensten Bedingungen stabil betreiben zu können. Die kritischste Systemkomponente war der Wassergas-Shift-Reaktor (WGS). In vergangenen sowie aktuellen Experimenten konnte beobachtet werden, dass der Edelmetallkatalysator im Wassergas-Shift-Reaktor deaktivierte, während die anderen Systemkomponenten, wie der autotherme Reformer (ATR) und der Katalytbrenner (catalytic burner, CAB), ihre Aktivität behielten. Dieses Phänomen bewirkte, dass der Wassergas-Shift-Reaktor bei der Erarbeitung der Betriebsstrategie besondere Beachtung erfuhr.

Die methodische Vorgehensweise beinhaltete einen großen experimentellen Teil, der durch einen kleineren Modellierungsteil ergänzt wurde. Die Versuche wurden auf zwei Ebenen durchgeführt, nämlich der Systemebene und der Katalysatorebene. Ergebnisse auf Systemebene sollten zunächst dazu dienen, die Betriebscharakteristik des Wassergas-Shift-Reaktors unter realen Bedingungen zu verstehen und zu analysieren. Die Katalysatorexperimente bezweckten eine intensive Untersuchung einzelner Betriebsparameter, um überlagernde Effekte zu vermeiden. Beide experimentellen Teile lieferten Informationen, welche die Erarbeitung einer neuen Betriebsstrategie auf Systemebene ermöglichten. Mit der dynamischen Systemmodellierung mit MATLAB/ Simulink© wurde eine Erweiterung der Systemverschaltung während des Abfahrvorgangs untersucht.

In einer ersten experimentellen Phase auf Systemebene sollten kritische Betriebsparameter für den Wassergas-Shift-Reaktor identifiziert werden. Es zeigte sich eine kontinuierliche, zum Teil irreversible Deaktivierung des ursprünglich eingesetzten Katalysators A, obwohl keine außergewöhnlich kritischen Situationen auftraten. Der Aktivitätsverlust trat primär in der Hochtemperatur-Shift-Stufe (HTS) auf. Die Vielzahl an potentiellen Einflussparametern erlaubte es aber nicht, den konkreten Deaktivierungsgrund zu identifizieren. Als mögliche kritische Parameter kristallisierten sich allerdings eine hohe Raumgeschwindigkeit, ein unvollständiger Kraftstoffumsatz und das Betriebstemperaturniveau der HTS-Stufe heraus. Der Kraftstoffumsatz war unter stationären Bedingungen nahezu vollständig, lediglich 21 ppmv höhere Kohlenwasserstoffe konnten maximal gemessen werden. Gegensätzlich dazu wurden während des An-/ und Abfahrens des Systems deutlich höhere Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen von mehreren tausend ppmv über einige Minuten hinweg gemessen. Bezüglich der Einflussgröße Temperatur zeigten sich Temperaturspitzen bis 800 °C als sehr kritisch und verursachten starke Deaktivierung. Abseits des Aktivitätsverlusts konnte beobachtet werden, dass die reversible Deaktivierung des WGS-Katalysators temporär regeneriert werden konnte, wenn der Reaktor mit Luft oder Luft/ Wasserdampf gespült wurde.

Um ein tieferes Verständnis für die Gründe der Deaktivierung zu entwickeln, wurde Katalysator A, zusammen mit einem alternativen Edelmetall-Wassergas-Shift-Katalysator B auf Katalysatorebene getestet. Katalysator A zeigte durchweg einen sehr instabilen Betrieb. Die Proben verloren ihre Aktivität unter stationären Bedingungen sowie noch deutlicher bei Abfahrtests. Auch hier schienen die Bedingungen der Hochtemperatur-Shift-Stufe kritischer als die der Niedertempera-

tur-Shift-Stufe (NTS). Interessanterweise konnte kein signifikanter Einfluss einer Menge an ≈220 ppmv höheren Kohlenwasserstoffen, die einen unvollständigen Kraftstoffumsatz simulierten, gefunden werden. Demgegenüber zeigte Katalysator B in allen Versuchen bei stationären und transienten Bedingungen deutlich stabileres Verhalten bei zum Teil höherer Aktivität. Während der Abfahrversuche wurde Luft als effektivstes Spülmedium identifiziert, vermutlich durch einen regenerierenden Effekt des Sauerstoffs. Aufgrund der sehr niedrigen Stabilität von Katalysator A wurde dieser als unbrauchbar für die Anwendung im Brenngaserzeugungssystem beurteilt. Demnach wurde sich für einen Wechsel zu Katalysator B entschieden. Wie die Ergebnisse der Katalysatoruntersuchung allerdings zeigten, erlitt auch Katalysator B eine gewisse Deaktivierung unter HTS-Bedingungen. Daraufhin wurde die Raumgeschwindigkeit separat unter HTS-Bedingungen variiert, da sich dieser Parameter bereits in den ersten Untersuchungen als potentiell kritisch herausgestellt hatte. Es zeigte sich, dass bei einer erhöhten Raumgeschwindigkeit nicht nur mit einem schlechteren CO-Umsatz zu rechnen war, sondern auch die Stabilität des Katalysators sank. Diese Beobachtung deckt sich gut mit einigen Versuchsergebnissen aus der Literatur [88; 122]. Begründet werden kann dieses Phänomen durch geschwindigkeitsbestimmende Teilschritte der WGS-Oberflächenreaktion. Wie auch in der Literatur beschrieben (siehe Kapitel 3.2), kann es bei kurzen Verweilzeiten dazu kommen, dass die aktiven Zentren mit Reformatkomponenten oder Zwischenprodukten wie Karbonaten/ Formiaten belagert und Produkte nicht schnell genug desorbiert/ abtransportiert werden können. Dadurch stehen weniger aktive Zentren zur Reaktion zur Verfügung. Diese Argumentation kann gut mit der beobachteten, stetig sinkenden Katalysatoraktivität abgeglichen werden. Nach einer anfänglich stärkeren Deaktivierung ging diese im Versuchsverlauf stets in eine „Sättigung“ über. Dies könnte bedeuten, dass sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption von frischen Edukten und Desorption von Produkten einstellt.

Bezüglich eines unvollständigen Kraftstoffumsatzes beeinflusste eine Menge an ≈220 ppmv höheren Kohlenwasserstoffen den Katalysator B ebenso wenig, wie es bei Katalysator A der Fall war. Daher wurde eine gesonderte Simulation von An-/ Abfahrvorgängen in Form von beschleunigten Alterungsexperimenten mit deutlich erhöhten und zeitlich ausgedehnten Konzentrationen von einigen tausend ppmv durchgeführt. Die Ergebnisse wiesen darauf hin, dass bei Katalysator B vor allem bei Kohlenwasserstoffmischungen (C_2-C_6, bis zu 30000 ppmv für 30 min) verstärkt mit Deaktivierung zu rechnen war. Abgeschwächt galt diese Tendenz auch für Benzol (bis zu 16000 ppmv für 30 min). Besonders problematisch sind diese Konzentrationen für die Hochtemperatur-Shift-Stufe, da diese im System direkt hinter dem Reformer positioniert ist und folglich dessen Reaktionsprodukte direkt in den HTS-Reaktor geleitet werden. Da mit entsprechend hohen Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen lediglich während des An-/ und Abfahrens des Systems zu rechnen war, wurden in einem nächsten Schritt neue An-/ Abfahrstrategien erarbeitet. Zusammen mit dem Katalysatorwechsel und einer Methodik der Katalysatorregeneration ergab sich die folgende Betriebsstrategie für das Brenngaserzeugungssystem:

1. **Anfahren/ Abfahren:** Zum Schutz des Wassergas-Shift-Katalysators mussten die Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe während des An-/ Abfahrens des Systems minimiert werden. Als Zielgröße dienten die 220 ppmv höherer Kohlenwasserstoffe, welche auf Katalysatorebene als unkritisch identifiziert worden waren (siehe oben). Die neue Anfahrstrategie beinhaltete eine vollständige Vorwärmung der Eduktluft, um die Zündtempe-

ratur am Reformerkatalysatoreintritt von circa 350 °C auf circa 400 °C zu erhöhen und Vorreaktionen in der Mischkammer zu ermöglichen. Zudem wurde die Eduktzufuhrreihenfolge geändert. Zunächst wurden Wasserdampf und Luft ($n(O_2)$/ $n(C)$=0,47) hinzugegeben und anschließend Kraftstoff. Das System sollte mit 37 % Last gestartet werden. Die neue Anfahrstrategie konnte mit vier Kerosin- und Dieselkraftstoffen validiert werden. Die Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe konnten mit der neuen Anfahrstrategie um einen Faktor von maximal 10 gesenkt werden. Die niedrigste detektierte Konzentration lag bei 479 ppmv und damit nahe an der Grenze der „unkritischen" 220 ppmv. Als Abfahrstrategie bot sich an, zunächst den Kraftstoff und nach circa 2 min die Luftzufuhr zu unterbinden. Anschließend wurde die Wasserdampfzufuhr zurückgefahren. Um unzulässig hohe Temperaturspitzen im Reformer und Wassergas-Shift-Reaktor zu vermeiden, wurde die Wasserdampfmenge, entsprechend einem molaren Verhältnis von $n(H_2O)$/ $n(C)$=4,7, erhöht. Es sollte von 50 % Systemlast abgefahren werden. Auch die Abfahrstrategie konnte mit vier Kerosin- und Dieselkraftstoffen validiert werden und die Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe bis zu einem Faktor von 400 gesenkt werden. Die niedrigste gemessene Konzentration lag bei 62 ppmv und innerhalb des „unkritischen" Bereichs der 220 ppmv. Ebenfalls konnte die Peakdauer von 1-5 min auf 0,5-2 min minimiert werden.

2. **Katalysatorwechsel:** Die System- und Katalysatorversuche mit dem ursprünglich verwendeten Katalysator A zeigten unzureichende Stabilität unter beinahe allen untersuchten Betriebsbedingungen (siehe oben). Die Anwendung von Katalysator A im Brenngaserzeugungssystem ist daher nicht sinnvoll. Als Ersatz dient Katalysator B, welcher sich auf Katalysatorebene durch deutlich stabileres Verhalten auszeichnete.
3. **Regeneration:** Da auch Katalysator B nicht vollständig stabil operieren konnte (siehe oben), wurden Konzepte zur Regeneration erarbeitet. Es zeigte sich, dass sowohl mit Wasserdampf, als auch mit Luft regeneriert werden konnte. Allerdings waren bei Wasserdampf Temperaturen um circa 500 °C notwendig. Luft wurde bevorzugt, da ein Regenerationseffekt bereits bei einem niedrigen Temperaturniveau von ≈200 °C, einer kurzen Spüldauer von circa 5 Minuten und geringen Volumenströmen um circa 80 l_N/h erkennbar war. Durch Sauerstoffzugabe wurden verbliebene Komponenten auf der Oberfläche des Wassergas-Shift-Katalysators oxidiert und der Katalysator regeneriert. Beim Betrieb mit täglichem An-/ Abfahrzyklus bietet sich eine separate Regeneration nach dem Abfahren des Systems an. Da reversible Degradation nur temporär regeneriert werden konnte und der Katalysator im folgenden Betrieb stets wieder instantan alterte, muss die Regeneration fester Bestandteil der Strategie bei jedem Abfahrprozess sein. Die dauerhafte Zugabe von Sauerstoff zum Reformatgemisch zur permanenten Regeneration führte zu keinem positiven Ergebnis. Der Sauerstoff bewirkte keinen stabilisierenden Effekt und oxidierte zusätzlich einen Teil des Wasserstoffs, wodurch der Gesamtwirkungsgrad des Brennstoffzellensystems sank. Diese Betriebsführung wurde daher nicht in die Betriebsstrategie implementiert.

Die Anwendung der neuen Betriebsstrategie auf Systemebene konnte die Katalysatordeaktivierung allerdings nicht vollständig eliminieren. Auch bei Katalysator B sank die Aktivität über die

Versuchsverläufe deutlich ab. Allerdings konnten aus den ersten Langzeitversuchen mit der neuen Betriebsstrategie die Gründe für die Katalysatordeaktivierung offengelegt werden:

I. **Raumgeschwindigkeit:** Höhere Systemlasten und damit höhere Raumgeschwindigkeiten verursachten beschleunigte Alterung. Begründet werden kann dies durch die Blockade aktiver Katalysatorzentren mit Reformatkomponenten oder Reaktionszwischenprodukten bei geringen Verweilzeiten (siehe oben). Da die Hochtemperatur-Shift-Stufe bei deutlich höheren Raumgeschwindigkeiten betrieben wurde als die Niedertemperatur-Shift-Stufe, ist es schlüssig, dass hier die Deaktivierung stets auftrat. Bei 50 % Teillast ermöglicht das aktuelle Design des Wassergas-Shift-Reaktors, dass die CO-Grenzwerte der HT-PEFC bei dem Kraftstoff HC-Kerosin für mindestens 4300 min eingehalten werden. Mit dem Kraftstoff NExBTL-Diesel wurden die Grenzwerte nach 1350 min überschritten. Die Raumgeschwindigkeiten bei 50 % Last entsprechen 45000 1/h in der HTS-Stufe und 22500 1/h in der NTS-Stufe. Bei 80 % Last (HTS: 72000 1/h, NTS: 36000 1/h) konnte der CO-Grenzwert mit dem Kraftstoff HC-Kerosin für lediglich 70 min eingehalten werden. Der eingeschränkte Dauerbetrieb unter Teillast und der kaum realisierbare Betrieb nahe der Nennlast machen eine Designänderung der Hochtemperatur-Stufe notwendig. Für einen längerfristigen Betrieb sollte die Hochtemperatur-Shift-Stufe den Ergebnissen nach mindestens verdoppelt werden, um die Deaktivierungsrate zu mindern. Der CO-Grenzwert der HT-PEFC muss so lange unterschritten bleiben, bis das System abgefahren und der Katalysator regeneriert wird.

II. **Kraftstoffumsatz:** Im Vergleich zu HC-Kerosin mit nahezu vollständigem Umsatz konnte bei den Dieselkraftstoffen mit deutlich unvollständigem Umsatz beschleunigte Deaktivierung sowie generell höhere CO-Konzentrationen hinter den Wassergas-Shift-Stufen beobachtet werden. Dies zeigte deutlich, dass Nebenreaktionen aktive Zentren auf der WGS-Katalysatoroberfläche beanspruchen und zur Deaktivierung führen. Die gemessenen Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe lagen aber nahe dem Bereich, der auf Katalysatorebene als „unkritisch“ definiert worden war (≈220 ppmv). Daher scheinen Kraftstoffbestandteile, die mit der Analytik nicht gemessen wurden, ausschlaggebend für die Katalysatordeaktivierung im WGS-Reaktor zu sein.

Das Temperaturniveau der HTS-Stufe konnte demgegenüber als eher unkritisch bewertet werden. Eintrittstemperaturen zwischen 340-400 °C zeigten keinen deutlichen Unterschied bezüglich der Katalysatorstabilität.

Obwohl ein Dauerbetrieb bei konstanter WGS-Katalysatoraktivität nicht möglich war, konnte die Betriebsstrategie für realistische Tageslastprofile mit dem Kraftstoff HC-Kerosin validiert werden. Über den fünfstündigen Betriebsverlauf konnte der CO-Grenzwert hinter dem Niedertemperatur-Shift-Reaktor mit kurzzeitigen Ausnahmen während des Umschaltens zwischen den Lastpunkten stets unter einem Grenzwert von 1,2 Vol.-% (trocken) gehalten werden. Als optimal dafür stellten sich HTS-Eintrittstemperaturen zwischen 370-375 °C und NTS-Eintrittstemperaturen von 300-320 °C heraus. Bei den anderen untersuchten Dieselkraftstoffen NExBTL-Diesel, EcoPar-Diesel und Ultimate-Diesel konnte der Toleranzbereich der HT-PEFC nur zum Teil eingehalten werden. Hier konnte die starke Deaktivierung der HTS-Stufe nicht durch die NTS-Stufe kompensiert wer-

den. Bei NExBTL-Diesel und EcoPar-Diesel war die Degradationsrate vergleichbar, bei Ultimate-Diesel trat sie stärker ausgeprägt auf. Demnach ist eine Designänderung der HTS-Stufe bezüglich der Raumgeschwindigkeit zukünftig zwangsläufig notwendig. Die Regeneration nach dem Abfahrvorgang konnte die Aktivität des Wassergas-Shift-Katalysators aber stets vollständig wiederherstellen. Das heißt, es trat stets reversible Degradation auf. Selbst nach circa 500 h Betrieb mit 20 An-/ Abfahrzyklen, Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe bis zu 3200 ppmv und zahlreichen Temperaturspitzen bis zu 763 °C zeigte Katalysator B keinen Ansatz von irreversibler Deaktivierung. Wie weitere Versuchsergebnisse zeigten, ist bei Katalysator B aber mit starker Deaktivierung bei Temperaturspitzen um 1070 °C zu rechnen.

Die Integration der Systemkomponenten Brennstoffzelle und Katalytbrenner in die neu erarbeitete Betriebsstrategie ist unproblematisch. Die Brennstoffzelle sollte bei An-/ Abfahrvorgängen entkoppelt und mit einer separaten Strategie gestartet/ heruntergefahren werden. Sobald die Reformatqualität ausreichend ist, kann die Brennstoffzelle zur Stromproduktion gekoppelt werden. Während des An-/ und Abfahrens ist die Hauptaufgabe des Katalytbrenners Wasserdampf in ausreichender Menge bereitzustellen. Daneben besteht ebenso die Möglichkeit der Energierückgewinnung während des Abfahrvorgangs. Die Simulationsrechnungen konnten zeigen, dass der Katalytbrenner bis zu 10 kg/h Warmwasser für 150 min bereitstellen kann. Das Warmwasser kann entsprechend der APU-Anwendung weiter genutzt werden. Im Flugzeug könnte damit beispielsweise das Warmwasser in den Waschräumen bereitgestellt werden. Weitere Simulationsrechnungen konnten Luft als zu favorisierendes Abfahrmedium bestätigen, auch im Zusammenhang mit einer möglichst kurzen Abfahrdauer, falls diese von der Anwendung her gefordert sein sollte.

Die neu konzipierte Betriebsstrategie berücksichtigt die kritischen Zustände während des An-/ Abfahrens und des stationären Betriebs unter verschiedenen Lastpunkten. Dadurch kann der Betrieb stabilisiert werden und es ist möglich, APU-Tageslastprofile innerhalb der HT-PEFC-Grenzwerte mit dem Kraftstoff HC-Kerosin zu fahren. Die Hauptergebnisse dieser Arbeit sind:

1. Der kritische Einfluss eines unvollständigen Kraftstoffumsatzes auf den Wassergas-Shift-Katalysator konnte durch neue An-/ Abfahrstrategien minimiert werden. Neue Anfahrstrategien ermöglichten um bis zu dem Faktor 10 gesenkte Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen. Die Abfahrstrategien ermöglichten eine Reduzierung der Konzentrationen bis zu dem Faktor 400.
2. Dem ursprünglich im System verwendeten Wassergas-Shift-Katalysator A wurde durch selektive experimentelle Untersuchung die Funktionsfähigkeit unter den Bedingungen des Brenngaserzeugungssystems abgesprochen. Ein deutlich stabilerer Katalysator B wird fortan im System verwendet. Die empfohlene Anpassung der Raumgeschwindigkeit wird die Katalysatordeaktivierung verlangsamen und den Betriebsbereich des Brenngaserzeugungssystems in einer APU-Anwendung auch für andere Kraftstoffe neben HC-Kerosin erweitern.
3. Die vollständige Regeneration des Wassergas-Shift-Katalysators konnte stets nach dem Herunterfahren des Systems erreicht werden. Die reversible Alterung ließ sich durch circa fünfminütiges Spülen mit 80 l_N/h Luft bei ≈200 °C regenerieren.

11 Nomenklatur

11.1 Griechische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
α	W/(m²K)	Wärmeübergangskoeffizient
β	1/K	isobarer kubischer Ausdehnungskoeffizient
γ	-	Intermittenzfaktor
Δ	-	Differenz
ε	-	Nutzungsgrad
η	kg/(ms)	dynamische Viskosität
λ	W/(mK)	Wärmeleitfähigkeit
λ	-	stöchiometrischer Koeffizient
μ	-	Erwartungswert
ξ	-	Reibungsbeiwert
ρ	kg/m³	Dichte
ϱ	-	Zufallszahl
σ	N/m²	Oberflächenspannung
υ	m²/s	kinematische Viskosität
υ	-	stöchiometrischer Koeffizient

11.2 Lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
a	m²/s	Temperaturleitfähigkeit
a	-	Messwertbereich
A	m²	Fläche/ Querschnittsfläche
b	-	Ordinatenabschnitt
c_p	J/(kgK); J/(molK)	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
C	J/K	Wärmekapazität
c	%; ppmv	Konzentration
CV	-	Kovarianz
d	mm	Durchmesser
f	-	Umsatzfaktor
F	-	*enhancement factor*- Verstärkungsfaktor
g	m/s²	Erdbeschleunigung (g=9,81 m/s²)
h	kJ/kg	spezifische Enthalpie
H	J	Enthalpie
$\dot{H}$	W	Enthalpiestrom
i	A/cm²	Stromdichte
k	W/(m²K)	Wärmedurchgangskoeffizient
k	-	Variable k
l	mm	Länge
m	kg	Masse
m	-	Steigung Geradengleichung
m	-	Variable m
$\dot{m}$	kg/s	Massenstrom
$\dot{M}$	kg/(m²s)	Massenstromdichte (Massenstrom, bezogen auf Querschnittsfläche)
n	mol	Stoffmenge/ Molanzahl
n	-	Variable n
$\dot{n}$	mol/s	Molenstrom
p	bar	Druck
q	-	Variable q (Summe berechneter Datenpunkte)
$\dot{q}$	W/m²	Wärmestromdichte (Wärmestrom, bezogen auf Wärmeaustauschfläche)
$\dot{Q}$	W	Wärmestrom
r	mm	Radius

r	mol/(m³s)	Reaktionsgeschwindigkeit
s	-	Standardabweichung
S	-	*suppression factor*- Abschwächungsfaktor
t	s	Zeit
T	°C; K	Temperatur
U	V	Spannung
V	-	Varianz
V	m³	Volumen
$\dot{V}$	m³/s	Volumenstrom
w	m/s	Geschwindigkeit
$\dot{x}$	-	Strömungsdampfgehalt
$\bar{x}$	-	Mittelwert von Komponente x
X	%	Umsatz
X_{tt}	-	Martinelli-Parameter
x	-	Variable x
y	-	Variable y

11.3 Akronyme

Zeichen	Bedeutung
APU	*auxiliary power unit*- Hilfsstromaggregat
ATR	*autothermal reformer/ autothermal reforming*- autothermer Reformer/ autotherme Reformierung
BtL	*Biomass-to-Liquid*
BPP	Bipolarplatte
CAB	*catalytic burner*- Katalytbrenner
CPOX	*catalytic partial oxidation*- katalytisch partielle Oxidation
DME	Dimethylether
DMFC	*direct methanol fuel cell*- Direktmethanol-Brennstoffzelle
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie/ Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GC	Gaschromatographie/ Gaschromatograph
GDL	*gas diffusion layer*- Gasdiffusionsschicht
GHSV	*gas hourly space velocity*- Raumgeschwindigkeit
GtL	*Gas-to-Liquid*
HSR	*heated steam reforming*- beheizte Dampfreformierung
HT	Hochtemperatur-
HT-PEFC	*high-temperature polymer electrolyte fuel cell*- Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle
HTS	Hochtemperatur-Shift-
ICSTR	*ideal continuous stirred tank reactor*- ideal durchmischter, kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor
IEK	Institut für Energie- und Klimaforschung
IPFR	*ideal plug flow reactor*- idealer Strömungsrohrreaktor
ISTR	*ideal stirred tank reactor*- ideal durchmischter, absatzweise betriebener Rührkesselreaktor
KTR	Katalysator-Testreaktor
KW	Kohlenwasserstoffe
LPG	*liquified petroleum gas*- Flüssiggas
MCFC	*molten carbonate fuel cell*- Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle
MEA	*membrane electrode assembly*- Membran-Elektroden-Einheit
MS	Massenspektrometrie/ Massenspektrometer
MX	*mixture*- Mischung
NT	Niedertemperatur-
NTS	Niedertemperatur-Shift-

OCV	*open circuit voltage*- offene Klemmspannung
OWGS	*oxygen-enhanced water-gas shift reaction*- sauerstoff-verbesserte Wassergas-Shift-Reaktion
PAFC	*phosphoric acid fuel cell*- Phosphorsaure Brennstoffzelle
PBI	Polybenzimidazol
PEFC	*polymer electrolyte fuel cell*- Polymereletrolyt-Brennstoffzelle
POX	*partial oxidation*- partielle Oxidation
PROX	*preferential oxidation*- präferenzielle Oxidation
PSA	*pressure swing adsorption*- Druckwechseladsorption
PTFE	Polytetrafluorethylen
SD	*Shutdown*- Abfahrversuch
SMET	*selective methanation- selektive Methanisierung*
SOFC	*solid oxide fuel cell*- Oxidkeramische Brennstoffzelle
SU	*Startup*- Anfahrversuch
TC	*Thermocouple*- Thermoelement
TPOX	*thermal partial oxidation*- thermisch partielle Oxidation
TSA	*temperature swing adsorption*- Temperaturwechseladsorption
WGS	Wassergas-Shift-
XtL	*X-to-Liquid*

11.4 Indizes

Zeichen	Bedeutung
1; 2; 3; 4…	Zustand 1; 2; 3; 4…/ Komponente 1; 2; 3; 4…
x^0	Komponente x im Standardzustand
x'	Komponente x im Zustand siedender Flüssigkeit
x''	Komponente x im Zustand gesättigten Dampfes
a	außen
aus	ausströmend
A	Anode
B	Blasensieden
c	charakteristisch
CAB	*Catalytic Burner*- Katalytbrenner
CO	Kohlenstoffmonoxid
ein	einströmend
el	elektrisch
fl	flüssig
F	Fluid/ Fördermedium
g	gasförmig
$Gegen$	Gegenstrom
$Gleich$	Gleichstrom
h	hydraulisch
HTS	Hochtemperatur-Shift-Reaktor
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
i	Komponente i
i	innen
j	Zählvariable
K	Konvektion
K	Kathode
$krit$	kritisch
$Kraftstoff$	Kraftstoff
lam	laminar
log	logarithmisch
$Luft$	Luft
m	Variable m
m	mittlere

Mon	Monolith
MK	Mischkammer
n	Variable n
N	Normbedingungen (101,325 kPa; 0°C)
NTS	Niedertemperatur-Shift-Reaktor
N_2	Stickstoff
R	Reaktion
$Ring$	Ringspalt
$Rohr$	Rohr
sat	gesättigt
tr	trocken
TP	*two-phases*- Zwei-Phasen
$turb$	turbulent
Um	Umlenkung
über	Übertemperatur/ -druck
Ü$bergang$	Übergangsbereich
W	Wand
x	Variable x
y	Variable y

11.5 Dimensionslose Kennzahlen

Kennzahl	Gleichung
Grashof-Zahl	$Gr = \frac{g \cdot \beta \cdot l_c^3 \cdot (T_W - T_F)}{\upsilon^2}$
Nußelt-Zahl	$Nu_m = \frac{\alpha_m \cdot l_\mathrm{c}}{\lambda_F}$
Prandtl-Zahl	$Pr = \frac{\upsilon}{a} = \frac{\rho \cdot \upsilon \cdot c_p}{\lambda_F}$
Reynolds-Zahl	$Re = \frac{w \cdot \rho \cdot l_\mathrm{c}}{\eta} = \frac{w \cdot l_\mathrm{c}}{\upsilon}$

12 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Beispiel eines Brennstoffzellensystems als APU. 2

Abbildung 1.2: Temperaturverlauf im Wassergas-Shift-Reaktor mit und ohne Deaktivierung des Katalysators in der HTS-Stufe [13]. 3

Abbildung 1.3: Methodische Vorgehensweise zur Konzipierung einer Betriebsstrategie für das Brenngaserzeugungssystem. 4

Abbildung 2.1: Übersicht der technischen Möglichkeiten zur Synthesegasproduktion und der anschließenden Anwendung in verschiedenen Brennstoffzellentypen, nach [16; 18; 19; 22]. 8

Abbildung 2.2: Funktionsweise einer Brennstoffzelle am Beispiel einer HT-PEFC, nach [50]. 18

Abbildung 2.3: Wiederholeinheit innerhalb einer Brennstoffzelle (v.r.n.l.: Dichtung, MEA, Dichtung, Bipolarplatte, Dichtung, Kühlplatte). 18

Abbildung 2.4: Basisfließschema eines integrierten Brennstoffzellensystems mit Kerosinreformierung und HT-PEFC, nach [31]. 20

Abbildung 2.5: Schematische Zeichnung des ATR 9.2 des IEK-3 in der 10 kW_{el}-Leistungsklasse. 21

Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Wassergas-Shift-Reaktors (links) und des Katalytbrenners mit internem Wärmetauscher (rechts), nach [11]. 22

Abbildung 2.7: Gleichgewichtslage (GGW) und angepasste S-Kurven für ein ideales Strömungsrohr bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur [11]. Nachgebildet aus [63] mit Genehmigung von Elsevier. 23

Abbildung 3.1: Monolith-Katalysator. 28

Abbildung 3.2: Monolith, Washcoat und Partikel eines Katalysators, nach [72]. 28

Abbildung 3.3: Schema eines Gold-Nanopartikels, welches auf dem Washcoat CeO_2 verankert ist. Nachgebildet mit Genehmigung von [93]. Copyright (2012) American Chemical Society. 34

Abbildung 3.4: Änderung der Struktur eines Au/ $CeZrO_4$-Katalysators während der WGS-Reaktion. Nachgebildet mit Genehmigung von [98]. Copyright (2007) American Chemical Society. 39

Abbildung 3.5: Mechanismus für die Verbesserung der WGS-Reaktion durch zusätzliche Zugabe von Sauerstoff. Nachgebildet aus [128] mit Genehmigung von Elsevier. 45

