
Name der Forschungsstelle(n)

IGF-Vorhaben-Nr. / GAG

Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum :

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema :

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Inhalt

1	Zusammenfassung der Forschungsarbeiten	4
2	Ergebnisse und Zielsetzungen	5
3	Ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse	6
3.1	Biodiesel	7
3.1.1	Herstellung von Biodiesel	7
3.1.2	Zusammensetzung von Biodiesel	7
3.1.3	Physikalische Eigenschaften	10
3.2	Gemischbildung von Biodiesel und Wasser	12
3.2.1	Verdampfung von Biodiesel in einer Kapillare	13
3.3	Verfahrenstechnische Simulationen mit Aspen Plus® / Fortran®	16
3.3.1	Benchmark Simulation mit HT-, NT-Shift und SelOx	17
3.3.2	Reformer mit Shift-Membran-Reaktor	20
3.3.3	Membran-Reformer-Einheit	22
3.3.4	Simulationsergebnisse	25
3.3.5	Zusammenfassung	33
3.4	Reformer / Brenner / Membran	34
3.4.1	Fertigungsplanung der Reformer-Brenner-Einheit	34
3.4.2	Beschaffung der Substrate	35
3.4.3	Katalysatorbeschichtung	35
3.4.4	Katalysatoruntersuchungen	36
3.4.5	Dimensionierung	36
3.4.6	Konstruktion der Reformer-Brenner-Einheit	37
3.4.7	Untersuchungen zur Reformer-Brenner-Einheit	39
3.4.8	Konstruktion des Membranbereiches des Reformers	51
3.4.9	Membranen für die Membran-Reformer-Einheit	52
3.4.10	Membranenfertigung	53
3.4.11	Vorversuche mit verschiedenen Membranen	55
3.4.12	Membrancharakterisierung	57

3.5 Shift / Membran / Reaktor	69
3.5.1 Membranen für den Shift-Membran-Reaktor	69
3.5.2 Konstruktion und Fertigung	70
3.5.3 Fügeverfahren und Materialien	71
3.5.4 Experimentelle Untersuchungen	77
3.5.5 Zusammenfassung und Ausblick	85
4 Wirtschaftliche Bedeutung für kleine und mittlere Unternehmen	87
5 Veröffentlichung der Forschungsergebnisse	88
6 Durchführende Forschungsstellen	89
7 Förderhinweis	89
8 Literaturverzeichnis	90

1 Zusammenfassung der Forschungsarbeiten

Im Bereich mobiler Brennstoffzellenanwendungen sind Brennstoffzellen-APUs (Auxiliary Power Units) für Nutzfahrzeuge (Nfz) im Hinblick auf eine zeitnahe Markteinführung besonders vielversprechend. Zur Verbesserung der Effizienz, Lebensdauer und Wirtschaftlichkeit solcher Systeme werden stetig neue Verfahrenskonzepte diskutiert. Membranverfahren nehmen dabei eine Schlüsselfunktion ein.

Die Entwicklung eines Membranreformers zur on-board Wasserstofferzeugung war übergeordnetes Ziel dieses Forschungsvorhabens. Die Vorteile des Membranreformers gegenüber konventionellen Reformern in Bezug auf Wasserstoffausbeute, Brennstoffumsatz und Wirkungsgrad wurden umfangreich dokumentiert. Ein Demonstrator einer Reformer-Brenner-Einheit für Biodiesel-Betrieb konnte im Rahmen des Forschungsvorhabens realisiert und in Bezug auf optimale Betriebsbedingungen intensiv untersucht werden. Für die zur Verfügung stehenden Katalysatorbeschichtungen ist als Ergebnis der Untersuchungen eine Raumgeschwindigkeit von etwa 6000 h^{-1} sowie ein S/C-Verhältnis von vier zu empfehlen. Die Reformertemperaturen sollten dabei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht unterschreiten. Darüber hinaus ist der Betrieb im Überdruck bis zu $4,5 \text{ bar}_0$ im Reformerbereich erfolgreich durchgeführt worden. Die Integration einer Metallmembran in den Bauraum des Reformers ist jedoch noch nicht gelungen. Als problematisch stellte sich vor allem die Membranbeständigkeit heraus. Gegen Ende des Vorhabens konnten jedoch noch vielversprechende robuste Sintermetallmembranen mit Y-stabilisierter ZrO_2 -Diffusionssperrschicht und einer wasserstoffselektiven Palladiumschicht für den Reformerbetrieb hergestellt und experimentell charakterisiert. Es kann allerdings die Membranbeständigkeit noch verbessert werden, wenn die Materialien der mehrschichtigen Membran hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften besser aufeinander abgestimmt werden. Das erste Ziel des Vorhabens, die Bereitstellung eines Membranreformers zur Wasserstoffabtrennung aus Reformatgas, konnte somit nur teilweise erreicht werden.

Da die technische Umsetzung eines Biodiesel-Membranreformers zu Beginn des Vorhabens als nicht gesichert erschien, wurde als zweites Ziel des Vorhabens die Entwicklung eines Membran-Shift-Reaktors unter Verwendung von metallischen Kompositflachmembranen aus Palladium und Vanadium angestrebt. Der Membran-Shift-Reaktor sollte anschließend in Kombination mit dem Biodiesel-Dampfreformer betrieben werden. Der Membran-Shift-Reaktor wurde im Rahmen des Vorhabens gefertigt. Die vorgesehenen Membranen, die in den Reaktionsraum in Form von Membrankissen integriert wurden, zeigten jedoch nicht die gewünschte Beständigkeit und rissen unter Wasserstoffatmosphäre. Das zweite Ziel des Vorhabens, die Bereitstellung eines Membran-Shift-Reaktors zur Wasserstoffabtrennung unter Verwendung von dünnen Flachmembranen, konnte somit nicht erreicht werden.

Abschließend kann als wichtiges Ergebnis des Vorhabens festgehalten werden, dass die gefertigten Sintermetallmembranen mit $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$ - und Pd-Schicht den metallischen Pd-V-Pd-Kompositflachmembranen vorzuziehen sind. Die robusten Membranen mit porösem Sintermetallgrundkörper haben zusätzlich den Vorteil, dass sie in einem Reformer- oder Shift-Reaktor integriert werden können. Die Kompositflachmembranen können dagegen nur in einem Temperaturbereich eines Shift-Reaktors von 350 bis max. 420°C eingesetzt werden.

2 Ergebnisse und Zielsetzungen

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrags erfolgt in Tabelle 2.1. Die ausführliche Darstellung der einzelnen erzielten Ergebnisse ist Inhalt des Kapitels 3.

Tabelle 2.1: Ergebnisse und Zielsetzungen

Zielsetzungen laut Antrag	Ergebnisse des Vorhabens
Potenzialabschätzung neuer Apparate mit Membrantechnik durch Simulation	Die Gesamtsysteme Biodiesel-Membranreformer und Biodiesel-Dampfreformer mit Membran-Shift-Reaktor wurden verfahrenstechnisch mit der Software AspenPlus [®] simuliert und einem Brennstoffzellensystem mit den Gasreinigungsstufen HTS, LTS und SelOx vergleichend gegenübergestellt.
Demonstration eines Biodiesel-Dampfreformers	Die Gemischbildung von Biodiesel und Wasser wurde erfolgreich durchgeführt. Es wurde ein Biodiesel-Dampfreformer mit koaxialer Anordnung von zylindrischen Komponenten mit maximaler Kompaktheit entwickelt. Bei dieser Gestaltung ist die Integration der Membran in den Reaktionsraum des Reformers auf einfache Weise möglich. Die Realisierung eines stabilen, stationären Betriebs ist erfolgt.
Demonstration eines Biodiesel-Membranreformers	Die Fertigstellung des Biodiesel-Membranreformers ist nicht gelungen, da die Membranen noch nicht mit ausreichender Beständigkeit für den Einsatz in einem Reformers hergestellt werden konnten.
Demonstration eines Membran-Shift-Reaktors	Ein Membran-Shift-Reaktor konnte im Rahmen des Vorhabens mit den zu Beginn ausgewählten metallischen Flachmembranen in Kissenmodulanordnung nicht realisiert werden, da die Membranen unter Wasserstoffatmosphäre stets gerissen sind.
Innovativer Beitrag zu einem neuen Verfahren / Apparat	Das Verfahren der Biodiesel-Dampfreformierung ist erfolgreich weiterentwickelt worden. Die Konstruktion, die bereits das Volumen der Membraneinheit berücksichtigt, ist äußerst kompakt und daher in idealerweise für eine Fahrzeug-APU geeignet. Robuste Sintermetallmembranen mit ZrO ₂ -8Y ₂ O ₃ - und Pd-Schicht sind entwickelt worden, die in einem Reformers oder Shift-Reaktor eingesetzt werden können.

3 Ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse

Es wurden zunächst die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Biodiesels intensiv studiert, dokumentiert und daraufhin ein Ersatzstoff mit weitgehend identischen Eigenschaften für die thermodynamischen Berechnungen festgelegt (siehe Abschnitt 3.1).

Im Anschluss wurde ein Konzept zur Gemischbildung von Biodiesel und Wasser erstellt. Die Hardware zu diesem Konzept wurde konstruiert, gefertigt und in einem Teststand für die Reformierung von flüssigen Kohlenwasserstoffen auf seine Eignung hin überprüft (siehe Abschnitt 3.2).

Die Gesamtsysteme Biodiesel-Membranreformer, Biodiesel-Dampfreformer mit Membran-Shift-Reaktor und konventioneller Biodieselreformer wurden verfahrenstechnisch simuliert, um eine Potenzialabschätzung der Prozesse zu ermöglichen und die beiden Apparate "Membran-Reformer-Einheit" und "Shift-Membran-Reaktor" auslegen zu können (siehe Abschnitt 3.3).

Bei der Membran-Reformer-Einheit standen die Arbeiten zur Entwicklung der Reformier-Brenner-Einheit im Vordergrund. Die Auslegung der Geometrie und die Anordnung von Reformier und Brenner sowie den Bauraum für die später einzusetzende Membran erfolgten aus Gründen der Übertragbarkeit und Effizienz zusammenhängend. Im Anschluss an die Materialauswahl von Membran und Reaktorkomponenten wurde die Verschaltung mit der Peripherie bezüglich der Wärmeerzeugung und -integration konstruktiv vorgenommen. Die Auslegung der Reaktionsstufen für die Reformier-Brenner-Einheit musste bei der technischen Umsetzung an die Verfügbarkeit der Rohre angepasst werden. In die ausgewählten Rohre wurden metallische Trägerstrukturen von der Firma Emitec eingebracht. Im Anschluss erfolgte die Katalysatorbeschichtung der Trägerstrukturen bei einem Katalysatorhersteller. Die Reformier-Brenner-Einheit wurde in ein Gehäuse eingebaut, das der Baugröße des Membranreformers entspricht und in das die Membran-Einheit mit geringem Aufwand integrierbar ist. Daraufhin erfolgte die Vermessung des Reformers zunächst ohne Membran (siehe Abschnitte 3.4.1 bis 3.4.8).

Die Membran für die Membran-Reformer-Einheit wurden entsprechend der Systemauslegung bei der Firma GKN Sinter Metals in Auftrag gegeben. Es wurden mehrere poröse Sintermetallrohre mit angeschweißten Anschlussstutzen gefertigt. Die Sintermetallrohre bildeten die Stützstruktur für eine TiO_2 -Schicht oder eine Y-stabilisierte ZrO_2 -Schicht, die als intermetallische Diffusionssperre diente und auf die die eigentliche trennaktive Pd-Schicht aufgetragen wurde. Es sind Rohre mit innen- und außenliegender Pd-Schicht gefertigt und die Membranen bei hinreichender Defektfreiheit experimentell vermessen worden. Auf die erzielten Forschungsergebnisse wird in den Abschnitten 3.4.9 bis 3.4.12 näher eingegangen.

Der Shift-Membran-Reaktor wurde basierend auf den durchgeführten Simulationen ausgelegt und gefertigt. Es standen Untersuchungen mit Pd-V-Pd-Flachmembranen im Vordergrund. Die V-Membranen (V-Reinheit 99,8%, Härtegrad wie gewalzt, Foliendicke 0,040 mm) wurden bei der Firma Goodfellow gekauft und zur weiteren Pd-Beschichtung (beidseitige Beschichtung im PVD-Verfahren mit ca. 0,5 μm Pd Schichtdicke; Ätzdauer vor Beschichtung 15 min) der Firma Amidoduco übersandt. Es sind Arbeiten zur Membranintegration in den Shift-Reaktor durchgeführt worden. Ziel war es, Membrankissen aus jeweils zwei Membranen zu fertigen. Als Fügeverfahren wurden das Kleben sowie verschiedene Löt- und Schweißverfahren untersucht. Im Anschluss wurden die Membrankissen hinsichtlich ihrer Beständigkeit im Reaktorraum getestet (siehe Abschnitt 3.5).

3.1 Biodiesel

Neben den Kraftstoffen mineralischer Herkunft finden immer häufiger auch alternative Kraftstoffe Verwendung. Diese werden aus nachwachsenden Rohstoffen, vor allem Pflanzenöl, hergestellt. Aus dem gepressten Öl wird ein dem mineralischen Dieselkraftstoff sehr ähnliches Produkt hergestellt: Biodiesel. In Deutschland wird fast ausschließlich Rapsöl verwendet.

3.1.1 Herstellung von Biodiesel

Die Herstellung von Biodiesel ist in die Ölgewinnung und die Umesterung gegliedert. Aus dem ölreichen Rapssamen wird das Öl abgepresst und nach einer Reinigung in der Umesterung zu Biodiesel weiterverarbeitet. Ziel der Umesterung ist es, die langkettigen Fettsäuren von dem sie verbindenden Glycerin zu trennen. Dazu wird das entschleimte und entsäuerte Pflanzenöl mit Methanol (CH_3OH) in einen Reaktor gegeben. Das dreiwertige Glycerin-Molekül wird hier durch drei einwertige Methanol-Moleküle ersetzt. Es entstehen freies Glycerin und drei methylveresterte Fettsäuren - die Fettsäuremethylester (FAME oder RME). Das Glycerin wird im Reaktorsumpf abgeschieden. Die Abbildung 3.1 zeigt die Reaktionsgleichung der Umesterung. Bei einem Umesterungsgrad von ungefähr 60% kommt die Reaktion zum Stillstand [1].

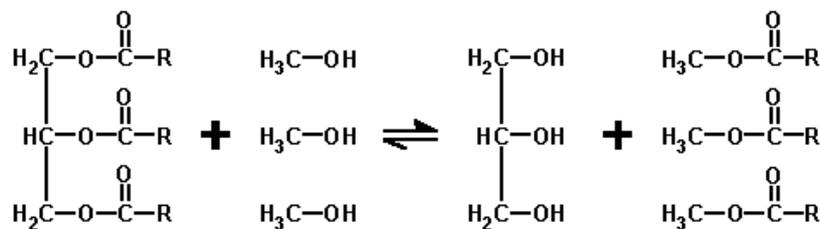


Abbildung 3.1: Reaktionsgleichung der Rapsölumesterung [1]

Die so erhaltene Mischung aus Glyceriden und Ester kann nicht als Kraftstoff verwendet werden. Daher wird das chemische Gleichgewicht durch Methanolzugabe im Überschuss zur Produktseite hin verschoben, wodurch der Umesterungsgrad von 60% auf 98% gesteigert wird, was für eine entsprechende Kraftstoffqualität erforderlich ist [1]. Ein hoher Anteil von Glyceriden im Kraftstoff bedingt eine höhere Viskosität, die Probleme bereiten würde, daher ist eine möglichst vollständige Umesterung wichtig [2]. Um einen hohen Umsatz zu erreichen, ist auf die anfängliche gute Vermischung von Öl und Methanol zu achten. Auch das Entfernen des Glycerins während der Reaktion steigert diesen. Die Trennung der Produkte muss schnell und vollständig nach der Reaktion erfolgen, um Rückreaktionen zu verhindern. Mit der Glycerinphase wird auch ein großer Teil des verbleibenden Methanols abgetrennt [3].

3.1.2 Zusammensetzung von Biodiesel

Der so erhaltene Biodiesel kann als Ersatz für mineralischen Dieselkraftstoff in Verbrennungsmotoren eingesetzt werden. Dieselkraftstoff besteht aus Hunderten verschiedener Kohlenwasserstoffe, während Biodiesel nur eine relativ kleine Anzahl Kohlenwasserstoffverbindungen enthält. Ein Vergleich der Molekülstrukturen von Biodiesel mit Cetan ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) zeigt, dass die Moleküle vergleichbar aufgebaut sind. Cetan wird als Vergleich und zur Bestimmung der Zündwilligkeit herangezogen, man kann von einer guten Übereinstimmung des Biodiesels mit mineralischem Diesel sprechen. Die Unterschiede in der Struktur stellen größtenteils Verbesserungen der Eigenschaften bezüglich des Emissions- und Verbrennungsverhaltens dar [1], [4]. In Abbildung 3.2 ist dieser Vergleich gezeigt - die C-Atome sind schwarz

dargestellt, H-Atome weiß und Sauerstoffatome rot. Da Biodiesel als Lösungsmittel wirkt, muss bei der Verwendung auf die Beständigkeit von vorhandenen Dichtungen gegenüber Lösungsmitteln geachtet werden.

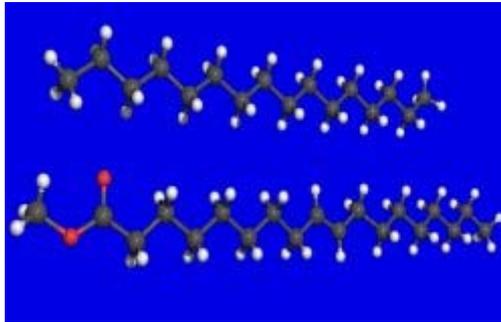


Abbildung 3.2: Vergleich von Cetan (oben) mit einem FAME-Molekül [5]

Vielfach soll Biodiesel mineralischen Dieselmotoren ersetzen, daher sind einheitliche Qualitätsmerkmale wichtig. Diese werden in der DIN EN 14214 formuliert, ähnlich der DIN EN 590 für mineralischen Diesel. Die Euronorm (EN) löst die nationale DIN-Norm 51606 ab. Hier werden die relevanten Eigenschaften, Anforderungen und Prüfverfahren beschrieben, um mineralischen Diesel nach EN 590 ersetzen zu können. Die korrekte Bezeichnung für den als „Biodiesel“ bekannten Stoff lautet FAME: Fettsäure-Methylester (engl. fatty acid methyl ester). In Deutschland wird Biodiesel fast ausschließlich aus Rapsöl hergestellt und daher häufig auch als RME (Rapsölmethylester) bezeichnet. Tabelle 3.1 zeigt die in der Norm festgelegten Mindestanforderungen an Biodiesel. Die Fußnoten a bis l beinhalten Hinweise zu den Prüfverfahren nach DIN EN 14214 [5].

Die EN-Norm 14214 enthält keine Maßgaben für die Rohstoffbasis des Biodiesels [7]. Andere Pflanzenölkraftstoffe auf Fettsäurebasis, die die Vorgaben der Norm erfüllen, gelten ebenfalls als Biodiesel. Genauso besteht die Möglichkeit, recycelte Öle und Fette aus anderen Anwendungen als Biodiesel zu vermarkten [8]. Biodiesel ist charakterisiert als klare, gelbliche Flüssigkeit, mit arteigenem Geruch und ohne sichtbare Verunreinigung oder freies Wasser [6], [9]. Die Betrachtung des Wassergehaltes ist interessant, da Biodiesel hygroskopisch (wasseranziehend) ist und es aufgrund eines erhöhten Wassergehaltes bei der Verwendung zu Problemen kommen kann [10].

Tabelle 3.1: Anforderungen an Biodiesel nach DIN EN 14214 [6]

Eigenschaften	Einheiten	Grenzwerte		Prüfverfahren ^a
		min.	max.	
Ester-Gehalt ^a	% (m/m)	96,5 ^b		prEN 14103
Dichte bei 15 °C ^c	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskosität bei 40 °C ^d	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Flammpunkt	°C	120	–	prEN ISO 3679 ^e
Schwefelgehalt	mg/kg	–	10,0	prEN ISO 20846 prEN ISO 20884
Koksrückstand (von 10% Destillationsrückstand) ^f	% (m/m)	–	0,30	EN ISO 10370
Cetanzahl ^g		51,0		EN ISO 5165
Asche-Gehalt (Sulfat-Asche)	% (m/m)	–	0,02	ISO 3987
Wassergehalt	mg/kg	–	500	EN ISO 12937

Gesamtverschmutzung ^h	mg/kg	–	24	EN 12662
Korrosionswirkung auf Kupfer (3 h bei 50 °C)	Korrosionsgrad	1		EN ISO 2160
Oxidationsstabilität, 110 °C	Stunden	6,0	–	EN 14112
Säurezahl	mg KOH/g		0,50	EN 14104
Iodzahl	gr Iod/100 gr		120	EN 14111
Gehalt an Linolensäure-Methylester	% (m/m)		12,0	EN 14103
Gehalt an Fettsäure-Methylestern mit ≥ 4 Doppelbindungen ⁱ	% (m/m)		1	
Methanol-Gehalt	% (m/m)		0,20	EN 14110
Monoglycerid-Gehalt	% (m/m)		0,80	EN 14105
Diglycerid-Gehalt	% (m/m)		0,20	EN 14105
Triglycerid-Gehalt ^j	% (m/m)		0,20	EN 14105
Gehalt an freiem Glycerin ^l	% (m/m)		0,020	EN 14105 EN 14106
Gehalt an Gesamt-Glycerin	% (m/m)		0,25	EN 14105
Gehalt an Alkali-Metallen (Na+K) ^k	mg/kg		5,0	EN 14108 EN 14109
Gehalt an Erdalkali-Metallen (Ca+Mg) ^l	mg/kg		5,0	prEN 14538
Phosphor-Gehalt	mg/kg		10,0	EN 14107

Nachfolgend wird die Bedeutung der in Tabelle 3.1 angegebenen Kennwerte näher erläutert. Als Quelle dient hier besonders [11]. Erweitert werden die Erklärungen durch Biodiesel-Analysewerte eines Labors ([5], [12]).

3.1.2.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse des verwendeten Biodiesels bezieht die Elemente Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O), Stickstoff (N) und Schwefel (S) mit ein [5]. Wasserstoff und Kohlenstoff sind für die Berechnung des H/C-Verhältnisses aus dem Massenverhältnis (kg H zu kg C pro kg Biodiesel) wichtig, es ist mit dem des Diesel (H/C = 0,1576) fast identisch [5]. Aus dem in den Fettsäuremolekülen des Esters gebundenen Sauerstoff ergibt sich ein Sauerstoffgehalt von 10,6 % [8].

C-Gehalt: 76,99 %

H-Gehalt: 12,27 %

O-Gehalt: 10,60 %

N-Gehalt: 7 mg/kg

S-Gehalt: 1 mg/kg

H/C = 0,1594

3.1.2.2 Aromatengehalt

Im Biodiesel sind keine schwer brennbaren aromatischen Kohlenwasserstoffe enthalten - im Gegensatz zu mineralischem Diesel. Ebenso ist Biodiesel frei von leicht flüchtigen Lösemiteln [1].

3.1.2.3 Schwefelgehalt

Der Schwefelgehalt von Biodiesel ist gering, da auch die als Basis eingesetzten Pflanzenöle nur wenig Schwefel enthalten. Beeinflusst wird der S-Gehalt durch mögliche Schwefel-Düngung beim Anbau der Ölsaaten. Der Schwefelgehalt einer Probe betrug 1,0 mg/kg ($\pm 0,5$ mg/kg) entsprechend 10 ppm_w [5].

3.1.2.4 Wassergehalt

Im Biodiesel wird der Wassergehalt durch das Ausgangsprodukt und den Herstellungsprozess beeinflusst. In Pflanzenölen bestimmt die Saatfeuchte den Wassergehalt. Durch Lagerung und Transport kann der Wassergehalt von Biodiesel ansteigen, da Biodiesel hygroskopisch ist [10]. Bei Minusgraden führt Wasser durch Kristallbildung zu Verstopfungen von Filtern. Mit 205 mg/kg Wasser liegt der Messwert unter der Grenze von 300 mg/kg.

3.1.3 Physikalische Eigenschaften

3.1.3.1 Dichte

Die Dichte von Biodiesel ist wichtig für die zugeführte Energiemenge, wenn volumetrisch dosiert wird. Da sich mit steigender Dichte der Energieinhalt je Volumeneinheit erhöht, steigt bei gleichem zudosiertem Volumen die zugeführte Energie [13]. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt - also länger werdender Kohlenstoffkette - und steigender Anzahl von Doppelbindungen nimmt die Dichte zu. Laut Analyse liegt die Dichte des verwendeten Biodiesels bei 0,88 kg/l und damit im Vergleich zu mineralischem Diesel (0,83 kg/l) höher.

3.1.3.2 Viskosität

Die Viskosität des Kraftstoffs hat einen Einfluss auf das Förderverhalten und die Zerstäubung an der Einspritzdüse (Stichworte Tröpfchenspektrum und Geometrie des Einspritzstrahls) und ist stark vom Druck und der Temperatur abhängig (siehe Abbildung 3.3). Man unterscheidet zwischen kinematischer und dynamischer Viskosität. Für Kraftstoffe wird die kinematische Viskosität mit einem Viskosimeter bestimmt. Es wird in einem einfachen Versuch die Zeit gemessen, die eine Probenmenge bei einer bestimmten Temperatur benötigt, um durch eine definierte Kapillare zu fließen. Die experimentelle Bestimmung der dynamischen Viskosität erfordert wesentlich mehr Aufwand. Sie lässt sich jedoch über die Beziehung kinematische Viskosität ist gleich dem Quotienten aus dynamischer Viskosität und Dichte des Mediums sehr einfach berechnen.

Eine hohe Viskosität führt bei kalter Umgebung zu Problemen z.B. im Fließverhalten, während eine zu geringe Viskosität zu Verschleiß an der Fördereinrichtung führen kann. Die Viskosität ist abhängig vom Gehalt an Mono-, Di- und Triglyceriden [2].

- kinematische Viskosität der Probe: 4,42 mm²/s
- dynamische Viskosität der Probe (berechnet aus kin. Visk.): 3,889 Pa s

Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur

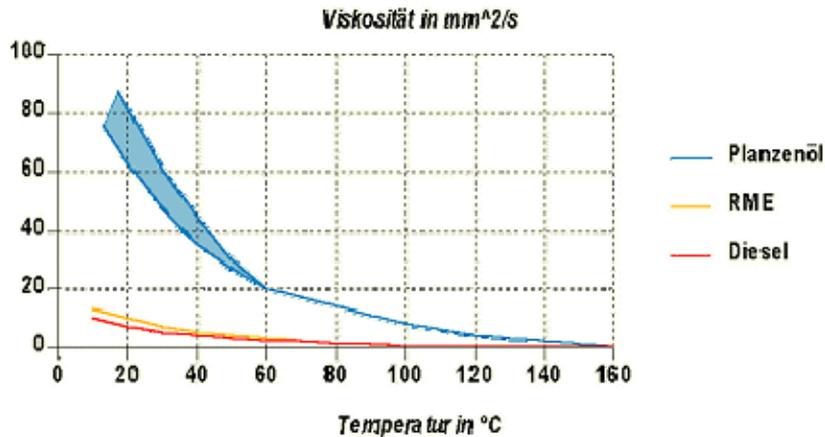


Abbildung 3.3: Vergleich der Viskositäten von Diesel, RME und Pflanzenöl [1]

3.1.3.3 Koksrückstand

Zur Ermittlung eines Siedeverlaufs wird eine Probe destilliert. Ein Rest von 10 % des Destillationsrückstands wird zur Bestimmung des Koksrückstands verschwelt. Bestandteile sind organischer und anorganischer Natur. Es ist ein Anhaltspunkt für die Verkokungsneigung an Einspritzdüsen. Verfälscht wird der Rückstand ggf. durch Additive - wie z.B. Zündbeschleuniger, der jedoch in Biodiesel üblicherweise nicht enthalten ist (siehe auch Cetanzahl). Der ermittelte Koksrückstand ist < 0,01 Gew. %.

3.1.3.4 Siedeverhalten

Das Siedeverhalten von Biodiesel unterscheidet sich von dem des mineralischen Diesels. Da keine leichtflüchtigen Komponenten enthalten sind, beginnt Biodiesel erst bei höherer Temperatur zu sieden. Der Kraftstoff verdampft, wie in untenstehendem Diagramm zu sehen, in einem Temperaturbereich von 300 – ca. 330°C. Zu den leichtflüchtigen Komponenten sind Benzol- und Halogenverbindungen zu zählen [1].

Siedeverhalten in Abhängigkeit der Temperatur

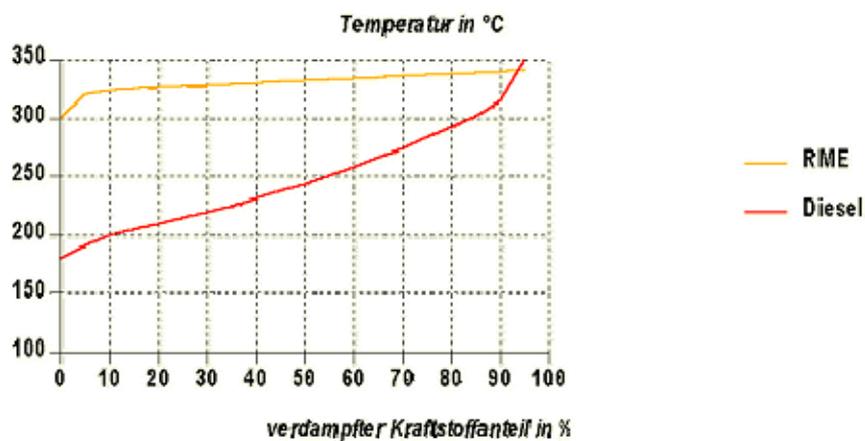


Abbildung 3.4: Vergleich des Siedeverhaltens von RME und Diesel [5]

3.1.3.5 Heizwert

Der Heizwert bezeichnet die Wärme- bzw. Energiemenge, die bei der vollständigen Verbrennung freigesetzt werden kann. Unterschieden wird zwischen oberem und unterem Heizwert. Als Heizwert H_U definiert ist die bei der vollständigen Verbrennung frei werdende Wärme, wenn das Verbrennungsgas auf 25°C abgekühlt wird – wobei das entstandene Wasser gasförmig ist [14]. Für den oberen Heizwert H_O - auch Brennwert genannt - wird der Wasserdampf auskondensiert und die Kondensationswärme dem Heizwert H_U zugeschlagen. Die Messung erfolgt im Bombenkalorimeter. Für die Beschreibung von Kraftstoffen wird nur der untere Heizwert verwendet, der für die motorische Verbrennung relevant ist. Durch den im Biodiesel enthaltenen Sauerstoff (ca. 11 %) ist der Heizwert ca. 8 % geringer als bei konventionellem Diesel ($H_o= 45646$ kJ/kg, $H_u= 42649$ kJ/kg) [1].

Die Analyse ergab [5]:

Brennwert H_O : 39661 kJ/kg

Heizwert H_U : 36954 kJ/kg

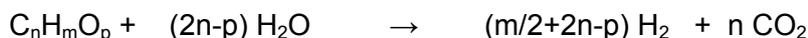
3.1.3.6 Toxizität / biologische Abbaubarkeit

Kraftstoffe auf Pflanzenölbasis gelten allgemein nicht als Gefahrgut (s. Flammpunkt). Zudem ist Biodiesel als nur schwach wassergefährdend eingestuft: Wassergefährdungsklasse 1 (Benzin, Diesel WGK 2). Tiere und Pflanzen werden durch den Eintrag von Biodiesel in Gewässer nicht geschädigt [4]. Biodiesel ist ungiftig und vollständig biologisch abbaubar [1]. Unter normalen Bedingungen wird er in 21 Tagen zu 98 % von Mikroorganismen abgebaut [4].

3.1.3.7 Ersatzstoff für die Simulation

Als Ersatzstoff kann für Biodiesel in den Berechnungen die Formel $C_{19}H_{36}O_2$ (Ölsäuremethyl-ester) angenommen werden. Diese Summenformel ergibt sich aus der Berechnung der durchschnittlichen Zusammensetzung nach der Analyse [5].

Die Reaktionsgleichung für Fettsäuren mit Wasser lautet für die vollständige Oxidation des Kohlenstoffs allgemein:



für Biodiesel:



3.2 Gemischbildung von Biodiesel und Wasser

Die Gemischbildung muss eine zeitlich wie lokale Gleichverteilung von Wasser und Biodiesel in Bezug auf Konzentration und Massenstrom ermöglichen. Auf Basis der Erfahrung bei der Gestaltung von Reform-Brenner-Systemen wurde eine geeignete Konstruktion für einen Teststand entwickelt, gefertigt und getestet. Mithilfe der Untersuchungsergebnisse wird das Konzept auf das Membranreformersystem übertragen.

3.2.1 Verdampfung von Biodiesel in einer Kapillare

Die hohen Temperaturen in Verdampfern können zum thermischen Zerfall (thermisches Cracken) der zu verdampfenden Kohlenwasserstoffe führen. Beim Cracken werden langkettige Kohlenwasserstoffe in kurzkettige Kohlenwasserstoffe oder in Kohlenstoffatome aufgespalten. Dieser unerwünschte Prozess kann jedoch auch von der katalytischen Wirkung des Wandmaterials begünstigt werden. Dabei entsteht Wasserstoff und es kommt zu Kohlenstoffabscheidungen, welche sich auf dem Katalysator ablagern und zu dessen Degradation führen. Die Verdampfung von flüssigen Kohlenwasserstoffen kann in Strömungsrohren mit kleinen Durchmessern erfolgen [15]. Kurze Verweilzeiten an Wandungen, hohe Fluidgeschwindigkeiten und Turbulenz verhindern die Abscheidung höhersiedender Komponenten. Die sanfte Erhitzung mit geringen Temperaturgradienten zwischen Kraftstoff und Verdampferwand sorgt für gleichmäßige Verdampfung. Große WÜ-Flächen für die Übertragung der Verdampfungsenthalpie können durch eine Anpassung der Rohrlänge in Form einer Rohrwendel platzsparend erfolgen. Dazu wird Biodiesel in einer Kapillare geführt, die sich koaxial innerhalb eines mit Wasserdampf durchströmten Rohres befindet (Abbildung 3.5, links). Dieser Rohr-in-Rohr-Wärmeübertrager wurde um eine Heizpatrone gewickelt, sodass eine Rohrwendel entsteht. Aus einem Verdampfer wird Satttdampf auf den Ringspalt geleitet und dort überhitzt. Der Dampf überträgt Wärme von der Wärmequelle (Heizpatrone) auf den Kraftstoff in der innenliegende Kapillare. Auf der kalten Seite wird der Druck in der Kapillare mit einem Druckaufnehmer ermittelt. Am Ende der Kapillare, also an der Mischstelle von überhitztem Wasserdampf und dem verdampften Brennstoff, wird die Mischtemperatur mit einem Thermoelement aufgenommen. Somit kann die optimale Temperatur durch einen PID-Regler eingestellt werden, sodass beide Stoffe gerade vollständig verdampft beziehungsweise überhitzt vorliegen. Bei Diesel liegt die Mischtemperatur optimal bei knapp über 390°C, da hier die letzten, schwer siedenden Bestandteile des Diesels verdampfen. Biodiesel enthält dagegen keine Komponenten, die erst bei Temperaturen bis 390°C verdampfen. Aus diesem Grund ist die optimale Mischtemperatur von etwa 330°C ausreichend. Die Abbildung 3.5 (rechts) zeigt ein Foto des Verdampfers und der Gemischbildungseinheit.