Abbildung 4.1: Fließbild des Katalysator-Testreaktor-Teststands. 51

Abbildung 4.2: Schnittzeichnung des Katalysator-Testreaktors. 52

Abbildung 4.3: Geometrien der untersuchten Katalysatorproben. 52

Abbildung 4.4: Fließbild des Systemteststands für Package 1 und 2. 54

Abbildung 4.5: Fließbild des Systemteststands für Package 4. 54

Abbildung 4.6: Beispiel für eine Dreiecksverteilung, nach [141]. 58
Abbildung 4.7: Initiales Reaktionsschema im autothermen Reformer. 67
Abbildung 4.8: Vergleich der experimentell ermittelten und simulierten Temperaturen im autothermen Reformer bei stationärem Betrieb. 68
Abbildung 4.9: Abstraktion der Geometrie des autothermen Reformers ATR 9.2 und berechnete Wärmeübergänge im Modell. 69
Abbildung 4.10: Gesamtmodell des autothermen Reformers ATR 9.2. 71
Abbildung 4.11: Abstraktion der Geometrie des Wassergas-Shift-Reaktors WGS 4 und berechnete Wärmeübergänge im Modell. 72
Abbildung 4.12: Gesamtmodell des Wassergas-Shift-Reaktors WGS 4 73
Abbildung 4.13: Abstraktion der Geometrie des Katalytbrenners CAB 3 und berechnete Wärmeübergänge im Modell. 75
Abbildung 4.14: Gesamtmodell des Katalytbrenners CAB 3. 76
Abbildung 5.1: Kohlenmonoxidkonzentration (trocken) am Austritt des Wassergas-Shift-Reaktors über Versuchsreihe Package 2, Teil 1. Messwerte nach „Prima 600 S“. Nachgebildet aus [160] mit Genehmigung von ECS – The Electrochemical Society. 78
Abbildung 5.2: Bestimmung des optimalen Betriebspunkts für die NTS-Stufe bei bereits zum Teil deaktivierter HTS-Stufe. 79
Abbildung 5.3: Kohlenmonoxidkonzentration (trocken) am Austritt des Wassergas-Shift-Reaktors über Versuchsreihe Package 2, Teil 2. Messwerte nach „Prima 600 S“. 80
Abbildung 5.4: Typischer Verlauf der Katalysatoraktivität innerhalb des zweiten Teils der Testreihe mit Package 2. Als Beispiel wurde der Versuch 3 mit dem Kraftstoff Ultimate-Diesel gewählt. 81
Abbildung 5.5: Unterschiedliche Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe hinter dem Reformer und dem Wassergas-Shift-Reaktor bei stationärem Betrieb. Messwerte nach „HP 6890 Series“ und „HP G1099A“. Nachgebildet aus [160] mit Genehmigung von ECS – The Electrochemical Society. 82
Abbildung 5.6: Profil der HTS-Austrittstemperatur innerhalb der ersten drei Betriebsstunden. 84
Abbildung 5.7: Konzentrationsverlauf höherer Kohlenwasserstoffe hinter dem ATR und dem WGS während des unplanmäßigen Abschaltens von Package 1. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 87
Abbildung 5.8: Kritische Temperaturpeaks durch Oxidationsreaktionen auf dem Wassergas-Shift-Katalysator. 88
Abbildung 5.9: Beispiel für die unterschiedlichen Konzentrationen an Methan und höheren Kohlenwasserstoffen während des Anfahrens, des stationären Betriebs und des Abfahrens. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. Nachgebildet aus [162] mit Genehmigung von Elsevier. 91

Abbildung 5.10: Potential der Kohlenstoffbildung durch Methan für stationäre HTS- und NTS-Bedingungen sowie Systemstartbedingungen. 93
Abbildung 5.11: Übersicht der identifizierten, potentiell kritischen Parameter für den Betrieb des WGS-Reaktors unter stationären und transienten Bedingungen. 95
Abbildung 6.1: Sequentielle Zugabe der Reformatkomponenten zur Vermeidung von Temperaturpeaks zu Beginn jedes Versuchs. Nachgebildet aus [160] mit Genehmigung von ECS – The Electrochemical Society. 97
Abbildung 6.2: Verlauf der CO- und CO_2-Konzentrationen bei 72 h stationärem Betrieb unter HTS-Bedingungen mit idealem Reformat. Vergleich zwischen Katalysator A und B. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 99
Abbildung 6.3: CO-Umsatz bei stationärem Betrieb unter HTS-Bedingungen mit idealem und realem Reformat. Vergleich zwischen Katalysator A und B. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 101
Abbildung 6.4: CO- und CO_2-Konzentrationen in Abhängigkeit des Betriebstemperaturniveaus bei idealem Reformat und Katalysator B (oben, GG= Thermodynamisches Gleichgewicht). CO-Umsatz bei stationärem Betrieb unter NTS-Bedingungen mit idealem und realem Reformat. Vergleich zwischen Katalysator A und B (unten). Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. Nachgebildet aus [160] mit Genehmigung von ECS – The Electrochemical Society. 102
Abbildung 6.5: Testprozedur und Beispieltest der Abfahrvorgänge am Katalysator-Testreaktor. Nachgebildet aus [160] mit Genehmigung von ECS – The Electrochemical Society. 105
Abbildung 6.6: Stabilität und Aktivität der Katalysatoren A und B unter HTS-Bedingungen in Abhängigkeit der Reformatqualität und Abfahratmosphäre. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. Nachgebildet aus [162] mit Genehmigung von Elsevier. 106
Abbildung 6.7: Stabilität und Aktivität der Katalysatoren A und B unter NTS-Bedingungen in Abhängigkeit der Reformatqualität und Abfahratmosphäre. Messwerte nach „Prima 600 S“ und „MultigasTM 2030D“ und „CirrusTM 2“. Nachgebildet aus [160] mit Genehmigung von ECS – The Electrochemical Society. 109
Abbildung 6.8: Einfluss der Reformatqualität auf die Katalysatoraktivität. Messwerte nach „Prima 600 S“ und „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 110
Abbildung 6.9: Einfluss des Spülmediums auf die Katalysatoraktivität. Messwerte nach „Prima 600 S“ und „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 110
Abbildung 6.10: Unterschiedliche Aktivität/ Stabilität der Katalysatoren A und B. Messwerte nach „Prima 600 S“ und „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 111
Abbildung 6.11: Testprozedur zur Identifikation kritischer Reformatkomponenten am Katalysator-Testreaktor. 114

Abbildung 6.12: Einfluss von CH_4 auf die Stabilität von Katalysator B während des An- und Abfahrens (SU=startup, SD=shutdown). Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 116
Abbildung 6.13: Einfluss von CH_4 auf die Stabilität von Katalysator A während des An- und Abfahrens (SU=startup, SD=shutdown). Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 116
Abbildung 6.14: Einfluss von C_6H_6 auf die Stabilität von Katalysator B während des An- und Abfahrens (SU=startup, SD=shutdown). Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 118
Abbildung 6.15: Einfluss von C_6H_6 auf die Stabilität von Katalysator A während des An- und Abfahrens (SU=startup, SD=shutdown). Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 118
Abbildung 6.16: Einfluss von C_nH_m-Mischungen auf die Stabilität von Katalysator B während des An- und Abfahrens (MX=mixture, SU=startup, SD=shutdown). Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 119
Abbildung 6.17: Einfluss von C_nH_m-Mischungen auf die Stabilität von Katalysator A während des An- und Abfahrens (MX=mixture, SU=startup, SD=shutdown). Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 119
Abbildung 6.18: Stabilität von Katalysator B bei Raumgeschwindigkeiten von 45000 1/h und 144000 1/h. Betrieb unter HTS-Bedingungen und idealem Reformat. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 122
Abbildung 6.19: Kein Einfluss eines langen Temperaturpeaks bis 580 °C auf die Aktivität von Katalysator A. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 124
Abbildung 6.20: Vollständige Deaktivierung von Katalysator A durch eine kurzzeitigeTemperaturspitze bis 1048 °C. 124
Abbildung 6.21: Stabiler Betrieb von Katalysator B trotz mehrfach hintereinander auftretenden Temperaturspitzen bis 560 °C. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 125
Abbildung 6.22: Starke Deaktivierung von Katalysator B durch einen kurzzeitigen Temperaturpeak von 1070 °C. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 125
Abbildung 7.1: Maximalkonzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe hinter dem ATR während des Systemstarts mit NExBTL. Farben: grün: klassische Strategie; blau: neue Strategie 1, magenta: neue Strategie 2; cyan: neue Strategie 3. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. Nachgebildet aus [162] mit Genehmigung von Elsevier. 130
Abbildung 7.2: Maximalkonzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe hinter dem ATR während des Abfahrens des Systems mit NExBTL. Farben: grün: klassische Strategie; blau: neue Strategie 1, magenta: neue Strategie 2; cyan: neue Strategie 3.

Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. Nachgebildet aus [162] mit Genehmigung von Elsevier. 132

Abbildung 7.3: Validierung der neuen An-/ Abfahrstrategien mit den Kraftstoffen NExBTL-Diesel, HC-Kerosin, EcoPar-Diesel und Ultimate-Diesel. Darstellung der Maximalkonzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe. Große rote Säulen: Messung hinter ATR; große blaue Säulen: Messung hinter WGS; cyan Säulen: Ergebnisse aus Experimenten vor dieser Testreihe. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. Nachgebildet aus [162] mit Genehmigung von Elsevier. 136

Abbildung 7.4: Regeneration deaktivierter Proben von Katalysator A und B in Luft oder Wasserdampf unter verschiedenen Temperaturniveaus und Regenerationszeiträumen. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 140

Abbildung 7.5: Temperaturen und Konzentrationen während der Untersuchung von wechselndem WGS und OWGS-Betrieb bei Katalysator B. Es wurden HTS-Bedingungen und ein molares O_2/CO-Verhältnis von 0,25 gewählt. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 143

Abbildung 7.6: Durchschnittliche Änderung der Konzentrationen an CO, H_2 und CO_2 während des WGS- und OWGS-Betriebs mit Katalysator B. Es wurden HTS-Bedingungen und ein molares O_2/CO-Verhältnis von 0,25 gewählt. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 144

Abbildung 7.7: Durchschnittliche Änderung der Konzentrationen an CO, H_2 und CO_2 während des WGS- und OWGS-Betriebs mit Katalysator B. Es wurden HTS-Bedingungen und ein molares O_2/CO-Verhältnis von 0,15 gewählt. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 144

Abbildung 8.1: WGS-Temperaturen während des 100 h-Versuchs mit Katalysator B und NExBTL-Diesel. 148

Abbildung 8.2: Konzentrationen von CO und höherer Kohlenwasserstoffe (ATR) während des 100 h-Versuchs mit Katalysator B und NExBTL-Diesel. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 148

Abbildung 8.3: Temperaturspitzen im Wassergas-Shift-Reaktor während des Abfahrens des Systems und der anschließenden Regeneration mit 80 l_N/h Luft. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 151

Abbildung 8.4: WGS-Temperaturen während des ersten 100 h-Versuchs mit Katalysator B und HC-Kerosin. 152

Abbildung 8.5: Konzentrationen von CO und höherer Kohlenwasserstoffe (ATR) während des ersten 100 h-Versuchs mit Katalysator B und HC-Kerosin. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 153

Abbildung 8.6: WGS-Temperaturen während des zweiten 100 h-Versuchs mit Katalysator B und HC-Kerosin. 154
Abbildung 8.7: Konzentrationen von CO und höherer Kohlenwasserstoffe (ATR) während des zweiten 100 h-Versuchs mit Katalysator B und HC-Kerosin. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 155
Abbildung 8.8: WGS-Temperaturen während des dritten Langzeitversuchs mit Katalysator B und HC-Kerosin. Es wurden Teillastbetrieb und ein niedriges HTS-Temperaturniveau gewählt. 156
Abbildung 8.9: Charakteristisches Tageslastprofil eines Lkw, nach Lutsey [165] und abgeleitete Profile für diese Arbeit. 159
Abbildung 8.10: CO-Konzentrationen hinter dem NTS-Reaktor und dem ATR für alle vier Kraftstoffe bei dem Profil „Lutsey Modi Mittel“. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 160
Abbildung 8.11: CO-Konzentrationen hinter dem NTS-Reaktor und dem ATR für alle vier Kraftstoffe bei dem Profil „Lutsey Modi Einfach“. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 163
Abbildung 8.12: CO-Konzentrationen hinter dem NTS-Reaktor und dem ATR für alle vier Kraftstoffe bei dem Profil „Lutsey Modi Schwer“. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 165
Abbildung 8.13: CO-Konzentrationen hinter dem NTS-Reaktor und dem ATR für die Versuche „HC-Kerosin I“ und „HC-Kerosin II“ bei dem Profil „Lutsey Modi Mittel“. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 166
Abbildung 9.1: Modellparametervariationen für die Simulation des Abfahrvorgangs. 169
Abbildung 9.2: Fluid- und Wandtemperaturen im autothermen Reformer während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Luft mit 20000 l_N/h gewählt. 170
Abbildung 9.3: Fluid- und Wandtemperaturen im Wassergas-Shift-Reaktor während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Luft mit 20000 l_N/h gewählt. 171
Abbildung 9.4: Fluid- und Wandtemperaturen im Katalytbrenner während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Luft mit 20000 l_N/h gewählt. 172
Abbildung 9.5: Fließbild des Brennstoffzellensystems des IEK-3 mit den Verbesserungen (a) kurze Abfahrdauer und (b) Energierückgewinnung. 174
Abbildung 9.6: Verbesserung (a): kurze Abfahrdauer. Temperaturverläufe im autothermen Reformer. Im Fall mit zusätzlichem Luftstrang wurde zunächst mit 10000 l_N/h Luft und 500 g/h Wasserdampf gespült. Nach $Tkrit$ wurden zusätzlich 10000 l_N/h Luft hinzugegeben. Im Fall ohne zusätzlichen Luftstrang wurde von Anfang an mit 20000 l_N/h Luft und 500 g/h Wasserdampf gespült. Nach $Tkrit$ wurde die Wasserzufuhr gestoppt. 174
Abbildung 15.1: Wassergas-Shift-Reaktoren der Generationen 3, 4 und 5 (v.l.n.r.) des IEK-3. 216

Abbildung 15.2: Autotherme Reformer-Reaktoren der Generation 8, 9.2, 10 und 13 (v.l.n.r.) des IEK-3. 218
Abbildung 15.3: Geometrien der Katalytbrenner-Generationen 2 bis 4 (TC=thermocouple). Nachgebildet aus [68] mit Genehmigung von Elsevier. 219
Abbildung 15.4: Katalytbrenner-Reaktoren der Generationen 2.3, 3 und 4 (v.l.n.r.) des IEK-3. 221
Abbildung 15.5: Package 2: Brenngaserzeugungssystem mit einer thermischen Leistung von 28 kW. 222
Abbildung 15.6: Wärmeübertragung in einem Hohlzylinder, bestehend aus mehreren unterschiedlichen Materialschichten, nach [153]. 228
Abbildung 15.7: Fallunterscheidung bei der Wärmeübertragung am konzentrischen Ringspalt. Fall 1: Wärmeübertragung am Innenrohr, Außenrohr wärmegedämmt; Fall 2: Wärmeübertragung am Außenrohr, Innenrohr wärmegedämmt; Fall 3: Wärmeübertragung an beiden Rohren, nach [150]. 231
Abbildung 15.8: Wand- und Fluidtemperaturen, Strömungsformen und entsprechende Wärmeübergangsbereiche bei einem vertikal aufwärts durchströmten Rohr, nach [151]. 233
Abbildung 15.9: Probenvariabilität der Katalysatoren A und B. Aufgetragen ist die initial gemessene CO-Konzentration in Abhängigkeit des gemessenen Probengewichts. 243
Abbildung 15.10: Stabilität von Katalysator A bei drei unterschiedlichen Temperaturzyklusintervallen. Betrieb unter HTS-Bedingungen und idealem Reformat. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 244
Abbildung 15.11: Stabilität von Katalysator B bei drei unterschiedlichen Temperaturzyklusintervallen. Betrieb unter HTS-Bedingungen und idealem Reformat. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 245
Abbildung 15.12: Einfluss der Wasserkondensation auf die Stabilität von Katalysator B. Betrieb unter HTS-Bedingungen und idealem Reformat. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 246
Abbildung 15.13: Maximalkonzentrationen von CH_4 während des Systemstarts mit NExBTL. Farben: grün: klassische Strategie; blau: neue Strategie 1, magenta: neue Strategie 2; cyan: neue Strategie 3. 247
Abbildung 15.14: Maximalkonzentrationen von CH_4 während des Abfahrens des Systems mit NExBTL. Farben: grün: klassische Strategie; blau: neue Strategie 1, magenta: neue Strategie 2; cyan: neue Strategie 3. 247
Abbildung 15.15: Validierung der neuen An-/ Abfahrstrategien mit den Kraftstoffen NExBTL-Diesel, HC-Kerosin, EcoPar-Diesel und Ultimate-Diesel. Darstellung der Maximalkonzentrationen von CH_4. Große blaue Säulen: Messung hinter WGS;

große rote Säulen: Messung hinter ATR; cyan Säulen: Ergebnisse aus Experimenten vor dieser Testreihe. 248
Abbildung 15.16: Fluid- und Wandtemperaturen im autothermen Reformer während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Wasserdampf mit 10000 g/h gewählt. Nach $Tkrit$ wurden 20000 l_N/h Luft dem Reformer zugegeben. 258
Abbildung 15.17: Fluid- und Wandtemperaturen im Wassergas-Shift-Reaktor während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Wasserdampf mit 10000 g/h gewählt. Nach $Tkrit$ wurden 20000 l_N/h Luft dem Reformer zugegeben. 258
Abbildung 15.18: Fluid- und Wandtemperaturen im Katalytbrenner während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Wasserdampf mit 10000 g/h gewählt. Nach $Tkrit$ wurden 20000 l_N/h Luft dem Reformer zugegeben. 259
Abbildung 15.19: Fluid- und Wandtemperaturen im autothermen Reformer während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Luft/ Wasserdampf mit 10000 l_N/h Luft und 10000 g/h Wasserdampf gewählt. Nach $Tkrit$ wurde die Wasserdampfzufuhr unterbunden. 259
Abbildung 15.20: Fluid- und Wandtemperaturen im Wassergas-Shift-Reaktor während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Luft/ Wasserdampf mit 10000 l_N/h Luft und 10000 g/h Wasserdampf gewählt. Nach $Tkrit$ wurde die Wasserdampfzufuhr unterbunden. 260
Abbildung 15.21: Fluid- und Wandtemperaturen im Katalytbrenner während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Luft/ Wasserdampf mit 10000 l_N/h Luft und 10000 g/h Wasserdampf gewählt. Nach $Tkrit$ wurde die Wasserdampfzufuhr unterbunden. 260
Abbildung 15.22: Verbesserung (a): kurze Abfahrdauer. Temperaturverläufe im Wassergas-Shift-Reaktor. Im Fall mit zusätzlichem Luftstrang wurde zunächst mit 10000 l_N/h Luft und 500 g/h Wasserdampf gespült. Nach $Tkrit$ wurden zusätzlich 10000 l_N/h Luft hinzugegeben. Im Fall ohne zusätzlichen Luftstrang wurde von Anfang an mit 20000 l_N/h Luft und 500 g/h Wasserdampf gespült. Nach $Tkrit$ wurde die Wasserzufuhr gestoppt. 261
Abbildung 15.23: Verbesserung (a): kurze Abfahrdauer. Temperaturverläufe im Katalytbrenner. Im Fall mit zusätzlichem Luftstrang wurde zunächst mit 10000 l_N/h Luft und 500 g/h Wasserdampf gespült. Nach $Tkrit$ wurden zusätzlich 10000 l_N/h Luft hinzugegeben. Im Fall ohne zusätzlichen Luftstrang wurde von Anfang an mit 20000 l_N/h Luft und 500 g/h Wasserdampf gespült. Nach $Tkrit$ wurde die Wasserzufuhr gestoppt. 261
Abbildung 15.24: Temperaturverläufe im Katalytbrenner während der Warmwasserproduktion mit 500 g/h oder 10000 g/h Wasser. Als Spülmedium wurden 10000 l_N/h Luft gewählt. 262

13 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Eigenschaften verschiedener Kraftstoffe für die autotherme Reformierung [12; 35; 44-47]. 17

Tabelle 3-1: Aktuelle Wassergas-Shift-Reaktor-Generationen am IEK-3. 27

Tabelle 3-2: Anfänglich beobachtete Deaktivierungsphänomene beim Wassergas-Shift-Katalysator A des IEK-3 [73]. 29

Tabelle 3-3: Übersicht Deaktivierungsmechanismen in der Literatur bei Wassergas-Shift-Katalysatoren im stationären Betrieb. 35

Tabelle 3-4: Übersicht der Deaktivierungsmechanismen in der Literatur bei WGS-Katalysatoren während des Abfahrens des Systems. 39

Tabelle 3-5: Übersicht der Möglichkeiten zur Katalysatorregeneration nach Deaktivierung. 44

Tabelle 3-6: Übersicht der Möglichkeiten zum Abfahren eines WGS-Reaktors. 48

Tabelle 4-1: Untersuchte Packages im Rahmen der Brenngaserzeugungssystemtests. 53

Tabelle 4-2: Messunsicherheitsbetrachtung für die Messgröße Temperatur. 60

Tabelle 4-3: Messunsicherheitsbetrachtung für die Durchflussregler am Katalysator-Testreaktor bei HTS-Bedingungen. 60

Tabelle 4-4: Messunsicherheitsbetrachtung für die Messung der CO-Konzentration. 61

Tabelle 4-5: Messunsicherheitsbetrachtung der Katalysatoraktivität und -stabilität. 61

Tabelle 4-6: Umsatz der Edukte nach der Anpassung des Reaktionsschemas in den einzelnen Bilanzräumen des autothermen Reformers. 69

Tabelle 5-1: Betriebsparameter während „klassischen“ An- und Abfahrens des Systems. 90

Tabelle 5-2: Peakhöhe und Peakdauer von Methan und höheren Kohlenwasserstoffen hinter dem autothermen Reformer während des An-/ Abfahrens nach den „klassischen“ Strategien (gerundete Maximalwerte). Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“. 92

Tabelle 6-1: Ideales und reales synthetisches Reformat am Reaktoreintritt für HTS- und NTS-Bedingungen 98

Tabelle 6-2: Untersuchte Spezies und Mengen während der beschleunigten An-/ Abfahr-Alterungstests. 115

Tabelle 6-3: Stabilität der Katalysatoren A und B bei der Untersuchung der kritischen Reformatkomponenten. 121

Tabelle 6-4: Aktivität und Stabilität der Katalysatoren A und B, unterteilt nach den untersuchten Betriebsparametern. 126

Tabelle 7-1: Parameterwahl während des Systemstarts mit neuen Strategien im Vergleich zur „klassischen“ Strategie. 131

Tabelle 7-2: Parameterwahl während des Abfahrens des Systems mit neuen Strategien im Vergleich zur „klassischen“ Strategie. 133

Tabelle 9-1: Vergleich der Abfahrzeiten mit den drei Spülmedien Luft, Luft/ Wasserdampf und Wasserdampf. 173
Tabelle 9-2: Verbesserung (b) Energierückgewinnung: Dauer möglicher Wasserdampf- und Warmwasserproduktion bei 500, 5000 und 10000 g/h Wasser. 175
Tabelle 15-1: Autotherme Reformer-Generationen des IEK-3.....217
Tabelle 15-2: Aktuelle Katalytbrenner-Generationen am IEK-3.....220
Tabelle 15-3: Aktuelle Package-Generationen am IEK-3. 221
Tabelle 15-4: Einfluss unterschiedlicher Gasatmosphären auf die Katalysatoraktivität und -stabilität. 223
Tabelle 15-5: Einfluss unterschiedlicher Gasatmosphären auf die Katalysatoraktivität und -stabilität (Fortsetzung 1). 224
Tabelle 15-6: Einfluss unterschiedlicher Gasatmosphären auf die Katalysatoraktivität und -stabilität (Fortsetzung 2). 225
Tabelle 15-7: Einfluss unterschiedlicher Gasatmosphären auf die Katalysatoraktivität und -stabilität (Fortsetzung 3). 226
Tabelle 15-8: Einfluss unterschiedlicher Gasatmosphären auf die Katalysatoraktivität und -stabilität (Fortsetzung 4). 227
Tabelle 15-9: Messunsicherheitsbetrachtung für die Durchflussregler am Katalysator-Testreaktor bei NTS-Bedingungen. 228
Tabelle 15-10: Geometrien, Massen und Stoffdaten des autothermen Reformers ATR 9.2..236
Tabelle 15-11: Geometrien, Massen und Stoffdaten des Wassergas-Shift-Reaktors WGS 4. 238
Tabelle 15-12: Geometrien, Massen und Stoffdaten des Katalytbrenners CAB 3. 239
Tabelle 15-13: Ergebnisse der Testreihe mit Package 1 und Katalysator A. Messwerte nach „Multigas^{TM} 2030D“ und „Cirrus^{TM} 2“. 240
Tabelle 15-14: Ergebnisse der Testreihe mit Package 4 und Katalysator A. Messwerte nach „Multigas^{TM} 2030D“ und „Cirrus^{TM} 2“. 241
Tabelle 15-15: Randbedingungen der Aspen Plus© Modellrechnung. 242
Tabelle 15-16: Gebildeter Kohlenstoff durch CH_4 bei WGS-Bedingungen. 242
Tabelle 15-17: Durchschnittliche CO-Konzentrationen hinter dem WGS-Reaktor und dem Reformer mit den vier Kraftstoffen während der drei APU-Lastprofile. 249
Tabelle 16-1: Veröffentlichungen im Rahmen der Dissertation. 263
Tabelle 16-2: Betreute studentische Arbeiten im Rahmen der Dissertation. 264

14 Literaturverzeichnis

[1] Bundesministerium für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung: Klimawandel und Entwicklung, 2014. - URL: http://www.bmz.de/de/was_wir_machen/themen/klimaschutz/hintergrund/index.html (Datum des Zugriffs: 22.05.2014)

[2] International Energy Agency: World Energy Outlook Special Report 2013: Redrawing the Energy Climate Map. Bericht, 2013

[3] Europäische Komission: Die fünf EU-Kernziele für das Jahr 2020, 2014. - URL: http://ec.europa.eu/europe2020/europe-2020-in-a-nutshell/targets/index_de.htm (Datum des Zugriffs: 27.05.2014)

[4] Die Bundesregierung: Energiewende - Fragen und Antworten, 2016. - URL: https://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiewende/Fragen-Antworten/1_Allgemeines/1_warum/_node.html (Datum des Zugriffs: 18.03.2016)

[5] International Energy Agency: CO2 Emissions from Fuel Combustion: Highlights. Bericht, 2013

[6] Umweltbundesamt: Kraftstoffverbrauch nach Energieträgern, 2014. - URL: http://www.umweltbundesamt.de/daten/verkehr/kraftstoffverbrauch-nach-energietraegern (Datum des Zugriffs: 23.05.2014)

[7] Europäische Komission: Fahrplan für den Übergang zu einer wettbewerbsfähigen CO2-armen Wirtschaft bis 2050. Brüssel, Bericht, 2011

[8] H. Eichlseder; M. Klell: Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik: Erzeugung, Speicherung, Anwendung. Wiesbaden, 2010. - ISBN: 978-3-8348-9674-2

[9] N. Lutsey; C. J. Brodrick; D. Sperling et al.: Heavy-Duty Truck Idling Characteristics: Results from a Nationwide Truck Survey. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2004, Band: 1880, p/pp: 29-38

[10] S. Jain; H. Chen; J. Schwank: Techno-Economic Analysis of Fuel Cell Auxiliary Power Units as Alternative to Idling. Journal of Power Sources, 2006, Band: 160, p/pp: 474-484

[11] F. Scharf: Strömungsmechanische Modellierung eines Brenngaserzeugungssystems. Aachen, RWTH Aachen University, Dissertation, 2012

[12] J. Pasel; R. C. Samsun; H. Janßen et al.: Verbundvorhaben: Öko-effiziente Flugzeugsysteme für die nächste Generation (EFFESYS): Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System (BRINKS). Jülich, Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung: Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3), Schlussbericht, 2013

[13] R. C. Samsun: Versuche mit dem Package 1. Jülich, Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung: Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3), Interner Bericht, 2012

[14] Das RP-Energie-Lexikon: Synthesegas, 2014. - URL: http://www.energie-lexikon.info/synthesegas.html (Datum des Zugriffs: 27.05.2014)

[15] J. Rostrup-Nielsen; L. J. Christiansen: Concepts in Syngas Manufacture. London, 2011. - ISBN: 978-1-84816-567-0

[16] D. Shekhawat; J. J. Spivey; D. A. Berry: Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing. 2011. - ISBN: 9780444535634

[17] EG&G: Fuel Cell Handbook. Morgantown, West Virginia, 2004. - ISBN: 1410219607

[18] K. Liu; C. Song; V. Subramani: Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. Hoboken, NJ, 2010. - ISBN: 9780471719755

[19] K. Kordesch; G. Simader: Fuel Cells and their Applications. Weinheim, 1996. - ISBN: 3-527-28579-2

[20] W. Vielstich; A. Lamm; H. A. Gasteiger (Hrsg.): Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications Vol. 3 & 4. Weinheim, 2003. - ISBN: 0-471-49926-9

[21] J. A. Moulijn; M. Makkee; A. E. Van Diepen: Chemical Process Technology. Chichester, 2013. - ISBN: 9781444320251

[22] D. Stolten: Grundlagen und Technik der Brennstoffzellen. Aachen, RWTH Aachen, Lehrstuhl für Brennstoffzellen, Skript zur Vorlesung, 2013
[23] BioWasserstoff.de: BioWasserstoff, 2014. - URL: http://www.staff.hs-mittweida.de/~wuenschi/biowasserstoff/?BioWasserstoff (Datum des Zugriffs: 29. 05.2014)
[24] J. W. Lee: An Overview of Advanced Biofuels and Bioproducts in J. W. Lee (Hrsg.): Advanced Biofuels and Bioproducts. New York, 2013. - ISBN: 9781461433484
[25] S. Specchia: Fuel Processing Activities at European Level: A Panoramic Overview. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, Band: 39, p/pp: 17953-17968
[26] R. Peters: Fuel Processing for Utilization in Fuel Cells in D. Stolten; B. Emonts (Hrsg.): Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology. Weinheim, 2016. - ISBN: 978-3-527-33238-0
[27] S. Montel: Brenngaserzeugung aus Dieselkraftstoff für den Einsatz in Brennstoffzellenantrieben. Aachen, RWTH Aachen University, Dissertation, 2003
[28] Z. Porš: Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen. Aachen, RWTH Aachen University, Dissertation, 2005
[29] R. C. Samsun: Demonstration of the Combination of Autothermal Reforming with Water-Gas Shift Reaction on a 3 kWel Scale. Aachen, Fachhochschule Aachen, Masterarbeit, 2004
[30] C. Mengel; K. Lucka; H. Köhne et al.: Umwandlung von leichtem Heinzöl in ein homoges Brenngas-Luftgemisch mittels Kalter Flamme. Erdöl Erdgas Kohle, 2002, Band: 118. Jahrgang, Heft 10, p/pp: 1-6
[31] R. Peters: Auxiliary Power Units for Light-Duty Vehicles, Trucks, Ships, and Airplanes in D. Stolten (Hrsg.): Hydrogen and Fuel Cells: Fundamentals, Technologies and Applications. Weinheim, 2010. - ISBN: 9783527327119
[32] K. Lucka; H. Koehne: The Autothermal Evaporation of Liquid Fuels by Using Cool Flames. 2002 National Oilheat Research Alliance Technology Symposium, 2002
[33] L. Hartmann; C. Mengel; K. Lucka et al.: Two-Stage Fuel Processor for Oil-Based Fuel Cell Applications. HYFORUM 2000, 2000
[34] S. D. Angeli; F. G. Pilitsis; A. A. Lemonidou: Methane Steam Reforming at Low Temperature: Effect of Light Alkanes' Presence on Coke Formation. Catalysis Today, 2015, Band: 242, Part A, p/pp: 119-128
[35] C. Wiethege: Mobile Brenngaserzeugungssysteme mit Mitteldestillaten für Hochtemperatur-PEFC. Aachen, RWTH Aachen University, Dissertation, 2013
[36] A. Faur Ghenciu: Review of Fuel Processing Catalysts for Hydrogen Production in PEM Fuel Cell Systems. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002, Band: 6, p/pp: 389-399
[37] R. C. Samsun: Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen. Aachen, RWTH Aachen University, Dissertation, 2008
[38] J. R. Rostrup-Nielsen: Steam Reforming in G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth et al. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim, 2008. - ISBN: 9783527312412
[39] S. Ay; H. Atakül; G. N. Özyönüm et al.: Design Studies for Monolithic High Temperature Shift Catalysts: Effect of Operational Parameters. Fuel Processing Technology, 2013, Band: 116, p/pp: 175-181
[40] J. Steiner; M. Hölzle; H. Urtel: Method for the selective methanation of carbon monoxide. USA, 2011, Patent - Nummer: EP 2125201 B1
[41] E. Xue; M. O'Keeffe; J. R. H. Ross: Water-Gas Shift Conversion Using a Feed with a Low Steam to Carbon Monoxide Ratio and Containing Sulphur. Catalysis Today, 1996, Band: 30, p/pp: 107-118
[42] I. Kang; J. Bae; G. Bae: Performance Comparison of Autothermal Reforming for Liquid Hydrocarbons, Gasoline and Diesel for Fuel Cell Applications. Journal of Power Sources, 2006, Band: 163, p/pp: 538-546
[43] I. Kang; J. Bae: Autothermal Reforming Study of Diesel for Fuel Cell Application. Journal of Power Sources, 2006, Band: 159, p/pp: 1283-1290