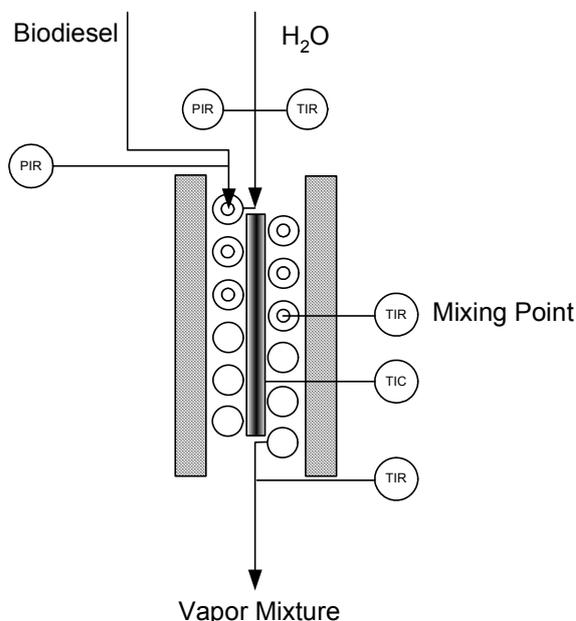


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau (links) und Wasser-Verdampfer und Gemischbildungseinheit (rechts)

Im mittleren Bereich der Gemischbildungseinheit sind die Thermoelementverschraubungen zu erkennen, von denen die Obere das Thermoelement für Gastemperatur im Mischpunkt und die Untere ein Thermoelement für die Regelgröße der Heizpatrone aufnimmt.

Das beschriebene Gemischbildungskonzept wurde in einen Teststand integriert und untersucht (Abbildung 3.6).

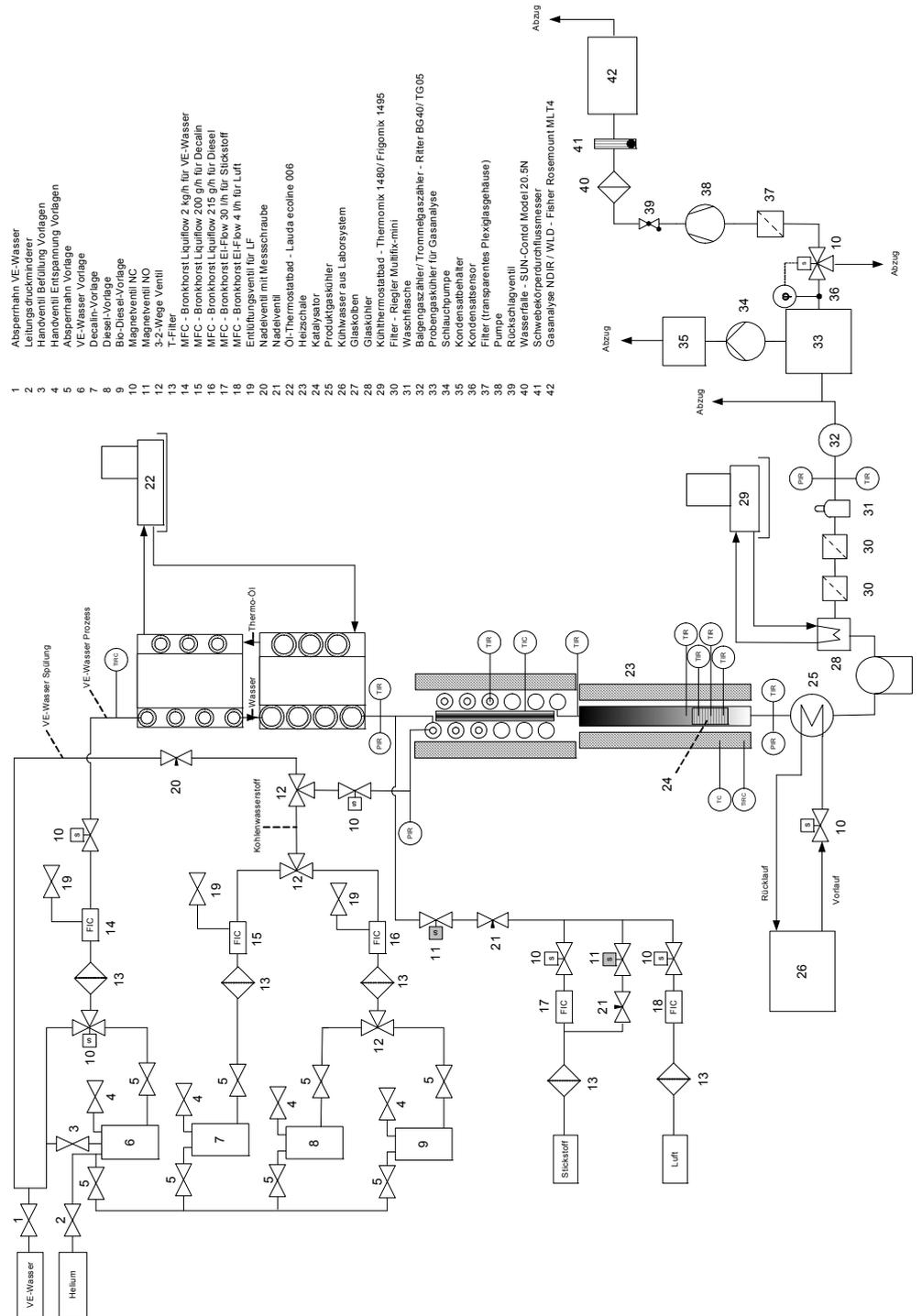


Abbildung 3.6: Teststandaufbau zur Untersuchung des Gemischbildungskonzepts

Der flüssige Brennstoff Biodiesel (9) sowie voll entsalztes Wasser (VE-Wasser, 6) befinden sich je in einem Vorlagebehälter, auf den ein Vordruck von 5 bar einwirkt. Dieser Druck wird durch das Inertgas Helium aufgebracht, welches sich im Gegensatz zu Stickstoff schwer in den eingesetzten Stoffen löst. Die Edukte werden von Massflowcontrollern präzise dosiert. Das Wasser wird durch einen mit Öl betriebenen Wärmeübertrager in Gegenstromrichtung vorgewärmt und verdampft. Die Temperatur des Wasserdampfes sowie der Druck in den Leitungen werden ermittelt und die Temperaturen des Wärmeübertragers so reguliert, dass bei der Verdampfung des Wassers möglichst geringe Druckstöße entstehen. Anschließend wird der entstandene Wasserdampf im Mischer überhitzt, der Biodiesel verdampft und die beiden Edukte werden vermischt. Das Brennstoff-Wasserdampf-Gemisch wird nun in den Reaktor eingeleitet. Der Reaktor besteht aus einem 1.4841-Stahlrohr mit einem Innendurchmesser von 21 mm und einer Wandstärke von 2 mm. In diesem Rohr befindet sich eine Blindwabe (24) und eine über dem Katalysator befindliche Quarzglas-Blindschüttung. Für die Überprüfung der Tauglichkeit des Gemischbildungskonzeptes wird die Konstruktion in einen Katalysatorstand implementiert, aus dem die aktiven katalytischen Elemente entfernt und durch eine Blindwabe ersetzt wurden.

In den folgenden Untersuchungen galt es herauszufinden, ob eine homogene Vermischung stattfindet und ab welcher Temperatur das Cracken einen messbaren Einfluss auf die Dampfreformierung hat. Andere Parameter, wie Heizbadtemperatur und Temperatur im Überhitzer, blieben unverändert.

Ein Maß für den Blindumsatz und somit ein Hinweis auf eine erfolgreich Verdampfung und Vermischung ist der entstehende Gasvolumenstrom nach dem Kondensieren des austretenden Gemisches. Die Blindumsatzversuche wurden mit verschiedenen Biodiesel Massenströmen und variablem S/C-Verhältnis (Steam to Carbon) durchgeführt. In Tabelle 3.2 ist der Messplan der durchgeführten Messungen der Blindumsatzversuche dargestellt:

Tabelle 3.2: Messplan der Blindumsatzversuche

Biodiesel g/h	S/C-Verhältnis	Wasser g/h
46,6	5,5	296,2
51,3	5,0	295,9
56,9	4,5	295,6
63,9	4,0	295,1
72,9	3,5	294,6
84,8	3,0	293,9

Das Brennstoff-Wasserdampf-Gemisch wurde in den Reaktor eingeleitet, während eine Rampe der Reaktortemperatur zwischen 400°C und 900°C mit 5 K/min gefahren wurde.

In Abbildung 3.7 sind die aufgenommenen Messwerte der entstanden Volumenströme beim thermischen Zerfall von Biodiesel abgebildet. In dem Diagramm ist der Volumenstrom in Litern pro Minute bezogen auf den eingesetzten Biodiesel Massenstrom über der Reaktortemperatur aufgetragen.

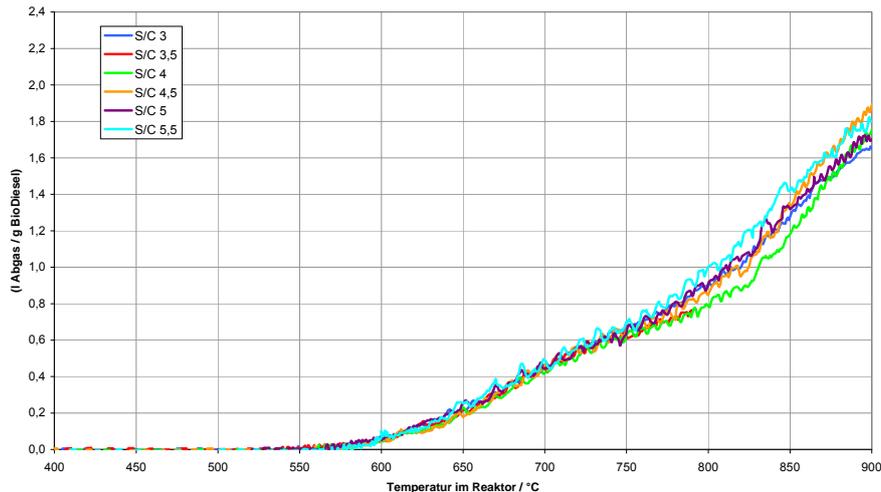


Abbildung 3.7: Blindumsatzversuche mit der Gemischbildungseinheit bei einer Mischungstemperatur von 330°C und verschiedenen S/C-Verhältnissen

Bis zu einer Temperatur von 550°C in der Blindwabe sind gasförmige Komponenten kaum messbar. Daraus folgt, dass einerseits die Verdampfung und Vermischung ohne einen sichtbaren Umsatz erfolgreich durchgeführt werden kann. Andererseits ist ein Überschreiten einer Temperatur von 550°C des Biodiesel Wasser-Gemisches zu vermeiden bevor es einen Reformere-Katalysator erreicht, da es dadurch zu einer Crackreaktion und damit zur Abscheidung festen Kohlenstoffes und zur Degradation des Katalysators kommen kann.

Im Membranreformersystem kann die Wärme des Rauchgases aus der Brenneinheit genutzt werden, um die Rohrwendel und indirekt die Kapillare zum Verdampfen und Mischen der Eduktkomponenten zu beheizen. Das Gemisch sollte vor Eintritt in den ersten Katalysatorbereich eine Temperatur von 550°C nicht überschreiten.

3.3 Verfahrenstechnische Simulationen mit Aspen Plus® / Fortran®

Im Rahmen des IGF-Forschungsprojektes wurden die Brennstoffzellensysteme Diesel-Membranreformer, Diesel-Dampfreaktor mit Membran-Shift-Reaktor sowie die on-board H₂-Erzeugung aus Biodiesel mit konventionellen chemischen Gasreinigungsstufen (HTS, LTS, SelOx) verfahrenstechnisch simuliert. Als Simulationssoftware wurden Aspen Plus® und Fortran® verwendet. Die Apparate Membranreformer und Membran-Shift-Reaktor wurden durch „user defined“ Fortran-Routinen beschrieben, die in die Aspen Plus® Gesamtsimulationen eingebunden wurden.

Ziel der Arbeiten war die Potenzialabschätzung der verschiedenen Verfahrensketten zur H₂-Erzeugung mit und ohne Einsatz der Membrantechnik. Im Rahmen der Auswertung wurden avisierte Betriebsdaten (z.B. Wirkungsgrad) alternativen Ansätzen gegenübergestellt, um die Vorteile der Membrantechnik quantifizieren zu können. Die Simulationen dienen auch der Dimensionierung der zu entwickelnden Membranapparate. Durch Parametervariationen ließen sich optimale Betriebsbedingungen ermitteln.

3.3.1 Benchmark Simulation mit HT-, NT-Shift und SelOx

Als Referenzsystem wurde zunächst ein Brennstoffzellensystem ohne Membrantechnik mit konventionellen chemischen Gasreinigungsstufen simuliert. Die Abbildung 3.8 zeigt das unter Aspen Plus® erstellte Prozessfließbild.

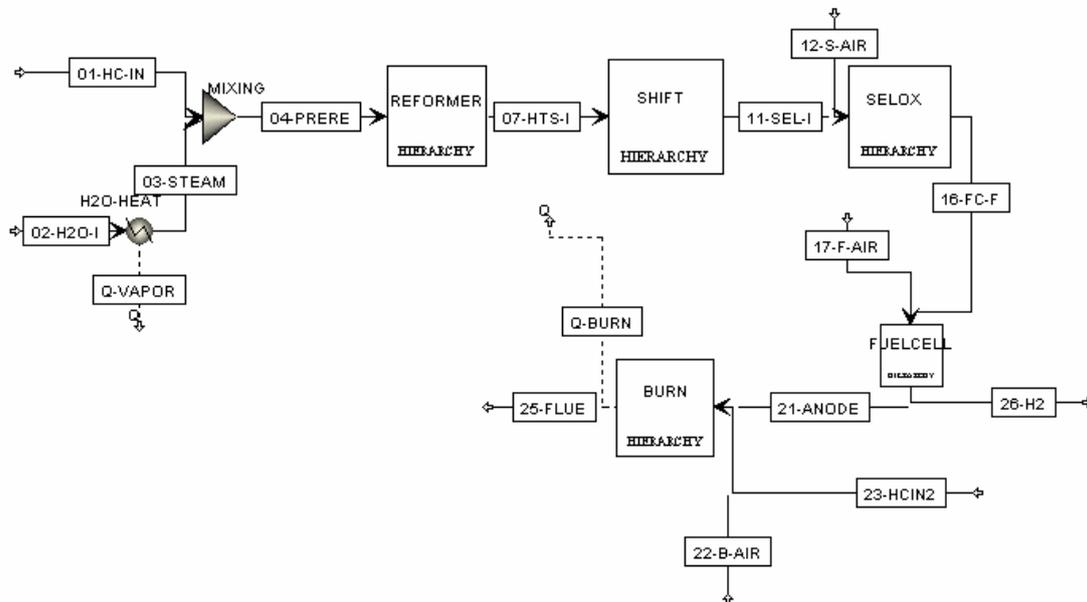


Abbildung 3.8: Gesamtsystem mit chemischer Gasreinigung

In dem Fließbild ist zunächst die simulative Gemischbildung und Verdampfung von Biodiesel „01-HC-IN“ und Wasser „02-H2O-I“ dargestellt. Biodiesel wurde durch den Ersatzstoff $C_{19}H_{36}O_2$ vereinfachend beschrieben. Mit Hilfe eines Optimierungstools (DesignSpec) von Aspen Plus® konnte die gewünschte Dampftemperatur des Gasstroms „04-PREERE“ exakt eingestellt und die aufzubringende Heizleistung „Q-Vapor“ berechnet werden. Durch weitere Aspen Plus® spezifische Werkzeuge, wie z.B. einer inline Fortranroutine, ließ sich das „Steam to Carbon Ratio“ (S/C-Ratio) für den Reformierbetrieb festlegen. Das so generierte Prozessgas bildete das Feedgas für die sich anschließende Reformierung.

Nach der Reformereinheit sind Shift-Einheiten (HTS und LTS) und eine CO-Feinreinigungseinheit (selektive Oxidation, SelOx) in die Simulation implementiert. Es gelingt dadurch, ein PEM-Brennstoffzellen-taugliches Gas „16-FC-F“ zu generieren. Durch den zusätzlichen Luftstrom („17-F-Air“) wird die Umsetzung des Rest-CO-Gehalts in der Brennstoffzelle zu CO_2 mittels "Airbleed" berücksichtigt. In der Brennstoffzelle selbst wird ein Großteil des erzeugten Wasserstoffes in Wärme und elektrische Energie umgesetzt („26- H_2 “) und das Anodenoffgas „21-ANODE“ wird zur thermischen Nutzung dem Reformierungsprozess zurückgeführt. Durch die gezielte Zugabe von Kraftstoff zum Reformierungsprozess und zum katalytischen Brenner („23-HCIN2“), konnte das Gesamtsystem auf eine Leistung von $2 \text{ kW}_{H_2, \text{therm.}}$ mit autarkem Wärmehaushalt ausgelegt werden.

Die Reformierung von Biodiesel wurde in eine Vor- und Hauptreformierung unterteilt. Die Vorreformierung (siehe Abbildung 3.9) wurde durch einen Gleichgewichtsreaktor „PREREFOR“ simuliert und diente dem Aufspalten langer Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Methan. Am Ausgang der Vorreformierung wurden die Gleichgewichtskonzentrationen der Komponenten CH_4 , CO , CO_2 , H_2O und H_2 bei entsprechenden Prozessbedingungen Temperatur und Druck berechnet. Im Anschluss wurde das Prozessgas auf die Reformierungstem-

peratur des Hauptreformers „MAIN-REF“ erhitzt und dann erneut die Gleichgewichtskonzentrationen berechnet. Durch Ausgabe der benötigten Wärmemengen für die Vor- und Hauptreformierung sowie der Zwischenerhitzung konnte die Reaktionsenthalpie für die endotherme Dampfreformierung bestimmt werden. Nach diesen Prozessschritten, die in Realität die Reaktionsabläufe in einem Reformer wiedergeben, wurde das Reformatgas mittels eines Kühlers auf die Prozesstemperatur der sich anschließenden Shiftstufen abgekühlt.

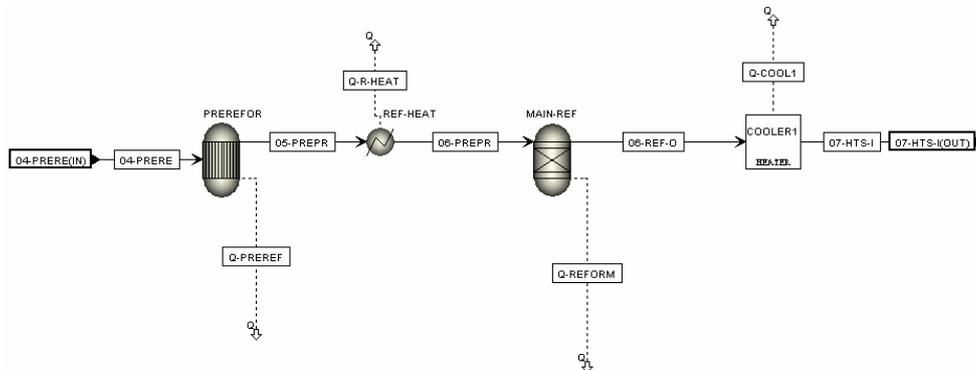


Abbildung 3.9: Simulation eines Biodieselreformers mit Vor- und Hauptreformierung

Zur Absenkung der CO-Konzentrationen im Prozessgas wurden nach der Reformereinheit ein Hochtemperatur- und ein Niedertemperatur-Shift-Reaktor in die Simulation eingebunden (vgl. Abbildung 3.10). Bei den Reaktoren handelte es sich um Gleichgewichtsreaktoren mit der Restriktion, dass keine weiteres Methan gebildet wird. Durch Ausgabe der entsprechenden Wärmeströme konnten die Reaktionsenthalpien der exothermen Wassergasshiftreaktionen auf unterschiedlichen Temperaturniveaus ermittelt werden. Die Eintrittstemperatur der einzelnen Prozessstufen wurde durch Verwendung von Kühleraggregaten eingestellt.

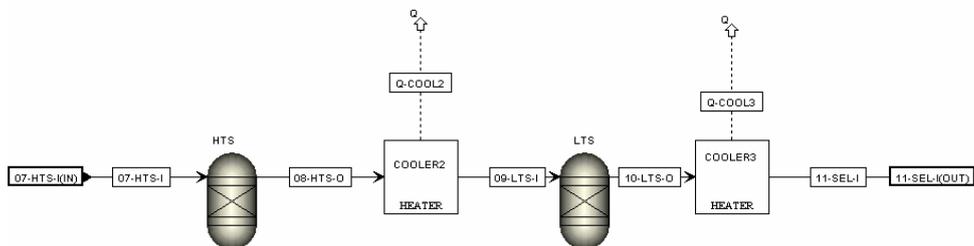


Abbildung 3.10: Brenngasaufbereitung mit Hoch- und Niedertemperatur-Shift-Reaktoren

Nach den Shift-Stufen kommt zur weiteren CO-Absenkung die selektive CO-Oxidation zum Einsatz (siehe Abbildung 3.11, links). Diese wurde durch Verwendung von zwei stöchiometrischen Reaktoren simuliert, wobei im ersten Reaktor die CO-Oxidation und im zweiten Reaktor die Umsetzung des Sauerstoffüberschusses mit Wasserstoff berücksichtigt wurden. Es konnte damit der Wasserstoffverlust eines SelOx-Reaktors berechnet werden. Das nun Brennstoffzellen-taugliche Prozessgas kann einer Brennstoffzelle zugeführt werden (siehe Abbildung 3.11, rechts). Ein Brennstoffzellenbetrieb mit Reformatgas im Open-End-Betrieb wurde zum einen durch die Verwendung eines AirBleeds zur Regeneration des Anodenkatalysators und zum anderen durch einen Wasserstoffumsatz von 75 % in der Brennstoffzelle berücksichtigt. Der restliche Wasserstoff wurde zusammen mit dem Reformatgas des Anodenabgases dem katalytischen Brenner zugeführt.

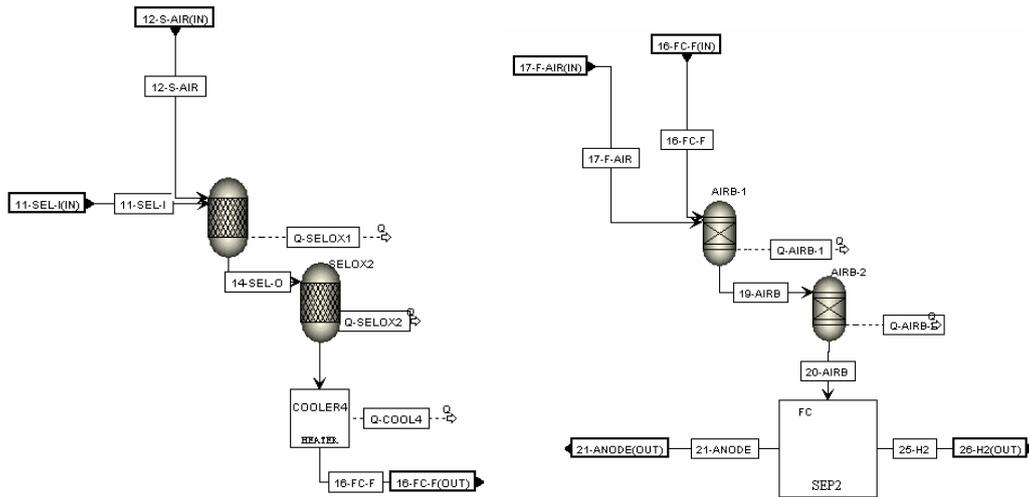


Abbildung 3.11: Selektive Oxidation (links) und AirBleed (rechts)

Im katalytischen Brenner wird das Anodenabgas zusammen mit Luft und zusätzlichem Dieselkraftstoff umgesetzt. Durch Berechnung der freiwerdenden Heizenergie des Brenners und durch Schließen der Energiebilanz des Gesamtsystems konnte ein wärmeautarker Betrieb ermittelt werden.

Die Tabelle 3.3 gibt zusammenfassend einen Überblick über die Prozessbedingungen (Temperatur und Druck) der einzelnen Unit Operations sowie weiterer Kennzahlen und Regelgrößen, wie z.B. die Luftzahlen für den SeLOx-Reaktor, den AirBleed und für die katalytische Brenneinheit.

Tabelle 3.3: Prozessbedingungen für das Gesamtsystem ohne Membrantechnik

Systemkomponente	Temperatur [°C]	Druck [mbar _{abs}]	Kennzahlen / Regelgrößen
Gemischbildung	500	1200	S/C-Ratio = 3 – 5
Vorreformer	500	1175	keine langkettigen KW mehr
Hauptreformer	600 - 800	1175	Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen
Brennereinheit	~ 1175	1030	Luftzahl $\lambda = 1,1$
HT-Shiftstufe	350	1150	Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen
LT-Shiftstufe	200	1100	Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen
Selektive Oxidation	120	1075	Luftzahl $\lambda_{CO} = 3$
AirBleed	70	1030	1 mol.-% des Anodengases
Brennstoffzelle	70	1030	H ₂ Umsatzgrad = 75 %, P _{H₂,th} = 2 kW, Anoden-Offgas-Betrieb

3.3.2 Reformer mit Shift-Membran-Reaktor

Im ersten Verfahrenskonzept mit Membrantechnik wurde ein Shift-Membran-Reaktor nach der Reformereinheit simulativ vorgesehen. Der Shift-Metallmembran-Reaktor vereint ein chemisches Gasreinigungsverfahren, die CO-Konvertierung (WGS-Reaktor), mit einer physikalischen Trenneinheit (Membranstufe). Die Vorteile des Membranreaktors sind sein geringes Bauvolumen und das Entfallen einer Feinreinigungsstufe (SelOx). Da im Permeat des Membranreaktors nur reiner Wasserstoff vorliegt, kann dieser der Brennstoffzelle direkt zugeführt und auf eine AirBleed-Regelung verzichtet werden.

Aus technischer Sicht konnten sich Membranreaktoren noch nicht gegenüber konventionellen Gasreinigungsverfahren in Brennstoffzellensystemen durchsetzen. Als Gründe werden häufig die zu geringe Lebensdauer der Membranen sowie die hohen Membrankosten angeführt. Im Rahmen des Forschungsvorhabens sollte daher ein neues Membranreaktor-Konzept erarbeitet werden, das den Einsatz kostengünstiger Membranen vorsieht und gleichzeitig die Lebensdauer der eingesetzten Membran erhöht. Ziel war es, durch die Verwendung von Membrankissen in einem neuartigen Shift-Membranreaktordesign ein frühzeitiges Membranversagen zu verhindern.

Simulativ wurde der Shift-Membran-Reaktor zunächst mit Aspen Plus[®] und Fortran untersucht. Der Shift-Membran-Reaktor „M-Shift“ wurde dabei mit einer programmierten Fortran-routine beschrieben. Diese kann in Aspen Plus[®] in den Gesamtprozess (siehe Abbildung 3.12) eingebunden werden.

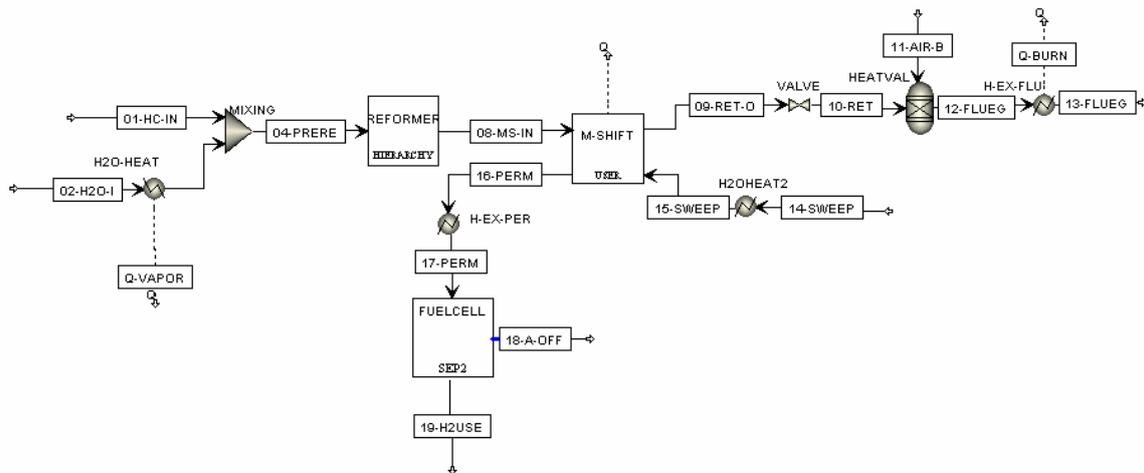


Abbildung 3.12: Gesamtsystem mit Shift-Membran-Reaktor

Die Gemischbildung von Biodiesel und Wasser, die Verdampfung und Temperierung sowie die Reformierung des Kraftstoffes in einem Vor- und Hauptreformer wurde analog zur Benchmark Simulation beibehalten (vgl. Abschnitt 3.3.1). Nach der Reformereinheit wurden die Hoch- und Niedertemperatur-Shiftstufe sowie die selektive Oxidation durch den Shift-Membran-Reaktor ersetzt. Das Retentat „09-RET-O“ des Membranreaktors wurde einer katalytischen Brenneinheit zugeführt, das Permeat „16-PERM“ der Brennstoffzelleneinheit. Auf der Permeatseite des Membranreaktors kann ein Sweepgas „15-Sweep“, z.B. Wasserdampf, zusätzlich verwendet werden. Dieses erhöht durch die H₂-Partialdruckabsenkung im Permeat die Triebkraft für die Wasserstoffabtrennung und kann als externe Befeuchtungseinheit des Anodengases dienen. Im Gegensatz zur Benchmark-Simulation wurde die Brennstoffzelle anodenseitig im Dead-End Betrieb simuliert. In Abbildung 3.13 ist die Reformereinheit mit dem Shift-Membran-Reaktor dargestellt.

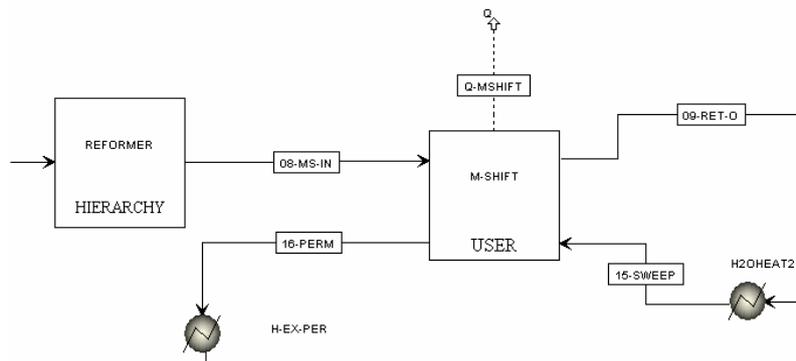


Abbildung 3.13: Shift-Membran-Reaktor

Die Permeation von Wasserstoff durch eine porenfreie Metallmembran im Shift-Membran-Reaktor lässt sich durch mehrere Teilschritte beschreiben. Die Abbildung 3.14 zeigt den Stofftransport von Wasserstoff durch eine Metallmembran. Die Beschreibung der einzelnen Teilschritte ist rechts neben dem Bild aufgeführt.

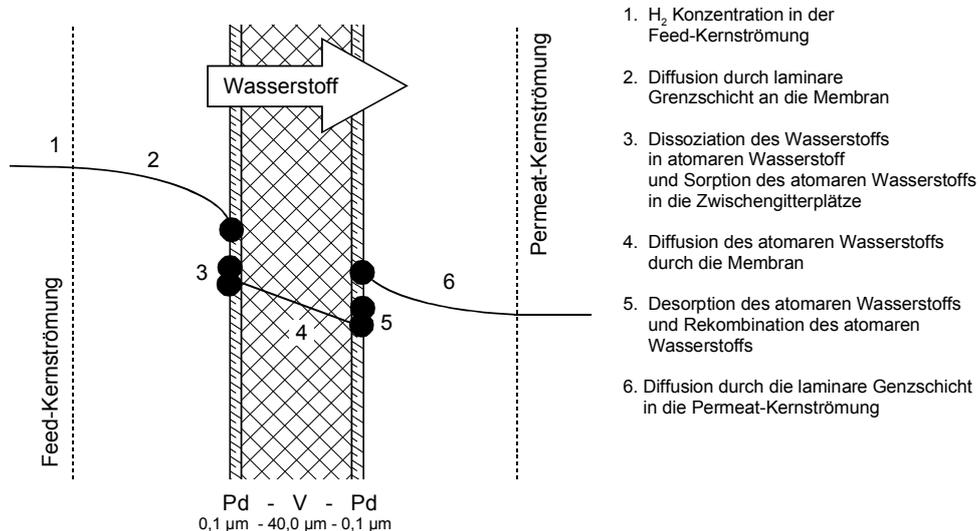


Abbildung 3.14: Wasserstofftransport durch eine Metallmembran

Dissoziation und Lösen sowie die Desorption und Rekombination des Wasserstoffs vollziehen sich „quasi“ gleichzeitig. Jeder einzelne Teilschritt kann geschwindigkeitsbestimmend für die Permeation durch die Membran sein. Bei Metallmembranen mit einer Dicke größer 5 μm ist die Festkörperdiffusion durch das Metallgitter der ausschlaggebende Schritt. Die Oberflächenprozesse, wie Adsorption, Desorption und Dissoziation, Rekombination, laufen schneller ab. Die treibende Kraft für den Stofftransport durch die Membran ist der Gradient des chemischen Potentials zu beiden Seiten der Membran. Der Wasserstofftransport durch eine Metallmembran wurde in der Simulation durch Formel 3.1 beschrieben:

$$\dot{V}_{H_2} = Q_{H_2}(T) \cdot A \cdot (p_{H_2,F}^n - p_{H_2,P}^n) \quad \text{Formel 3.1}$$

Die Triebkraft ist hier mit der transmembranen Partialdruckdifferenz berücksichtigt. Die Hochzahl n liegt in einem Intervall von 0,5 – 1 und musste experimentell bestimmt werden.