[44] J. Pasel; R. C. Samsun; R. Peters et al.: Fuel Processing of Diesel and Kerosene for Auxiliary Power Unit Applications. Energy & Fuels, 2013, Band: 27, p/pp: 4386-4394
[45] J. Pasel; J. Latz; Z. Porš et al.: Autothermal Reforming of Jet A-1 and Diesel: General Aspects and Experimental Results. ECS Transactions, 2008, Band: 12, p/pp: 589-600
[46] L. Rantanen; R. Linnaila; P. Aakko et al.: NExBTL - Biodiesel Fuel of the Second Generation. Neste Oil Corporation / Technical Research Centre of Finnland, 2005
[47] Neste Oil: High Performance by Hydrotreatment Applications and Experience. 7. Aachener Ölwärme Kolloquium, 2012
[48] Shell: Gas-to-Liquids (GtL), 2013. - URL: http://www.shell.de/future-energy/meeting-demand-tpkg/gas-to-liquid.html (Datum des Zugriffs: 04.12.2013)
[49] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR): Basisinformationen zu BtL-Kraftstoffen, 2013. - URL: http://www.fnr-server.de/cms35/fileadmin/fnr/images/aktuelles/medien/BTL/BtL_Basisinformationen.pdf (Datum des Zugriffs: 04.12.2013)
[50] D. Krekel: Auslegung einer Wasserkühlung für einen Hochtemperatur–Polymerelektrolyt–Brennstoffzellenstapel. Bochum, Ruhr-Universität Bochum, Masterthesis, 2013
[51] D. Stolten; P. Biedermann; L.G.J. De Haart et al.: Brennstoffzellen in E. Rebhan (Hrsg.): Energiehandbuch-Gewinnung, Wandlung und Nutzung von Energie. 2002. - ISBN: 978-3-540-41259-5
[52] A. Bendzulla: Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse. Aachen, RWTH Aachen University, Dissertation, 2010
[53] J. Larminie; A. Dicks: Fuel Cell Systems Explained. New York, NY, 2003. - ISBN: 047084857X
[54] H. Janßen; J. Supra; L. Lüke et al.: Development of HT-PEFC Stacks in the kW Range. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, Band: 38, p/pp: 4705-4713
[55] R. K. Kaila; A. O. I. Krause: Autothermal Reforming of Simulated Gasoline and Diesel Fuels. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, Band: 31, p/pp: 1934-1941
[56] P. K. Cheekatamarla; A. M. Lane: Catalytic Autothermal Reforming of Diesel Fuel for Hydrogen Generation in Fuel Cells: I. Activity Tests and Sulfur Poisoning. Journal of Power Sources, 2005, Band: 152, p/pp: 256-263
[57] A. V. González; L. J. Pettersson: Full-Scale Autothermal Reforming for Transport Applications: The Effect of Diesel Fuel Quality. Catalysis Today, 2013, Band: 210, p/pp: 19-25
[58] J. Pasel; R. C. Samsun; R. Peters et al.: Long-term Stability at Fuel Processing of Diesel and Kerosene. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, Band: 39, p/pp: 18027-18036
[59] A. V. González; X. Karatzas; L. J. Pettersson: Autothermal Reforming of Fischer–Tropsch Diesel over Alumina and Ceria–Zirconia Supported Catalysts. Fuel, 2013, Band: 107, p/pp: 162-169
[60] X. Karatzas; K. Jansson; A. González et al.: Autothermal Reforming of Low-Sulfur Diesel over Bimetallic RhPt Supported on Al2O3, CeO2–ZrO2, SiO2 and TiO2. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, Band: 106, p/pp: 476-487
[61] J. Pasel; R. C. Samsun; A. Tschauder et al.: Design and Test of a Two-Stage Water-Gas-Shift Reactor at a 5 kWe-Scale. Lucerne Fuel Cell Forum 2005: 3rd European PEFC Forum, 2005
[62] C. Wiethege; R. C. Samsun; R. Peters et al.: Start-Up of HT-PEFC Systems Operating with Diesel and Kerosene for APU Applications. Fuel Cells, 2014, Band: 14, p/pp: 266-276
[63] R. C. Samsun; J. Pasel; R. Peters et al.: Test of a Water-Gas-Shift Reactor on a 3 kWel Scale at Direct Combination with Autothermal Reforming. Proceedings of the Fuel Cell Seminar 2004, 2004
[64] J. Karstedt; J. Ogrzewalla; C. Severin et al.: Development and Design of Experiments Optimization of a High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell Auxiliary

Power Unit with Onboard Fuel Processor. Journal of Power Sources, 2011, Band: 196, p/pp: 9998-10009

[65] R. C. Samsun; J. Pasel; R. Peters et al.: Fuel Cell Systems with Diesel Reforming for APU Applications. World Hydrogen Energy Conference 2014, 2014

[66] R. C. Samsun; C. Döll; R. Peters et al.: Start-Up Behavior of Fuel Processing Systems. ECS Transactions, 2009, Band: 17, p/pp: 599-610

[67] R. C. Samsun; J. Pasel; H. Janßen et al.: Design and Test of a 5 kWe High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell System Operated with Diesel and Kerosene. Applied Energy, 2014, Band: 114, p/pp: 238-249

[68] J. Meißner; J. Pasel; R. C. Samsun et al.: Catalytic Burner with Internal Steam Generation for a Fuel-Cell-Based Auxiliary Power Unit for Middle Distillates. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, Band: 39, p/pp: 4131-4142

[69] J. Meißner; J. Pasel; R. C. Samsun et al.: Start-Up and Load-Change Behavior of a Catalytic Burner for a Fuel-Cell-Based APU for Diesel Fuel. Fuel Cells, 2015, Band: 15, p/pp: 15-26

[70] R. C. Samsun; C. Wiethege; J. Pasel et al.: HT-PEFC Systems Operating with Diesel and Kerosene for APU Application. Energy Procedia, 2012, Band: 29, p/pp: 541-551

[71] R. C. Samsun; J. Pasel; R. Peters et al.: Fuel Cell Systems with Reforming of Petroleum-Based and Synthetic-Based Diesel and Kerosene Fuels for APU Applications. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, Band: 40, p/pp: 6405-6421

[72] I. Chorkendorff; J. W. Niemantsverdriet: Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Weinheim, 2007. - ISBN: 9783527316724

[73] Interner Vortrag über Desaktivierungsphänomene bei bisher untersuchten Wassergas-Shift-Reaktoren im Zeitraum von 2011 bis 2013. Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung: Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3), Persönliche Kommunikation mit R.C. Samsun, 2013

[74] D. F. B. Lima; F. A. Zanella; M. K. Lenzi et al.: Petrochemicals; Chapter 4: Modeling and Simulation of Water Gas Shift Reactor: An Industrial Case. 2012. - ISBN: 978-953-51-0411-7

[75] W. Chen; T. Hsieh; T. L. Jiang: An Experimental Study on Carbon Monoxide Conversion and Hydrogen Generation from Water Gas Shift Reaction. Energy Conversion and Management, 2008, Band: 49, p/pp: 2801-2808

[76] M. Kamijo: Fuel Processing System and Its Shutdwon Procedure. USA, 2006, Patent - Nummer: US 2006/0204800 Al

[77] H. Ida; D. Ogawa; T. Kumasaki et al.: Deactivation Analysis of a Cu/ZnO-Based Catalyst for Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2012, Band: 45, p/pp: 46-50

[78] Ç. Odabaşı; M. E. Günay; R. Yıldırım: Knowledge Extraction for Water Gas Shift Reaction Over Noble Metal Catalysts from Publications in the Literature between 2002 and 2012. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, Band: 39, p/pp: 5733-5746

[79] K. O. Hinrichsen; K. Kochloefl; M. Muhler: Water Gas Shift and COS Removal in G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth et al. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim, 2008. - ISBN: 9783527312412

[80] W. Deng; M. Flytzani-Stephanopoulos: On the Issue of the Deactivation of Au–Ceria and Pt–Ceria Water–Gas Shift Catalysts in Practical Fuel-Cell Applications. Angewandte Chemie International Edition, 2006, Band: 45, p/pp: 2285-2289

[81] X. Liu; W. Ruettinger; X. Xu et al.: Deactivation of Pt/CeO2 Water-Gas Shift Catalysts due to Shutdown/Startup Modes for Fuel Cell Applications. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, Band: 56, p/pp: 69-75

[82] W. Ruettinger; X. Liu; R. J. Farrauto: Mechanism of Aging for a Pt/CeO2-ZrO2 Water Gas Shift Catalyst. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, Band: 65, p/pp: 135-141

[83] J. M. Zalc; V. Sokolovskii; D. G. Löffler: Are Noble Metal-Based Water–Gas Shift Catalysts Practical for Automotive Fuel Processing? Journal of Catalysis, 2002, Band: 206, p/pp: 169-171

[84] S. Hilaire; X. Wang; T. Luo et al.: A Comparative Study of Water-Gas-Shift Reaction over Ceria-Supported Metallic Catalysts. Applied Catalysis A: General, 2004, Band: 258, p/pp: 271-276

[85] X. Liu; P. Guo; B. Wang et al.: A Comparative Study of the Deactivation Mechanisms of the Au/CeO2 Catalyst for Water–Gas Shift under Steady-State and Shutdown/Start-Up Conditions in Realistic Reformate. Journal of Catalysis, 2013, Band: 300, p/pp: 152-162

[86] Q. Fu; W. Deng; H. Saltsburg et al.: Activity and Stability of Low-Content Gold–Cerium Oxide Catalysts for the Water–Gas Shift Reaction. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, Band: 56, p/pp: 57-68

[87] A. Abd El-Moemen; G. Kučerová; R. J. Behm: Influence of H2, CO2 and H2O on the Activity and Deactivation Behavior of Au/CeO2 Catalysts in the Water Gas Shift Reaction at 300°C. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, Band: 95, p/pp: 57-70

[88] C. H. Kim; L. T. Thompson: Deactivation of Au/CeOx Water Gas Shift Catalysts. Journal of Catalysis, 2005, Band: 230, p/pp: 66-74

[89] A. Karpenko; R. Leppelt; J. Cai et al.: Deactivation of a Au/CeO2 Catalyst During the Low-Temperature Water–Gas Shift Reaction and its Reactivation: A combined TEM, XRD, XPS, DRIFTS, and Activity Study. Journal of Catalysis, 2007, Band: 250, p/pp: 139-150

[90] D. Andreeva; V. Idakiev; T. Tabakova et al.: Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction over Au/CeO2 Catalysts. Catalysis Today, 2002, Band: 72, p/pp: 51-57

[91] A. Abd El-Moemen; A. Karpenko; Y. Denkwitz et al.: Activity, Stability and Deactivation Behavior of Au/CeO2 Catalysts in the Water Gas Shift Reaction at Increased Reaction Temperature (300°C). Journal of Power Sources, 2009, Band: 190, p/pp: 64-75

[92] A. Karpenko; R. Leppelt; V. Plzak et al.: Influence of the Catalyst Surface Area on the Activity and Stability of Au/CeO2 Catalysts for the Low-Temperature Water Gas Shift Reaction. Topics in Catalysis, 2007, Band: 44, p/pp: 183-198

[93] N. Ta; J. Liu; S. Chenna et al.: Stabilized Gold Nanoparticles on Ceria Nanorods by Strong Interfacial Anchoring. Journal of the American Chemical Society, 2012, Band: 134, p/pp: 20585-20588

[94] A. Gupta; M. S. Hegde: Ce0.78Sn0.2Pt0.02O2−δ: A New Non-Deactivating Catalyst for Hydrogen Production via Water–Gas Shift Reaction. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, Band: 99, p/pp: 279-288

[95] R. Peters: Fuel Processors in G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth et al. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim, 2008. - ISBN: 9783527312412

[96] W. Deng; A. I. Frenkel; R. Si et al.: Reaction-Relevant Gold Structures in the Low Temperature Water-Gas Shift Reaction on Au-CeO2. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, Band: 112, p/pp: 12834-12840

[97] H. Daly; A. Goguet; C. Hardacre et al.: The Effect of Reaction Conditions on the Stability of Au/CeZrO4 Catalysts in the Low-Temperature Water–Gas Shift Reaction. Journal of Catalysis, 2010, Band: 273, p/pp: 257-265

[98] A. Goguet; R. Burch; Y. Chen et al.: Deactivation Mechanism of a Au/CeZrO4 Catalyst During a Low-Temperature Water Gas Shift Reaction. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, Band: 111, p/pp: 16927-16933

[99] F. Tao; Z. Ma: Water-Gas Shift on Gold Catalysts: Catalyst Systems and Fundamental Studies. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, Band: 15, p/pp: 15260-15270

[100] R. Radhakrishnan; R. R. Willigan; Z. Dardas et al.: Water Gas Shift Activity of Noble Metals Supported on Ceria-Zirconia Oxides. AIChE Journal, 2006, Band: 52, p/pp: 1888-1894

[101] A. A. Phatak; N. Koryabkina; S. Rai et al.: Kinetics of the Water–Gas Shift Reaction on Pt Catalysts Supported on Alumina and Ceria. Catalysis Today, 2007, Band: 123, p/pp: 224-234
[102] Y. Y. Wu; N. A. Mashayekhi; H. H. Kung: Au-Metal Oxide Support Interface as Catalytic Active Sites. Catalysis Science & Technology, 2013, Band: 3, p/pp: 2881-2891
[103] C. M. Kalamaras; S. Americanou; A. M. Efstathiou: “Redox” vs “Associative Formate with–OH Group Regeneration” WGS Reaction Mechanism on Pt / CeO2 : Effect of Platinum Particle Size. Journal of Catalysis, 2011, Band: 279, p/pp: 287-300
[104] B. R. J. Smith; M. Loganathan; M. S. Shantha: A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2010, Band: 8, p/pp: 1-32
[105] R. C. Catapan; A. A. M. Oliveira; M. Stamatakis et al.: First-Principles-Based Multiscale Modeling of the Water-Gas Shift Reaction on Platinum and Nickel Surfaces. American Chemical Society, 2012, Band: 57, p/pp: 854
[106] K. C. Petallidou; C. M. Kalamaras; A. M. Efstathiou: The Effect of La3+, Ti4+ and Zr4+ Dopants on the Mechanism of WGS on Ceria-Doped Supported Pt Catalysts. Catalysis Today, 2014, Band: 228, p/pp: 183-193
[107] R. Burch: Gold Catalysts for Pure Hydrogen Production in the Water-Gas Shift Reaction: Activity, Structure and Reaction Mechanism. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006, Band: 8, p/pp: 5483-5500
[108] F. C. Meunier; D. Tibiletti; A. Goguet et al.: On the Complexity of the Water-Gas Shift Reaction Mechanism over a Pt/CeO2 Catalyst: Effect of the Temperature on the Reactivity of Formate Surface Species Studied by Operando DRIFT During Isotopic Transient at Chemical Steady-State. Catalysis Today, 2007, Band: 126, p/pp: 143-147
[109] Y. Denkwitz; A. Karpenko; V. Plzak et al.: Influence of CO2 and H2 on the Low-Temperature Water–Gas Shift Reaction on Au/CeO2 Catalysts in Idealized and Realistic Reformate. Journal of Catalysis, 2007, Band: 246, p/pp: 74-90
[110] A. Luengnaruemitchai; S. Osuwan; E. Gulari: Comparative Studies of Low-Temperature Water–Gas Shift Reaction over Pt/CeO2, Au/CeO2, and Au/Fe2O3 Catalysts. Catalysis Communications, 2003, Band: 4, p/pp: 215-221
[111] S. Colussi; L. Katta; F. Amoroso et al.: Ceria-Based Palladium Zinc Catalysts as Promising Materials for Water Gas Shift Reaction. Catalysis Communications, 2014, Band: 47, p/pp: 63-66
[112] X. Wang; R. J. Gorte; J. P. Wagner: Deactivation Mechanisms for Pd/Ceria During the Water–Gas-Shift Reaction. Journal of Catalysis, 2002, Band: 212, p/pp: 225-230
[113] T. Bunluesin; R. J. Gorte; G. W. Graham: Studies of the Water-Gas-Shift Reaction on Ceria-Supported Pt, Pd, and Rh: Implications for Oxygen-Storage Properties. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, Band: 15, p/pp: 107-114
[114] N. K. Gamboa-Rosales; J. L. Ayastuy; A. Iglesias-González et al.: Oxygen-Enhanced WGS over Ceria-Supported Au–Co3O4 Bimetallic Catalysts. Chemical Engineering Journal, 2012, Band: 207–208, p/pp: 49-56
[115] T. Mokkelbost; I. Kaus; T. Grande et al.: Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CeO2-Based Powders. Chemistry of Materials, 2004, Band: 16, p/pp: 5489-5494
[116] D. Widmann; R. Leppelt; R. J. Behm: Activation of a Au/CeO2 Catalyst for the CO Oxidation Reaction by Surface Oxygen Removal/Oxygen Vacancy Formation. Journal of Catalysis, 2007, Band: 251, p/pp: 437-442
[117] Lenntech: Calcination, 2013. - URL: http://www.lenntech.com/chemistry/calcination.htm (Datum des Zugriffs: 14.11.2013)
[118] X. Liu; K. Xu; Y. Fan et al.: Robust Au/Ce0.4Zr0.6O2 Catalyst for Dynamic Shutdown/Startup of the Water–Gas Shift Reaction in Realistic Reformate with <1 % O2. ChemCatChem, 2014, Band: 6, p/pp: 3318-3322

[119] E. M. Grieco; G. Baldi: Effects of Tar Model Compounds on Commercial Water Gas Shift Catalysts. Chemical Engineering Research and Design, 2012, Band: 90, p/pp: 1997-2001
[120] E. S. Bickford; S. Velu; C. Song: Nano-Structured CeO2 Supported Cu-Pd Bimetallic Catalysts for the Oxygen-Assisted Water–Gas-Shift Reaction. Catalysis Today, 2005, Band: 99, p/pp: 347-357
[121] Y. Li; Q. Fu; M. Flytzani-Stephanopoulos: Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction over Cu- and Ni-Loaded Cerium Oxide Catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, Band: 27, p/pp: 179-191
[122] H. Roh; H. S. Potdar; D. Jeong et al.: Synthesis of Highly Active Nano-Sized (1wt.% Pt/CeO2) Catalyst for Water Gas Shift Reaction in Medium Temperature Application. Catalysis Today, 2012, Band: 185, p/pp: 113-118
[123] T. Utaka; K. Sekizawa; K. Eguchi: CO Removal by Oxygen-Assisted Water Gas Shift Reaction over Supported Cu Catalysts. Applied Catalysis A: General, 2000, Band: 194–195, p/pp: 21-26
[124] T. Utaka; T. Takeguchi; R. Kikuchi et al.: CO Removal from Reformed Fuels over Cu and Precious Metal Catalysts. Applied Catalysis A: General, 2003, Band: 246, p/pp: 117-124
[125] J. Kugai; E. B. Fox; C. Song: Kinetic Characteristics of Oxygen-Enhanced Water Gas Shift on CeO2-Supported Pt–Cu and Pd–Cu Bimetallic Catalysts. Applied Catalysis A: General, 2015, Band: 497, p/pp: 31-41
[126] J. Kugai; E. B. Fox; C. Song: Role of CeO2 Support for Pd-Cu Bimetallic Catalysts for Oxygen-Enhanced Water Gas Shift. Applied Catalysis A: General, 2013, Band: 456, p/pp: 204-214
[127] J. Kugai; J. T. Miller; N. Guo et al.: Role of Metal Components in Pd–Cu Bimetallic Catalysts Supported on CeO2 for the Oxygen-Enhanced Water Gas Shift. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, Band: 105, p/pp: 306-316
[128] J. Kugai; J. T. Miller; N. Guo et al.: Oxygen-Enhanced Water Gas Shift on Ceria-Supported Pd–Cu and Pt–Cu Bimetallic Catalysts. Journal of Catalysis, 2011, Band: 277, p/pp: 46-53
[129] S. Neuberg; S. Keller; M. O'Connell et al.: Effect of Oxygen Addition on the Water–Gas Shift Reaction over Pt/CeO2 Catalysts in Microchannels – Results from Catalyst Testing and Reactor Performance in the kW Scale. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, Band: 39, p/pp: 18120-18127
[130] M. González-Castaño; T. R. Reina; S. Ivanova et al.: O2-Assisted Water Gas Shift Reaction over Structured Au and Pt Catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, Band: 185, p/pp: 337-343
[131] L. Jiang; G. Wang; Z. Cai et al.: Promotion of the Water–Gas Shift Reaction by Pre-Adsorbed Oxygen on Cu(hkl) Surfaces: A Theoretical Study. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2004, Band: 710, p/pp: 97-104
[132] E. B. Fox; S. Velu; M. H. Engelhard et al.: Characterization of CeO2-Supported Cu–Pd Bimetallic Catalyst for the Oxygen-Assisted Water–Gas Shift Reaction. Journal of Catalysis, 2008, Band: 260, p/pp: 358-370
[133] B. Zugic; S. Zhang; D. C. Bell et al.: Probing the Low-Temperature Water–Gas Shift Activity of Alkali-Promoted Platinum Catalysts Stabilized on Carbon Supports. Journal of the American Chemical Society, 2014, Band: 136, p/pp: 3238-3245
[134] P. R. Margiott; C. W. Callahan; M. L. Perry et al.: Shut-Down Procedure for Fuel Cell Fuel Processing System. USA, 2003, Patent - Nummer: US 2003/0087138 Al
[135] A. P. Meyer; V. M. Callaghan: Procedure for Purging a Fuel Cell System with Inert Gas Made from Organic Fuel. USA, 2003, Patent - Nummer: US 6,645,650 B2
[136] R. A. Sederquist; K. Marchand: Self - Inerting Fuel Processing System. USA, 2003, Patent - Nummer: US 2003/0003332 Al
[137] Ralf A.: (fast) Alles über die IR-Spektroskopie, 2015. - URL: http://www.ir-spektroskopie.de/ (Datum des Zugriffs: 24.08.2015)

[138] Fraunhofer IVV: Einführung in die Massenspektrometrie, 2015. - URL: http://www.ivv.fraunhofer.de/en/leistungsangebot/stoerstoffanalyse/ms_pages/Einfuehrung_Massenspektrometrie_de.html#1.a (Datum des Zugriffs: 24.08.2015)
[139] H. Plenio: Grundlagen der Chromatographie. TU Darmstadt, Skript zum Modul „Instrumentelle Analytik“, 2015
[140] L. Papula: Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler Band 3. Wiesbaden, 2008. - ISBN: 978-3-8348-0225-5
[141] JCGM 100:2008: Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement. 2008
[142] S.L.R. Ellison; V.J. Barwick; T. J. Duguid Farrant: Practical Statistics for the Analytical Scientist : A Bench Guide : Edition 2 2009. - ISBN: 978-1-84755-955-5
[143] R. C. Samsun; R. Peters: Methodologies for Fuel Cell Process Engineering in D. Stolten; B. Emonts (Hrsg.): Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology. 2012. - ISBN: 9783527330126
[144] Messunsicherheit.com: Die Monte Carlo Simulation | Weiterführende Information aus der Draft-Version des neuen Buchs zur Messunsicherheit nach GUM, 2016. - URL: http://messunsicherheit.com/Downloads/downloads.html (Datum des Zugriffs: 10.02.2016)
[145] D. Saner: Simulation und Entwicklung von Abfahrstrategien eines HT-PEFC-Systems mit Kerosinreformierung. Aachen, RWTH Aachen University, Bachelorthesis, 2015
[146] M. Baerns; H. Hofmann; A. Renken: Chemische Reaktionstechnik – Lehrbuch der Technischen Chemie. Weinheim, 1999. - ISBN: 3527308415
[147] B. Weidner: Mischphasenthermodynamik II und Reaktionstechnik. Bochum, Ruhr Universität Bochum, Lehrstuhl für Thermodynamik, Skript zur Vorlesung, 2011
[148] B. J. Mcbride: Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species. 1993
[149] C. Krupp: Hybridisierung von HT-PEFC-Systemen mit Brenngaserzeugung zur Bordstromversorgung. Aachen, RWTH Aachen University, Diplomarbeit, 2012
[150] Verein Deutscher Ingenieure (VDI): VDI-Wärmeatlas. 2006. - ISBN: 9783642199806
[151] H. D. Baehr; K. Stephan: Wärme- und Stoffübertragung. 2013. - ISBN: 9783642365584
[152] K. Stephan: Wärmeübertragung beim Kondensieren und Sieden. 1998. - ISBN: 3540180753
[153] P. von Böckh: Wärmeübertragung: Grundlagen und Praxis. 2013. - ISBN: 9783662108413
[154] V. P. Carey: Liquid Vapor Phase Change Phenomena: An Introduction to the Thermophysics of Vaporization and Condensation Processes in Heat Transfer Equipment. 2007. - ISBN: 9781591690351
[155] K. Langeheinecke; P. Jany; G. Thieleke: Thermodynamik für Ingenieure: Ein Lehr- und Arbeitsbuch für das Studium. 2011. - ISBN: 9783834899033
[156] H. Herwig; A. Moschallski: Wärmeübertragung: Physikalische Grundlagen - Illustrierende Beispiele - Übungsaufgaben mit Musterlösungen. 2014. - ISBN: 9783658062088
[157] P. Stephan; K. Schaber; K. Stephan et al.: Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen Band 1: Einstoffsysteme. 2013. - ISBN: 9783642300981
[158] H. D. Baehr: Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen. 2013. - ISBN: 9783662105184
[159] K. D. Fong; D. Krekel: Experimental Studies and Dynamic Modeling of Shutdown Procedures for High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell Systems. Jülich, Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung: Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3), Praktikumsbericht, 2014
[160] D. Krekel; R. C. Samsun; J. Pasel et al.: Investigation of Operating Parameters in Conjunction with Catalyst Deactivation of the Water-Gas Shift Reactor in a Fuel Cell System. ECS Transactions, 2015, Band: 65, p/pp: 99-114

[161] J. Pasel; P. Cremer; B. Wegner et al.: Combination of Autothermal Reforming with Water-Gas-Shift Reaction-Small-Scale Testing of Different Water-Gas-Shift Catalysts. Journal of Power Sources, 2004, Band: 126, p/pp: 112-118
[162] D.Krekel; R. C. Samsun; J. Pasel et al.: Operating Strategies for Fuel Processing Systems with a Focus on Water–Gas Shift Reactor Stability. Applied Energy, 2016, Band: 164, p/pp: 540-552
[163] J. Pasel; R. C. Samsun; A. Tschauder et al.: A Novel Reactor Type for Autothermal Reforming of Diesel Fuel and Kerosene. Applied Energy, 2015, Band: 150, p/pp: 176-184
[164] K. Prasad: Experimental Investigation of the Effect of Oxygen Addition on the Activity/ Stability of the Water-Gas Shift Reactor in a Fuel Cell System. Aachen, Fachhochschule Aachen, Studienarbeit, 2016
[165] N. Lutsey: Fuel Cells for Auxiliary Power in Trucks: Requirements, Benefits, and Marketability. Kalifornien (USA), University of California Davis, Masterthesis, 2003
[166] R. C. Samsun; J. Pasel; J. Meißner et al.: Operational Experience from a 5 kWe HT-PEFC System with Reforming of Diesel and Kerosene. ECS Transactions, 2013, Band: 58, p/pp: 165-174
[167] C. Krupp: Computerunterstützte Auslegung eines Brennstoffzellen-Batterie Hybridsystems für die Bordstromversorgung. Aachen, RWTH Aachen University, Dissertation, 2015
[168] R. C. Samsun; C. Krupp; A. Tschauder et al.: Electrical Start-Up for Diesel Fuel Processing in a Fuel-Cell-Based Auxiliary Power Unit. Journal of Power Sources, 2016, Band: 302, p/pp: 315-323
[169] J. Pasel; R. C. Samsun; D. Schmitt et al.: Test of a Water-Gas-Shift Reactor on a 3 kWe-Scale-Design Points for High- and Low-Temperature Shift Reaction. Journal of Power Sources, 2005, Band: 152, p/pp: 189-195
[170] J. Pasel; J. Meißner; Z. Porš et al.: Autothermal Reforming of Commercial Jet A-1 on a 5 kWe Scale. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, Band: 32, p/pp: 4847-4858
[171] J. Pasel; J. Meißner; Z. Porš et al.: Hydrogen Production via Autothermal Reforming of Diesel Fuel. Fuel Cells, 2004, Band: 4, p/pp: 225-230
[172] Z. Porš; R. Dahl; R. Peters et al.: Optimized Mixture Formation for Diesel Fuel Processing. Lucerne Fuel Cell Forum 2005: 3rd European PEFC Forum, 2005
[173] Z. Porš; J. Pasel; A. Tschauder et al.: Optimised Mixture Formation for Diesel Fuel Processing. Fuel Cells, 2008, Band: 8, p/pp: 129-137
[174] R. Peters; A. Tschauder; J. Pasel et al.: Autothermic Reformer. Deutschland, 2006, Patent - Nummer: WO 2006131094 A1
[175] R. C. Samsun; J. Werhahn; A. Reichardt et al.: Production Cost Analysis for an Autothermal Reformer. Proceedings of the 8th European SOFC Forum, 2008
[176] J. Meißner; J. Pasel: Experimentally Tested, Modified New Catalytic Burner Generation. Jülich, Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung: Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3), Technischer Bericht, 2013
[177] Department of Energy: DOE Hydrogen Program Record, 2013. - URL: http://www.hydrogen.energy.gov/program_records.html (Datum des Zugriffs: 06.12.2013)
[178] O. Ilinich; W. Ruettinger; X. Liu et al.: Cu–Al2O3–CuAl2O4 Water–Gas Shift Catalyst for Hydrogen Production in Fuel Cell Applications: Mechanism of Deactivation under Start–Stop Operating Conditions. Journal of Catalysis, 2007, Band: 247, p/pp: 112-118
[179] P. Singh; N. Mahadevaiah; S. Parida et al.: Ru4 + Ion in CeO2 (Ce0.95Ru0.05O2-d): A Non-Deactivating, Non-Platinum Catalyst for Water Gas Shift Reaction. Journal of Chemical Sciences, 2011, Band: 123, p/pp: 577-592
[180] W. Schröder: Fluidmechanik. 2005. - ISBN: 9783861303718

[181] J. C. Chen: Correlation for Boiling Heat Transfer to Saturated Fluids in Convective Flow. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1966, Band: 5, p/pp: 322-329
[182] P. Weinhard: Model for the Transient Start-Up Behavior of a 5 kW HT-PEFC System with Fuel Reforming. Aachen, Fachhochschule Aachen, Masterthesis, 2014
[183] Deutsche Edelstahlwerke: Datenblatt nichtrostender austenitischer Stahl X6CrNiMoTi7-12-2.
[184] Kager GmbH Industrieprodukte: Datenblatt Kager Keramikpapier 3000.
[185] U. Reimer; B. Schumacher; W. Lehnert: Accelerated Degradation of High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells: Discussion and Empirical Modeling. Journal of The Electrochemical Society, 2015, Band: 162, p/pp: F153-F164
[186] J. Wu; X. Z. Yuan; J. J. Martin et al.: A Review of PEM Fuel Cell Durability: Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies. Journal of Power Sources, 2008, Band: 184, p/pp: 104-119
[187] S. Zhang; X. Yuan; J. N. C. Hin et al.: A Review of Platinum-Based Catalyst Layer Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Journal of Power Sources, 2009, Band: 194, p/pp: 588-600
[188] W. Schmittinger; A. Vahidi: A Review of the Main Parameters Influencing Long-Term Performance and Durability of PEM Fuel Cells. Journal of Power Sources, 2008, Band: 180, p/pp: 1-14
[189] Y. Yu; H. Li; H. Wang et al.: A Review on Performance Degradation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells During Startup and Shutdown Processes: Causes, Consequences, and Mitigation Strategies. Journal of Power Sources, 2012, Band: 205, p/pp: 10-23
[190] N. Yousfi-Steiner; Ph. Moçotéguy; D. Candusso et al.: A Review on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Catalyst Degradation and Starvation Issues: Causes, Consequences and Diagnostic for Mitigation. Journal of Power Sources, 2009, Band: 194, p/pp: 130-145
[191] T. J. Schmidt: Durability and Degradation in High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells. ECS Transactions, 2006, Band: 1, p/pp: 19-31
[192] M. L. Perry; T. Patterson; C. Reiser: Systems Strategies to Mitigate Carbon Corrosion in Fuel Cells. ECS Transactions, 2006, Band: 3, p/pp: 783-795
[193] X. Wang; R. Kumar; D. J. Myers: Effect of Voltage on Platinum Dissolution: Relevance to Polymer Electrolyte Fuel Cells. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, Band: 9, p/pp: A225-A227
[194] M. S. Kondratenko; M. O. Gallyamov; O. A. Tyutyunnik et al.: Degradation of High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathode Material as Affected by Polybenzimidazole. Journal of The Electrochemical Society, 2015, Band: 162, p/pp: F587-F595
[195] A. Honji; T. Mori; K. Tamura et al.: Agglomeration of Platinum Particles Supported on Carbon in Phosphoric Acid. Journal of The Electrochemical Society, 1988, Band: 135, p/pp: 355-359
[196] E. Passalacqua; P. L. Antonucci; M. Vivaldi et al.: The Influence of Pt on the Electrooxidation Behaviour of Carbon in Phosphoric Acid. Electrochimica Acta, 1992, Band: 37, p/pp: 2725-2730
[197] L. M. Roen; C. H. Paik; T. D. Jarvi: Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004, Band: 7, p/pp: A19-A22
[198] J. Speder; Al. Zana; I. Spanos et al.: Comparative Degradation Study of Carbon Supported Proton Exchange Membrane Fuel Cell Electrocatalysts – The Influence of the Platinum to Carbon Ratio on the Degradation Rate. Journal of Power Sources, 2014, Band: 261, p/pp: 14-22
[199] M. Cai; M. S. Ruthkosky; B. Merzougui et al.: Investigation of Thermal and Electrochemical Degradation of Fuel Cell Catalysts. Journal of Power Sources, 2006, Band: 160, p/pp: 977-986

[200] T. J. Schmidt; J. Baurmeister: Properties of High-Temperature PEFC Celtec®-P 1000 MEAs in Start/Stop Operation Mode. Journal of Power Sources, 2008, Band: 176, p/pp: 428-434
[201] N. Linse; G. G. Scherer; A. Wokaun et al.: Quantitative Analysis of Carbon Corrosion During Fuel Cell Start-Up and Shut-Down by Anode Purging. Journal of Power Sources, 2012, Band: 219, p/pp: 240-248
[202] F. Zhou; S. J. Andreasen; S. K. Kær: Experimental Study of Cell Reversal of a High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Caused by H2 Starvation. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, Band: 40, p/pp: 6672-6680
[203] F. Zhou; S. J. Andreasen; S. K. Kær et al.: Analysis of Accelerated Degradation of a HT-PEM Fuel Cell Caused by Cell Reversal in Fuel Starvation Condition. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, Band: 40, p/pp: 2833-2839
[204] C. A. Reiser; L. Bregoli; T. W. Patterson et al.: A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, Band: 8, p/pp: A273-A276
[205] C. Hartnig; T. J. Schmidt: Simulated Start-Stop as a Rapid Aging Tool for Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes. Journal of Power Sources, 2011, Band: 196, p/pp: 5564-5572
[206] B. Vogel; E. Aleksandrova; S. Mitov et al.: Observation of Fuel Cell Membrane Degradation by Ex Situ and In Situ Electron Paramagnetic Resonance. Journal of The Electrochemical Society, 2008, Band: 155, p/pp: B570-B574
[207] K. Ono; Y. Yasuda; K. Sekizawa et al.: Evaluation of Pt/C Catalyst Degradation and H2O2 Formation Changes under Simulated PEM Fuel Cell Condition by a Rotating Ring-Disk Electrode. Electrochimica Acta, 2013, Band: 97, p/pp: 58-65
[208] M. Marrony; R. Barrera; S. Quenet et al.: Durability Study and Lifetime Prediction of Baseline Proton Exchange Membrane Fuel Cell under Severe Operating Conditions. Journal of Power Sources, 2008, Band: 182, p/pp: 469-475
[209] A. Kannan; A. Kabza; J. Scholta: Long Term Testing of Start–Stop Cycles on High Temperature PEM Fuel Cell Stack. Journal of Power Sources, 2015, Band: 277, p/pp: 312-316
[210] S. H. Eberhardt; T. Lochner; F. N. Büchi et al.: Correlating Electrolyte Inventory and Lifetime of HT-PEFC by Accelerated Stress Testing. Journal of The Electrochemical Society, 2015, Band: 162, p/pp: F1367-F1372
[211] J. Pinar; A. Schlüterbusch; P. Wagner et al.: Start/Stop Cycling Test in a PBI-based High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. 5th European PEFC & H2 Forum, 2015
[212] C. Hartnig; T. J. Schmidt: On a New Degradation Mode for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells: How Bipolar Plate Degradation Affects Cell Performance. Electrochimica Acta, 2011, Band: 56, p/pp: 4237-4242
[213] T. Kang; M. Kim; J. Kim et al.: Numerical Modeling of the Degradation Rate for Membrane Electrode Assemblies in High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Analyzing Operational Effects of the Degradation. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, Band: 40, p/pp: 5444-5455
[214] M. Kim; T. Kang; J. Kim et al.: One-Dimensional Modeling and Analysis for Performance Degradation of High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using PA Doped PBI Membrane. Solid State Ionics, 2014, Band: 262, p/pp: 319-323
[215] J. Kim; M. Kim; B. Lee et al.: Durability of High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells in Daily Based Start/Stop Operation Mode Using Reformed Gas. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, Band: 40, p/pp: 7769-7776
[216] X. Wang; P. Baker; X. Zhang et al.: An Experimental Overview of the Effects of Hydrogen Impurities on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Performance. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, Band: 39, p/pp: 19701-19713
[217] T. V. Reshetenko; J. St-Pierre: Study of Acetylene Poisoning of Pt Cathode on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Spatial Performance Using a Segmented Cell System. Journal of Power Sources, 2015, Band: 287, p/pp: 401-415

[218] F. Valle; N. Zuliani; B. Marmiroli et al.: SAXS Analysis of Catalyst Degradation in High Temperature PEM Fuel Cells Subjected to Accelerated Ageing Tests. Fuel Cells, 2014, Band: 14, p/pp: 938-944
[219] Z. Qi; S. Buelte: Effect of Open Circuit Voltage on Performance and Degradation of High Temperature PBI–H3PO4 Fuel Cells. Journal of Power Sources, 2006, Band: 161, p/pp: 1126-1132
[220] P. Moçotéguy; B. Ludwig; J. Scholta et al.: Long-Term Testing in Dynamic Mode of HT-PEMFC H3PO4/PBI Celtec-P Based Membrane Electrode Assemblies for Micro-CHP Applications. Fuel Cells, 2010, Band: 10, p/pp: 299-311
[221] Q. Shen; M. Hou; D. Liang et al.: Study on the Processes of Start-Up and Shutdown in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Journal of Power Sources, 2009, Band: 189, p/pp: 1114-1119
[222] J. H. Kim; E. A. Cho; J. H. Jang et al.: Development of a Durable PEMFC Startup Process by Applying a Dummy Load: I. Electrochemical Study. Journal of The Electrochemical Society, 2009, Band: 156, p/pp: B955-B961
[223] Y. Yu; Z. Tu; H. Zhang et al.: Comparison of Degradation Behaviors for Open-Ended and Closed Proton Exchange Membrane Fuel Cells During Startup and Shutdown Cycles. Journal of Power Sources, 2011, Band: 196, p/pp: 5077-5083
[224] Y. Y. Jo; E. A. Cho; J. H. Kim et al.: Effects of a Hydrogen and Air Supply Procedure on the Performance Degradation of PEMFCs. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, Band: 35, p/pp: 13118-13124
[225] T. Engl; J. Käse; L. Gubler et al.: On the Positive Effect of CO During Start/Stop in High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells. ECS Electrochemistry Letters, 2014, Band: 3, p/pp: F47-F49
[226] T. Engl; L. Gubler; T. J. Schmidt: Think Different! Carbon Corrosion Mitigation Strategy in High Temperature PEFC: A Rapid Aging Study. Journal of The Electrochemical Society, 2015, Band: 162, p/pp: F291-F297
[227] Y. Zhang; W. Ma; Qi Z.: Method and Device for Enhancing Fuel Cell Lifetime. China, 2015, Patent - Nummer: WO/2015/062154
[228] D. Krekel; R. C. Samsun; J. Pasel et al.: Strategien für den optimierten Betrieb von Brennstoffzellensystemen als Hilfsstromaggregate. Chemie Ingenieur Technik - Special Issue: ProcessNet-Jahrestagung 2014 und 31. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen, 2014, Band: 86, p/pp: 1436
[229] K. D. Fong; D. Krekel: Optimization of Shutdown Procedures for Water-Gas Shift Catalysts in High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell Systems. 249th ACS National Meeting & Exposition, 2015
[230] T. Kath: Experimentelle Untersuchung von Paramtern zum Betrieb eines Wassergas-Shift-Reaktors in einem Brennstoffzellensystem. Mannheim, Hochschule Mannheim, Bachelorthesis, 2015

15 Anhang

15.1 Ergänzende Informationen zu Kapitel 3

15.1.1 Komponentenentwicklung am IEK-3

Wassergas-Shift-Reaktor

Erste experimentelle Untersuchungen bezüglich des Wassergas-Shift-Reaktors wurden in [161] durchgeführt. Dabei lag der Fokus auf der Untersuchung verschiedener, kommerzieller monolithischer WGS-Katalysatoren, welche im Vergleich untereinander unterschiedlich hohe CO-Umsätze zeigten. Weiterhin wurde der Effekt von Kohlenwasserstoffen aus einer unvollständigen Kraftstoffumsetzung im Reformer im Hinblick auf eine mögliche Katalysatordeaktivierung untersucht. Der unvollständige Umsatz konnte als gelöster Kohlenstoff im Kondensat des nicht umgesetzten Wassers nachgewiesen werden. Es zeigte sich jedoch in einem 90 h Versuch, dass der untersuchte Katalysator einen konstanten CO-Umsatz behielt und keine Anzeichen von Deaktivierung aufwies. Der Versuch wurde in einer Reaktionsatmosphäre bestehend aus 8,6 Vol.-% CO, 22,7 Vol.-% H_2O (inklusive 21 mg/l Kohlenstoff), 28,5 Vol.-% H_2, 9,5 Vol.-% CO_2, 30,1 Vol.-% N_2 und 0,2 Vol.-% CH_4 bei einer Raumgeschwindigkeit von 11600 1/h, einem molaren O_2/C-Verhältnis von 0,45 und einem molaren H_2O/C-Verhältnis von 1,9 durchgeführt. Das Ergebnis bedeutet aber nicht, dass generell keine Deaktivierung des Katalysators durch den im Kondensat gelösten Kohlenstoff zu erwarten ist, da die Ergebnisse aus [161] nur für einen speziellen Fall zutreffen und andere Ergebnisse bei veränderten Betriebsparametern möglich sind.

Ergebnisse aus anderen Experimenten mit dem Reaktor WGS 2 [29; 63; 169] deuteten darauf hin, dass sich eine isotherme Betriebsweise des Wassergas-Shift-Reaktors anbietet, bei der sich nur ein geringer axialer Temperaturgradient durch aktives Kühlen ausbildet. Dadurch kann die Reaktion kontrolliert bei einer optimalen Betriebstemperatur ablaufen, wodurch höhere CO-Umsätze im Vergleich zur adiabaten Betriebsweise möglich sind. Die Idee der isothermen Betriebsweise wurde aber aufgrund des hohen Aufwands für die Kühlung bei nur mäßiger Verbesserung des Prozesses verworfen.

Der WGS-Reaktor der dritten Generation in der 5 kW_{el}-Leistungsklasse wurde in [61] zum ersten Mal untersucht. In den Experimenten sank der CO-Umsatz mit sinkenden Eintrittstemperaturen in die HTS- und NTS-Stufe beziehungsweise mit steigender eingespritzter Wassermenge. Bei einer Wassermenge, die zu einer NTS-Eintrittstemperatur von 250 °C führte, wurde der Effekt besonders deutlich. Allerdings wurde in dieser Arbeit auch bestätigt, dass sich ein höherer Wasserdampfpartialdruck in der Gasphase bis zu einer gewissen Raumgeschwindigkeit positiv auf den CO-Umsatz auswirkte. Dies konnte den negativen Effekt einer geringeren Reaktoreintrittstemperatur auf die Reaktionskinetik beim NTS in einem gewissen Temperaturbereich (hier: 283-310 °C) zum Teil kompensieren [61; 169]. Umfangreiche Untersuchungen zum WGS 3 wurden in [35] und [70] durchgeführt. Das Ziel der Experimente war es herauszufinden, in welchem Umfang Parametervariationen möglich waren, ohne den vorgeschriebenen Austrittsgehalt von 1 Vol.-% CO im feuchten Reformat hinter dem NTS-Reaktor nicht zu überschreiten. Die Untersuchungen zeigten, dass der Reaktor über einen weiten Parameterbereich betrieben werden konnte, ohne den CO-Grenzwert zu überschreiten. Variiert wurden die Eintrittstemperatur der HTS-Stufe in einem Be-

reich von circa 35 K (365-400 °C) und die eingespritzte Wassermenge in einem Bereich von circa 200 g/h (540-750 g/h beziehungsweise 750-940 g/h). Außerdem wurde zwischen den Kraftstoffen GtL-Kerosin bei Teillast und HC-Kerosin bei Volllast unterschieden. Die besten Ergebnisse wurden bei hohen Eintrittstemperaturen und niedrigen Wassermengen erreicht, da hierbei die Reaktionskinetik begünstigt wurde. Schlechtere Ergebnisse wurden bei niedrigeren Eintrittstemperaturen und höheren eingespritzten Wassermengen beobachtet. Es zeigte sich zudem deutlich, dass sich eine Abweichung der Temperatur nach unten wesentlich stärker auf den CO-Gehalt auswirkte, als eine Abweichung zu höheren Temperaturen [35]. Die unterschiedlichen Kraftstoffe und Lastpunkte hatten keinen großen Einfluss auf den CO-Gehalt am Austritt der NTS-Stufe [70]. Allerdings wurden bei diesen Experimenten die einzelnen Betriebspunkte nur kurz, für jeweils circa 1 h, angefahren und somit konnte keine Prognose über eine Langzeitstabilität des Reaktors unter den verschiedenen Betriebsbedingungen getroffen werden.

Der WGS-Reaktor der Generation 4 wurde für eine elektrische Leistungsklasse von 10 kW ausgelegt. Wie bereits bei dem Vorgänger wurde auch hier auf die Aufteilung des Reaktors in Hoch- und Niedertemperatur-Stufe zurückgegriffen. Außerdem wurde für den WGS 4 in der Verdampfungszone der Niedertemperatur-Stufe ein Leitblech installiert, wodurch ein Tropfenschlag und Kondensation von Wasserdampf an der Reaktorwand vermieden werden konnte. Zudem führt das Leitblech zu einer homogenen Vermischung aus Reformat und Wasserdampf, wie in CFD-Simulationen gezeigt werden konnte [12]. Wie in [12] beschrieben, war es möglich, den Wassergas-Shift-Reaktor 4 mit dem autothermen Reformer 9.2 zu kombinieren und mit GtL-Kerosin für 90 h zu betreiben, ohne dabei eine Deaktivierung des WGS-Katalysators festzustellen.



Abbildung 15.1: Wassergas-Shift-Reaktoren der Generationen 3, 4 und 5 (v.l.n.r.) des IEK-3.

Der WGS 5 ist ein hochskalierter WGS 4 in der elektrischen Leistungsklasse von 50 kW. Diese Leistungsklasse entspricht dem dazu entwickelten autothermen Reformer 10 (siehe unten). Im Vergleich zu dem Vorgänger sind beim WGS 5 die Hoch- und Niedertemperatur-Shift-Stufe axial hintereinander angeordnet, um den Druckverlust und den Materialverbrauch zu senken. Zusätzlich dazu wurde beim WGS 5 die Verdampferkammer in der NTS-Stufe neu konstruiert, wodurch eine gleichmäßige Wasserverdampfung und Vermischung des Gasstroms realisiert wurde. Betriebsparameter, wie die Temperaturniveaus in den Stufen und die Raumgeschwindigkeiten, sind analog zu denen des Vorgängers [12]. Die Entwicklung des WGS 6 zielte auf eine kompakte Bauweise ab, bei der HTS- und NTS-Katalysator konzentrisch umeinander angeordnet sind. Durch diese Bauweise konnte der Druckverlust deutlich verringert werden.

Autothermer Reformer

Beim autothermen Reformer wurde eine Vielzahl von verschiedenen Typen entwickelt. Eine Übersicht über die aktuellen Reformer des IEK-3 gibt Tabelle 15-1.

Tabelle 15-1: Autotherme Reformer-Generationen des IEK-3.

Autotherme Reformer-Generationen

Reaktor	Elektrische Leistungs-klasse / kW	Charakteristik	Quellen
1,2,3	0,5-3	• Testrefromer für Katalysatorselektion	[170; 171]
4	3	• Kein interner Wärmetauscher	[28; 170; 171]
5	3	• Interner Wärmetauscher	[28; 170-174]
5b	5	• Leistungssteigerung	[28; 37; 172]
5c	5	• Kombination ATR + CAB	
6	5	• SOFC-Reformer ohne Wärmetauscher	[170; 175]
7	5	• Ultimate-Diesel + Jet A1 500 h Betrieb ohne Alterung, aber hoher Druckverlust	[28; 37; 45; 170; 172; 173]
8	5	• Ultimate-Diesel: 1000 h Betrieb • Jet A1: 2000 h Betrieb	[28; 35; 37; 44; 45; 70; 170; 173]
9.1	7	• Package 1 • Erweiterung ATR 7 und 8	[12; 13; 35; 44]
AH1	7	• Externe Fertigung von ATR 9.1	[35; 44]
9.2	10	• GtL-Kerosin: 5000 h Betrieb • BtL-Diesel: 5000 h Betrieb • Package 2	[12; 44; 58]
10	50	• Gefertigt, aber noch nicht getestet	[11; 12; 44]
11	10	• Analog zu ATR 12 und AH3 • mit vielen Pressteilen von ATR AH2	[11]
AH2	10	• Pressteile • zwei Düsen für Wasser und Kraftstoff • Externe Fertigung	[44; 163]
12	10	• Analog ATR AH3 • Unterschied: Dreh- und wenige Pressteile und kein Rohrwendelwärmetauscher mehr	[11]
AH3	10	• Pressteile • Externe Fertigung von ATR 12	
13	5	• Projekt FCGEN	[44]

Der ATR 5 war der erste Reformer mit integriertem Wärmeübertrager. Damit konnte die Leistungsdichte des Gesamtsystems gesteigert werden [171; 174]. Bei der Weiterentwicklung wurde der Fokus darauf gelegt, Kohlenstoffablagerungen in der Mischkammer zu vermeiden, um einen Langzeitbetrieb mit verschiedenen Kraftstoffen zu ermöglichen. So konnten durch die Neukonstruktionen der Mischkammern bei den Reformern ATR 7 und ATR 8 Diesel und Kerosin über

einen Zeitraum von 2000 h bei hohem Umsatz reformiert werden [12; 28; 45; 170; 173]. Der konstruktive Aufbau des ATR 8 bildete auch die Grundlage für die darauffolgenden Reaktorgenerationen. Die ATR-Reaktoren der Generation 9 verfügen über höhere Leistungsklassen von 7 kW_{el} (ATR 9.1) beziehungsweise 10 kW_{el} (ATR 9.2). Problematisch stellten sich bei dem ATR 9.1 die niedrigen Temperaturen am unteren Ende der Mischkammer dar, die bei Kraftstoffen mit hohem Siedebereich dazu geführt haben können, dass der Kraftstoff nicht vollständig verdampfte. Das Problem wurde beim ATR 9.2 dadurch gelöst, dass durch eine innovative Konstruktion bei der Lufteindüsung eine exotherme Vorreaktion in der Mischkammer erzeugt wurde, wodurch die vollständige Verdampfung des Kraftstoffs sichergestellt werden konnte [11; 12]. Außerdem konnten Einsparungen bei der Fertigung durch die Verwendung günstigerer Materialen erreicht werden. Der ATR 9.2 konnte 5000 h mit GtL-Kerosin und anschließend weitere 5000 h mit BtL-Diesel betrieben werden, wobei der Umsatz nahezu konstant auf hohem Niveau über 98,21-99,99 % blieb [58, p.9]. Die Reaktoren mit der Bezeichnung „AH“ entsprechen zum einen dem ATR 9.1 und zum anderen dem ATR 12. Sie unterscheiden sich lediglich durch geringe konstruktive Veränderungen, da die AH-Reaktoren industriell, außerhalb des Forschungszentrums Jülich, gefertigt wurden. Der ATR 10 verfügt über eine Leistungsklasse von 50 kW_{el} und ist für den Einsatz als APU in einem Flugzeug angedacht. Bei diesem Reaktor ist eine schnelle, homogene Durchmischung von Dampf und Luft durch eine starke Verwirbelung der eingedüsten Luft in der Mischkammer möglich. Die Luft wird dabei in einem zweiten integrierten Wärmetauscher vorgewärmt. Am Austritt aus der Verdampfungskammer sorgt ein Strömungskörper für ein gleichmäßiges Geschwindigkeitsprofil [11; 12]. Teile des ATR 10 wurden zum ersten Mal durch Feinguss hergestellt, was wesentlich ökonomischer ist, als die Teile spanend zu fertigen. Das Design und die Konstruktion des ATR 13 wurden speziell im Hinblick auf die Leistungsdichte verbessert, da der Reaktor bei einem konventionellen Lastwagen mit begrenzten Platzverhältnissen installiert werden sollte. In Abbildung 15.2 sind einige der zuvor beschriebenen Reaktoren abgebildet.



Abbildung 15.2: Autotherme Reformer-Reaktoren der Generation 8, 9.2, 10 und 13 (v.l.n.r.) des IEK-3.

Katalytbrenner

Bis heute wurden am Forschungszentrum Jülich vier Generationen eines katalytischen Brenners entwickelt. Die ersten Erfahrungen des IEK-3 mit einem Katalytbrenner sind in [68] zusammengefasst. Bei der weiteren Entwicklung wurde im Laufe der Zeit die Form der Fläche, auf die das eingedüste Wasser zur vollständigen Verdampfung und Überhitzung aufprallt, verändert. Zunächst wurde bei CAB 2.1 ein Klöpperboden (siehe Abbildung 15.3, links) eingesetzt, bei dem die

Form allerdings dazu führte, dass das nicht direkt verdampfte Wasser ungleichmäßig in den umgebenden Ringspalt abfloss. Dadurch konnte nur ein Teil der möglichen Wärmeübertragerfläche effektiv genutzt werden. Schließlich wurde die Prallfläche beim CAB 2.3 als Hemisphäre mit einer höheren Steigung als beim Klöpperboden ausgestaltet (siehe Abbildung 15.3, zweite von rechts), wodurch auch bei Neigung des Apparats ein gleichmäßiger Ablauf des nicht verdampften Wassers in den Ringspalt ermöglicht wurde [12; 68]. Im Hinblick auf den Einsatz des Systems als APU in einem Flugzeug ist es in jedem Fall notwendig, dass der Apparat unabhängig von der Positionierung funktioniert. Umfangreiche Tests zum Betriebsverhalten der Katalytbrenner 2.1, 2.2 und 2.3 sind in [68] zu finden. Dabei konnten unter verschiedenen Betriebsbedingungen bei ausreichender Sauerstoffmenge die Komponenten Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan vollständig oxidiert werden. Zudem war bei Verbrennung des Anodenabgases eine kontinuierliche Wasserdampfproduktion unter stationären Bedingungen möglich. Zusätzlich wurde der CAB 2.3, obwohl er ursprünglich nicht dafür ausgelegt wurde, im Bypassmodus betrieben. Das Reformat konnte zwar auch in diesem Fall im Katalytbrenner umgesetzt werden, allerdings fluktuierte hierbei die Wasserdampftemperatur über den Betriebszeitraum [68]. Weitere experimentelle Untersuchungen zum CAB 2.3 wurden in [13; 35] durchgeführt. Der Katalytbrenner 3 wurde entwickelt, um der Leistungsklasse des autothermen Reformers 9.2 zu entsprechen. Außerdem wurde das Leitblech, welches die Verbrennungsgase umlenkt weiter nach oben gezogen (siehe Abbildung 15.3, rechts). Als Folge daraus erhöhte sich die Strömungsgeschwindigkeit des Gases in dem Bereich, indem das Wasser auf die Prallfläche trifft. Dadurch wurde die Wärmeübertragung an dieser Stelle verbessert. Zudem wurde im Verlauf der Katalytbrennerentwicklung die Form des Reaktorkopfs geschmälert. Dadurch konnte unterbunden werden, dass große Wassertropfen in den Ringspalt gelangten. Außerdem wurden dadurch die Wassertropfen stärker verwirbelt und der Wärmeübergang verbessert. Wie die Experimente in [12] zeigten, ist auch der Katalytbrenner 3 dazu in der Lage, nahezu vollständig Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan umzusetzen. Bei den Tests betrug die Luftzahl des Katalytbrenners 1,6 und es wurden 70 % der notwendigen Dampfmenge im Reformer durch den CAB erzeugt.

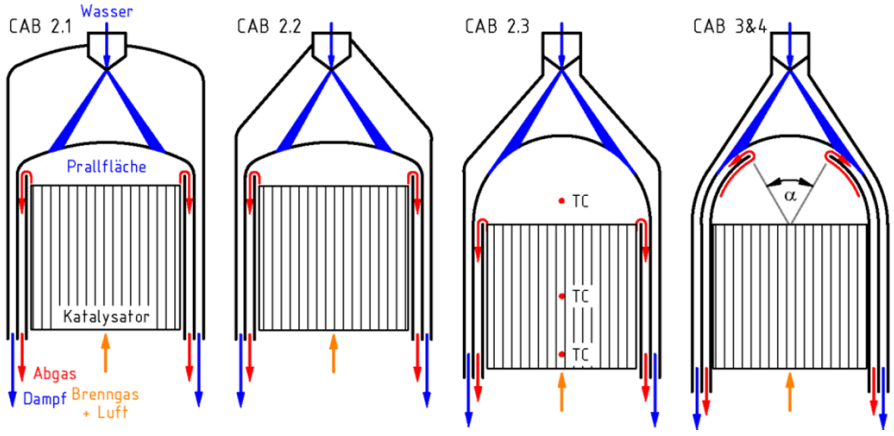


Abbildung 15.3: Geometrien der Katalytbrenner-Generationen 2 bis 4 (TC=thermocouple). Nachgebildet aus [68] mit Genehmigung von Elsevier.

Der Katalytbrenner 4 ist eine kompaktere Variante des CAB 3 in der 5 kW_{el}-Leistungsklasse. Durch verbesserte Fertigungstechnik konnte die Leistungsdichte bei Katalytbrenner 4 im Gegensatz zu den Vorgängern mehr als verdoppelt werden. Untersuchungen zum Betriebsverhalten von CAB 4 sind in [69; 176] beschrieben. In den Experimenten wurde der Reaktor zum einen unter verschiedenen Lastbereichen betrieben und das Betriebsverhalten des Reaktors beim Umschalten untersucht. Zum anderen wurde analysiert, wie sich der Katalytbrenner im Anodenabgasbetrieb und im Bypassbetrieb verhielt. Außerdem wurden verschiedene Reformatzusammensetzungen getestet und das Abfahren des Systems simuliert. In allen Betriebspunkten konnte der CAB H_2, CO und CH_4 nahezu vollständig umsetzen und dabei in ausreichendem Maße Wasserdampf für den Reformer bereitstellen.

Tabelle 15-2: Aktuelle Katalytbrenner-Generationen am IEK-3.

CAB-Generationen

Reaktor	Elektrische Leistungsklasse / kW	Charakteristik	Quellen
2.1	7	• Wasserprallfläche: Klöpperboden • Obere Mantelgeometrie → Klöpperboden	[12; 68]
2.2	7	• Wasserprallfläche: Klöpperboden • Obere Mantelgeometrie → Konus	[12; 68]
2.3	7	• Wasserprallfläche: Hemisphäre • Obere Mantelgeometrie → Konus	[12; 13; 35; 68]
3	10	• Hochskalierung von CAB 2.3	[11; 12; 68]
4	5	• Design abgeleitet von CAB 3 für Lkw-APU • Reduzierte Wandstärke des Druckmantels auf 1 mm • Konstruktiv reduzierter Druckverlust • Gewichts-/ Volumenreduktion • Extra für Anodenabgas- und Reformatbetrieb	[68; 69; 176]

Lediglich das Umschalten zwischen den Betriebspunkten ist kritisch, da es bei zu schneller beziehungsweise zu langsamer Änderung der Luftmenge zu Temperaturspitzen kommen kann. Außerdem wurden Konzentrationen von nicht umgesetztem H_2 bei zu geringer Luftmenge erkannt. Das Abschalten des Katalytbrenners ist generell als unkritisch anzusehen. Es sollte lediglich vermieden werden, dass Wasser auf der Katalysatoroberfläche auskondensiert und somit die katalytische Aktivität absinkt [176]. Eine Übersicht über die aktuellen Katalytbrennermodelle des IEK-3 ist in Tabelle 15-2 zusammengestellt sowie in Abbildung 15.4 zu sehen. Eine ausführliche Beschreibung der konstruktiven Änderungen zwischen den einzelnen Reaktorgenerationen ist in [68] zu finden.



Abbildung 15.4: Katalytbrenner-Reaktoren der Generationen 2.3, 3 und 4 (v.l.n.r.) des IEK-3.

Packaging

Beim Packaging wird das Ziel verfolgt, die einzelnen Apparate zusammen mit den Peripheriekomponenten in einem Package zu integrieren. Dadurch soll eine möglichst hohe Leistungsdichte erzielt werden. Das U.S. Department of Energy gibt in regelmäßigen Abständen aktuelle Zielvorgaben für die Leistungsdichte und spezifische Leistung von Brennstoffzellen-Hilfsstromaggregaten heraus. Die aktuellen Werte können Quelle [177] entnommen werden. Die bisher am IEK-3 gebauten Packages mit ihren Hauptkomponenten sind in Tabelle 15-3 zusammengefasst. Die Funktionalität der zusammengeschalteten Apparate im Brenngaserzeugungssystem, auch in Zusammenhang mit einer Brennstoffzelle und unter Verwendung verschiedener Kraftstoffe, wurde bereits in Experimenten verifiziert, wie sie beispielsweise in [12; 13; 35; 67; 70; 166] detailliert beschrieben sind.