Die Membranfläche A sowie die Permeabilität Q und die Dicke der trennaktiven Membranschicht δ gehen ebenfalls in die Flussgleichung ein [16].

In der Tabelle 3.4 sind weitere Prozessbedingungen des Systems mit Shift-Membran-Reaktor aufgeführt. Ein großer Unterschied zur Benchmark Simulation ist die Reformierung bei Drücken von 4 – 6 bar_{abs}, die für eine ausreichende Triebkraft für die H₂-Abtrennung im Membranreaktor sorgen. Die Druckaufbringung erfolgte aus energetischen Gründen vor der Gemischbildung im Bereich der flüssigen Kraftstoffzufuhr. Brennereinheit und Permeatseite des Shift-Membran-Reaktors wurden dagegen bei Umgebungsdruck betrieben. Dem Dead-End Betrieb der Brennstoffzelle wurde durch hohe H₂-Umsätze von 99,99% Rechnung getragen.

Tabelle 3.4: Prozessbedingungen für das Gesamtsystem mit Shift-Membran-Reaktor

Systemkomponenten	Temperatur [°C]	Druck [mbar _{abs}]	Kennzahlen / Regelgrößen
Gemischbildung	500	4000 - 6000	S/C-Ratio = 3 – 5
Vorreformer	500	4000 - 6000	keine langkettigen KW mehr
Hauptreformer	600 - 800	4000 - 6000	Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen
Brennereinheit	~ 1175	1030	Luftzahl $\lambda = 1,1$
Membran-Shiftreaktor	300 - 350	4000 - 6000	Berechnung der Wassergas-Shiftkinetik bei simultaner H ₂ -Abtrennung
Brennstoffzelle	70	1030	H ₂ Umsatzgrad = 99,99 %, kein AirBleed, DeadEnd-Betrieb, externe Befeuchtung durch Sweepgas im M-Shiftreaktor, P _{H₂,th} = 2 kW

3.3.3 Membran-Reformer-Einheit

Als letzte Verfahrensvariante wurde ein Brennstoffzellensystem mit Membran-Reformer-Einheit untersucht. In der Abbildung 3.15 ist das in Aspen Plus® erstellte Fließbild zu sehen.

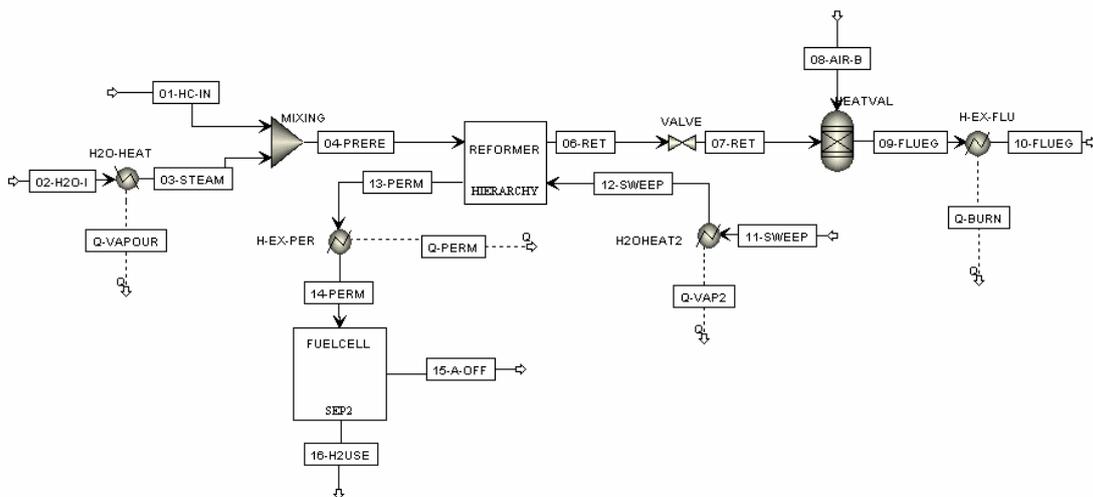


Abbildung 3.15: Gesamtsystem mit Membran-Reformer-Einheit

Die Gemischbildung von Biodiesel und Wasser erfolgte analog zu der Benchmark-Simulation (vgl. Abschnitt 3.3.1). Der Membranreformer wurde anschließend zunächst mit einem Vorreformer (Gleichgewichtsreaktor) beschrieben, in dem Biodiesel zu Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt wird. Im Anschluss wurde das Prozessgas der eigentlichen Membranreformereinheit „USER-MMR“ (MMR steht für Metallmembranreformer) zugeführt (Abbildung 3.16).

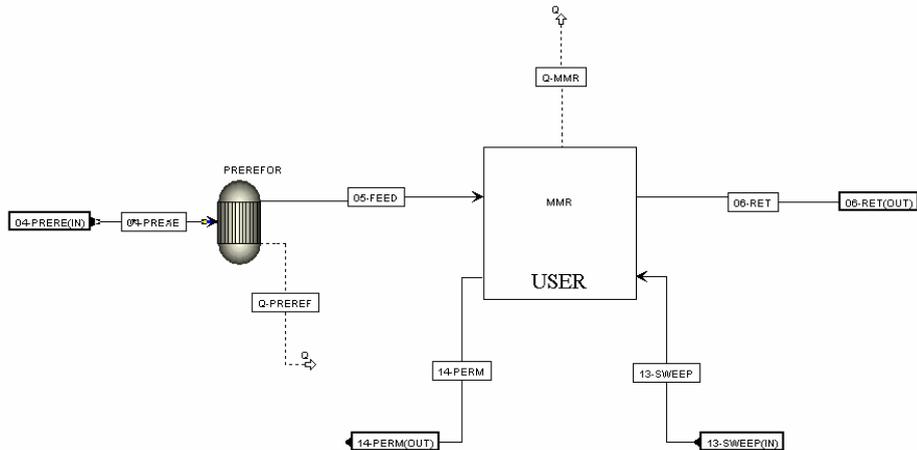


Abbildung 3.16: Membran-Reformer-Einheit

Der Membranreformer berücksichtigte die endotherme Methan-Dampfreformierung sowie die exotherme Wassergasshiftreaktion bei gleichzeitigem Abzug von Wasserstoff aus dem Reaktionsraum. Als Sweepgas wurde Wasserdampf im Gegenstrom verwendet. Es wurde längs der Membran stets von einem Gleichgewichtszustand der beteiligten Reaktionspartner CH_4 , H_2 , H_2O , CO und CO_2 ausgegangen. Dazu wurden die Gleichgewichtskonstanten mit Aspen Plus[®] für verschiedene Temperaturen und Drücke berechnet und für die Reaktionen je ein Kurvenfit durchgeführt. Die daraus abgeleiteten Formeln (Formel 3.2, Formel 3.3) wurden in die Fortranroutine des Membranreformers eingebunden.

$$\ln K(\text{Ref}) = a + b \cdot \frac{T}{\ln T} + c \cdot \ln T + d \cdot \ln p \quad \text{Formel 3.2}$$

mit $a = -164,15$; $b = -0,102$; $c = 29,22$; $d = -2$

$$\ln K(\text{Shift}) = a + b \cdot T^{-1.5} + c \cdot \frac{\ln T}{T^2} + d \cdot T^{-2} \quad \text{Formel 3.3}$$

mit $a = -2,824$; $b = 201926,19$; $c = -960107,28$; $d = 2567072,8$ und T in $^\circ\text{C}$, p in mbar .

Die Abbildung 3.17 zeigt die in die Simulation eingebundenen Gleichgewichtskonstanten als Funktion des Drucks und der Temperatur.

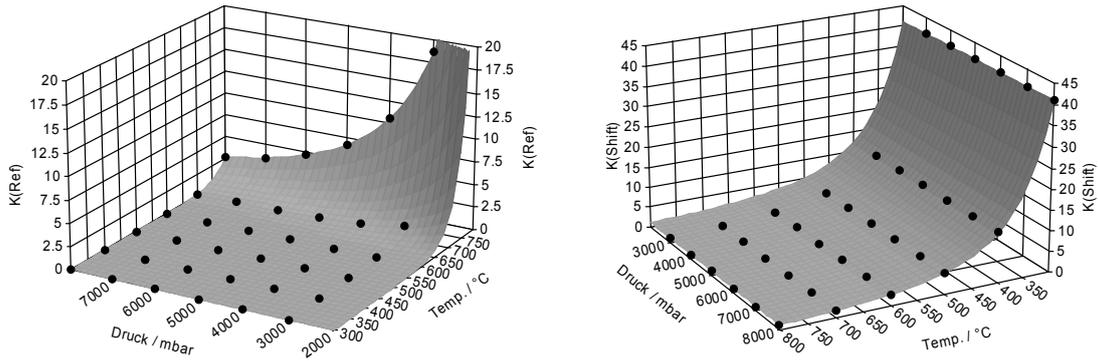


Abbildung 3.17: Gleichgewichtskonstante der Methandampfreformierung (links) und der Wassergasshifftreaktion (rechts)

In die Simulation waren zusätzlich geometrische Auslegungsgrößen, wie z.B. Membranlänge, Innendurchmesser des Brenners, Ringspaltbreite im Feed- und Permeatraum sowie die Dicke der porösen Membranstützschrift und der aktiven Membranschicht einbezogen. Die H_2 -Permeation wurde in der Routine nach Sievert [17] berechnet. Permeabilitätsdaten für mit Pd beschichtete Sintermetalle wurden der Veröffentlichung von Dittmeyer et al [18] entnommen.

Das Retentatgas des Membranreformers wurde entspannt und einer katalytischen Brenneinheit zugeführt (vgl. Abbildung 3.15). Das Permeatgas konnte ohne weitere Gasreinigungsstufen der Brennstoffzelle direkt zugeführt werden. Shiftreaktoren, eine selektive Oxidation sowie eine AirBleed-Regelung entfallen. Zusätzlich konnte die Anodenseite der Brennstoffzelle im Dead-End betrieben werden, was in der Simulation durch hohe H_2 -Umsätze von 99,99% berücksichtigt wurde. Auf eine Rückführung des Anodenabgases auf die Brenneinheit konnte verzichtet werden. Die Brennstoffzelleneinheit wurde somit von der Brenneinheit und damit vom Reformierungsprozess regelungstechnisch entkoppelt.

Als Regelungsgrößen für das neue Brennstoffzellensystem stellten sich die Druckvariation auf der Feedseite des Membranreformers sowie die Wasserdampfmengen im Sweepgasbetrieb als äußerst vorteilhaft heraus. Beide Regelgrößen wirken direkt auf die Triebkraft für die H_2 -Abtrennung und beeinflussen somit den H_2 -Fluss über die Membran. Mit Hilfe der Druckregelung konnte ein „wärmeneutraler Betrieb“ des Gesamtsystems erzielt werden. Der Druck wurde so eingestellt, dass die Umsetzung des Retentatgases in der Brenneinheit die notwendige Heizleistung für die Reformierung und für die Verdampfung des Feed- und Sweepgases gewährleistete. Der Sweepgasstrom wurde zum einen hinsichtlich optimaler externer Befeuchtung des Anodenwasserstoffes ausgelegt (relative Feuchte von 90% am Anodeneintritt bei 70°C und $1030 \text{ mbar}_{\text{abs}}$) und zum anderen hinsichtlich der Triebkrafterhöhung durch Absenkung des Wasserstoffpartialdrucks auf der Permeatseite. Letzte Regelvariante ermöglicht ein Absenken des Drucks auf der Feedseite des Membranreformers.

Die Tabelle 3.5 gibt einen Überblick über die Prozessbedingungen Temperatur und Druck der einzelnen Prozessschritte sowie weiterer Kennzahlen und Regelgrößen.

Tabelle 3.5: Prozessbedingungen für das Gesamtsystem mit Membran-Reformer-Einheit

Systemkomponenten	Temperatur [°C]	Druck [mbar _{abs.}]	Kennzahlen / Regelgrößen
Gemischbildung	500	4000 - 6000	S/C-Ratio = 3 – 5
Vorreformer	600 - 800	4000 - 6000	keine langkettigen KW mehr
Membran-Reformer	600 - 800	4000 - 6000	Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen bei simultaner H ₂ -Abtrennung
Brennereinheit	~ 1175	1030	Luftzahl $\lambda = 1,1$
Brennstoffzelle	70	1030	H ₂ Umsatzgrad = 99,99 %, kein AirBleed, DeadEnd-Betrieb, externe Befeuchtung durch Sweepgas im Membranreformer, P _{H₂,th} = 2 kW

3.3.4 Simulationsergebnisse

3.3.4.1 Systemanalyse eines Systems mit chemischer Gasreinigung

Bei der Analyse eines Brennstoffzellensystems mit chemischer Gasreinigung fällt sofort die aufwändige Erzeugung des brennstoffzellen-tauglichen Prozessgases auf. Neben der Gemischbildung, dem Reformer und der Brennereinheit sind weitere Apparate, wie eine Hochtemperatur-, eine Niedertemperatur-Shiftstufe und eine selektive Oxidation erforderlich, um die CO-Konzentrationen im Prozessgas auf eine tolerable Konzentration von kleiner 100 ppm für Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen abzusenken. Erst dann kann das Gas der Brennstoffzelle zugeführt werden. In der Tabelle 3.6 sind die Kohlenmonoxid- und Wasserstoffmolekulanteile am Austritt verschiedener Prozessstufen aufgetragen. Die höchsten CO Konzentrationen treten im Prozessgas direkt hinter dem Reformer auf. Mit steigendem S/C-Verhältnis nimmt der CO-Anteil hier stetig ab. Erklären lässt sich dies mit dem zunehmenden Wasserdampfanteil im Reformatgas. Gleichzeitig fällt auch die Wasserstoffkonzentration. Erst nach der selektiven Oxidation „SelOx“ sind die CO-Konzentrationen für einen Brennstoffzellenbetrieb tolerabel. In der Simulation wurde für den SelOx-Reaktor ein CO-Umsatz von 99,5% angenommen.

Tabelle 3.6: Reformertemperatur von 700°C und variables S/C-Verhältnis: Zusammensetzung

S/C-Verhältnis [-]	Reformer [Mol.-%]		HTS [Mol.-%]		LTS [Mol.-%]		SelOx [Mol.-%]	
	H ₂	CO	H ₂	CO	H ₂	CO	H ₂	CO
3	47	9,4	53	3,3	56	0,4	54	1,9E-03
3,5	44	7,7	49	2,2	51	0,2	50	1,0E-03
4	41	6,3	41	1,6	47	0,13	47	6,5E-04
4,5	39	5,3	39	1,2	44	0,09	43	4,5E-04
5	36	4,5	36	0,9	41	0,07	40	3,3E-04

In der Tabelle 3.7 sind die zur Tabelle 3.6 dazugehörigen Molen- und Betriebsvolumenströme der Prozessgase aufgeführt. Interessant ist dabei vor allem der jeweilige Betriebsvolumenstrom für ein System mit einer Leistung von 2 kW_{H₂, therm.}, da dieser die Rohrdimensionierung diktiert.

Tabelle 3.7: Reformertemperatur von 700°C und variables S/C-Verhältnis: Prozessströme

S/C-Verhältnis [-]	Reformer		HTS		LTS		SelOx	
	[mol/h]	[l/min]	[mol/h]	[l/min]	[mol/h]	[l/min]	[mol/h]	[l/min]
3	72	83	72	61	72	46	74	38
3,5	79	90	79	65	79	49	80	41
4	85	98	85	70	85	52	86	44
4,5	92	106	92	75	92	56	93	47
5	99	114	99	80	99	60	99	51

In der Tabelle 3.8 und Tabelle 3.9 wurde das S/C-Verhältnis konstant auf 3 gesetzt und die Reformertemperatur variiert. Sonst blieben die Simulationsrandbedingungen konstant. Mit steigender Reformertemperatur nimmt am Austritt der Prozessstufen der CO-Anteil zu.