Bei der Anordnung der Komponenten in dem Package ist besonders darauf zu achten, dass die verschieden hohen Temperaturniveaus der Apparate berücksichtigt werden und folglich Apparate mit unterschiedlich hohen Temperaturen voneinander getrennt werden [12]. Ein Beispiel für ein Package ist in Abbildung 15.5 dargestellt (Package 2). Innovative Konzepte zum Packaging sind in den Arbeiten von Wiethege [35] und Krupp [167] zu finden.

Tabelle 15-3: Aktuelle Package-Generationen am IEK-3.

Package-Generationen					
Package	**Elektrische Leistungsklasse / kW**	**Leistungsdichte / W/l**	**ATR**	**WGS**	**CAB**
1	5	9	9.1	3	2.3
2	10	118	9.2	4	3
3 (S1)	10		9.2	4	3
1 (AH1)	5		AH1	3	2.3
4 (AH2)	10		AH2	4	3
5	10		AH3	4	3



Abbildung 15.5: Package 2: Brenngaserzeugungssystem mit einer thermischen Leistung von 28 kW.

15.1.2 Einfluss spezifischer Gasbestandteile auf die Aktivität/ Stabilität von Edelmetall/ CeO_2, Edelmetall/ CeO_2-ZrO_2 und Edelmetall/ $CeZrO_4$-Katalysatoren

Tabelle 15-4: Einfluss unterschiedlicher Gasatmosphären auf die Katalysatoraktivität und -stabilität.

Atmosphäre	Stationärer Betrieb	Anfahren/ Abfahren	Katalysator			Quelle	
			Stationärer Betrieb	Anfahren/ Abfahren	Stationärer Betrieb	Anfahren/ Abfahren	
O_2	1. Stabilisiert Katalysator und wirkt Deaktivierung entgegen 2. Trägt zur Karbonatbildung mit bei 3. Regeneration der Katalysatoraktivität 4. Regeneration der Katalysatoraktivität	Stabilisiert Katalysator und wirkt Deaktivierung entgegen; auch bei Wasserkondensation keine Deaktivierung In oxidierender Atmosphäre werden Karbonate bei niedriger Temperatur zersetzt	1. Au/CeO_2; Pt/CeO_2 2. Pt/CeO_2 3. Au/CeO_2 4. Pd/CeO_2; Pt/CeO_2	1. Au/CeO_2; Pt/CeO_2 2. $Au/CeZrO_4$	1. [80] 2. [81] 3. [86] 4. [112]	1. [80] 2. [98]	
H_2O	1. Wirkt Deaktivierung entgegen 2. Verschlimmert Deaktivierung 3. Positiv für Stabilität und Aktivität (Vergleich zu idealem Reformat) 4. Deaktivierung durch Entnetzung Träger/ Katalysator 5. Deaktivierung durch Sintern bei niedriger Temperatur 6. Temporäre Regeneration 7. Je mehr H_2O, desto höher die katalytische Aktivität 8. Senkung der Anfangsaktivität 9. Steigerung der Katalysatoraktivität 10. Keinen Einfluss auf Katalysatoraktivität/ -stabilität	1. Kaum Deaktivierung → Abfahren des Systems in H_2O 2. Keine Deaktivierung durch Kondensat 3. Schwere, irreversible Deaktivierung durch Wasserkondensation 4. Deaktivierung durch Wasserkondensation 5. Bildung von OH-Gruppen bei Kondensation → starke Deaktivierung	1. Au/CeO_2 2. $Au/CeZrO_4$ 3. Au/CeO_2 4. $Au/CeZrO_4$ 5. Pt/CeO_2-ZrO_2 6. Au/CeO_2 7. Au/CeO_2 8. Au/CeO_2 9. Pt/CeO_2; Au/CeO_2; Au/Fe_2O_3 10. Pd/CeO_2; Pt/CeO_2	1. Au/CeO_2 2. $Ce_{0,78}Sn_{0,2}$ $Pt_{0,02}O_{2-\delta}$ 3. Au/CeO_2 4. Au/CeO_2 5. $Cu\text{-}Al_2O_3$-$CuAl_2O_4$	1. [85; 89] 2. [97] 3. [87] 4. [98] 5. [82] 6. [86] 7. [90] 8. [109] 9. [110] 10. [112]	1. [85] 2. [94] 3. [88] 4. [86] 5. [178]	

Tabelle 15-5: Einfluss unterschiedlicher Gasatmosphären auf die Katalysatoraktivität und -stabilität (Fortsetzung 1).

Atmosphäre	Stationärer Betrieb	Anfahren/ Abfahren	Katalysator		Quelle	
			Stationärer Betrieb	Anfahren/ Abfahren	Stationärer Betrieb	Anfahren/ Abfahren
H_2	1. Starke Deaktivierung	1. Kaum Deaktivierung → Abfahren des Systems in H_2	1. Au/CeO_2	1. Au/CeO_2	1. [85]	1. [85]
	2. Verschlechterter CO-Umsatz bei gleicher Temperatur	2. Trägt zur Karbonatbildung mit bei	2. $Ce_{0,95}Ru_{0,05}O_{2-\delta}$	2. Au/CeO_2	2. [179]	2. [88]
	3. Verschlechtert CO-Umsatz, aber keine stärkere Deaktivierungsrate		3. $Au/CeZrO_4$		3. [97]	
	4. Sinkender CO-Umsatz bei gleicher Temperatur (Verschiebung Gleichgewicht)		4. $Ce_{0,78}Sn_{0,2}Pt_{0,02}O_{2-\delta}$		4. [94]	
	5. Verminderung der Katalysatoraktivität, Steigerung der Stabilität (Vergleich zu idealem Reformat)		5. Au/CeO_2		5. [87]	
	6. Kein Einfluss auf Deaktivierungscharakteristik		6. $Au/CeZrO_4$		6. [98]	
	7. Keine Deaktivierung durch negative Beeinflussung der Katalysatordispersion		7. Pt/CeO_2-ZrO_2		7. [82]	
	8. Trägt zur Karbonatbildung mit bei		8. Au/CeO_2		8. [88]	
	9. Keine Deaktivierung in signifikantem Maße (kein Sintern, keine Überreduktion)		9. Au/CeO_2		9. [88]	
	10. Überreduktion des Trägers		10. Au/CeO_2; Pt/CeO2		10. [88; 83]	
	11. Deaktivierung durch Sintern bei niedriger Temperatur		11. Pt/CeO_2; Au/CeO_2		11. [88; 83]	
	12. Kein Einfluss auf Aktivität		12. Au/CeO_2		12. [86]	
	13. Negativer Einfluss auf Katalysatoraktivität		13. Au/CeO_2; Au/Fe_2O_3		13. [110]	
	14. Verbesserung der Aktivität		14. Pd/CeO_2; Pt/CeO_2		14. [112]	

Tabelle 15-6: Einfluss unterschiedlicher Gasatmosphären auf die Katalysatoraktivität und -stabilität (Fortsetzung 2).

Atmosphäre	Stationärer Betrieb	Anfahren/ Abfahren	Katalysator			Quelle		
			Stationärer Betrieb	Anfahren/ Abfahren		Stationärer Betrieb		Anfahren/ Abfahren
CO	1. Starke Deaktivierung	1. Starke Deaktivierung	1. Au/CeO_2	1. Au/CeO_2		1. [85]		1. [85]
	2. Verringerter CO-Umsatz bei gleicher Temperatur	2. Trägt zur Karbonatbildung mit bei	2. $Ce_{0,78}Sn_{0,2}$ $Pt_{0,02}O_{2-\delta}$	2. Pt/CeO_2; Pt/CeO_2-ZrO_2;		2. [94] 3. [82]		2. [81; 82; 88]
	3. Deaktivierung durch Sintern bei niedriger Temperatur		3. Pt/CeO_2-ZrO_2	Au/CeO_2		4. [81; 82; 88; 84]		
	4. Trägt zur Karbonatbildung mit bei		4. Pt/CeO_2; Pt/CeO_2-ZrO_2;			5. [86]		
	5. Katalysatoragglomeration		Au/CeO_2;			6. [86]		
	6. Kein Einfluss auf Aktivität		Edelmetall/CeO_2			7. [84]		
	7. Signifikante Reduktion der CeO_2-Oberfläche					8. [110]		
	8. Verringerter CO-Umsatz		5. Au/CeO_2			9. [112]		
	9. Drastische Verschlechterung der Aktivität		6. Au/CeO_2					
			7. Edelmetall/CeO_2					
			8. Pt/CeO_2; Au/CeO_2; Au/Fe_2O_3					
			9. Pd/CeO_2; Pt/CeO_2					

Tabelle 15-7: Einfluss unterschiedlicher Gasatmosphären auf die Katalysatoraktivität und -stabilität (Fortsetzung 3).

Atmosphäre	Stationärer Betrieb	Anfahren/ Abfahren	Katalysator		Quelle	
			Stationärer Betrieb	Anfahren/ Abfahren	Stationärer Betrieb	Anfahren/ Abfahren
CO_2	1. Kaum Deaktivierung 2. Verschlimmert Deaktivierung 3. Keine Deaktivierung, auch über längeren Zeitraum nicht 4. Geringerer CO-Umsatz bei gleicher Temperatur (Verschiebung Gleichgewicht) 5. Aktivität nimmt ab, Stabilität zu (Vergleich zu idealem Reformat) 6. Trägt zur Karbonatbildung mit bei 7. Starker Aktivitäts- und Oberflächenverlust 8. Senkung der Stabilität 9. Minimale Verschlechterung der Aktivität	1. Deaktivierung 2. Trägt zur Karbonatbildung mit bei 3. Keine Deaktivierung	1. Au/CeO_2 2. $Au/CeZrO_4$ 3. $Ce_{0,78}Sn_{0,2}Pt_{0,02}O_{2-\delta}$ 4. $Ce_{0,78}Sn_{0,2}Pt_{0,02}O_{2-\delta}$ 5. Au/CeO_2 6. Pt/CeO_2; Pt/CeO_2-ZrO_2; Au/CeO_2 7. Au/CeO_2 8. Au/CeO_2 9. Pd/CeO_2; Pt/CeO_2	1. Au/CeO_2 2. Pt/CeO_2; Pt/CeO_2-ZrO_2; Au/CeO_2 3. Cu-Al_2O_3-$CuAl_2O_4$	1. [85] 2. [97] 3. [94] 4. [94] 5. [87] 6. [81; 82; 88] 7. [86] 8. [109] 9. [112]	1. [85] 2. [81; 82; 88] 3. [75; 178]
H_2+CO	1. Tragen gemeinsam zur Karbonatbildung mit bei	1. Tragen gemeinsam zur Karbonatbildung mit bei	1. Au/CeO_2	1. Au/CeO_2	1. [88]	1. [88]

Tabelle 15-8: Einfluss unterschiedlicher Gasatmosphären auf die Katalysatoraktivität und -stabilität (Fortsetzung 4).

Atmosphäre	Stationärer Betrieb	Anfahren/ Abfahren	Katalysator		Quelle	
			Stationärer Betrieb	Anfahren/ Abfahren	Stationärer Betrieb	Anfahren/ Abfahren
H_2+CO_2	1. Verschlechterter CO-Umsatz bei gleicher Temperatur 2. Geringerer CO-Umsatz bei gleicher Temperatur (Verschiebung Gleichgewicht) 3. Aktivität nimmt stark ab, Stabilität bleibt ungefähr konstant (Vergleich zu idealem Reformat)		1. $Ce_{0,95}Ru_{0,05}O_{2-\delta}$ 2. $Ce_{0,78}Sn_{0,2}Pt_{0,02}O_{2-\delta}$ 3. Au/CeO_2		1. [179] 2. [94] 3. [87]	
H_2O+CO	1. Kaum Deaktivierung 2. Deaktivierung durch Sintern bei niedriger Temperatur 3. Verschlechterung der Aktivität	1. Starke Deaktivierung	1. Au/CeO_2 2. Pt/CeO_2-ZrO_2 3. Pd/CeO_2; Pt/CeO_2	1. Au/CeO_2	1. [85] 2. [82] 3. [112]	1. [44; 85]
H_2O+CO_2	1. Wirkt Deaktivierung entgegen	1. Sehr starke Deaktivierung	1. Au/CeO_2	1. Au/CeO_2	1. [85]	1. [85; 86]
N_2		1. Vermeidung der Karbonatbildung	1. Pt/CeO_2		1. [81]	

15.2 Ergänzende Informationen zu Kapitel 4

15.2.1 Messunsicherheitsbetrachtung

Tabelle 15-9: Messunsicherheitsbetrachtung für die Durchflussregler am Katalysator-Testreaktor bei NTS-Bedingungen.

Durchflussregler	**Erwartungswert μ**		**Grenzbereich a**		**Quelle**	**Standardabweichung s**	
	g/h	**l_N/h**	**(+/-) g/h**	**(+/-) l_N/h**	**-**	**(+/-) g/h**	**(+/-) l_N/h**
Wasser	20,99		0,242		Datenblatt Hersteller	**0,1**	
Stickstoff		29,87		0,2494	Datenblatt Hersteller		**0,1**
Wasserstoff		32,54		0,2627	Datenblatt Hersteller		**0,1**
Kohlendioxid		13,9		0,1294	Datenblatt Hersteller		**0,06**
CO/ Kohlenwasserstoffe		3,62		0,0431	Datenblatt Hersteller		**0,02**

15.2.2 Grundlagen der Wärmeübertragung

Für ein Rohr, bestehend aus n unterschiedlichen Materialschichten, berechnet sich der Wärmedurchgangskoeffizient multipliziert mit der Fläche zu (Gleichung (15-1)):

$$k \cdot A = \frac{2 \cdot \pi \cdot l}{\frac{1}{\alpha_i \cdot r_1} + \sum_{j=1}^{n} \frac{1}{\lambda_j} \cdot ln\frac{r_{j+1}}{r_j} + \frac{1}{\alpha_a \cdot r_{n+1}}} \qquad (15\text{-}1)$$

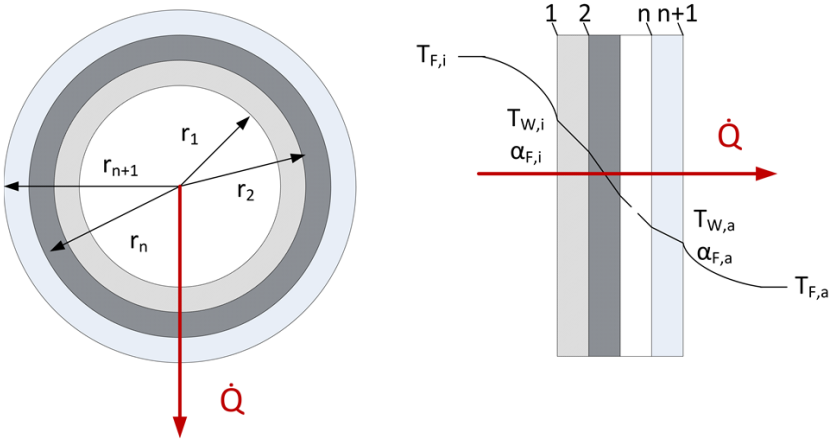


Abbildung 15.6: Wärmeübertragung in einem Hohlzylinder, bestehend aus mehreren unterschiedlichen Materialschichten, nach [153].

Der linke Term im Nenner beschreibt die Konvektion[34] zwischen dem Fluid im Innern des Rohres und der Rohrinnenwand, der mittlere Term die Wärmeleitung[35] durch die Materialschichten und der rechte Term die Konvektion zwischen der Rohraußenwand und dem umgebenden Fluid. Die Wärmeleitung kann mit Hilfe der materialspezifischen Wärmeleitfähigkeit λ und Angaben über die Geometrie berechnet werden. Der zur Berechnung der Konvektion notwendige Wärmeübergangskoeffizient α kann aus empirischen Ansätzen über die Nußelt-Zahl bestimmt werden. Die Nußelt-Zahl ist eine dimensionslose Kenngröße, welche das Verhältnis aus Konvektion und Wärmeleitfähigkeit des Fluids an einem Körper mit der charakteristischen Länge l_c widerspiegelt. Für die mittlere Nußelt-Zahl gilt nach Gleichung (15-2):

$$Nu_m = \frac{\alpha_m \cdot l_c}{\lambda_F} \tag{15-2}$$

Bei freier Konvektion[36] ist die Nußelt-Zahl eine Funktion der Grashof-Zahl (Gr-Zahl)[37] und der Reynolds-Zahl (Re-Zahl)[38]. Bei erzwungener Konvektion[39] ist sie von der Prandtl-Zahl (Pr-Zahl)[40] und der Reynolds-Zahl abhängig. Alle dimensionslosen Kennzahlen sind zur Übersicht nochmals in Kapitel 11.5 zusammengestellt.

Ansätze zur Berechnung der Wärmeübergangskoeffizienten

In [150] ist eine Vielzahl von empirischen Ansätzen beschrieben, mit denen der Wärmeübergangskoeffizient für Standardgeometrien berechnet werden kann. Bei der Wahl eines geeigneten Ansatzes ist neben der Geometrie ebenfalls die Art der Strömung (Durchströmung/ Umströmung), auf die implizierten Randbedingungen (konstante Wärmestromdichte/ konstante Wandtemperatur) sowie auf die Gültigkeit der Formeln in bestimmten Bereichen zu achten. Die Geometrien der Reaktoren im Brennstoffzellensystem wurden mit Standardgeometrien approximiert, um die Ansätze aus der Literatur für erzwungene Konvektion bei einem durchströmten Rohr und Ringspalt anwenden zu können. Im Folgenden werden die empirischen Ansätze zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten vorgestellt, die bei der Modellierung angewendet wurden. Den Ansätzen liegen die Annahmen einer konstanten Wandtemperatur und einer hydrodynamisch ausgebildeten Strömung zu Grunde. Eine hydrodynamisch ausgebildete Strömung ist durch ein ortsunabhängiges Geschwindigkeitsprofil in axialer Richtung charakterisiert, das heißt die Änderung des Strömungsprofils innerhalb der Einlaufstrecke der Strömung wird vernachlässigt [180].

[34] Unter Konvektion wird die Überlagerung von Wärmeleitung und Energietransport durch ein strömendes Fluid verstanden [151].
[35] Wärmeleitung ist die Übertragung von Wärme innerhalb eines Mediums (fest, flüssig, gasförmig) durch Impulsaustausch zwischen schwingenden benachbarten Teilchen bei vorhandenem Temperaturgradienten [157].
[36] Freie Konvektion ist der Wärmeaustausch zwischen einem Körper und einer Strömung, die nicht aufgeprägt wird, das heißt es bildet sich eine freie Strömung aus (zum Beispiel Luft um Heizkörper).
[37] Die Grashof-Zahl stellt das Verhältnis von Auftriebskräften zu Reibungskräften dar (siehe Kapitel 11.5) [153].
[38] Die Reynolds-Zahl beschreibt den Einfluss der Reibungs- und Trägheitskräfte auf das Strömungsfeld (siehe Kapitel 11.5) [151].
[39] Erzwungene Konvektion ist der Wärmeaustausch zwischen einem Körper und einer Strömung, wobei die Strömung, beispielsweise mit einer Pumpe, aufgeprägt wird, das heißt der Wärmeaustausch erzwungen wird (zum Beispiel Strömung durch ein Rohr).
[40] Die Prandtl-Zahl ist das Verhältnis der kinematischen Viskosität zur Temperaturleitfähigkeit (siehe Kapitel 11.5) [153].

Die nachfolgenden Gleichungen sind ausnahmslos, soweit nicht anders gekennzeichnet, Quelle [150] entnommen.

Rohrströmung

Die Berechnung der mittleren Nußelt-Zahl bei laminarer Strömung (0<Re<2300) durch ein Rohr mit der Länge l erfolgt nach Gleichung (15-3):

$$Nu_{m,lam,Rohr} = [Nu^3{}_{m,lam,1} + 0{,}7^3 + (Nu_{m,lam,2} - 0{,}7)^3]^{1/3} \tag{15-3}$$

Bei kleinen Werten des Produktes aus $Re \cdot Pr \cdot d_i/l$ gilt $Nu_{m,lam,1}$=3,66, wobei d_i der Innendurchmesser des Rohres ist. Die Größe $Nu_{m,lam,2}$ berechnet sich nach Gleichung (15-4):

$$Nu_{m,lam,2} = 1{,}615 \cdot (Re \cdot Pr \cdot d_i/l)^{1/3} \tag{15-4}$$

Die gegebenen Gleichungen sind im gesamten Bereich von 0< $Re \cdot Pr \cdot d_i/l < \infty$ gültig. Die einzusetzenden Stoffwerte sind in allen Gleichungen auf die mittlere Fluidtemperatur zu beziehen.

Bei voll ausgebildeter turbulenter Strömung (Re >10000) wird die Nußelt-Zahl über den Ansatz von Gnielinski berechnet (Gleichung (15-5)):

$$Nu_{m,turb,Rohr} = \frac{\left(\frac{\xi}{8}\right) \cdot Re \cdot Pr}{1 + 12{,}7 \cdot \sqrt{\frac{\xi}{8}} \cdot \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)} \cdot \left[1 + \left(\frac{d_i}{l}\right)^{\frac{2}{3}}\right] \tag{15-5}$$

Dabei ist ξ der Reibungsbeiwert, welcher sich nach Gleichung (15-6) berechnen lässt:

$$\xi = (1{,}8 \cdot log_{10} \cdot Re - 1{,}5)^{-2} \tag{15-6}$$

Die Gleichung ist für $10^4 \leq Re \leq 10^6$, $0{,}1 \leq Pr \leq 1000$ und $d_i/l \leq 1$ gültig.

Befindet sich die Strömung im Übergangsbereich (2300< Re <10000) zwischen laminarer und turbulenter Strömung, so wird die Nußelt-Zahl zwischen beiden Bereichen mittels Interpolation bestimmt (Gleichung (15-7)):

$$Nu_{m,\ddot{U}bergang,Rohr} = (1 - \gamma) \cdot Nu_{m,lam,2300} + \gamma \cdot Nu_{m,turb,\,10^4} \tag{15-7}$$

In die Gleichung müssen die Nußelt-Zahl für laminare Strömung bei einer Re-Zahl von 2300 und die für turbulente Strömung bei einer Re-Zahl von 10000 eingesetzt werden. Weiterhin wird der Intermittenzfaktor γ über Gleichung (15-8) berechnet:

$$\gamma = \frac{Re - 2300}{10^4 - 2300} \;\; und \;\; 0 \leq \gamma \leq 1 \tag{15-8}$$

Ringspaltströmung

Zwei konzentrisch zueinander angeordnete Rohre mit unterschiedlichen Durchmessern bilden einen Ringspalt. Bei der Wärmeübertragung an Ringspalten werden drei Fälle unterschieden [150]:

- Fall 1: Die Wärmeübertragung erfolgt vom Innenrohr an das Außenrohr, welches wärmegedämmt ist.
- Fall 2: Die Wärmeübertragung erfolgt am Außenrohr, wobei das Innenrohr wärmgedämmt ist.
- Fall 3: Die Wärmeübertragung erfolgt am Innen- und Außenrohr, wobei gleiche Temperaturen an Innen- und Außenrohr vorausgesetzt werden.

Der Modellfall 3 spiegelt die Realität im Brenngaserzeugungssystem am besten wider. Folglich werden nur die dafür geltenden Gleichungen beschrieben.

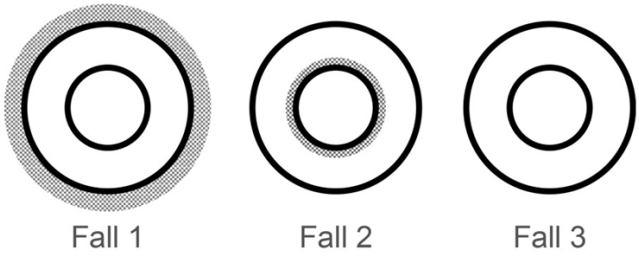


Abbildung 15.7: Fallunterscheidung bei der Wärmeübertragung am konzentrischen Ringspalt. Fall 1: Wärmeübertragung am Innenrohr, Außenrohr wärmegedämmt; Fall 2: Wärmeübertragung am Außenrohr, Innenrohr wärmegedämmt; Fall 3: Wärmeübertragung an beiden Rohren, nach [150].

Bei laminarer Strömung kann die Nußelt-Zahl für einen Ringspalt nach Gleichung (15-9) berechnet werden:

$$Nu_{m,lam,Ring} = \left({Nu_1}^3 + {Nu_2}^3\right)^{\frac{1}{3}} \tag{15-9}$$

Die Größen Nu_1 und Nu_2 können mit Hilfe der Gleichungen (15-10) und (15-11) ermittelt werden.

$$Nu_1 = 3{,}66 + \left[4 - \frac{0{,}102}{\left(\frac{d_i}{d_a}\right) + 0{,}02}\right] \cdot \left(\frac{d_i}{d_a}\right)^{0{,}04} \tag{15-10}$$

$$Nu_2 = 1{,}615 \cdot \left(1 + 0{,}14 \cdot \left(\frac{d_i}{d_a}\right)^{0{,}1}\right) \cdot \left(Re \cdot Pr \cdot \frac{d_h}{l}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{15-11}$$

In den Gleichungen entsprechen d_i dem Außendurchmesser des Innenrohrs und d_a dem Innendurchmesser des Außenrohrs. Die Länge l entspricht hier der beheizten Rohrlänge des Ringspalts. Der hydraulische Durchmesser d_h wird für einen Ringspalt nach Gleichung (15-12) berechnet.

$$d_h = d_a - d_i \tag{15-12}$$

Bei turbulenter Ringspaltströmung lässt sich die mittlere Nußelt-Zahl mit Hilfe der Nußelt-Zahl für turbulente Strömung in einem Rohr (Gleichung (15-5)) und in Abhängigkeit der unterschiedlichen Fälle der Wärmeübertragung (siehe Abbildung 15.7) als Funktion des Durchmesserverhältnisses d_i/d_a berechnen. Für den Fall 3 der Wärmeübertragung kann die Nußelt-Zahl mit Hilfe von Gleichung (15-13) bestimmt werden.

$$Nu_{m,turb,Ring} = \frac{0{,}86 \cdot \left(\frac{d_i}{d_a}\right)^{0{,}84} + \left[1 - 0{,}14 \cdot \left(\frac{d_i}{d_a}\right)^{0{,}6}\right]}{1 + \left(\frac{d_i}{d_a}\right)} \cdot Nu_{m,turb,Rohr} \tag{15-13}$$

Es ist zu beachten, dass die Nußelt-Zahl für turbulente Rohrströmung mit Hilfe des hydraulischen Durchmessers d_h anstatt mit dem Innendurchmesser d_i berechnet werden muss. Das gleiche gilt für die Berechnung der Re-Zahl der Ringspaltströmung. Die Formel ist gültig in einem Bereich von $10^4 \leq Re \leq 10^6$, $0{,}6 \leq Pr \leq 1000$ und $0 \leq d_h/l \leq 1$.

Im Übergangsbereich wird analog zur Rohrströmung mit Hilfe der Gleichungen (15-7) und (15-8) interpoliert. Dabei werden die Größen $Nu_{m,lam,Ring}$ (Gleichung (15-9)) und $Nu_{m,turb,Ring}$ (Gleichung (15-13)) bei Re-Zahlen von 2300 und 10000 separat bestimmt. Die Gleichungen sind anwendbar im Bereich $2300 \leq Re \leq 10^4$, $0{,}6 \leq Pr \leq 1000$ und $0 \leq d_h/l \leq 1$.

Zweiphasenströmung

Wird die druckabhängige Siedetemperatur eines Fluids überschritten, findet der Wechsel von flüssiger zu gasförmiger Phase statt und es bildet sich ein heterogenes Zweiphasengemisch aus. Es wird von Strömungssieden gesprochen, wenn das Fluid durch eine beheizte Geometrie strömt und verdampft. Im Simulationsmodell findet die im Folgenden beschriebene Theorie beim Kata-

lytbrenner Anwendung, in dem Wasser im Ringspaltwärmetauscher verdampft wird. Innerhalb des Strömungssiedens werden mehrere Strömungsformen und Wärmeübergangsphänomene beobachtet, welche in Abbildung 15.8 beispielhaft für ein vertikal aufwärts durchströmtes Rohr dargestellt sind. Dem eintretenden unterkühlten Fluid wird Wärme zunächst nur in Form von Konvektion übertragen. Während das Fluid das Rohr weiter durchströmt, steigt die Wandtemperatur über die Sättigungstemperatur (Übertemperatur $\Delta T_{\ddot{u}ber}$) und das Blasensieden setzt ein. Nach weiterer stetiger Wärmezufuhr wird die Wärme durch einen verbleibenden Flüssigkeitsfilm auf der Rohroberfläche übertragen. Die sich dort ausbildende Ringströmung mit Flüssigkeitsfilm an der Rohrwand und dampfförmigem Strömungskern mit einzelnen Tropfen wurde dem Simulationsmodell als Annahme zu Grunde gelegt. Bei der anschließenden Tropfenverdampfung werden letzte Flüssigkeitsreste vollständig verdampft. Sobald der Flüssigkeitsfilm auf der Rohroberfläche verdampft ist, steigt die Wandtemperatur aufgrund der schlechteren Wärmeübertragung an den Dampf an. Die Temperatur des Dampfes steigt erst nachdem keine Flüssigkeitstropfen mehr vorhanden sind. Detailliertere Ausführungen zu diesem Thema sind beispielsweise in [50, p.36] zu finden.

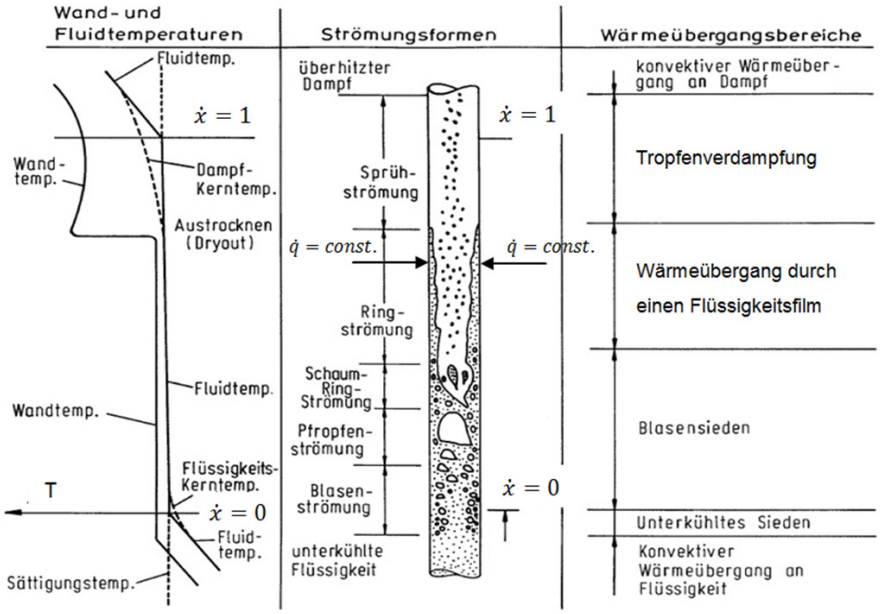


Abbildung 15.8: Wand- und Fluidtemperaturen, Strömungsformen und entsprechende Wärmeübergangsbereiche bei einem vertikal aufwärts durchströmten Rohr, nach [151].

Da die dem Fluid zugeführten Wärmeströme beim Verdampfen sehr hoch sind, ergeben sich bei der Zweiphasenströmung deutlich höhere Wärmeübergangskoeffizienten als bei dem rein konvektiven Wärmetausch ohne Phasenwechsel [50]. Der Wärmeübergangskoeffizient beim zweiphasigen Strömungssieden in einem vertikalen Rohr kann nach Gleichung (15-14) berechnet werden.

$$\alpha_{TP} = S \cdot \alpha_B + F \cdot \alpha_K \tag{15-14}$$

Der Wärmeübergangskoeffizient der Zweiphasenströmung α_{TP} setzt sich zusammen aus den Wärmeübergangskoeffizienten des Blasensiedens[41] α_B und des konvektiven Wärmeübergangs α_K. Mit dem Abschwächungsfaktor („suppression factor“) S wird der Effekt berücksichtigt, dass während des Strömungssiedens ein größerer Temperaturgradient in der Grenzschicht auftritt, welcher die Blasenbildung im Vergleich zu der beim Behältersieden zum Teil unterdrückt [152]. Der „suppression factor“ ist demnach $S \leq 1$ und nähert sich bei kleinen Massenströmen dem Wert 1 (reines Behältersieden), bei großen Massenströmen dem Wert 0 an (rein konvektive Wärmeübertragung). Der Wärmeübergang durch Konvektion wird zusätzlich mit dem Verstärkungsfaktor („enhancement factor“) F multipliziert, um den verbesserten Wärmeübergang durch den schneller strömenden Dampfkern (im Vergleich zur Strömung bei einphasiger Konvektion) und die Dampfblasen zu berücksichtigen [152].

Der Wärmeübergangskoeffizient beim Blasensieden in freier Strömung (Behältersieden) kann unter anderem nach Gleichung (15-15) berechnet werden [181].

$$\alpha_B = 0{,}00122 \cdot \left[\frac{\lambda'^{0{,}79} \cdot {c_p}'^{0{,}45} \cdot \rho'^{0{,}49}}{\sigma^{0{,}5} \cdot \eta'^{0{,}29} \cdot (\rho'' \cdot \Delta h_v)^{0{,}24}}\right] \cdot \Delta T_{\text{über}}{}^{0{,}24} \cdot \Delta p_{\text{über}}{}^{0{,}75} \tag{15-15}$$

Andere Korrelationen sind beispielsweise in [150] und [151] zu finden. In der Formel sind λ die Wärmeleitfähigkeit, c_p die spezifische isobare Wärmekapazität, ρ die Dichte und η die dynamische Viskosität des Fluids. Die Größen x' beziehen sich auf den Zustand der siedenden Flüssigkeit, x'' auf den Zustand gesättigten Dampfes. Weiterhin entsprechen σ der Oberflächenspannung und Δh_v der spezifischen Verdampfungsenthalpie des Fluids. Die Temperaturdifferenz ΔT bildet sich aus der Wand- und der Sättigungstemperatur. Die Druckdifferenz Δp setzt sich aus dem Systemdruck und dem Sättigungsdruck, entsprechend der Wandtemperatur, zusammen [181].

Der Abschwächungsfaktor S kann nach [152] mittels Gleichung (15-16) bestimmt werden.

$$S = \frac{1}{1 + 2{,}53 \cdot 10^{-6} \cdot \left(Re_{fl} \cdot F^{1{,}25}\right)^{1{,}17}} \tag{15-16}$$

Dazu muss die Reynolds-Zahl der flüssigen Phase Re_{fl} im Zweiphasengemisch bekannt sein, welche über Gleichung (15-17) berechnet werden kann. Da die Korrelation für eine Ringspaltgeometrie angewendet wird, ist der hydraulische Durchmesser d_h in dieser Gleichung zu verwenden. Bei einem Rohr wäre lediglich der Innendurchmesser d_i notwendig.

$$Re_{fl} = \dot{M} \cdot (1 - \dot{x}) \cdot \frac{d_h}{\eta'} \tag{15-17}$$

[41] Blasensieden ist ein Wärmeübertragungsmechanismus, unter anderem beim Behältersieden („Kochtopfprinzip“). Dabei bilden sich an Keimstellen (Inertgas- oder Dampfresteinschlüsse) vermehrt Dampfblasen, die sich von der Heizfläche ablösen. Dieser Effekt tritt in Abhängigkeit der Übertemperatur ($\Delta T_{\text{über}} = T_W - T_{sat}$) auf [153].

Die Größe $\dot{M}$ ist die Massenstromdichte, das heißt der auf die Querschnittsfläche bezogene Massenstrom. Der Strömungsdampfgehalt $\dot{x}$ ist das Verhältnis aus dem Dampfmassenstrom zum Gesamtmassenstrom.

Der Verstärkungsfaktor F wird nach [152] mittels Gleichung (15-18) bestimmt.

$$\begin{aligned} F &= 1 && \text{für } \frac{1}{X_{tt}} \leq 0{,}1 \\ F &= 2{,}35 \cdot \left(\frac{1}{X_{tt}} + 0{,}213\right)^{0{,}736} && \text{für } \frac{1}{X_{tt}} > 0{,}1 \end{aligned} \tag{15-18}$$

Um den Verstärkungsfaktor bestimmen zu können muss weiterhin der sogenannte Martinelli-Parameter X_{tt} nach Gleichung (15-19) berechnet werden. Dieser spiegelt die vom Dampf auf die Flüssigkeit ausgeübte Schubspannung wider.

$$X_{tt} = \left(\frac{\rho''}{\rho'}\right)^{0{,}5} \cdot \left(\frac{\eta'}{\eta''}\right)^{0{,}1} \cdot \left(\frac{1-\dot{x}}{\dot{x}}\right)^{0{,}9} \tag{15-19}$$

Der Wärmeübergangskoeffizient α_K, welcher den konvektiven Anteil an der Zweiphasenwärmeübertragung wiedergibt, wird nach den Korrelationen zu Beginn des Kapitels 15.2.2 bestimmt.

15.2.3 Geometrien und Stoffwerte

Die folgenden Tabellen stellen eine Übersicht über die im Modell verwendeten geometrischen Größen und Stoffdaten dar. Die geometrischen Werte sind technischen Zeichnungen, als auch [182] entnommen. Die Stoffwerte des Rohres und des Keramikpapiers basieren auf [183] und [184]. Ein Teil der Werte für die spezifischen Wärmekapazitäten der Monolithe sind in [182] beschrieben.

Autothermer Reformer 9.2

Tabelle 15-10: Geometrien, Massen und Stoffdaten des autothermen Reformers ATR 9.2.

Mischkammer	
Durchmesser	0,065 m
Länge	0,12 m
Masse	0,75 kg
Wärmekapazität	530 J/kgK
Wärmeleitfähigkeit	15 W/mK
Wandstärke	4 mm

Monolithraum	
Durchmesser	0,078 m
Länge Rohr/ Monolith	0,148 m
Masse Rohr	0,293 kg
Masse Monolith	0,336 kg
Wärmekapazität Rohr	500 J/kgK
Wärmekapazität Monolith	950 J/kgK
Wärmeleitfähigkeit Rohr	15 W/mK
Wärmeleitfähigkeit Keramikpapier	170 W/mK
Wärmeleitfähigkeit Monolith	15 W/mK
Wandstärke Rohr	2 mm
Wandstärke Monolith	0 mm
Wandstärke Keramikpapier	3,2 mm
Längenanteil POX an Monolithraum	30 %

Erste Umlenkung	
Durchmesser	0,086 m
Länge Rohr	0,148 m
Masse Rohr	0,65 kg
Wärmekapazität Rohr	500 J/kgK
Wärmeleitfähigkeit Rohr	15 W/mK
Wandstärke Rohr	2 mm
Längenanteil POX an Monolithraum	30 %

Zweite Umlenkung	
Durchmesser	0,11 m

Länge Rohr	0,148 m
Masse Rohr	5,43 kg
Wärmekapazität Rohr	500 J/kgK
Wärmeleitfähigkeit Rohr	15 W/mK
Wandstärke Rohr	12 mm
Längenanteil POX an Monolithraum	30 %

Wärmetauscher (kA-Werte)	
Wärmeübertrager 1	1,55 und 2 W/m^{2}K (Reformat- und Wasserseite)
Wärmeübertrager 2	14 und 5,5 W/m^{2}K (Reformat- und Wasserseite)

Wassergas-Shift-Reaktor 4

Tabelle 15-11: Geometrien, Massen und Stoffdaten des Wassergas-Shift-Reaktors WGS 4.

HTS	
Durchmesser	0,0381 m
Länge Rohr/ Monolith	0,26 m
Masse Rohr	0,6 kg
Masse Monolith	0,163 kg
Wärmekapazität Rohr	500 J/kgK
Wärmekapazität Monolith	950 J/kgK
Wärmeleitfähigkeit Rohr	15 W/mK
Wärmeleitfähigkeit Keramikpapier	170 W/mK
Wärmeleitfähigkeit Monolith	15 W/mK
Wandstärke Rohr	2 mm
Wandstärke Monolith	0 mm
Wandstärke Keramikpapier	3,2 mm

NTS	
Durchmesser	0,0762 m
Länge Rohr/ Monolith	0,15 m
Masse Rohr	1,2 kg
Masse Monolith	0,482 kg
Wärmekapazität Rohr	500 J/K
Wärmekapazität Monolith	950 J/K
Wärmeleitfähigkeit Rohr	15 W/mK
Wärmeleitfähigkeit Keramikpapier	170 W/mK
Wärmeleitfähigkeit Monolith	15 W/mK
Wandstärke Rohr	2 mm
Wandstärke Monolith	0 mm
Wandstärke Keramikpapier	3,2 mm

Katalytbrenner 3

Tabelle 15-12: Geometrien, Massen und Stoffdaten des Katalytbrenners CAB 3.

Monolithraum	
Durchmesser	0,093 m
Länge Rohr/ Monolith	0,19 m
Masse Rohr	0,3 kg
Masse Monolith	0,718 kg
Wärmekapazität Rohr	500 J/kgK
Wärmekapazität Monolith	950 J/kgK
Wärmeleitfähigkeit Rohr	15 W/mK
Wärmeleitfähigkeit Keramikpapier	170 W/mK
Wärmeleitfähigkeit Monolith	15 W/mK
Wandstärke Rohr	2 mm
Wandstärke Monolith	0 mm
Wandstärke Keramikpapier	3,2 mm

Wärmetauscher Abgasseite	
Durchmesser	0,11 m
Länge Rohr	0,19 m
Masse Rohr	0,3 kg
Wärmekapazität Rohr	500 J/kgK
Wärmeleitfähigkeit Rohr	15 W/mK
Wandstärke Rohr	2 mm

Wärmetauscher Wasserseite	
Durchmesser	0,1212 m
Länge Rohr	0,19 m
Masse	8,3 kg
Wärmekapazität Rohr	500 J/kgK
Wärmeleitfähigkeit Rohr	15 W/mK
Wandstärke Rohr	4 mm

15.3 Ergänzende Informationen zu Kapitel 5

15.3.1 Ergebnisse der Testreihen mit den Packages 1 und 4 und Katalysator A

Tabelle 15-13: Ergebnisse der Testreihe mit Package 1 und Katalysator A. Messwerte nach „Multigas^{TM} 2030D“ und „Cirrus^{TM} 2“.

Package 1	**ΔT / K**		**CO-Konzentration (trocken) / Vol.-%**		**Kommentar**
Versuch	**HTS**	**NTS**	**ATR**	**WGS**	
1. NExBTL-Diesel Volllast	41,9	13,9	9,1	2,0	
2. NExBTL-Diesel Volllast	38,6	21,4	9,6	1,4	
3. EcoPar-Diesel Volllast	35,7	25,1	9,8	2,0	Unkritischer Ausfall: Problem mit Kraftstoffpumpe
4. EcoPar-Diesel Volllast	36,6	31,0	9,7	2,1	
5. HC-Kerosin Volllast	26,9	36,7	10,3	3,7	Kritischer Ausfall: FI-Schalter → weitere Kraftstoffzufuhr bei sinkender Temperatur (Kapitel 5.2)
6. HC-Kerosin Volllast	22,5	22,3	10,1	4,3	Kritisches Anfahren, bei dem der Kraftstoff auf dem WGS-Katalysator zündete; Kritischer Ausfall: FI-Schalter → weitere Kraftstoffzufuhr bei sinkender Temperatur (Kapitel 5.2)
Regeneration					300 °C (HTS), 350 °C (NTS); Luft (4500 l_N/h heiß, 200 l_N/h kalt) für ca.17 h
7. HC-Kerosin Volllast	10,8	11,3	10,4	6,7	Kritisches Anfahren, bei dem der Kraftstoff auf dem WGS-Katalysator zündete
8. Ultimate-Diesel Volllast	7,5	17,8	11,1	7,8	Kritisches Anfahren, bei dem der Kraftstoff auf dem WGS-Katalysator zündete; Kritischer Ausfall: FI-Schalter → weitere Kraftstoffzufuhr bei sinkender Temperatur (Kapitel 5.2)
9. Ultimate-Diesel Volllast	3,5	5,2	11,1	9,0	Unkritischer Ausfall: FI-Schalter → T-Peak in ATR >1080 °C → Abschaltung

Tabelle 15-14: Ergebnisse der Testreihe mit Package 4 und Katalysator A. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

Package 4	ΔT / K		CO-Konzentration (trocken) / Vol.-%		Kommentar
Versuch	**HTS**	**NTS**	**ATR**	**WGS**	
1. NExBTL-Diesel Teillast	71,3	-	10,1	1,0	
2. NExBTL-Diesel Volllast	63,9	-	10,2	1,2	
3. NExBTL-Diesel Teillast	67,6	-	10,1	1,0	
4. NExBTL-Diesel Teillast	63,3	-	10,1	1,2	
5. NExBTL-Diesel Volllast	52,4	4,6	10,2	1,5	
6. NExBTL-Diesel Teillast	56,7	0	9,9	1,8	
7. NExBTL-Diesel Teillast	52,1	-	9,7	2,0	
8. NExBTL-Diesel Teillast	58,5	-	10,5	1,3	
9. NExBTL-Diesel Teillast	55,1	-	10,1	1,1	
10. NExBTL-Diesel Teillast	50,6	-	10,0	1,1	
11. NExBTL-Diesel Teillast	38,9	-	9,1	1,7	
12. NExBTL-Diesel Volllast	41,4	1	10,1	1,5	Kritischer Ausfall: keine Wasserförderung mehr → Oxidationsreaktionen → T-Peaks in ATR (960 °C), HTS (960 °C), NTS (510 °C) (Kapitel 5.2)
13. NExBTL-Diesel Teillast	25,3	40,6	9,7	3,0	
14. NExBTL-Diesel Teillast	23,9	10,9	10,0	2,4	
15. NExBTL-Diesel Volllast	21,4	-	10,0	2,4	
Regeneration					7440 l_N/h Luft + 3000 g/h Wasserdampf bei 365 °C für ca. 16 h
16. Ultimate-Diesel Teillast	21,7	10,3	10,7	3,2	
17. Ultimate-Diesel Volllast	19,1	16,4	11,0	3,0	Kritischer Ausfall: langer und hoher Benzolpeak bis 900 ppmv
Regeneration					7440 l_N/h Luft bei 360 °C für ca. 15 h
18. EcoPar-Diesel Teillast	19,3	-	10,0	6,7	
19. EcoPar-Diesel Volllast	28,1	13,7	10,2	2,9	
20. EcoPar-Diesel Volllast	19,7	8,6	10,1	3,7	
21. HC-Kerosin Teillast	30,0	1,5	10,7	3,7	
22. HC-Kerosin Volllast	30,8	11,5	10,9	2,6	
23. NExBTL-Diesel Teillast	18,9	-	9,9	6,8	
24. NExBTL-Diesel Teillast	19,4	-	9,9	3,3	Wassermenge WGS auf 0 reduziert
25. NExBTL-Diesel Volllast	19,4	18,5	10,3	4,1	Wassermenge WGS auf 0 reduziert
26. NExBTL-Diesel Volllast	18,0	11,1	10,4	5,8	
27. NExBTL-Diesel Volllast	19,6	19,9	10,1	3,9	
28. NExBTL-Diesel Volllast	19,5	14,5	10,1	4,9	Unkritischer Ausfall: niedrige Kühlwassermenge im Abgasnachbehandlungsmodul
29. NExBTL-Diesel Teillast	19,4	16,9	10,0	3,0	
30. NExBTL-Diesel Teillast	19,4	16,1	10,0	2,8	Unkritischer Ausfall: Dampfaustrittstemperatur Katalytbrenner zu hoch
31. NExBTL-Diesel Teillast	19,6	2,5	9,8	3,2	

15.3.2 Berechnung Aspen Plus©: Abschätzung des Potentials der Kohlenstoffbildung durch CH_4 bei WGS-Bedingungen

Tabelle 15-15: Randbedingungen der Aspen Plus© Modellrechnung.

	Reformatzusammensetzung / mol.-%	**Verhältnis CO_2/ CH_4**	**Systemdruck/ bar**	**Randbedingungen**
HTS	CO_2: 12,2; CH_4: 0,21; N_2: 87,6	57,8	1,5	-Reaktor adiabat -Reaktormodell: REquil -Berechnungsmethode: NRTL
NTS	CO_2: 17,4; CH_4: 0,2; N_2: 82,4	87,4	1,5	
Start	CO_2: 14; CH_4: 2,75; N_2: 83,3	5,1	1,5	

Tabelle 15-16: Gebildeter Kohlenstoff durch CH_4 bei WGS-Bedingungen.

Temperatur / °C	**Kohlenstoffbildung / mol.-%**		
	HTS	**NTS**	**Start**
0	0,4181	0,3983	8,7504
50	0,4179	0,3982	8,4886
100	0,4175	0,3979	8,1494
150	0,4170	0,3976	7,7974
200	0,4164	0,3972	7,4640
250	0,4156	0,3967	7,1632
300	0,4149	0,3962	6,8991
350	0,4141	0,3957	6,6705
400	0,4133	0,3952	6,4744
450	0,4126	0,3948	6,3069
500	0,4119	0,3943	6,1646
550	0,4113	0,3939	6,0442
600	0,4107	0,3935	5,9430
650	0,4102	0,3932	5,8585
700	0,4098	0,3929	5,7888
750	0,4094	0,3927	5,7323
800	0,4091	0,3925	5,6875
850	0,4089	0,3923	5,6534
900	0,4087	0,3922	5,6289
950	0,4086	0,3921	5,6132
1000	0,4085	0,3921	5,6056

15.4 Ergänzende Informationen zu Kapitel 6

15.4.1 Probenvariabilität Katalysator A und B

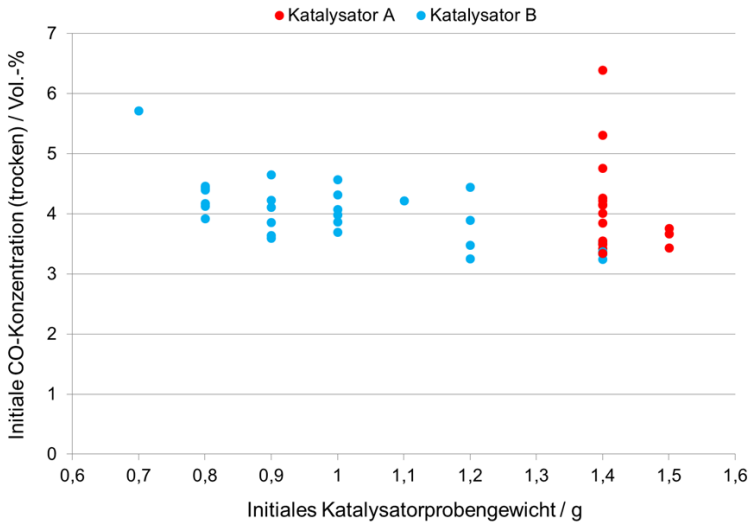


Abbildung 15.9: Probenvariabilität der Katalysatoren A und B. Aufgetragen ist die initial gemessene CO-Konzentration in Abhängigkeit des gemessenen Probengewichts.

15.4.2 Einfluss von Temperaturzyklen auf die WGS-Katalysatorstabilität

Um losgelöst von anderen Betriebsparametern den Einfluss von rasch aufeinanderfolgenden Temperaturzyklen zu untersuchen, wurde für Katalysator A und B jeweils ein Versuch durchgeführt. Es wurden HTS-Bedingungen bezüglich Temperaturniveau ($T_{HTS,ein}$=380 °C) und Raumgeschwindigkeit (GHSV=90000 1/h) gewählt. Die Versuche bestanden aus drei Intervallen von Temperaturzyklen, zwischen denen jeweils mit idealem Reformat die Aktivität und Stabilität des Katalysators überprüft wurde. In jedem Zyklus wurde der Katalysator planmäßig fünfmal abgekühlt und aufgeheizt. Im ersten Zyklus wurde von der Betriebstemperatur in Reformatatmosphäre bis auf circa 200 °C abgekühlt. Im zweiten und dritten Zyklus wurde bis auf 140 °C mit Reformat heruntergekühlt und danach beim zweiten Zyklus mit Stickstoff, beim dritten Zyklus mit Luft bis auf eine Temperatur von circa 50 °C abgefahren. Die Ergebnisse der beiden Versuche sind in Abbildung 15.10 und Abbildung 15.11 dargestellt. Wie bereits in den Versuchen zuvor, zeigte auch hier Katalysator A ein sehr instabiles Verhalten. Der anfängliche CO-Gehalt von durchschnittlich 3,4 Vol.-% stieg über die Temperaturzyklen bis auf 7,3 Vol.-% an. Bereits zu Anfang konnte eine starke Degradation beobachtet werden, die sich über den Versuchsverlauf mit abnehmender Intensität bis zum Ende fortführte. Interessanterweise machte die CO-Konzentration nach jedem Temperaturzyklusintervall einen gewissen Sprung hin zu höheren Konzentrationen, der den negativen Einfluss der Temperaturzyklen verdeutlichte. Die Deaktivierung wird ebenfalls an der sinkenden Temperaturdifferenz zwischen Katalysatorein- und -austritt deutlich. Katalysator A zeigte bereits nach den ersten Temperaturzyklen eine sehr starke Deaktivierung, die es

schwierig machte zu unterscheiden, welcher der drei Temperaturzyklusintervalle am kritischsten zu bewerten war.

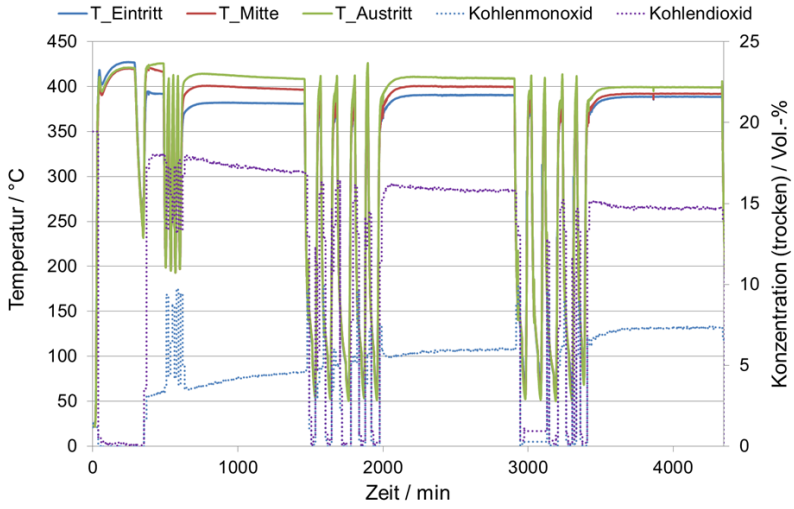


Abbildung 15.10: Stabilität von Katalysator A bei drei unterschiedlichen Temperaturzyklusintervallen. Betrieb unter HTS-Bedingungen und idealem Reformat. Messwerte nach „Multigas™ 2030D“ und „Cirrus™ 2“.

Auch bei aufeinanderfolgenden Temperaturzyklen zeigte sich bei Katalysator B ein deutlich stabilerer Betrieb, verglichen zu Katalysator A. Abseits von einem anfänglich ansteigenden CO-Gehalt von circa 3,3 Vol.-% auf 3,7 Vol.-% in der Betriebsphase vor dem ersten Temperaturzyklusintervall, zeigte der Katalysator nur geringfügig abnehmende Aktivität. Der gemittelte CO-Umsatz sank über den Versuchszeitraum von 63,1 % auf 60,4 % ab. Bereits unter stationären HTS-Bedingungen mit idealem Reformat wurde für Katalysator B bei dem 72 h-Versuch aus Kapitel 6.1.2 ähnlich starke Deaktivierung beobachtet. Dementsprechend scheinen die hier untersuchten Temperaturzyklen keinen signifikanten Einfluss auf Katalysator B zu haben. Auch die Temperaturdifferenz zwischen Katalysatoreintritt und -mitte blieb über die Versuchsdauer konstant. Die Austrittstemperatur lag in diesem Fall auf dem Niveau der Eintrittstemperatur. Dies deutet auf eine fehlerhafte Thermoelementpositionierung in diesem Fall hin.

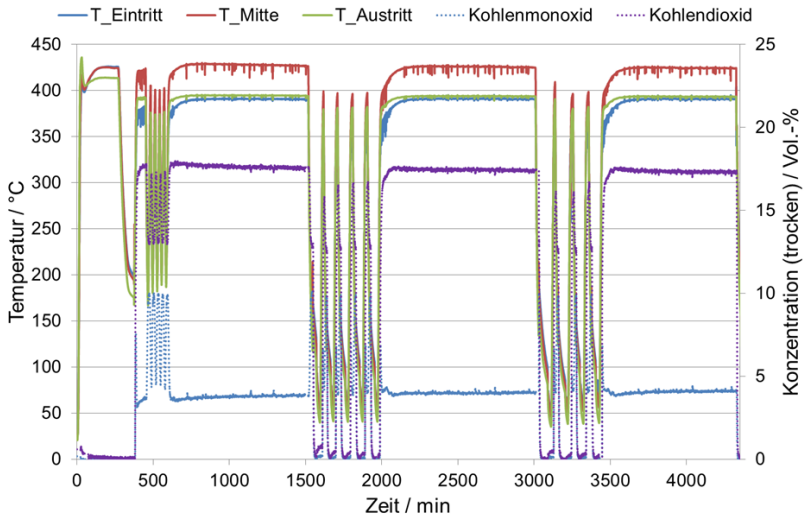


Abbildung 15.11: Stabilität von Katalysator B bei drei unterschiedlichen Temperaturzyklusintervallen. Betrieb unter HTS-Bedingungen und idealem Reformat. Messwerte nach „Multigas^{TM} 2030D“ und „Cirrus^{TM} 2“.

15.4.3 Einfluss der Wasserkondensation auf die WGS-Katalysatorstabilität

Die Kondensation von Wasser auf der Katalysatoroberfläche ist ein Zustand, der stets vermieden werden sollte. Allgemein wird davon ausgegangen, dass Katalysatoren hierbei deutlich deaktivieren. Der im Folgenden beschriebene Versuch sollte offenlegen, welchen Effekt die Kondensation von Wasser auf die Stabilität des Katalysators B hat. Dazu wurden vier Start/ Stopp-Zyklen unter HTS-Bedingungen durchgeführt und der Katalysator in feuchter, idealer Reformatatmosphäre (siehe Tabelle 6-1) bis zu einer Temperatur von 65 °C beziehungsweise 50 °C heruntergefahren. Die Kondensationstemperatur des Reformatgemischs lag nach einer Berechnung in Aspen Plus© bei 71 °C. Demnach war bei niedrigeren Temperaturen stets mit Wasserkondensation zu rechnen. Während des ersten Kondensationszyklus wurde der Reaktor bis auf 65 °C heruntergekühlt, sodass Wasser auskondensieren konnte. In den folgenden Zyklen wurden die Bedingungen weiter verschärft. Nachdem in den Zyklen 2-4 die Temperatur von 50 °C erreicht wurde, stand der Reaktor für circa zwei Stunden still. Das bedeutet, dass der Katalysator in diesem Zeitraum stets mit flüssigem Wasser in Kontakt war. Während des erneuten Aufheizens musste zunächst das Wasser verdampft werden, bevor der Katalysator zurück auf Betriebstemperatur erhitzt werden konnte. Abbildung 15.12 zeigt die CO- und CO_2-Konzentration, zusammen mit der Temperatur in der Katalysatormitte. Im Betrieb vor dem ersten Abfahren auf 65 °C wurde anfangs eine CO-Konzentration von 3,6 Vol.-% gemessen, welche innerhalb der ersten halben Betriebsstunde auf 3,9 Vol.-% anstieg. Nachdem das erste Mal Wasser auskondensiert worden war, bezifferte die CO-Konzentration bereits einen Durchschnittswert von 5,1 Vol.-%. Nach der folgenden Kondensation stieg der CO-Gehalt auf 5,5 Vol.-% an. Danach bewirkte erst der übernächste Kondensationszyklus eine weitere Deaktivierung bis auf 6 Vol.-% CO. Die Ergebnisse dieses Versuchs zeigen eine deutliche Deaktivierung durch die Wasserkondensation, allerdings verlor der Katalysator

seine Aktivität nicht vollständig. In jedem Fall ist aber die Wasserkondensation dringendst zu vermeiden.

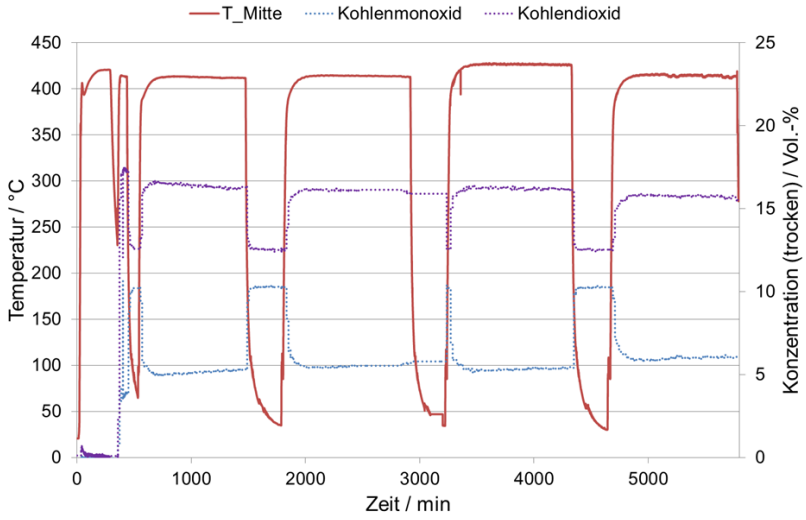


Abbildung 15.12: Einfluss der Wasserkondensation auf die Stabilität von Katalysator B. Betrieb unter HTS-Bedingungen und idealem Reformat. Messwerte nach „Multigas^{TM} 2030D“ und „Cirrus^{TM} 2“.

15.5 Ergänzende Informationen zu Kapitel 7

15.5.1 Konzentrationen an CH_4 mit neuen An-/ Abfahrstrategien

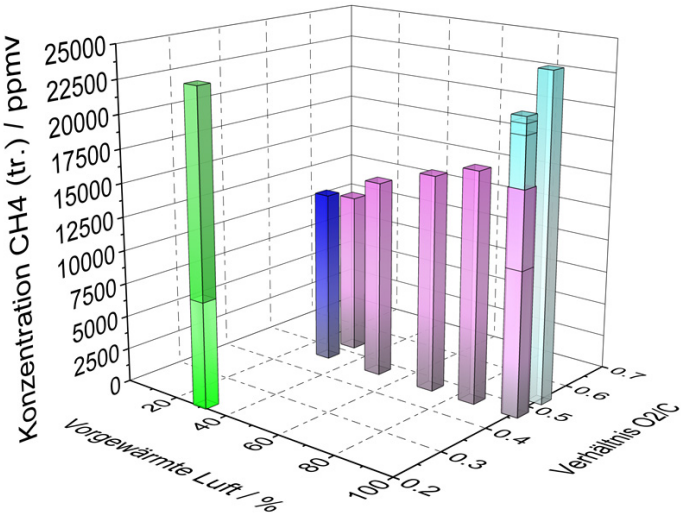


Abbildung 15.13: Maximalkonzentrationen von CH_4 während des Systemstarts mit NExBTL. Farben: grün: klassische Strategie; blau: neue Strategie 1, magenta: neue Strategie 2; cyan: neue Strategie 3.