Tabelle 3.8: S/C-Verhältnis von 3 und variabler Reformertemperatur: Zusammensetzung

Reformertemperatur [°C]	Reformer [Mol.-%]		HTS [Mol.-%]		LTS [Mol.-%]		SelOx [Mol.-%]	
	H ₂	CO	H ₂	CO	H ₂	CO	H ₂	CO
600	43	5,6	46	1,8	48	0,2	47	8,9E-04
650	46	7,9	51	2,7	54	0,3	52	1,5E-03
700	47	9,4	53	3,3	56	0,4	54	1,9E-03
750	47	10,5	54	3,6	57	0,4	55	2,1E-03
800	46	11,3	54	3,8	57	0,5	55	2,2E-03

Tabelle 3.9: S/C-Verhältnis von 3 und variabler Reformertemperatur: Prozessströme

Reformertemperatur [-]	Reformer		HTS		LTS		SelOx	
	[mol/h]	[l/min]	[mol/h]	[l/min]	[mol/h]	[l/min]	[mol/h]	[l/min]
600	84	87	84	68	84	52	85	43
650	75	82	75	63	75	48	77	39
700	72	83	72	61	72	46	74	38
750	72	87	72	61	72	46	73	38
800	72	87	72	61	72	46	73	38

Leistung = 2kW_{H₂,th} bei autothermen Betrieb des Gesamtsystems

Zur Bewertung der Effizienz der konventionellen H₂-Erzeugung sind in der Tabelle 3.10 und der Tabelle 3.11 der Gesamtwirkungsgrad, das Reformer/Brenner-Verhältnis sowie die CO-Umsatzgrade in einer HTS und LTS Stufe und die H₂-Verluste durch selektive Oxidation und den AirBleed bei variablen S/C-Verhältnissen bzw. variabler Reformertemperatur angegeben. Der Gesamtwirkungsgrad berechnet sich nach der Formel 3.4 und das Reformer/Brenner-Verhältnis nach der Formel 3.5. Der Massenstrom des Biodiesels wird aus den beiden Teilströmen des Kraftstoffverbrauchs im Reformer und im katalytischen Brenner bestimmt.

$$\eta_{ges} = \frac{P_{H_2,therm.}}{H_{u,Biodiesel} \cdot \dot{m}_{Biodiesel}} \tag{Formel 3.4}$$

Beim Anodenabgas wurden in Formel 3.5 die zu oxidierenden Komponenten CO, CH₄ und H₂ zusätzlich berücksichtigt. H_u entspricht dem unteren Heizwert der einzelnen Komponente.

$$\frac{R}{B} - \text{Ratio} = \frac{H_{u,\text{Biodiesel}} \cdot \dot{m}_{\text{Biodiesel,Reformer}}}{H_{u,\text{Biodiesel}} \cdot \dot{m}_{\text{Biodiesel,Brenner}} + H_{u,\text{Anodengas}} \cdot \dot{m}_{\text{Anodengas,Brenner}}} \quad \text{Formel 3.5}$$

Das Steam to Carbon Ratio (S/C-Verhältnis) berechnete sich für Biodiesel (C₁₉H₃₆O₂) mit Formel 3.6:

$$\frac{S}{C} - \text{Ratio} = \frac{\dot{n}_{H_2O,in}}{19 \cdot \dot{n}_{\text{Biodiesel,in}}} \quad \text{Formel 3.6}$$

Der Gesamtwirkungsgrad nimmt laut Tabelle 3.10 mit steigendem S/C-Verhältnis ab. Höhere Reformertemperaturen führen dagegen zu günstigeren Wirkungsgraden (siehe Tabelle 3.11).

Tabelle 3.10: Kenngrößen des APU-Systems bei einer Reformertemperatur von 700°C und variablem S/C-Verhältnis

S/C-Verhältnis [-]	Gesamtsystem-wirkungsgrad [%]	Reformer/Brenner Verhältnis [-]	Umsatzgrad CO [%]		H ₂ Verlust [%]	
			HTS	LTS	SelOx	AirBleed
3	73	2,1	65	88	1,4	0,8
3,5	69	1,8	71	90	0,8	0,8
4	65	1,6	75	92	0,6	0,9
4,5	62	1,4	78	92	0,4	1
5	59	1,3	81	92	0,3	1

Die Effizienz der Shift-Stufen wird durch ein zunehmendes S/C-Verhältnis gesteigert. Die H₂-Verluste der selektiven Oxidation und des AirBleeds liegen im Bereich von 0,3 – 1,4 % bezogen auf die Wasserstoffmengen am Eingang der jeweiligen Prozessstufe. Diese Verluste mindern zusätzlich den Gesamtsystemwirkungsgrad.

Tabelle 3.11: Kenngrößen des APU-Systems bei einem S/C-Verhältnis von 3 und variabler Reformertemperatur

Reformertemperatur [°C]	Gesamtsystem-wirkungsgrad [%]	Reformer/Brenner Verhältnis [-]	Umsatzgrad CO [%]		H ₂ Verlust [%]	
			HTS	LTS	SelOx	AirBleed
600	68	2,2	68	90	0,8	0,9
650	71	2,1	66	89	1,1	0,8
700	73	2,1	65	88	1,4	0,8
750	73	2,1	66	88	1,5	0,8
800	73	2,1	66	88	1,6	0,8

Die erzielten simulativen Ergebnisse entsprechen in etwa den erwarteten zahlenmäßigen Werten, wie sie aus experimentellen Arbeiten am ZBT bekannt waren.

3.3.4.2 Systemanalyse mit Shift-Membran-Reaktor

Nachfolgend werden die Ergebnisse des APU-Systems mit Shift-Membran-Reaktor vorgestellt und erläutert.

Die Fortranroutine zur Beschreibung eines Membranreaktors berücksichtigte die geometrische Bauform eines Kissenmoduls mit runder Grundfläche (siehe Abbildung 3.18). Die Abmessungen werden in der Routine über folgende Parameter festgelegt:

- Innendurchmesser der Membran (Sweep-/ Permeatanschluß),
- Außendurchmesser des Membrankissens,
- Spalthöhe im Feed- und Permeatraum und
- Membrandicke.

Zur Umsetzung des Kohlenmonoxids im Membranreaktor wurde eine Wassergas-Shift-Reaktion in die Berechnungen integriert. Das Kohlenmonoxid wird dabei mit Wasserdampf in einer exothermen Gleichgewichtsreaktion zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt. Als reaktionskinetischer Ansatz wurde die Kinetik nach Brakonier [19] verwendet. Nebenreaktionen an der Palladiumoberfläche der Metallmembran wurden vernachlässigt

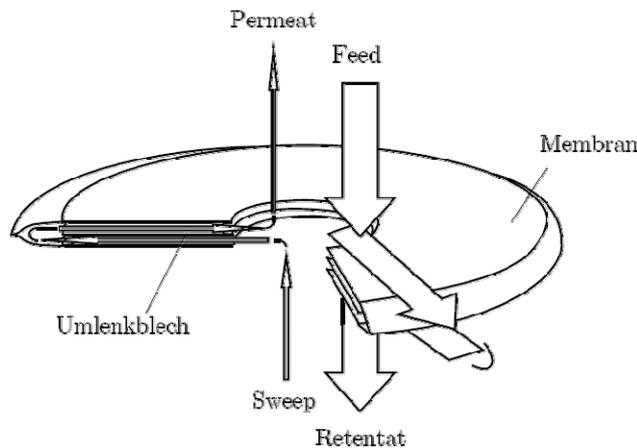


Abbildung 3.18: Geometrie eines Membrankissens

Die nach Brakonier angegebene Reaktionskinetik liegt im mittleren Temperaturbereich (300 - 400°C) einer Shift-Stufe und die Partialdrücke sind in bar anzunehmen. Die Kinetik, die in die Simulation implementiert wurde, zeigt Formel 3.7:

$$r_{WGS} = K_0 \cdot p_{CO}^{0,33} p_{H_2O}^{0,72} p_{CO_2}^{-0,17} p_{H_2}^{-0,37} \cdot \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O} K_{WGS}} \right) \left[\frac{mol_{CO}}{g_{KAT} \cdot s} \right] \quad \text{Formel 3.7}$$

$$\text{mit } K_0 = 5017 \cdot e^{-\left(\frac{99285}{RT}\right)} \quad K_{WGS} = 62073,344604 \cdot e^{-(0,12554 * T)}$$

Katalysator-Daten: Katalysator : 1 Gew.% Pt auf Ce75 – Zr25

In der Tabelle 3.12 ist der Auslegungspunkt des Shift-Membran-Reaktors angegeben. Die Reformierung erfolgte bei $\sim 6 \text{ bar}_{\text{abs}}$. Das Reformatgas stellte für den Shift-Membran-Reaktor das Feedgas dar. Als Sweepgas wurde reiner Wasserdampf verwendet. Die Betriebstemperatur des Shift-Membran-Reaktors entspricht etwa der Temperatur einer Single-Shiftstufe. Die in Tabelle 3.12 angegebenen Massenströme ergaben sich für eine Leistung des Gesamtsystems von $2 \text{ kW}_{\text{H}_2, \text{thermisch}}$. Sonstige Simulationsrandbedingungen sind der Tabelle 3.4 zu entnehmen.

Tabelle 3.12: Dimensionierung des Shift-Membran-Reaktors: S/C = 3, Leistung = $2 \text{ kW}_{\text{th,H}_2}$

Prozessstrom	Druck [bar_{abs}]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Molanteil [%]		Massenstrom [kg/h]
Feed	5,9	350	40,4 (H_2)	7,2 (CO)	1,24
Retentat*			10,2 (H_2)	7,8 (CO)	1,18
Sweep	1,1	345	100 (H_2O)		0,201
Permeat**			73 (H_2)	27 (H_2O)	0,261

* autothermen Betrieb des Gesamtsystems

** Permeat mit relativer Feuchte von 90%

$\varnothing_{\text{innen}}$ Membran-kissen [mm]	$\varnothing_{\text{außen}}$ Memb-rankissen [mm]	Spaltbreite Feed [mm]	Spaltbreite Permeat [mm]	Membrandicke Vanadium [μm]	Pd-Dicke* [μm]
40	180	7	2	40	0,1
Gesamtsystem-wirkungsgrad [%]	R/B - Verhältnis [-]	Membranfläche [cm^2]	Ausbeute** H_2 [%]	Modulsplittfaktor [%] ***	Umsatz-grad [%]
69,9	2,2	484	84,7	36	30,4 (CO)

* intrinsische H_2 -Permeabilität: $697 \text{ mN}^3 \mu\text{m}/(\text{m}^2 \text{ h bar}^{0,8})$ nach Poschmann [16]

** unter Berücksichtigung der Reaktionen

***siehe Formel 3.9

In Tabelle 3.12 ist die Geometrie des Shift-Membran-Reaktors mit einer benötigten Membranfläche von ca. $0,05 \text{ m}^2$ angegeben. Der Gesamtsystemwirkungsgrad beträgt hier $\sim 70\%$ und war damit vergleichbar mit dem erzielten Wirkungsgrad der Benchmark-Simulation. Der Wirkungsgrad, das R/B-Verhältnis und das S/C-Verhältnis berechnen sich analog zur benchmark Simulation (vgl. 3.3.4.1), nur das der Brenner anstelle mit Anodenabgas mit dem Retentat des Membranreaktors betrieben wurde. Die Ausbeute bezieht sich auf den im Feedraum vorhanden Wasserstoff, der Modulsplittfaktor auf den gesamten Feedvolumenstrom. In der Tabelle 3.13 ist nun das S/C-Verhältnis variiert worden.

Tabelle 3.13: Kenngrößen des APU-Systems bei einer Reformertemperatur von 700°C und variablem S/C-Verhältnis

S/C-Verhältnis [-]	Feeddruck [bar_{abs}]	Gesamtsystem-wirkungsgrad [%]	R/B - Verhältnis [-]	Umsatz CO [%]	Splitfaktor [%]	Ausbeute H_2 [%]
3	5,9	69,9	2,2	30,4	36	84,7
4	5,2	62,4	1,8	23,9	25,7	65,6
5	5,4	54,7	1,5	23,4	19,1	53,9

Sweepgas konstant mit Zielgröße relative Feuchte von 90% im Permeatgas - entspricht Anodengas der Brennstoffzelle

Mit steigendem S/C-Verhältnis wird die Performance des Systems schlechter. Es muss mehr Wasser vor der Reformierung verdampft werden, wodurch das Retentat noch einen größeren Heizwert zum Betrieb des Brenners aufweisen muss. Letzteres wird durch die Kennzahlen Umsatz, Splitfaktor und H_2 -Ausbeute deutlich.

In der Tabelle 3.14 wurde bei konstantem S/C-Verhältnis die Reformertemperatur verändert. Mit fallender Temperatur muss der Feeddruck erhöht werden, da die H₂-Konzentrationen im Reformatgas abnehmen und damit auch die transmembrane Triebkraft in der sich anschließenden Shift-Membran-Einheit.

Tabelle 3.14: Kenngrößen des APU-Systems bei einem S/C-Verhältnis von 3 und variabler Reformertemperatur

Temperatur [°C]	Feeddruck [bar _{abs}]	Gesamtsystem-wirkungsgrad [%]	R/B - Ver-hältnis [-]	Umsatz CO [%]	Splitfaktor [%]	Ausbeute H ₂ [%]
700	5,9	69,9	2,2	30,4	36	84,7
800	4,6	70	1,9	15,8	34	72,1

Sweepgas konstant mit Zielgröße relative Feuchte von 90% im Permeatgas - entspricht Anodengas der Brennstoffzelle

Die Betriebstemperatur des Shift-Membran-Reaktors blieb bei den Simulationen in der Tabelle 3.13 und Tabelle 3.14 unverändert bei 350°C. Anzumerken sei abschließend zu den Simulationen mit dem Shift-Membran-Reaktor, dass es möglich ist, deutlich höhere CO-Umsätzen zu erreichen. Die hier angegebenen Werte ergaben sich durch die Forderung nach einem autothermen Gesamtsystem. Das Retentatgas des Membranreaktors wurde zum Betrieb des katalytischen Brenners verwendet.

3.3.4.3 Systemanalyse mit Membran-Reformer-Einheit

Als drittes Gaserzeugungssystem für Brennstoffzellen soll abschließend ein System mit einer Membran-Reformer-Einheit diskutiert werden. Da ein Membranreformer nicht als Stand der Technik angesehen werden kann, musste zunächst ein Auslegungspunkt für den neuen Apparat definiert werden. Der Gesamtdruck im Feed-/Retentatraum sollte dabei 6 bar_{abs} nicht überschreiten, da ansonsten bei den hohen Temperaturen die Materialbeanspruchungen der Brennerwand und der Sintermetallmembran kritisch anzusehen ist. Die Reformertemperatur wurde im Vergleich zur Benchmark Simulation von 700°C auf 600°C abgesenkt. Die Gleichgewichtslage der endothermen Reformierung ist dabei ungünstiger, ausgeglichen wird dies jedoch durch den Abzug des Produktes Wasserstoff. Das S/C-Verhältnis sollte 3 und die Membranreformerleistung 2 kW_{H₂,term.} betragen. Das Retentatgas musste einen ausreichenden Brennwert aufweisen, um den Energiebedarf zur Verdampfung des Feeds und des Sweeps und der endothermen Dampfreformierung zu decken. Der Sweepgasstrom wurde so eingestellt, dass das Permeat am Anodeneintritt eine relative Feuchte von 90 % hatte. Die Tabelle 3.15 zeigt die hierfür benötigten Massenströme an Biodiesel und Wasser sowie bei einer festgelegten Geometrie den Gesamtwirkungsgrad, das R/B-Verhältnis, die installierte Membranfläche und weitere Kennzahlen eines Membranreformers, wie die Ausbeute, den Splitfaktor und den Umsatz an Methan.

Tabelle 3.15: Auslegungspunkt zur Dimensionierung des Membranreformers

Prozessstrom	Druck [bar _{abs}]	Temperatur [°C]	Molanteil [%]		Massenstrom [kg/h]
Biodiesel/Wasser*	5,2	600	98,2	1,7	1,21
Feed	5,2	600	30 (H ₂)	8,6 (CH ₄)	1,21
Retentat**			19,8 (H ₂)	3,7 (CH ₄)	1,15
Sweep	1,1	585	100 (H ₂ O)		0,201
Permeat***			73 (H ₂)	27 (H ₂ O)	0,261

* S/C-Ratio = 3, Leistung = 2kW_{th,H₂}

** autothermen Betrieb des Gesamtsystems

*** Permeat mit relativer Feuchte von 90%

Membranlänge [mm]	Ø _{innen} Feed [mm]	Spaltbreite Feed [mm]	Spaltbreite Permeat [mm]	Wandstärke Sintermetall [mm]	Dicke der Pd-Schicht* [µm]
150	66	7	3	3	10
Gesamtsystem-wirkungsgrad [%]	R/B - Verhältnis [-]	Membranfläche [cm ²]	Ausbeute** H ₂ Reformer [%]	Modulsplittfaktor Reformer [%]	Umsatzgrad Reformer [%]
71,7	2,14	377	73,9	40,5	69,4 (CH ₄)

* intrinsische H₂-Permeabilität: 1.4 m_N³ µm/(m² h Pa^{0.5}) nach Dittmeyer et. al. [18]

** mit Berücksichtigung des durch Reaktion gebildeten Wasserstoffs

Die Ausbeute des Membranreformers berechnet sich dabei nach Formel 3.8:

$$Y_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2,Permeat} - \dot{n}_{H_2,Sweep}}{\dot{n}_{H_2,Retentat} + \dot{n}_{H_2,Permeat}} \quad \text{Formel 3.8}$$

Die Ausbeute bezieht sich nicht nur auf die Wasserstoffmenge im Feedgas, sondern berücksichtigt auch den gebildeten Wasserstoff im Reaktionsraum. Der Modulsplittfaktor ergibt sich aus Formel 3.9 und der Methanumsatzgrad aus Formel 3.10:

$$S_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2,permeiert}}{\dot{n}_{Feed,ges}} \quad \text{Formel 3.9}$$

$$\zeta_{CH_4} = \frac{\dot{n}_{CH_4,Feed} - \dot{n}_{CH_4,Retentat}}{\dot{n}_{CH_4,Feed}} \quad \text{Formel 3.10}$$

Im Folgenden wurde zunächst der Einfluss des Sweepgases untersucht. Der Sweepgaseinsatz bietet folgende Vorteile:

- Sweepgas erniedrigt den H₂-Partialdruck auf der Permeatseite und erhöht damit die Triebkraft für die H₂-Abtrennung. Als Folge kann der Feeddruck abgesenkt werden, was wiederum zu einer günstigeren Gleichgewichtslage der Dampfreformierungsreaktion und damit verbunden zu höheren H₂-Konzentrationen im Feedraum führt.
- Mit Wasserdampf als Sweepgas kann gleichzeitig eine externe Befeuchtung des Anodenwasserstoffs realisiert werden.
- Sweepgas kann zur Kühlung der Sintermetallmembran eingesetzt werden.

Als Nachteile des Sweepgases sind zu nennen:

- Beim Einsatz von Wasserdampf muss eine entsprechende Verdampfungsenthalpie aufgebracht werden.
- Soll der erzeugte Wasserstoff nicht direkt in einer Brennstoffzelle elektrochemisch umgesetzt, sondern in einem Tank gespeichert werden, wirkt Wasserdampf korrosionsfördernd.
- Das Wassermanagement des Systems wird komplexer. Es ist eine zusätzliche Dosiervorrichtung für Wasser vorzusehen.

- Bei mobilen Anwendungen tritt die Gefahr der Kondensation im System auf. Letzteres beeinflusst das Startverhalten negativ.

In der Tabelle 3.16 wird der Einfluss des Sweepgases auf das Betriebsverhalten einer Membran-Reformer-Einheit deutlich. In den Simulationen wurden alle Randbedingungen analog zu dem Auslegungspunkt nach Tabelle 3.15 beibehalten. Lediglich eine relative Feuchte von 90% am Anodeneintritt wurde nicht mehr zwingend gefordert. Stattdessen wurde ohne Sweepgas, mit Sweepgas analog zu Tabelle 3.15 und mit erhöhtem Sweepgaseinsatz gerechnet. Verdeutlicht sind diese unterschiedlichen Betriebsweisen anhand der Molmengenanteile von H_2 und $H_2O_{(vap.)}$ im Permeat. Je niedriger der Wasserdampfanteil auf der Sweep-/Permeatseite wird, desto höher muss der Feeddruck gewählt werden, um eine entsprechende Systemleistung von $2 \text{ kW}_{H_2,therm.}$ zu erzielen. Ohne Sweepgas steigt aber gleichzeitig der Gesamtwirkungsgrad des Systems an. Erklären lässt sich dies anhand des ebenfalls zunehmenden R/B-Verhältnisses. Ein Anstieg des R/B-Verhältnisses bedeutet, dass weniger Energie durch das Retentatgas im katalytischen Brenner freigesetzt werden muss und damit der eingesetzte Biodiesel vermehrt zur H_2 -Erzeugung im Reformierungsbereich genutzt werden kann. Bestätigt wird diese Tendenz durch die Kennzahlen Methanumsatz, Splitfaktor und Ausbeute. Es kann ebenfalls festgehalten werden, dass die Verdampfung des Wassers im Sweep den Wirkungsgrad stärker beeinflusst, als die erforderliche Pumpenergie zur Erzeugung höherer Feeddrücken im up-stream Bereich der flüssigen Kraftstoffzufuhr.

Tabelle 3.16: Einfluss des Sweepgases und erforderlicher Feeddruck

Permeat Molanteil [%]		Feeddruck [bar_{abs}]	Gesamtsystem-wirkungsgrad [%]	R/B - Verhältnis [-]	Umsatz CH_4 [%]	Splitfaktor [%]	Ausbeute H_2 [%]
99,96 (H_2)	0,04 (H_2O)	10,9*	76,5	2,5	70,8	45,1	81,1
73 (H_2)	27 (H_2O)	5,2**	71,7	2,1	69,4	40,5	73,9
67,5 (H_2)	32,5 (H_2O)	4,7	70,9	2,1	69,4	39,8	72,8

* entspricht dem Betrieb ohne Sweepgas

** Anode mit relativer Feuchte von 90%

Ein Feeddruck von größer 10 bar_{abs} bei Betrieb ohne Sweepgas ist seitens der Materialbeanspruchung nicht wünschenswert. In der Tabelle 3.17 wurde daher die installierte Membranfläche bzw. die Länge des Membranreformers variiert. Es konnte damit bei einer Membranflächenvergrößerung von 33% im Vergleich zum Auslegungspunkt der Feeddruck von $10,9 \text{ bar}_{abs}$ auf $8,8 \text{ bar}_{abs}$ abgesenkt werden. Erkauft wird dieser niedrigere Betriebsdruck jedoch durch erhöhte Investitionskosten seitens der Membran und durch einen größeren Bauraum des Systems.

Tabelle 3.17: Einfluss der Membranreformerlänge bei Betrieb ohne Sweepgas

Länge [mm]	Feeddruck [bar_{abs}]	Gesamtsystem-wirkungsgrad [%]	R/B - Verhältnis [-]	Umsatz CH_4 [%]	Splitfaktor [%]	Ausbeute H_2 [%]
150	10,9	76,5	2,5	70,8	45,1	81,1
200	8,8	76,6	2,4	71,9	44,7	79,8

Es wurde ebenfalls analog zu den Benchmark Simulationen (vgl. 3.3.4.1) der Einfluss des S/C-Verhältnisses auf das Betriebsverhalten des Membranreformersystems untersucht. Die Reformertemperatur betrug zunächst konstant 600°C (siehe Tabelle 3.18).

Tabelle 3.18: Kenngrößen des APU-Systems bei einer Reformertemperatur von 600°C und variablem S/C-Verhältnis

S/C-Verhältnis [-]	Feeddruck [bar _{abs}]	Gesamtsystemwirkungsgrad [%]	R/B - Verhältnis [-]	Umsatz CH ₄ [%]	Splitfaktor [%]	Ausbeute H ₂ [%]
3	5,2	71,7	2,1	69,4	40,5	73,9
4	5,3	63,9	1,8	68,4	28,4	63,6
5	5,5	56,2	1,6	66	20,7	54,7

Sweepgas konstant mit Zielgröße relative Feuchte von 90% im Permeatgas - entspricht Anodengas der Brennstoffzelle

Im Anschluss wurde dann die Reformertemperatur in einem Bereich von 600 – 800°C variiert und das S/C-Verhältnis betrug konstant 3. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.19 wiedergegeben.

Tabelle 3.19: Kenngrößen des APU-Systems bei einem S/C-Verhältnis von 3 und variabler Reformertemperatur

Temperatur [°C]	Feeddruck [bar _{abs}]	Gesamtsystemwirkungsgrad [%]	R/B - Verhältnis [-]	Umsatz CH ₄ [%]	Splitfaktor [%]	Ausbeute H ₂ [%]
600	5,2	71,7	2,1	69,4	40,5	73,9
700	3,6	72,8	1,9	85,2	36,5	66,6
800	3,5	73	1,8	89,3	35,3	66,8

Sweepgas konstant mit Zielgröße relative Feuchte von 90% im Permeatgas - entspricht Anodengas der Brennstoffzelle

Bei der Betrachtung der Systemwirkungsgrade im Vergleich zur Benchmark Simulation ohne Membrantechnik konnten keine signifikanten Veränderungen beobachtet werden. Die R/B-Verhältnisse sind tendenziell etwas niedriger. Die Zunahme des S/C-Verhältnisses beeinflusst den Wirkungsgrad am stärksten, da mehr Wasser im Feed erwärmt und verdampft werden muss. Diese Energie muss durch Umsetzung des Retentatgases dem katalytischen Brenner entnommen werden. Mit steigendem S/C-Verhältnis nimmt der erforderliche Feeddruck zu, da der H₂-Partialdruck und damit auch die Triebkraft zur H₂-Abtrennung durch den zunehmenden Wasseranteil abgesenkt werden.

Steigende Reformierungstemperaturen führen dagegen zu niedrigeren Betriebsdrücken. Mit steigender Temperatur und fallendem Druck wird die endotherme und druckabhängige Methandampfreformierungsreaktion günstig beeinflusst. Letzteres führt zu höheren H₂-Partialdrücken auf der Feedseite und deutlich gesteigerten Methanumsätzen. Die Triebkraft für die H₂-Abtrennung kann folglich mit steigender Reformertemperatur durch die höheren H₂-Konzentrationen und nicht durch höhere Gesamtdrücke erzeugt werden. Die angegebenen Simulationsergebnisse ergaben sich unter der Prämisse eines autothermen Gesamtsystems und damit der Forderung eines „Teilumsatzes“, um mit dem Retentatgas den benötigten Heizwert bereitzustellen.

3.3.5 Zusammenfassung

In der Tabelle 3.20 sind die Anzahl der Systemkomponenten, das R/B-Verhältnis und der Systemwirkungsgrad angegeben.

Tabelle 3.20: Vergleich der untersuchten APU-Brennstoffzellensysteme

Verfahrenskonzept	Reaktoranzahl für H ₂ -Erzeugung [-]	R/B-Verhältnis [-]	Systemwirkungsgrad [%]
Benchmark System	4	1,3 – 2,2	68 – 73
Membran-Shiftreaktor	2	1,5 – 2,2	56 – 70
Membran-Reformer	1	1,6 – 2,1	56 – 73

Die Tabelle zeigt, dass der Membranreformer in den Simulationen ein ähnlich großes Wirkungsgradpotential aufweist, wie das Referenzsystem mit chemischer Gasaufbereitung. Bezüglich der Kompaktheit wird die Konstruktion eines Membranreformers den beiden anderen Systemen deutlich überlegen sein. Ursache dafür ist nicht nur die Anzahl der Reaktoren, sondern auch die geringere Anzahl an Wärmeüberträgern, die für jede zusätzliche Reaktionsstufe vorzusehen sind. Die Erwartung einer signifikant höheren spezifischen Leistung sowohl massen- als auch volumenbezogen macht die Entwicklung einer Membran-Reformer-Einheit für mobile Anwendungen nahezu unumgänglich.

3.4 Reformer / Brenner / Membran

Die getrennte Auslegung der Reformer-Brenner-Einheit und der Membran erschien durch eine Vielzahl von Abhängigkeiten nicht sinnvoll. Vielmehr kann ein direkter Zusammenhang der Geometrie beider Einzelkomponenten die Fehlerwahrscheinlichkeit bei der geplanten Kopplung herabsetzen und die Übertragbarkeit von den Einzeluntersuchungen auf den Betrieb des gesamten Membranreformers optimieren. Daher wurde die Festlegung der Größe der Testmembran und der Reformer-Brenner-Einheit von Anfang an an die Nennleistung des geplanten Membranreformers angepasst und auf die Ergebnisse der Simulationen gestützt. Die Einigung auf lediglich eine Geometrie für Tests der Membran und des Reaktors hat darüber hinaus zur Folge, dass nur ein Werkzeug zur Fertigung des Sintermetallrohrs als Träger der Membran gefertigt werden musste.

3.4.1 Fertigungsplanung der Reformer-Brenner-Einheit

Bevor die Fertigung der Membran-Reformer-Einheit erfolgen konnte, waren einige Vorbereitungen notwendig. Zunächst stand die Auswahl und Beschaffung geeigneter Rohre im Vordergrund. Die Verfügbarkeit von Kleinmengen an Rohren aus hitzebeständigen Stählen ist sehr begrenzt, so dass die Auslegung der Membran-Reformer-Einheit immer wieder an das Rohrangebot angepasst werden musste. Mit einer Lieferzeit von 4 Wochen standen Anfang Mai 2007 die Rohre und Halbzeuge zur Verfügung. Darauf hin konnte die Beschaffung von geeignetem Trägermaterial für die einzelnen Reaktionsstufen erfolgen. Nach Verhandlungen über die Anwendung von vorhabenbezogenen Aufwendungen der Wirtschaft (vAW), dem Übersenden der Halbzeuge und der tatsächlichen Dienstleistung des Metallit-Herstellers, trafen die Trägerstrukturen erst im Juli 2007 am ZBT ein. Das gleiche Verfahren führte bei den Katalysator-Beschichtungen (es fanden Verhandlungen mit 4 verschiedenen Katalysator-Herstellern statt) dazu, dass das Einfügen des Reformer-Brennerbereiches in das Gehäuse erst Ende Oktober 2007 erfolgen konnte. Während der Lieferzeiten wurden neben den vorbereitenden Arbeiten die Anfertigung eines 3D-Modells, die Ableitung der technischen Zeichnungen sowie die Erstellung des Fertigungsablaufplanes (FAP) vorangetrieben.

3.4.2 Beschaffung der Substrate

Um die erforderliche Wärmeübertragung von der exothermen Oxidationsreaktion im Brenner-Bereich zur endothermen Reformierungsreaktion im Reformerbereich zu gewährleisten, wurde die gesamte Reformer-Brenner-Einheit aus Metallwabe gefertigt, deren Metallfolie sowohl als Katalysatorträger als auch als Wärmeleiter dient. Die Verbindung zwischen Metallfolie und Reaktorrohr erfolgte über ein Lötverfahren. Die Metallstruktur von Brenner und Reformer wurden koaxial angeordnet und als ein zusammenhängendes Bauteil beim Metallit-Hersteller bestellt, dem die Rohrrhalbzeuge zugesandt wurden.

Für die zweite Stufe des Reformers, die sich im Membranbereich befindet, kommen Wabenstrukturen nicht in Frage, da die radiale Permeation des Wasserstoffes gewährleistet sein muss. Gleichwohl ist eine gewisse Wärmeleitung des Substrates sinnvoll, um die Reaktionsenthalpie für die Gleichgewichtsreaktion zur Verfügung zu stellen. Daher wurde für diesen Bereich ein Metallschaum ausgewählt, der nach Rücksprache mit dem Katalysator-Hersteller geeignet ist für eine Katalysator-Beschichtung (Abbildung 3.19). Dabei handelt es sich um Metallschaum-Matten mit einer Stärke von ca. 1,6 mm, die entsprechend der Spaltbreite des Reformers zu einer Stärke von etwa 5 mm (3 Wicklungen) aufzuwickeln sind. Da der Schaum zu 98 % aus Nickel besteht und Nickel die aktive Komponente bei herkömmlichen Methan-Dampfreformierungs-Katalysatoren ist, wurde zunächst überprüft, ob der Schaum bereits eine katalytische Aktivität besitzt. Die durchgeführten Versuche in einem Kinetik-Teststand konnten zwar eine Aktivität feststellen, die aber weder ausreichend noch konstant war, so dass auf eine katalytische Beschichtung nicht verzichtet werden konnte.



Abbildung 3.19: Datenblattausschnitt des Metallschaums „Incofoam“

3.4.3 Katalysatorbeschichtung

Nach der Lieferung der Metallstrukturen wurde die Reformer-Brenner-Einheit zur Beschichtung an den Katalysator-Hersteller weitergeleitet. Um die ohnehin schon sehr langen Lieferzeiten zu minimieren, wurden sowohl Reformer- als auch Brennerkatalysator beim selben Hersteller bestellt. Der Brennerkatalysator sollte ein Membran-Retentat aus H_2 , CO , CO_2 , CH_4 und H_2O mit Luft umsetzen können und unempfindlich gegenüber Rauchgas aus der Biodieselverbrennung eines Startbrenners sein. Der Reformerkatalysator sollte für die Biodiesel-Dampfreformierung mit einem S/C-Verhältnis von etwa 3 geeignet sein. Die Metallschaum-Trägerstruktur für den Membranbereich des Reformers erforderte ebenso eine katalytisch aktive Beschichtung. Hier musste insbesondere darauf geachtet werden, dass der Schaum auch nach der Beschichtung flexibel bleibt und ein Aufwickeln möglich ist, ohne dass die katalytische Beschichtung abplatzt. Die Aufgabe dieses Katalysators ist lediglich die Wiederherstellung des Gleichgewichtes nach Abzug des Produktes H_2 im Biodiesel-Reformat. Der Katalysator sollte beständig gegenüber Biodieselresten sein.

3.4.4 Katalysatoruntersuchungen

Für die Auswahl eines geeigneten Katalysators für den Membranbereich des Reformers erhielt die ZBT gGmbH Probebeschichtungen des Nickelschaumes jeweils mit den aktiven Komponenten Nickel, Palladium und Platin. Nach Herstellerinformationen steigt die Resistenz gegenüber höheren Kohlenwasserstoffen mit der Güte des Metalls. In einem Kinetik-Teststand des ZBT-Labors wurden die beschichteten Schaumproben untersucht und verglichen. Da die Zusammensetzung des Reformates und der kontinuierliche Abzug des Produktes Wasserstoff schwer zu simulieren sind, wurde ein Katalysatorscreening der CH_4 -Reformierung mit einem S/C-Verhältnis von 3 und einer Temperatur-Rampe von 5 K/min durchgeführt. In Abbildung 3.20 sind die Restmethan-Anteile der Screening-Ergebnisse vom Nickel- und Palladium-Katalysator zusammen mit der Gleichgewichts-Kurve dargestellt. Während die Palladium Kurve im gesamten Temperaturbereich einen deutlich schlechteren Umsatz als die Gleichgewichtsberechnung zeigt, ist beim Umsatz des Nickel-Katalysators sogar bei niedrigen Temperaturen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Gleichgewichts-umsatz festzustellen. Da die Resistenz gegenüber höheren Kohlenwasserstoffen eher für eine Langzeitstabilität relevant ist, wurde auf den Einsatz von Edelmetall zunächst verzichtet und eine Nickelbeschichtung für den Membranbereich des Reformers bestellt. Aus Zeitgründen war eine Überprüfung der Katalysatoren der Reformier-Brenner-Einheit nicht möglich und wegen der unsicheren Übertragbarkeit aus dem kleinen Probenmaßstab auch wenig sinnvoll.