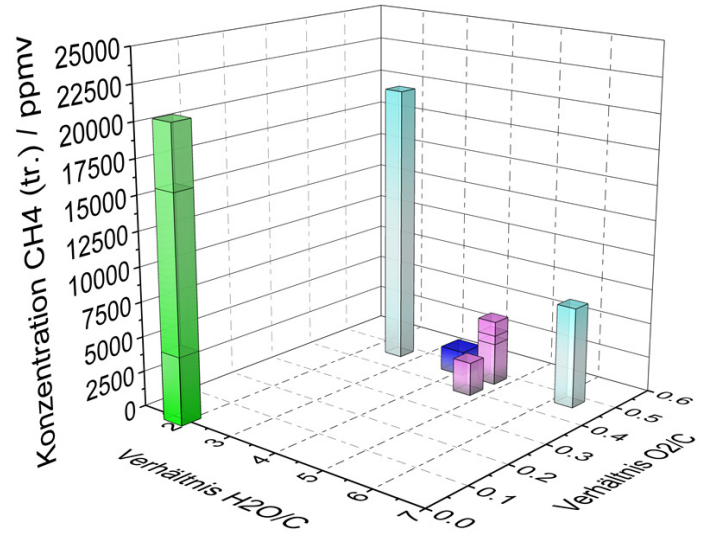


Abbildung 15.14: Maximalkonzentrationen von CH_4 während des Abfahrens des Systems mit NExBTL. Farben: grün: klassische Strategie; blau: neue Strategie 1, magenta: neue Strategie 2; cyan: neue Strategie 3.

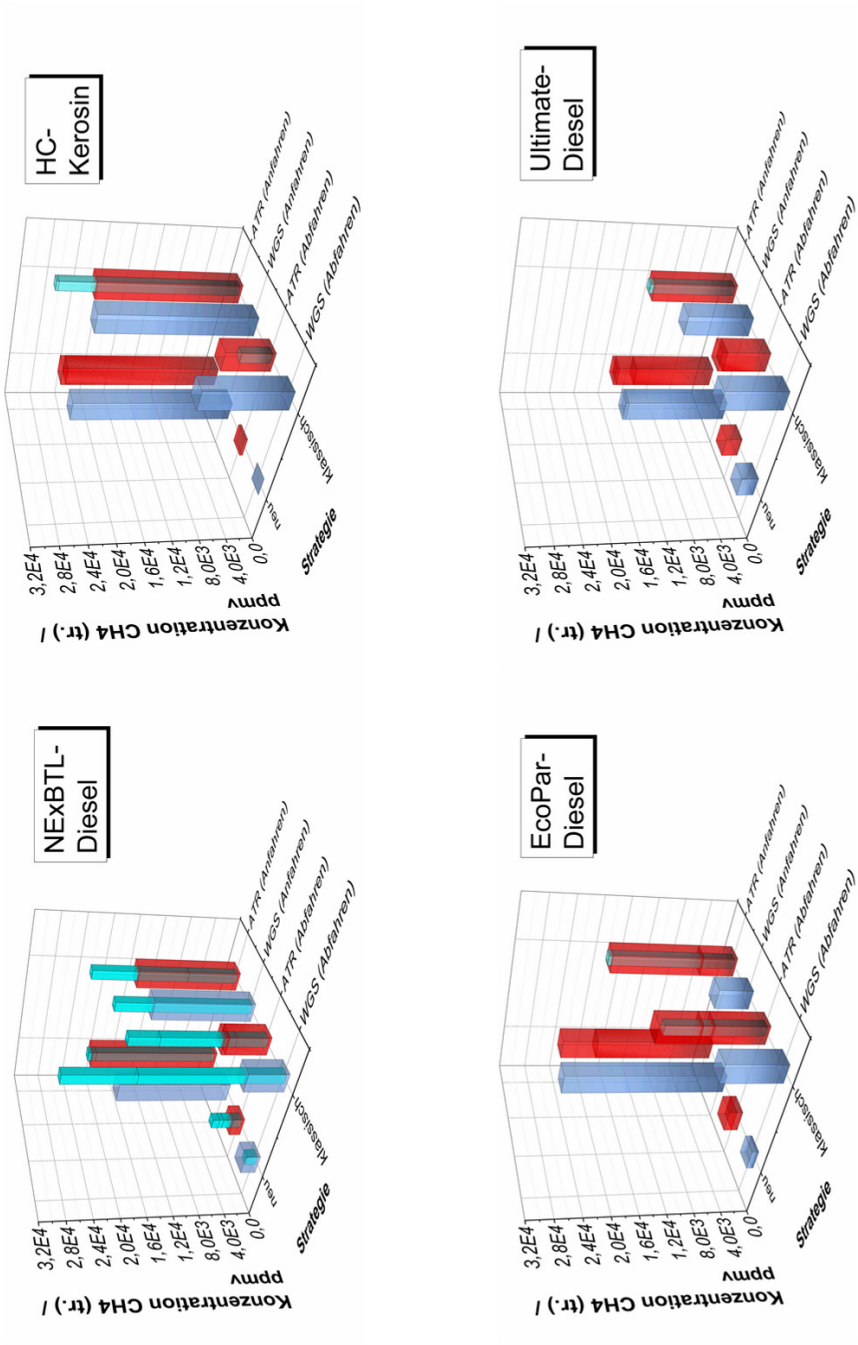


Abbildung 15.15: Validierung der neuen An-/ Abfahrstrategien mit den Kraftstoffen NExBTL-Diesel, HC-Kerosin, EcoPar-Diesel und Ultimate-Diesel. Darstellung der Maximalkonzentrationen von CH_4. Große blaue Säulen: Messung hinter WGS; große rote Säulen: Messung hinter ATR; cyan Säulen: Ergebnisse aus Experimenten vor dieser Testreihe.

15.6 Ergänzende Informationen zu Kapitel 8

15.6.1 APU-Lastprofile

Tabelle 15-17: Durchschnittliche CO-Konzentrationen hinter dem WGS-Reaktor und dem Reformer mit den vier Kraftstoffen während der drei APU-Lastprofile.

Durchschnittliche CO-Konzentration	**HC-Kerosin / Vol.-%**		**NExBTL-Diesel / Vol.-%**		**EcoPar-Diesel / Vol.-%**		**Ultimate-Diesel / Vol.-%**	
„Lutsey Modi Mittel“	**WGS**	**ATR**	**WGS**	**ATR**	**WGS**	**ATR**	**WGS**	**ATR**
40%-20 min	0,84/ 0,99	9,93/ 11,04	1,06	10,40	1,02	10,56	1,03	10,72
80%-20 min	1,08/ 1,23	9,93/ 11,53	1,49	10,61	1,61	11,54	1,75	11,54
45%-110 min	0,85/ 1,09	10,39/ 12,94	1,06	10,10	1,20	10,07	1,34	12,16
80%-20 min	1,23/ 1,36	10,79/ 14,43	1,66	10,35	1,92	10,30	1,98	13,61
55%-100 min	0,89/ 1,19	10,82/ 14,15	1,20	10,12	1,29	10,20	1,45	14,04
40%-30 min	0,84/ 1,29	11,04/ 14,74	1,21	9,97	1,37	10,32	1,91	14,56
„Lutsey Modi Einfach“	**WGS**	**ATR**	**WGS**	**ATR**	**WGS**	**ATR**	**WGS**	**ATR**
40%-20 min	0,82	10,04	1,04	9,66	0,97	9,50	1,11	10,24
70%-10 min	0,96	10,04	1,52	10,02	1,47	9,82	1,41	10,92
40%-120 min	0,86	10,46	1,08	10,22	1,20	9,98	1,40	11,37
70%-10 min	1,10	10,52	2,16	9,92	1,59	10,10	1,74	12,36
50%-110 min	0,89	10,80	1,35	10,19	1,32	10,29	1,49	13,42
40%-30 min	0,83	10,84	1,25	10,28	1,40	10,28	1,56	13,90
„Lutsey Modi Schwer“	**WGS**	**ATR**	**WGS**	**ATR**	**WGS**	**ATR**	**WGS**	**ATR**
40%-20 min	0,91	10,38	0,99	9,52	1,05	9,11	1,18	10,94
80%-40 min	1,25	11,12	1,55	10,13	1,61	10,21	1,67	11,13
50%-90 min	0,95	12,13	1,26	10,17	1,20	9,98	1,50	13,81
80%-40 min	1,15	12,77	1,92	10,29	1,98	10,79	2,11	13,86
60%-80 min	0,99	13,18	1,32	10,11	1,32	10,53	1,71	14,83
40%-30 min	0,95	13,20	1,25	10,23	1,44	10,42	1,58	14,21

15.6.2 Brennstoffzellendegradation bei An-/ Abschaltvorgängen

In diesem Abschnitt wird zunächst auf generell beobachtete Deaktivierungsmechanismen bei Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen eingegangen und sich dabei auf die Zusammenfassung aus [185] gestützt[42]. Darauf folgt ein Literaturüberblick über die Deaktivierungsmechanismen und Beobachtungen verschiedener Forschergruppen während des Abfahrens von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (HT/ NT). Weiterhin werden in der Literatur diskutierte Strategien zur Vermeidung der Degradation beschrieben. Neben Systemstrategien wird in der Literatur auch vielfach auf den Einsatz alternativer stabilerer Materialien hingewiesen [189; 192].

Aufgrund der ähnlichen Struktur und der eingesetzten Elektrodenmaterialen überschneiden sich die Deaktivierungsmechanismen bei der PEFC, der HT-PEFC und der Phosphorsauren Brennstoffelle (phosphoric acid fuel cell, PAFC). Generell lassen sich die Mechanismen in verschiedene Kategorien unterteilen, die im Folgenden kurz vorgestellt werden:

- Katalysatordegradation
- Kohlenstoffkorrosion
- Brennstoffverarmung
- Membrandegradation
- Elektrolytdegradation

Bei der Katalysatordegradation spielen die Effekte der Katalysatorauflösung, Partikelagglomeration, Partikelablösung und Kohlenstoffkorrosion zusammen. Als Folge daraus sinkt die elektrochemisch aktive Oberfläche. Die Auflösung des Katalysators tritt bei der PEFC vornehmlich bei Zellspannungen im Bereich zwischen 0,65-1,1 V [190; 193] auf, wird aber ebenso von der Temperatur und der Feuchtigkeit bestimmt. Wie in [194] gezeigt, steigt die Auflösung des Katalysators in der Nähe der offenen Klemmspannung (open circuit voltage, OCV) ebenfalls, wenn Pt in Kombination mit dem Polymer PBI eingesetzt wird. Im Vergleich zu der Kombination Pt/ H_3PO_4 erhöht der zusätzliche Einsatz von PBI die Katalysatorauflösung um bis zu zwei Größenordnungen bei 0,87 V Klemmspannung. Der Effekt der Katalysatorlösung wird allerdings als verhältnismäßig marginal angesehen. Bei der PAFC wurden ähnliche Phänomene beobachtet. Die Auflösung und Agglomeration von Pt-Partikeln wird in der Gegenwart von Luft und Phosphorsäure bei Potentialen höher 0,8 V gefördert [195; 196], bei 1 V ist die Auflösung der Hauptdeaktivierungsmechanismus [196]. Neben der Spannung löst sich der Katalysator abhängig von der Temperatur auf. Bei der HT-PEFC wurde eine starke Kathodendegradation bei einer Spannung von 0,9 V beobachtet, während die Anode unbeschädigt blieb [188].

Die Korrosion des Kohlenstoffträgers führt zu einer Reduktion der Elektrodenschichtdicke sowie einer veränderten Porenstruktur und Rissen in der Elektrode. Dies vermindert den Kontakt zwischen Katalysator und Träger und führt demnach erneut zur Reduktion der aktiven Oberfläche. Der Prozess tritt vornehmlich bei Lastzyklen und dabei verstärkt bei hohen Potentialen (>1 V) auf

[42] Im weiteren Umfang des Themas PEFC/ HT-PEFC-Degradation und Strategien zur Minimierung derselben, sind unter anderem in [186-191] Reviews zu finden, die den Leistungsverlust, unterteilt für die einzelnen Brennstoffzellenbauteile und Betriebszustände, detailliert zusammenfassen.

und wird durch Platin katalysiert [197; 198]. Für gewöhnlich wird allerdings die Reaktion von Kohlenstoff mit Wasser als Quelle der Kohlenstoffkorrosion[43] zitiert (Gleichung (15-20)), welche aber ein deutlich niedrigeres Standardpotential U^0 als die offene Klemmspannung besitzt [185]:

$$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2 \qquad U^0 = 0{,}21\ V \tag{15-20}$$

Bei höheren Potentialen kann es zur direkten Oxidation des Kohlenstoffs kommen (Gleichungen (15-21) und (15-22)) [185]:

$$C + O_2 \leftrightarrow CO_2 \qquad U^0 = 1{,}02\ V \tag{15-21}$$

$$C + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO \qquad U^0 = 0{,}71\ V \tag{15-22}$$

Die Korrosionsrate von Kohlenstoff erhöht sich drastisch bei der Anwesenheit von Sauerstoff, wurde aber ebenso in sauerstofffreien Atmosphären beobachtet [199]. Dies spricht dafür, dass Sauerstoff in Nebenreaktionen gebildet wird. Generell tritt verstärkt Kohlenstoffkorrosion bei Start-/ Stopp-Zyklen auf und es degradiert vornehmlich die Kathode. Kohlenstoffkorrosion tritt stets in Verbindung mit Katalysatordegradation auf [185] und ist neben dem Potential ebenfalls stark abhängig von der Temperatur und dem Wasserpartialdruck [200]. Daneben ist die Kohlenstoffkorrosion während An-/ Abfahrvorgängen ebenfalls von der Sauerstoff- und Wasserstoffkonzentration der Spülmedien abhängig [201]. Neben der Elektrode kann ebenfalls die aus Kohlenstoff bestehende Gasdiffusionsschicht korrodieren.

Degradation durch Brennstoffverarmung tritt vornehmlich bei sehr hohen Brennstoffnutzungsgraden, hohen Stromdichten, Start-/ Stopp-Zyklen und Anodenspülung mit Luft auf [202]. Die Degradation ist umso drastischer, je stärker die Brennstoffe verarmen. Bei starker Brennstoffverarmung können negative Zellspannungen auftreten, welche zu deutlicher Elektrodenkorrosion durch Reaktion mit Wasser oder Wasserelektrolyse führen können [185; 202; 203]. Lokale Brennstoffverarmung tritt unter anderem bei Start-/ Stopp-Zyklen auf, während denen der Anodenkanal zeitweilig mit einem Spülmedium durchströmt wird. Dadurch bildet sich eine Gasfront innerhalb der Anodenkanäle aus. Abhängig von der Verweilzeit bilden sich nach und nach lokale Bereiche aus, in denen es zur Brennstoffverarmung kommt. Beim Auftreten einer H_2/ O_2-Gasfront an der Anode (Spülmedium Luft) bei gleichzeitigem Vorliegen von O_2 an der Kathode tritt der „reverse current mechanism“ auf. Dabei diffundieren durch Korrosion (Gleichung (15-20)) oder Elektrolyse produzierte Wasserstoffprotonen von der Kathode zur Anode [204]. Neben der Aufspaltung von Wasser (Gleichung (15-23)) sind weitere Nebenreaktionen möglich. Dazu zählen die Oxidation von Platin (Gleichung (15-24) und (15-25)) sowie die Aufspaltung von Platin in Protonen und Elektronen (Gleichung (15-26)) [205].

[43] Eine zusätzliche Anzahl von Reaktionen, die potentiell mit der Degradation in der Brennstoffzelle in Verbindung gebracht werden können, ist in [185, Tabelle 1] zu finden.

$$H_2O \leftrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad U^0 = 1{,}229\,V \tag{15-23}$$

$$Pt + H_2O \leftrightarrow PtOH + H^+ + e^- \tag{15-24}$$

$$PtOH \leftrightarrow PtO + H^+ + e^- \tag{15-25}$$

$$Pt \leftrightarrow Pt^{2+} + 2e^- \tag{15-26}$$

In der Literatur herrscht aufgrund unterschiedlicher Testprotokolle bisher Uneinigkeit darüber, ob Start- oder Abfahrvorgänge einen stärkeren Degradationseffekt ausüben.

Bei der Membrandegradation wird zwischen chemischer, mechanischer und thermischer Degradation unterschieden. Bei allen Mechanismen verliert die Membran ihre Strukturintegrität (Löcher, Verdünnung), wodurch die Zellleistung stark reduziert werden kann [185]. Die chemische Degradation wird durch das in kleinen Mengen in Nebenreaktionen entstehende Wasserstoffperoxid und daraus wiederum entstehenden Radikalen hervorgerufen [206; 207]. Mechanische Belastungen erfährt die Membran beim Zyklisieren der Last, der Temperatur oder während des An- und Abfahrens. Dabei schwillt die Membran an und schrumpft wieder zusammen [208; 209]. Bei der thermischen Degradation kann es beispielsweise zur Umverteilung der Phosphorsäure kommen. Dies wird durch eine sinkende Viskosität bei höheren Temperaturen begünstigt.

Der Verlust von Phosphorsäure aus der Membran durch Verdampfung tritt bei erhöhten Betriebstemperaturen und Stromdichten (ab 0,7 A/cm²) auf [185] und ist zusätzlich abhängig von den Gasvolumenströmen [210]. Die Verdampfungsrate steigt exponentiell mit der Temperatur an, allerdings sind die Mengen an verlorenem Elektrolyten trotzdem noch vernachlässigbar klein [191]. Ebenso kann es zum Austrag der Phosphorsäure durch Wasserdampf kommen. Dies tritt besonders stark auf, sobald der Wasserdampf auskondensiert [211]. Weiterhin kann der Elektrolyt durch die Gasdiffusionsschicht treten und von den Bipolarplatten aufgenommen werden (bei graphitischen Bipolarplatten). In Untersuchungen von [212] wurden zwischen 10 % und 25 % der Phosphorsäure in den Bipolarplatten nachgewiesen. Bei zu niedriger Konzentration an Phosphorsäure in der Membran verringert sich die Lebensdauer der Zelle [213; 214].

Neben den genannten Deaktivierungsmechanismen sind bestimmte Reformatkomponenten oder Komponenten in der Luft schädlich für die Brennstoffzelle. Die Anlagerung von Kohlenmonoxid auf dem Brennstoffzellenkatalysator ist eine reversible Form der Deaktivierung, die durch Spülen der Brennstoffzelle mit beispielsweise Inertgas wieder rückgängig gemacht werden kann. Während des An-/ Abfahrens ist mit starker Deaktivierung zu rechnen, wenn Reformat bei zu niedrigen Temperaturen an der Anode vorliegt, da dabei verstärkt Kohlenmonoxid auf dem Katalysator adsorbieren kann [215]. Irreversible Deaktivierung tritt bei Schwefelverunreinigung auf. Ebenso

beeinflussen Kohlenwasserstoffe im Reformat die Zellleistung einer PEFC negativ. Beispiele dafür sind in [26; 216; 217] gegeben.

Ebenfalls sollte stets der Brennstoffzellenbetrieb unter Leerlaufspannung vermieden werden, da hierbei mit starker Deaktivierung zu rechnen ist [209; 215; 218; 219].

Die Arbeit von Kim et al. [215] behandelt die Thematik der Alterungsbeständigkeit einer HT-PEFC bei täglichen Start/ Stopp-Zyklen mit Reformat. Dabei wurde die Zelle bis auf 150 °C aufgeheizt und bei 120 °C Anode und Kathode zeitgleich mit Brennstoff (λ_A=1,6) und Luft (λ_K=2,5) versorgt. Es folgte ein 12 h-Betrieb bei i=0,2 A/cm². Danach wurde die Last entkoppelt, die Gasversorgung gestoppt und die Brennstoffzelle herunterkühlen gelassen. Weiterhin wurden drei verschiedene Reformatzusammensetzungen untersucht. Über 20 Zyklen degradierte die Zelle bei Betrieb mit reinem Wasserstoff um 170 µV/h, bei Betrieb mit 80 % H_2, 19,5 % CO_2, 0,5 % CO um 160 µV/h und bei Betrieb mit 80 % H_2, 16 % CO_2, 2,0 % CO und 2,0 % CH_4 um 270 µV/h. Die starke Degradation unter Start/ Stopp-Betrieb wurde auf eine erhöhte Aktivierungsüberspannung zurückgeführt. Ebenso provozierten OCV-Bedingungen durch verbliebene Reaktanden an den Elektroden Katalysatorsintern. Weiterhin wurde vermutet, dass Wasser beim Abkühlen der Zelle auskondensiert ist. Die unterschiedliche Degradation in Abhängigkeit von der Reformatzusammensetzung wurde mit dem erhöhten Anteil an CO begründet.

Schmidt und Baurmeister [200] beobachteten eine erhöhte Degradation ihrer Celtec®-P 1000 Membran-Elektroden-Einheit nach 240 Start/ Stopp-Zyklen von 0,2 mV/Zyklus oder 11 µV/h. Im Vergleich dazu degradierte die Zelle unter stationären Bedingungen mit lediglich 5 µV/h (T=160 °C, i=0,2 A/cm², trockener H_2). Die verstärkte Degradation bei dynamischem Betrieb wurde auf den „reverse current mechanism“ zurückgeführt, der eine erhöhte Kohlenstoffkorrosion der Kathode hervorrief. Während des Abfahrens der Einzelzelle wurden die Kanäle der Bipolarplatten nicht gespült. Allerdings wurden während der anschließenden Stillstandsphase die Ventile an Ein- und Austritt offen gelassen, sodass Luft hineindiffundieren konnte.

Hartnig und Schmidt untersuchten eine HT-PEFC mit drei verschiedenen Kathodenmaterialen unter Start/ Stopp-Bedingungen [205]. Während einer ersten Testreihe wurden die Anodenkanäle der drei Zellen während 150 Start/ Stopp-Zyklen beim Anfahren mit Wasserstoff und beim Abfahren mit Luft gespült, sodass sich die kritischen H_2/ O_2-Fronten ausbilden konnten. Die Kathode wurde dabei ständig mit Luft versorgt. Die Zelle wurde bei 180 °C ohne Last betrieben und alle 90 s zyklisiert. Bei einer Verweilzeit der kritischen Gasfront von ungefähr 3 s innerhalb der Zelle konnten bei jedem Zyklus deutliche CO_2-Peaks gemessen werden, die auf eine starke Kohlenstoffkorrosion zurückzuführen waren. Die beständigste Zelle mit einer Platinlegierung auf stabilisiertem Kohlenstoff wurde in einer zweiten Testreihe täglich zyklisiert (157 Zyklen, 4000 h insgesamt). Die Betriebsdauer bei 180 °C, i= 0,2 A/cm² und λ_A= 1,2, λ_K= 2 betrug 16 h. Danach wurde die Zelle für 8 h herunterkühlen gelassen und dabei die Kanäle der Bipolarplatten nicht gespült. Ebenso wurden die Ein- und Ausgänge der Zelle nicht verschlossen, sodass Luft hineindiffundieren konnte. Über den Betriebszeitraum konnte eine Degradation von 19 µV/h oder 0,48 mV/Zyklus beobachtet werden. Es wurde argumentiert, dass die größte Degradation während des Abfahrens aufgetreten war, da dort die Verweilzeit der H_2/ O_2-Front innerhalb der Zelle um ein Vielfaches größer war als während des Anfahrens. Ebenfalls war die Temperatur beim Abfahren höher, was sich positiv auf die Reaktionskinetik auswirkte.

In der Arbeit von Moçotéguy et al. [220] wurden eine Einzelzelle und ein 500 W_{el} HT-PEFC-Stack mit Celtec®-P 1000 MEA über einen Zeitraum von 1000 h und 674 h unter verschiedenen Betriebsbedingungen (stationärer Betrieb, Lastzyklen, Start/ Stopp-Zyklen) betrieben. Die Zelle wurde abgefahren, indem das H_2/ CO-Gemisch (1 % CO, Rest H_2, trocken) beim Abkühlen in der Anode verblieb, während die Kathode mit N_2 gespült wurde. Beim Wiederanfahren wurden Anode und Kathode mit Stickstoff gespült, bevor das H_2/ CO-Gemisch und Luft wieder zugegeben wurden. Im Kontrast zu der sehr stabilen Leistung bei stationärem Betrieb und den Lastzyklen, ergab sich eine durchschnittliche Alterung von 1 mV/Zyklus während des Start/ Stopp-Betriebs. Beim Stack wurde für das Abfahren zunächst die Last heruntergeschaltet (i=0,02 A/cm²). Danach wurde die Luftzufuhr gestoppt und der Abfall der Spannung abgewartet, bevor bei 120 °C die Anodenversorgung mit Reformat (70 % H_2, 29 % CO_2 und 1 % CO) eingestellt wurde. Die Kanäle wurden danach nicht mehr separat durchspült. Während des Anfahrens wurde nach Erreichen einer Stacktemperatur von 100 °C Reformat zugegeben und die Last mit i=0,01 A/cm² angeschaltet. Ab 120 °C wurde die Luftzufuhr gestartet und anschließend die Last weiter gesteigert. Auf der Stackebene ergab sich eine erhöhte Degradation von 84 µV/h während der ersten vier Start/ Stopp-Zyklen, die aber keinen signifikanten Einfluss auf den Abfall der Spannung während des darauffolgenden stationären Betriebs hatte (30 µV/h im Vergleich zu 39 µV/h im Betrieb zuvor). Im Gegensatz dazu degradierte der Stack nach weiteren drei Start/ Stopp-Zyklen (49 µV/h) mit durchschnittlich 139 µV/h deutlich stärker.

Pinar et al. [211] führten 60 Start/ Stopp-Zyklen mit einer HT-PEFC mit Dapozol® G55 Membran-Elektroden-Einheit der Firma „Danish Power Systems“ durch. Die Anode sowie die Kathode wurden dabei durchweg mit Stickstoff gespült (0,1 l/min), um kritische H_2/O_2-Fronten zu vermeiden. Neben dem Anfahren und dem Abfahren wurde die Zelle ebenfalls im Stillstand bei 100 °C mit N_2 durchströmt. Im Betrieb bei 160 °C und Wasserstoff/ Luft (λ_A= 1,5 und λ_K= 2) konnte eine Degradation von 57 µV/h und 2,4 mV/Zyklus beobachtet werden. Beachtenswert war, dass es trotz dauerhaften Spülens mit Stickstoff während des Abfahrens nahezu 5 h dauerte, bevor die Zellspannung unter einen Wert von 0,2 V sank. Es wurde vermutet, dass es in diesem Zeitraum verstärkt zur Kohlenstoffkorrosion kam.

Ein prägnanter Überblick über weitere An-/ Abfahrexperimente und deren Ergebnisse wird in [189, Tabelle 1] gegeben.

In der Veröffentlichung von Kannan et al. [209] wird als Abfahrstrategie für einen Fünfzeller HT-PEFC Stack vorgeschlagen, erst die Luftzufuhr an der Kathode einzustellen, nach 60 Sekunden ebenso die Reformatzufuhr auf der Anodenseite zu unterbinden und die Anode mit Stickstoff zu spülen. Dadurch kam es zu einem raschen Potentialausgleich und folglich einem Absinken der Klemmspannung. Gestartet wurde mit einem Stickstoffstrom auf der Anodenseite und keinem Medium auf der Kathodenseite. Bei einer Temperatur von 115 °C wurde dann auf Brenngas (Anode) und um 30 Sekunden versetzt auf Luft (Kathode) umgestellt. Die Methodik wurde im zeitlichen Wechsel mit einem H_2/ N_2-Gemisch, bestehend aus 80 Vol.-% H_2 und 20 Vol.-% N_2 und einem Reformat mit der Zusammensetzung 74,8 Vol.-% H_2, 25 Vol.-% CO_2 und 0,2 Vol.-% CO (beide trocken) während 1562 Zyklen (4160 h) getestet. Bei einer Stöchiometrie von λ_A=1,25 und λ_K=2,5 und einer Stromdichte von i= 0,03 A/cm² wurde eine durchschnittliche Degradation von 11 µV/Zyklus gemessen, bei i= 0,25 A/cm² lag die Degradation bei 26 µV/Zyklus. Beim Vergleich

der Degradation mit Daten eines HT-PEFC Stacks bei stationärem Betrieb (1600 h) wurde festgestellt, dass diese unter Anwendung der entwickelten Strategien nicht höher war als im stationären Betrieb. Demgegenüber wurde eine deutlich erhöhte Deaktivierung der Zelle unter OCV-Bedingungen beobachtet, welche die Spannung im Durchschnitt um 133 µV/Zyklus absinken ließ. Die signifikante Deaktivierung unter OCV-Bedingungen wurde mit einer verminderten Gasdichtigkeit der Membran und folglich einem erhöhten Gascrossover begründet. Ebenso wurden Kohlenstoffkorrosion und Verlust der elektrochemisch aktiven Oberfläche identifiziert.

Shen et al. [221] untersuchten Möglichkeiten zum An- und Abfahren einer PEFC. Die Autoren verweisen dabei explizit auf die Problematik einer sich ausbildenden H_2/ O_2-Front beim Spülen der Anode mit Luft. Diese führt zu starken Potentialunterschieden zwischen Anode und Kathode und damit verstärkt zur Degradation. Die effektivste Methodik während des Anfahrens war, den Anodenkanal mit Stickstoff zu spülen, bevor Wasserstoff hinzugegeben wurde. Weiterhin wird darauf hingewiesen, dass möglichst hohe Volumenströme an Wasserstoff/ Luft gewählt werden sollten, falls eine H_2/ O_2-Front nicht vermieden werden kann. Während des Abfahrprozesses tritt die Problematik der H_2/ O_2-Front ebenfalls auf. Allerdings ist eine Stickstoffspülung während des Abfahrens nicht effektiv, da H_2 stark auf dem Katalysator absorbiert und erst bei langer Spüldauer vollständig ausgetragen werden kann. Daher bot sich die Kopplung einer Dummy-Last an. Dadurch wurden die Reaktanden verbraucht und das Potential beider Elektroden auf ein ähnliches Niveau gesenkt.

In der Arbeit von Kim et al. [222] werden An- und Abfahrstrategien mittels des Einsatzes von Dummy-Lasten diskutiert. Beste Zellstabilität wurde erreicht, wenn während des Anfahrens eine Dummy-Last nach der Zugabe von Wasserstoff in den Anodenkanal angelegt wurde. Der Wasserstoff reagierte mit dem verbliebenen Sauerstoff auf der Kathodenseite und senkte somit das Zellpotential und die Gefahr der Elektrodenkorrosion. Dadurch konnten hohe Potentiale durch kritische H_2/ O_2-Fronten minimiert werden. Während des Abfahrens wurde, analog zur Methodik aus [221], eine Dummy-Last angelegt, um das Potential zwischen den Elektroden auszugleichen. Dazu wurde dem Anodenkanal eine gewisse Zeit (hier 10 s) weiterhin Wasserstoff zugegeben, nachdem der Luftstrom auf der Kathodenseite bereits gestoppt worden war. Die Ergebnisse zeigten eine deutlich reduzierte Degradation nach 1200 Start/ Stopp-Zyklen bei der Zelle mit Dummy-Last im Vergleich zu der ohne.

Perry et al. [192] verwendeten ebenfalls Dummy-Lasten zum An- und Abfahren der Brennstoffzelle und konnten damit eine sehr geringe Degradationsrate von 4 µV/Zyklus bei mehr als 12000 Zyklen erreichen. Im Vergleich dazu degradierte ihr Stack, der während des An- und Abfahrens mit Wasserstoff/ Luft gespült wurde, mit 100 µV/Zyklus.

Yu et al. [223] verwendeten ebenfalls eine Dummy-Last zum Abfahren ihrer Zelle. Die Last wurde angeschlossen um bei weiterer Wasserstoffzufuhr an der Anode den Sauerstoff an der Kathode zu verbrauchen. Dabei untersuchten sie während 1500 Zyklen zusätzlich den Einfluss von geschlossenen Ventilen am Kathodenein- und -ausgang. Die Autoren berichten, dass die Degradation der Zelle signifikant reduziert werden konnte, wenn die Ventile geschlossen waren. Dies äußerte sich in einem halbierten Verlustverhältnis[44] der elektrochemisch aktiven Oberfläche nach 1500 Zyklen.

[44] Die Definition ist in [223] zu finden.

Die Ergebnisse der Arbeit von Jo et al. [224] zeigen einen positiven Effekt auf die Zellstabilität, wenn während des Anfahrens der Zelle zunächst Wasserstoff auf der Anodenseite zuzugeben und verzögert (hier 3 s) Luft auf der Kathodenseite. Im Vergleich mit einer Zelle, bei der Wasserstoff und Luft zeitgleich hinzugegeben wurden, konnte die Degradationsrate von 0,68 mA/cm²/Zyklus auf 0,47 mA/cm²/Zyklus bei 1200 Zyklen und damit um ungefähr 30 % gesenkt werden. Der positive Effekt wurde durch verminderte Kohlenstoffkorrosion und Katalysatordegradation begründet. Die Abfahrprozedur bestand erneut darin, die Luftzugabe vor der Wasserstoffzugabe zu beenden, um mittels einer Dummy-Last die Zellspannung schnell abzubauen. Nachdem auch die Wasserstoffzufuhr beendet war, wurden Anode und Kathode zusätzlich mit Luft gespült (20 s).

Abseits der bisher diskutierten Möglichkeiten zum An-/ Abfahren der Brennstoffzelle verfolgen Engl et al. eine neue Methodik [225; 226]. In ihren Tests spülten sie die Anode während des Anfahrens zunächst mit einem Wasserstoff/ Kohlenmonoxid-Gemisch und später während des Abfahrens mit reinem Sauerstoff beziehungsweise Luft (jeweils 180 s). Die Kathode wurde über den gesamten Zeitraum mit Sauerstoff beziehungsweise Luft durchspült. Die Ergebnisse aus [225] zeigen deutlich, dass die Kohlenstoffkorrosion der Kathode mit zunehmendem CO-Gehalt (getestet zwischen 1-10 Vol.-%) im Reformat abnahm (gemessen an der Menge austretenden Kohlendioxids). Der Effekt war deutlicher für das Abfahren als das Anfahren, hatte aber in beiden Fällen einen positiven Einfluss. So konnte im Vergleich zum Betrieb mit reinem Wasserstoff und Sauerstoff bei Verwendung eines Reformats mit 10 Vol.-% CO während des Anfahrens zwischen 16 % und 39 % weniger Kohlenstoff korrodiert werden, während des Abfahrens zwischen 81 % und 87 %. Die verminderte Kohlenstoffkorrosion an der Kathode wurde damit begründet, dass durch einen höheren Kohlenmonoxidpartialdruck im Reformat ein größerer Anteil der aktiven Katalysatorzentren während des Startens und Abfahrens durch CO belegt werden konnten. Dadurch standen diese Zentren nicht mehr zur Wasserstoffadsorption zur Verfügung. Während des Spülvorgangs mit Reformat (Anfahren) und Sauerstoff beziehungsweise Luft (Abfahren) kam es so nur vereinzelt zur Wasserstoffoxidation, welche zu Anodenpotentialen führt, die eine Kohlenstoffkorrosion auf der Kathode provozieren. Der Effekt war deutlicher während des Abfahrens als während des Anfahrens, da CO beim Anfahren und damit bei höheren Temperaturen (hier 180 °C) mit der schnell ablaufenden H_2-Oxidation konkurrieren muss. Während des Abfahrens hingehen war die aktive Oberfläche bereits mit einer größeren Menge an Kohlenmonoxid gesättigt, wodurch folglich weniger Wasserstoff oxidiert wurde. Zeitgleich wurde ein Teil des Sauerstoffs ebenfalls zur CO-Oxidation genutzt. In [226] wurde in Ergänzung zu [225] neben dem Einfluss des CO-Gehalts im Reformat die Zelltemperatur (80 °C, 120 °C, 160 °C), der Spülvolumenstrom (12 l_N/h, 18 l_N/h, 24 l_N/h) und eine Befeuchtung des Reformatstroms untersucht. Es stellte sich heraus, dass sowohl während des Starts, als auch während des Abfahrens die niedrigste Zelltemperatur, der höchste Volumenstrom und der höchste CO-Gehalt die geringste Kohlenstoffkorrosion hervorriefen. Der Einfluss der Zelltemperatur war am stärksten ausgeprägt. Dieser Zusammenhang galt unabhängig von der Befeuchtung des Anodengases. In einem weiteren Alterungstest wurden die Zellen 50-mal an- und abgefahren. Es konnte beobachtet werden, dass die Menge an korrodiertem Kohlenstoff bei Betrieb mit 10 Vol.-% CO und 90 Vol.-% H_2 um 30 % während des Anfahrens und um 64 % während des Abfahrens geringer war im Vergleich zum Betrieb mit 10 Vol.-% N_2 und 90 Vol.-% H_2. Die Zugabe von CO hatte ebenfalls einen positiven

Einfluss auf die elektrochemisch aktive Fläche, die Stromdichteverteilung innerhalb der Zelle und die Polarisationskurve.

Eine weitere Methodik, welche in dem Patent von Zhang et al. [227] dargestellt ist, beinhaltet das Spülen der Bipolarplattenkanäle beider Elektroden mit Wasserstoff in Kombination mit dem Einsatz einer Dummy-Last.

Weitere Methoden, wie beispielsweise die Zirkulation des Anodenabgases, das Spülen der Kanäle mit Wasserstoff oder ein Kurzschluss zum Abbau der Klemmspannung werden in der Rezension von Yu et al. [189] genannt und sind dort übersichtlich in Tabelle 4 dargestellt.

Diskussion

Die bekannten Deaktivierungsmechanismen bei Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen lassen sich in Katalysatordegradation, Kohlenstoffkorrosion, Brennstoffverarmung, Membrandegradation und Elektrolytdegradation unterteilen. Aufgrund der transienten Betriebsbedingungen ist während des An- und Abfahrens der Brennstoffzelle verstärkt mit Degradation zu rechnen. In der Literatur wird vornehmlich die Kohlenstoffkorrosion auf der Kathode als Hauptdeaktivierungsgrund genannt. Versuche, die Brennstoffzelle mit gleichzeitiger Zugabe der Reaktanden anzufahren und mit Luft oder ohne Spülen abzufahren, ergaben eine deutliche Verschlechterung der Zellleistung. Möglichkeiten, die Degradation bei Start/ Stopps zu minimieren, liegen auf der Material- oder Systemstrategieebene. Es wurde eine Reihe von Systemstrategien mit dem Ziel entwickelt, die Klemmspannung während des An-/ Abfahrens möglichst schnell abzusenken. Dadurch sollen schädliche OCV-Bedingungen und kritische H_2/ O_2-Fronten an der Anode vermieden oder minimiert werden. Die Strategien umfassten das Spülen der Anode/ Kathode mit Stickstoff oder Wasserstoff, das zeitlich versetzte Spülen der einzelnen Kanäle mit Reaktanden sowie die Anwendung einer Dummy-Last zur Reduzierung der Zellspannung. Falls es verfahrenstechnisch nicht anders lösbar ist, bietet sich das Spülen mit möglichst hohen Volumenströmen an, um die Verweilzeit der kritischen H_2/ O_2-Front zu minimieren. Das Spülen mit Stickstoff ist für mobile Anwendungen aufgrund eines zusätzlichen Speichers nicht attraktiv. Als verfahrenstechnisch einfache Lösung bietet sich daher an eine Dummy-Last zu verwenden, um bei An-/ Abfahrvorgängen die Zelldegradation zu minimieren. Ein vollständig neuer und für den Einsatz in Brennstoffzellensystemen interessanter Ansatz aus [225; 226] umfasst die Möglichkeit, einen stabilen Zellbetrieb während des An-/ und Abfahrens durch das Spülen mit Reformat mit hohen Kohlenmonoxidkonzentrationen zu realisieren.

15.7 Ergänzende Informationen zu Kapitel 9

15.7.1 Temperaturprofile während des Abfahrvorgangs des Brenngaserzeugungssystems

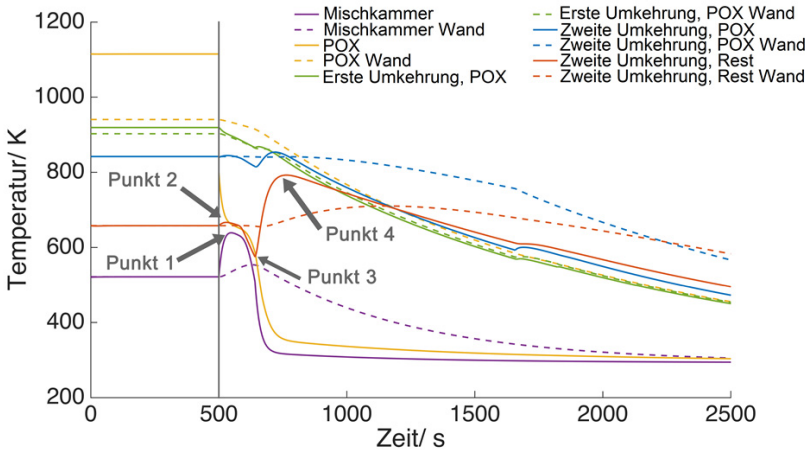


Abbildung 15.16: Fluid- und Wandtemperaturen im autothermen Reformer während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Wasserdampf mit 10000 g/h gewählt. Nach T_{krit} wurden 20000 l_N/h Luft dem Reformer zugegeben.

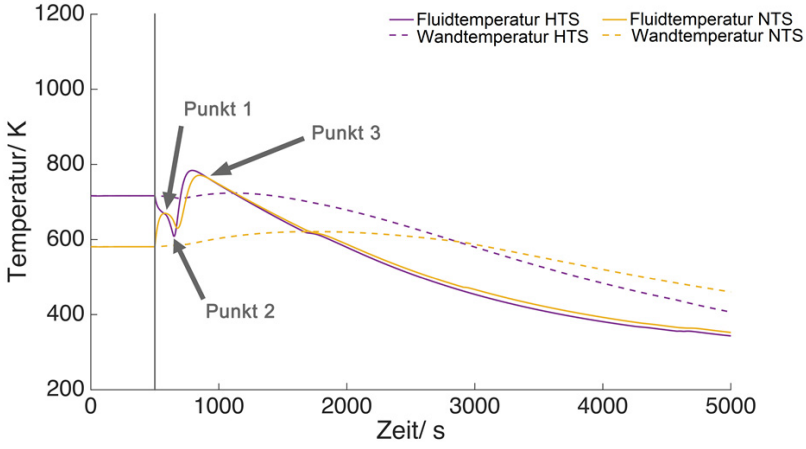


Abbildung 15.17: Fluid- und Wandtemperaturen im Wassergas-Shift-Reaktor während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Wasserdampf mit 10000 g/h gewählt. Nach T_{krit} wurden 20000 l_N/h Luft dem Reformer zugegeben.

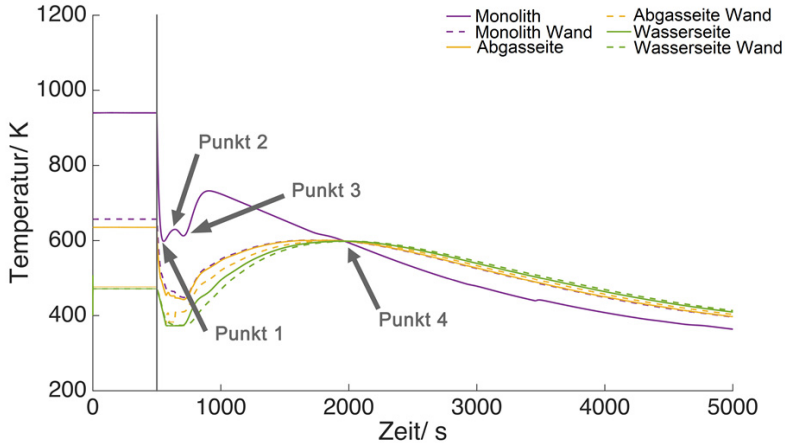


Abbildung 15.18: Fluid- und Wandtemperaturen im Katalytbrenner während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Wasserdampf mit 10000 g/h gewählt. Nach T_{krit} wurden 20000 l_N/h Luft dem Reformer zugegeben.

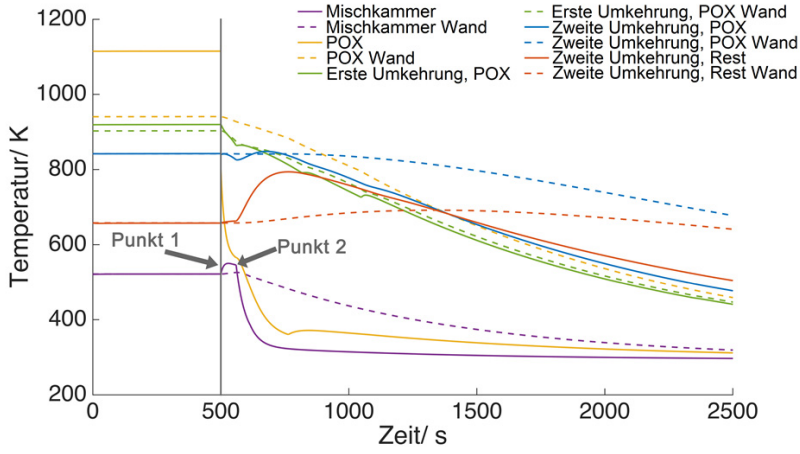


Abbildung 15.19: Fluid- und Wandtemperaturen im autothermen Reformer während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Luft/ Wasserdampf mit 10000 l_N/h Luft und 10000 g/h Wasserdampf gewählt. Nach T_{krit} wurde die Wasserdampfzufuhr unterbunden.

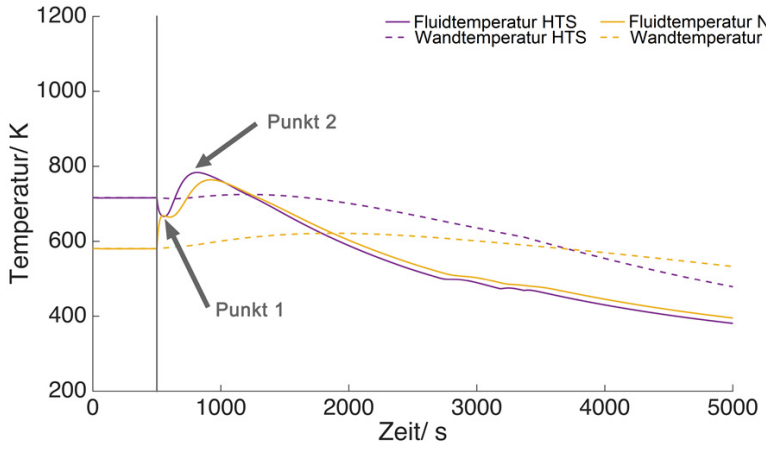


Abbildung 15.20: Fluid- und Wandtemperaturen im Wassergas-Shift-Reaktor während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Luft/ Wasserdampf mit 10000 l_N/h Luft und 10000 g/h Wasserdampf gewählt. Nach T_{krit} wurde die Wasserdampfzufuhr unterbunden.

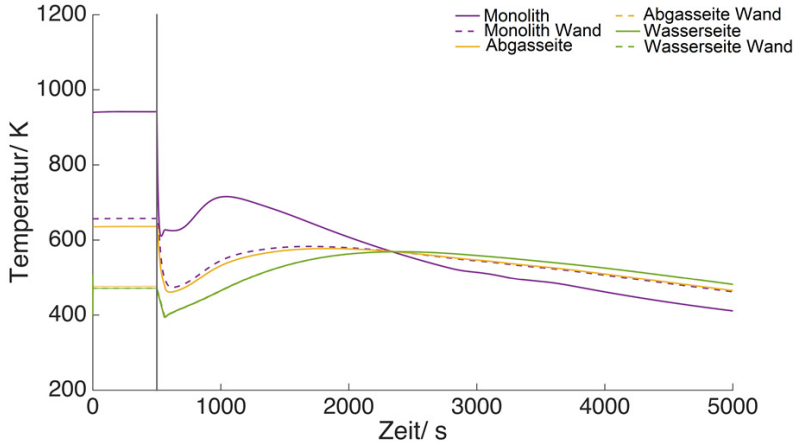


Abbildung 15.21: Fluid- und Wandtemperaturen im Katalytbrenner während des Abfahrvorgangs. Als Spülmedium wurde Luft/ Wasserdampf mit 10000 l_N/h Luft und 10000 g/h Wasserdampf gewählt. Nach T_{krit} wurde die Wasserdampfzufuhr unterbunden.

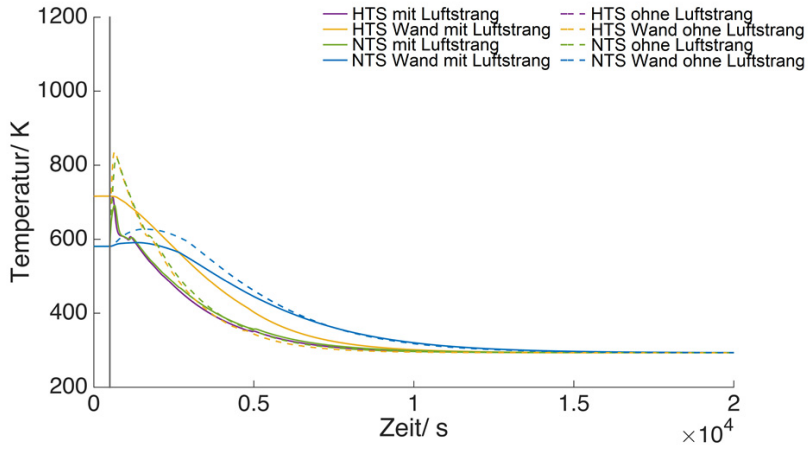


Abbildung 15.22: Verbesserung (a): kurze Abfahrdauer. Temperaturverläufe im Wassergas-Shift-Reaktor. Im Fall mit zusätzlichem Luftstrang wurde zunächst mit 10000 l_N/h Luft und 500 g/h Wasserdampf gespült. Nach T_{krit} wurden zusätzlich 10000 l_N/h Luft hinzugegeben. Im Fall ohne zusätzlichen Luftstrang wurde von Anfang an mit 20000 l_N/h Luft und 500 g/h Wasserdampf gespült. Nach T_{krit} wurde die Wasserzufuhr gestoppt.

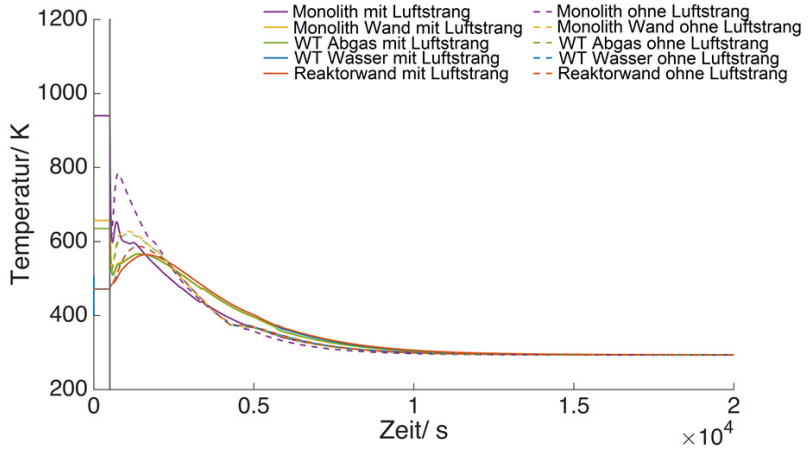


Abbildung 15.23: Verbesserung (a): kurze Abfahrdauer. Temperaturverläufe im Katalytbrenner. Im Fall mit zusätzlichem Luftstrang wurde zunächst mit 10000 l_N/h Luft und 500 g/h Wasserdampf gespült. Nach T_{krit} wurden zusätzlich 10000 l_N/h Luft hinzugegeben. Im Fall ohne zusätzlichen Luftstrang wurde von Anfang an mit 20000 l_N/h Luft und 500 g/h Wasserdampf gespült. Nach T_{krit} wurde die Wasserzufuhr gestoppt.

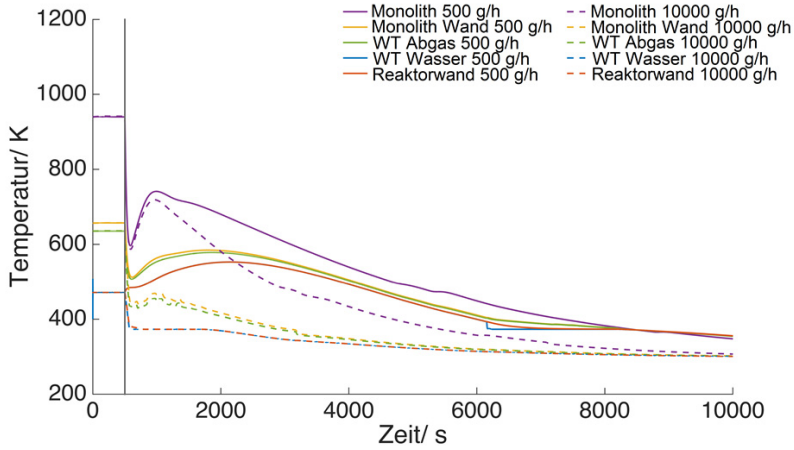


Abbildung 15.24: Temperaturverläufe im Katalytbrenner während der Warmwasserproduktion mit 500 g/h oder 10000 g/h Wasser. Als Spülmedium wurden 10000 l_N/h Luft gewählt.

Detaillierte Beschreibungen der Abbildungen und Diskussion der gezeigten Ergebnisse können in [145] nachgelesen werden.

16 Vermerk zu Veröffentlichungen und studentischen Arbeiten im Rahmen der Dissertation

Im Zusammenhang mit der Abfassung der Dissertation wurde eine Reihe von Teilergebnissen im Vorfeld veröffentlicht. Die folgende Tabelle nennt die Titel der Veröffentlichungen und die Quellen. Ebenfalls ist angegeben, an welcher Stelle die Ergebnisse der Veröffentlichungen in dieser Dissertation verwendet wurden.

Tabelle 16-1: Veröffentlichungen im Rahmen der Dissertation.

Autor	**Titel**	**Jahr**	**Quelle**	**Verwendung in dieser Arbeit**
D. Krekel, R. C. Samsun, J. Pasel et al.	Strategien für den optimierten Betrieb von Brennstoffzellensystemen als Hilfsstromaggregate	2014	Chemie Ingenieur Technik; [228]	Kapitel 5
K.D. Fong, D. Krekel	Optimization of Shutdown Procedures for Water-Gas Shift Catalysts in High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell Systems	2015	249th ACS National Meeting & Exposition; [229]	Kapitel 6
D. Krekel, R. C. Samsun, J. Pasel et al.	Investigation of Operating Parameters in Conjunction with Catalyst Deactivation of the Water-Gas Shift Reactor in a Fuel Cell System	2015	ECS Transactions; [160]	Kapitel 5, 6
D. Krekel, R. C. Samsun, J. Pasel et al.	Operating Strategies for Fuel Processing Systems with a Focus on Water-Gas Shift Reactor Stability	2016	Applied Energy; [162]	Kapitel 5, 6, 7

Weiterhin wurde eine Anzahl an studentischen Arbeiten betreut, deren Ergebnisse zum Teil in die Dissertation einflossen. Dabei handelt es sich um die Arbeiten, welche in Tabelle 16-2 zusammengefasst sind.

Tabelle 16-2: Betreute studentische Arbeiten im Rahmen der Dissertation.

Autor	**Hochschule**	**Arbeit**	**Titel**	**Jahr**	**Quelle**	**Verwendung in dieser Arbeit**
K. D. Fong	Stanford University	Praktikumsbericht	Experimental Studies and Dynamic Modeling of Shutdown Procedures for High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell Systems	2014	[159]	Kapitel 6
T. Kath	Hochschule Mannheim	Bachelorarbeit	Experimentelle Untersuchung von Parametern zum Betrieb eines Wassergas-Shift-Reaktors in einem Brennstoffzellensystem	2015	[230]	Kapitel 6
D. Saner	RWTH Aachen	Bachelorarbeit	Simulation und Entwicklung von Abfahrstrategien eines HT-PEFC-Systems mit Kerosinreformierung	2015	[145]	Kapitel 4.2, 9
K. Prasad	Fachhochschule Aachen	Studienarbeit	Experimental Investigation of the Effect of Oxygen Addition on the Activity/ Stability of the Water-Gas Shift Reactor in a Fuel Cell System	2016	[164]	Kapitel 7

17 Danksagung

Meinen Dank möchte ich zunächst meinem Doktorvater Univ. Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten für die Ermöglichung und Betreuung meiner Dissertation aussprechen. Dem Korreferenten Univ. Prof. Dr.-Ing. Hermann-Josef Wagner sowie dem Prüfungsvorsitzenden Univ. Prof. Dr.-Ing. Eike Stumpf gebührt ebenfalls mein herzlicher Dank.

Seitens des IEK-3 und der Abteilung Brenngaserzeugung und Systeme möchte ich mich zuerst bei meinem Betreuer Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters für die fachliche und organisatorische Betreuung der Arbeit bedanken. Herzlich danken möchte ich ebenfalls meinem Gruppenleiter Dr. Remzi Can Samsun, der mich in zahllosen Diskussionen auf fachlicher Ebene stets beraten konnte, mir aber auch abseits davon bei Fragen aller Art ohne Ausnahme zur Seite stand. Denselben aufrichtigen Dank möchte ich auch Dr. Joachim Pasel aussprechen. Der erfolgreiche Abschluss dieser Arbeit basiert nicht zuletzt auf ihrer unterstützenden Funktion und dem Wissen, welches ich aus ihrer Erfahrung akquirieren konnte.

Daneben möchte ich mich auch bei Herrn Andreas Tschauder, Herrn Uwe Klüttgen und Herrn Jan Meißner für die Unterstützung bei Fragen technischer Art bedanken. Ebenso danke ich Dr. Mikhail Rotov und Herrn Daniel Flachsenberg für ihre Hilfe.

Ein besonderes Dankeschön möchte ich ebenfalls an die Techniker der Abteilung Brenngaserzeugung und Systeme richten. Vor allem möchte ich der helfenden Hand von Matthias Prawitz danken. Er half mir mit großem Engagement und Ausdauer bei der Durchführung der Experimente und bei Problemen am Teststand. Weiterhin möchte ich Herrn Dirk Schmitt, Frau Lydia Lang und Herrn Bert Sobotta für ihr Mitwirken danken.

Auch abteilungsübergreifend möchte ich den Kollegen Dr. Holger Janßen, Dr. Uwe Reimer und Frau Birgit Schumacher für die Unterstützung beim Thema Brennstoffzelle danken.

Die gute kollegiale und offene Art der Mitarbeiter am Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik hat meine Arbeit stark geprägt und wird mich die Zeit am Forschungszentrum Jülich nicht vergessen lassen.

Allen Praktikanten, Studienarbeitern und Abschlussarbeitern, die ihren Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich vielmals.

Abseits des Instituts beeinflussten eine Reihe von Menschen mein Schaffen, deren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit keinesfalls marginal war. Für den Rückhalt während meines gesamten Studiums und der Promotion möchte ich meinen Eltern, Dieter und Gerlinde Krekel sowie meiner Schwester Julia meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Langjährige Freunde unterstützen mich durch den nötigen Ausgleich neben der Arbeit.

Den größten Dank möchte ich zuletzt noch meiner langjährigen Freundin Laura aussprechen. Sie trug mit ihrem Vertrauen, ihrer Zuneigung und der entgegengebrachten Geduld in einem Maße dieser Arbeit bei, der mit diesen Worten nicht ausreichend genug gedankt werden kann.

Band / Volume 343
Entwicklung und Charakterisierung von Nickel/Gadolinium-Ceroxid-basierten Anoden für die metallgestützte Festoxid-Brennstoffzelle
V. Rojek-Wöckner (2016), XVI, 136 pp
ISBN: 978-3-95806-182-8

Band / Volume 344
Reaction-diffusion modelling of hydrogen retention and release mechanisms in beryllium
M. Wensing (2016), 100 pp
ISBN: 978-3-95806-184-2

Band / Volume 345
Light Management by Intermediate Reflectors in Silicon-based Tandem Solar Cells
A. Hoffmann (2016), 199 pp
ISBN: 978-3-95806-186-6

Band / Volume 346
Design eines hocheffizienten Festoxid-Brennstoffzellensystems mit integrierter Schutzgaserzeugung
M. Engelbracht (2016), 190 pp
ISBN: 978-3-95806-189-7

Band / Volume 347
On model and measurement uncertainty in predicting land surface carbon fluxes
H. Post (2016), xviii, 135 pp
ISBN: 978-3-95806-190-3

Band / Volume 348
Bipolarplattenmaterialien für Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse
M. Langemann (2016), I-III, 189, IV-XVIII pp
ISBN: 978-3-95806-192-7

Band / Volume 349
Modellbasierte Ansteuerung räumlich ausgedehnter Aktuator- und Sensornetzwerke in der Strömungsregelung
M. Dück (2016), XIII, 153 pp
ISBN: 978-3-95806-193-4

Band / Volume 350
TRENDS 2015 – Transition to Renewable Energy Devices and Systems
ed. by D. Stolten and R. Peters (2016), 200 pp
ISBN: 978-3-95806-195-8

Band / Volume 351
Dual Phase Oxygen Transport Membrane for Efficient Oxyfuel Combustion
M. Ramasamy (2016), VIII, 136 pp
ISBN: 978-3-95806-196-5

Band / Volume 352
Transport, co-transport, and retention of functionalized multi-walled carbon nanotubes in porous media
M. Zhang (2016), VII, 112 pp
ISBN: 978-3-95806-198-9

Band / Volume 353
Untersuchungen zur Luftqualität in Bad Homburg
C. Ehlers, D. Klemp, C. Kofahl, H. Fröhlich, M. Möllmann-Coers und A. Wahner (2016), IV, 93 pp
ISBN: 978-3-95806-199-6

Band / Volume 354
Herstellung thermisch gespritzter Schichten mit optimierten Spannungseigenschaften
M. Mutter (2016), VI, 142, VII-XXII, xxvi pp
ISBN: 978-3-95806-200-9

Band / Volume 355
Entwicklung selbstheilender Wärmedämmschichten
D. Koch (2016), X, 120 pp
ISBN: 978-3-95806-201-6

Band / Volume 356
Betriebsstrategien für Brenngaserzeugungssysteme zur Anwendung in HT-PEFC-Hilfsstromaggregaten
D. Krekel (2017), IX, 265 pp
ISBN: 978-3-95806-203-0

Weitere ***Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich*** unter
http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp

Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 356
ISBN 978-3-95806-203-0