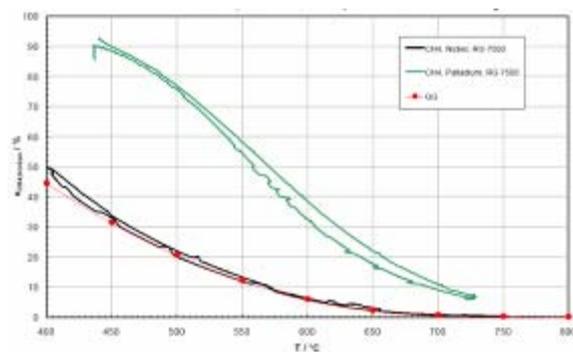


Abbildung 3.20: CH_4 -Reformierung, S/C=3, Nickelschaum + Katalysator, T-Rampe 5 K/min, auf- und absteigend

3.4.5 Dimensionierung

Wie im projektbegleitenden Ausschuss diskutiert, wurde der Reformierbereich 2-stufig ausgeführt (Abbildung 3.21). Im ersten Bereich sollen das Aufbrechen der langkettigen Kohlenwasserstoffe und die Annäherung an die thermodynamische Gleichgewichtslage stattfinden. In der zweiten Stufe, die durch die Metallmembran begrenzt ist, wird lediglich die Gleichgewichtslage nach Abzug des Produktes H_2 wiederhergestellt. Die Vorteile dieser 2-gängigen Verschaltung sind akzeptable H_2 -Partialdrücke bereits im Einströmbereich der Membran und damit eine effiziente Membrannutzung. „Membrankritische“ Reaktionen sind bereits überwiegend im ersten Bereich abgeschlossen, so dass idealerweise keine Russbildung in Membrannähe stattfinden kann. Durch die koaxiale Anordnung von zylindrischen Komponenten ist eine maximale Kompaktheit erzielbar. Um einen idealen Wärmeeintrag in den Reformierbereich zu ermöglichen, ist der Brennräum in unmittelbarer Nähe des Katalysatorbereiches angeordnet. Während Brenner- und Permeatraum mit Umgebungsdruck betrieben werden, ist für die Wandstärkenberechnung des Feed-Retentat-Raumes ein Betriebsdruck von ca. 5,2 bar_{abs} laut Simulation anzunehmen. Die größte Temperatur- und Druckbelastung an der Wand des Brenners sollte am kleinstmöglichen Durchmesser erfolgen, was folgerichtig zu einer zentra-

len Anordnung des Brenners führt. Erfahrungen mit anderen Reformer-Brennersystemen des ZBT weisen darauf hin, dass Gleichstromführung von Rauch- und Feedgas erforderlich ist, um die Temperaturbelastung der Trennwand zwischen Reformer und Brenner zu verringern. Im Gegensatz dazu ist eine Gegenstromführung des Feed-Retentat- und Sweep-Permeat-Stroms für eine hohe Wasserstoffausbeute vorzusehen. Darüber hinaus wird das Brennerrohr so dimensioniert, dass die Adaption eines Startbrenners einfach möglich ist. Die konstruktive Auslegung des Systems ist ein iterativer Vorgang, der besonders von der Verfügbarkeit der Rohr-Materialien und –Abmessungen abhängt. Es konnten die laut dem Zwischenbericht 2006 ermittelten Maße der Reaktionsstufen nicht beibehalten werden, da einige der benötigten Rohre nicht lieferbar waren. Die Anfertigung des 3D-Modells, die Ableitung der technischen Zeichnungen sowie die Erstellung des Fertigungsablaufplanes (FAP) erfolgten durch Pro/ENGINEER® WILDFIRE.

3.4.6 Konstruktion der Reformer-Brenner-Einheit

Die Wandstärkenberechnung des Brennerrohres nach AD 2000 ergibt bei einer Temperaturbelastung von 900°C und einem Druck von $4,2 \text{ bar}_{\text{ü}}$, der von außen auf das Rohr wirkt, für den Werkstoff 1.4841 (1.4958 ist nicht verfügbar) eine erforderliche Wandstärke von $2,8 \text{ mm}$ [12]. Da die Temperaturen im Brenner lokal ggf. höher sein können, wird die Wandstärke auf 4 mm festgelegt. Das entspricht bei den angegebenen Bedingungen und der Berechnung gegen plastisches Verformen einer Sicherheit S von $2,53$ ($S_{\text{eff}} = 1,6$). Mit dem verfügbaren Außendurchmesser von 57 mm ist der optionale Anschluss an den Startbrenner weiterhin möglich. Die daraus resultierende Spaltbreite der 1. Reformerstufe von $4,5 \text{ mm}$ ergibt eine Raumgeschwindigkeit $< 10.000 \text{ h}^{-1}$, die für die Reformierung realistisch erscheint.

Für die Untersuchungen des Reformer-Brenner-Bereiches wurde das Gehäuse bereits für die Aufnahme des Membranrohres vorbereitet, d.h. die äußere Geometrie entspricht dem Endzustand des Membranreformers (Abbildung 3.22). In den 3D-Modellen sind anstelle der Schweißnähte nur die Fasen der zu fügenden Bauteile dargestellt.

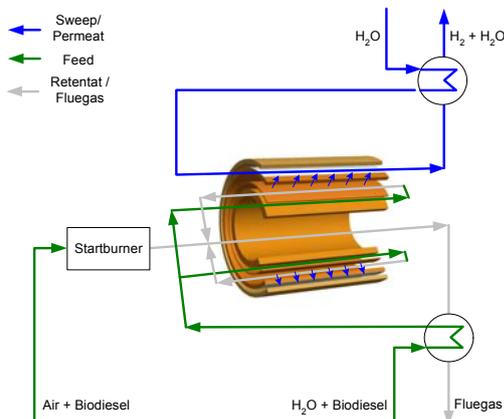


Abbildung 3.21: Koaxiale Anordnung der Reaktorstufen/Verschaltung

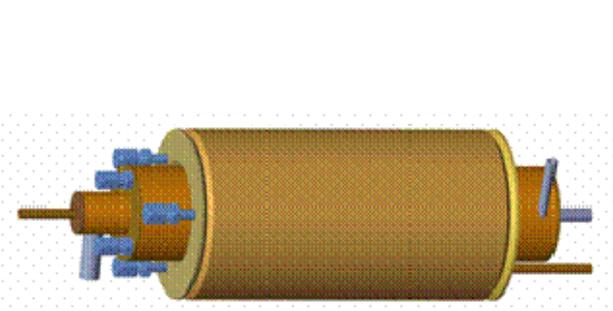


Abbildung 3.22: 3D-Modell des Membranreformers

Zur Einbringung der Membran und der 2. Reformerstufe muss nur das äußere Rohr und eine Ronde herausgetrennt und erneuert werden. In Abbildung 3.23 ist der Kopf des Membranreformersystems im Schnitt und in einer Perspektive dargestellt.



Abbildung 3.23: Detail Membranreformer-Kopf

Durch das zentrale Rohr wird das verdampfte Eduktgemisch durch den Brenner zum Membranreformer-Fuß geleitet. Das waagerechte Rohr ermöglicht den Austritt des Brenner-Rauchgases. Darüber hinaus sind die Verschraubungen und Führungen der Thermoelemente für Brenner und 1. Reformerstufe auf zwei verschiedenen Radien dargestellt. Abbildung 3.24 zeigt den Membranreformer-Fuß. Das Retentat wird von unten zentral als Brenneredukt zugeführt und vermischt sich mit der tangential zugeführten Brenner-Luft in einer Drallströmung. Diese beiden Gasströme werden separat zugeführt, so dass ein zündfähiges Gemisch erst kurz vor dem Eintritt in den Brenner zustande kommt. Eine Keramikscheibe im Brennerrohr fördert die Vermischung und Gleichverteilung der beiden Ströme, blockiert die Wärmestrahlung aus dem Brenner-Katalysator und dient zugleich als Flamm Sperre. Das zentral von oben einströmende Reformer-Edukt wird radial in den Reformer-Ringspalt geleitet. Auch hier befindet sich ein Einbau zur Förderung der Gleichverteilung der Gase in Form eines Lochblech-Ringes.



Abbildung 3.24: Detail Membranreformer-Fuß

Abbildung 3.25 zeigt den Membranreformer während der Schweißarbeiten. Links sind die Verschraubungen der Thermoelemente am Kopf des Reaktors deutlich zu erkennen. Rechts wird die äußere Gestalt des Reaktors sichtbar, die mit einem Durchmesser von 106 mm bereits das Bauvolumen der Membraneinheit vorhält.



Abbildung 3.25: Fertigung des Membranreformers

3.4.7 Untersuchungen zur Reformer-Brenner-Einheit

Zur Untersuchung der Reformer-Brenner-Einheit und des Membranreformers wurde ein vorhandener Teststand im Labor der ZBT GmbH angepasst. Abbildung 3.26 zeigt ein Foto des umgebauten Teststandes.



Abbildung 3.26: Teststand für den Biodiesel-Membranreformer im ZBT-Labor

Der dargestellte Teststand ist zur Medienversorgung an den Medienflügel, zum Ableiten der zum Teil brennbaren oder giftigen Produkt- und Rauchgase an die Absaugereinrichtung und zur Übertragung der Mess- und Regelungsdaten an das LAN des ZBT angeschlossen. In Abbildung 3.27 sind die einzelnen Installationen innerhalb des Teststandes und deren Verschaltung im R&I-Plan dargestellt. Hier wurde eine Gasdosiereinheit aufgebaut, die es ermöglicht, das Retentatgemisch vollständig nachzubilden. Im Subsystem 1 sind die Gas-, VE-Wasser- und Kraftstoffversorgungskomponenten zusammengefasst. Verdampfung, Überhitzung/Mischung und der Reaktorbereich bilden das Subsystem 2, welches in Abbildung 3.28 detailliert dokumentiert ist. Die Gemischbildung des Eduktes erfolgt über eine elektrische Verdampfer-Überhitzer-Einheit, die in Kapitel 3.2 vorgestellt wurde. Darüber hinaus sind Vorrichtungen zur Rauchgas-Wärme-Rückführung integriert, um das Brenner-Edukt vorzuheizen. Eine Gaskonditionierung und –analyseeinheit im Subsystem 3 (Abbildung 3.27) ermöglicht die kontinuierliche Überwachung der Gaszusammensetzung.

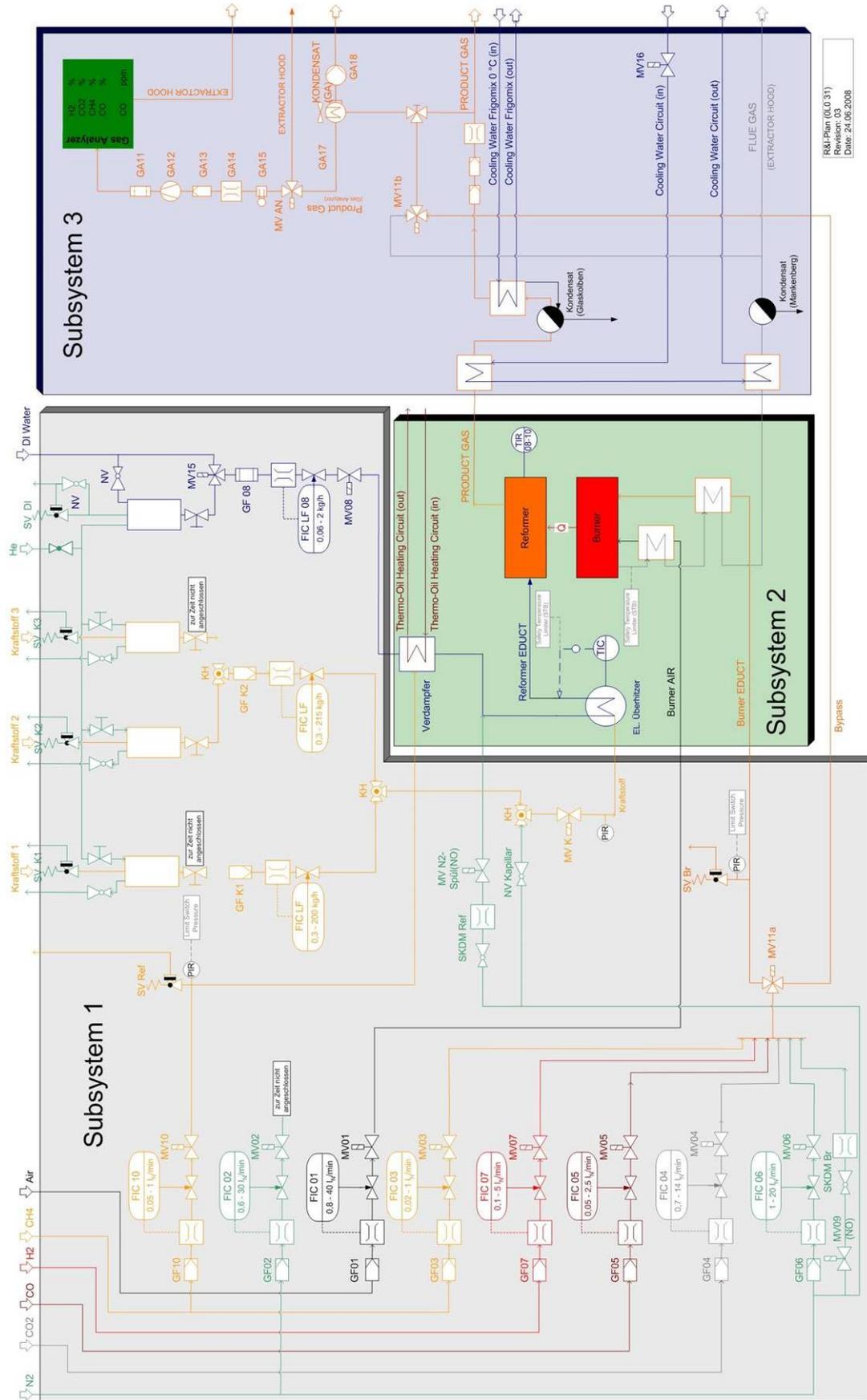


Abbildung 3.27: R&I-Plan des Teststandes

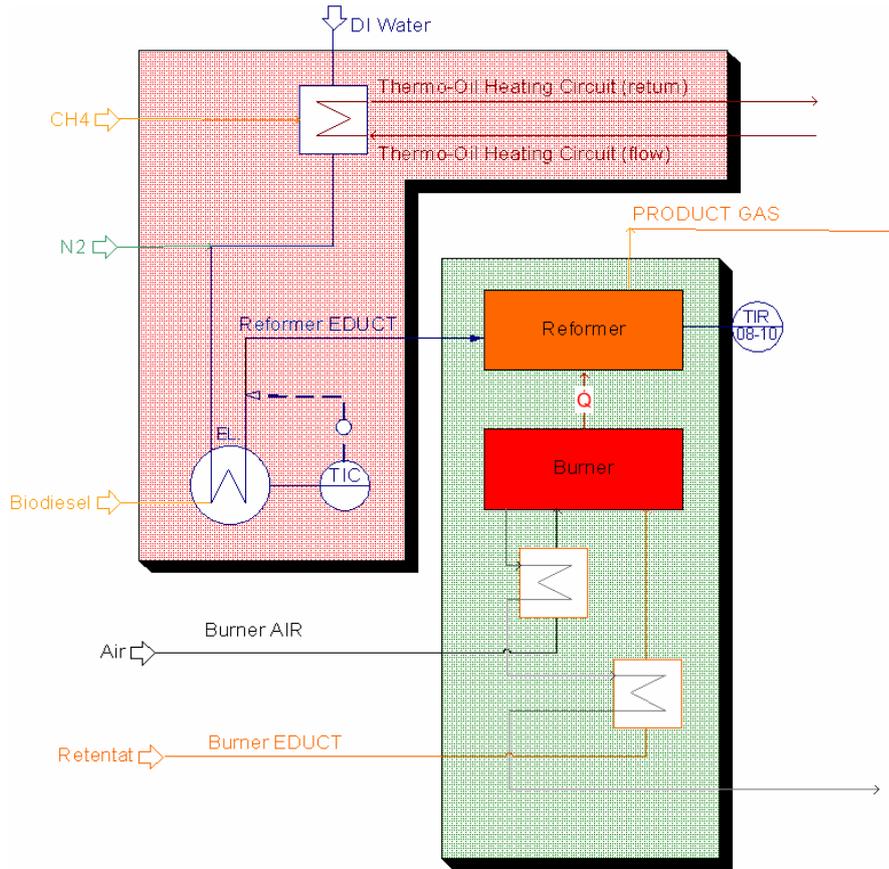


Abbildung 3.28: Subsystem 2

Nach der Integration der Reformer-Brenner-Einheit in den Teststand, den Dichtigkeits tests und der Kalibrierung wurde der Reaktor sukzessive entsprechend Tabelle 3.21 in Betrieb genommen.

Tabelle 3.21: Messplan für die Vorversuche zur Inbetriebnahme des Membranreformers

Versuchsreihe	Brenner			Reformer			
	H2	Lambda	Rest	Reformer-Edukt	N2	H2O	Druck
1	konstante Last 20 %	Variation 2 bis 1,2	N2	0	max	0	atm.
2	Lastvariation 20 bis 100%	konstant	Retentat, H2O durch N2 subst.	0	max	0	atm.
3	konstant	konstant	Retentat, H2O durch N2 subst.	CH4 2 kW	0	S/C 3	atm.
4	konstant	konstant	Retentat, H2O durch N2 subst.	Biodiesel, Lastvariation 20% bis 100%	0	S/C 3,5	atm.
5	konstant	konstant	Retentat, H2O durch N2 subst.	Biodiesel, konstante Last	0	S/C-Variation 5 bis 3	atm.
6	konstant	konstant	Retentat trocken	Biodiesel, konstante Last	0	konstantes S/C	Druckvariation 0 bis 4,5 bar

Bevor der Reformer mit Biodiesel beaufschlagt wurde, ist zunächst der Brenner mit Wasserstoff angefahren worden, während der Reformerbereich mit Inertgas durchströmt wurde. Brennerseitig erfolgten Variationen des Luftverhältnisses der Last und schließlich der Einsatz des simulierten Retentats. Nachdem das Betriebsverhalten des Brenners bekannt war, erfolgten erste Reformierungsversuche mit dem Edukt Methan (Abbildung 3.29).

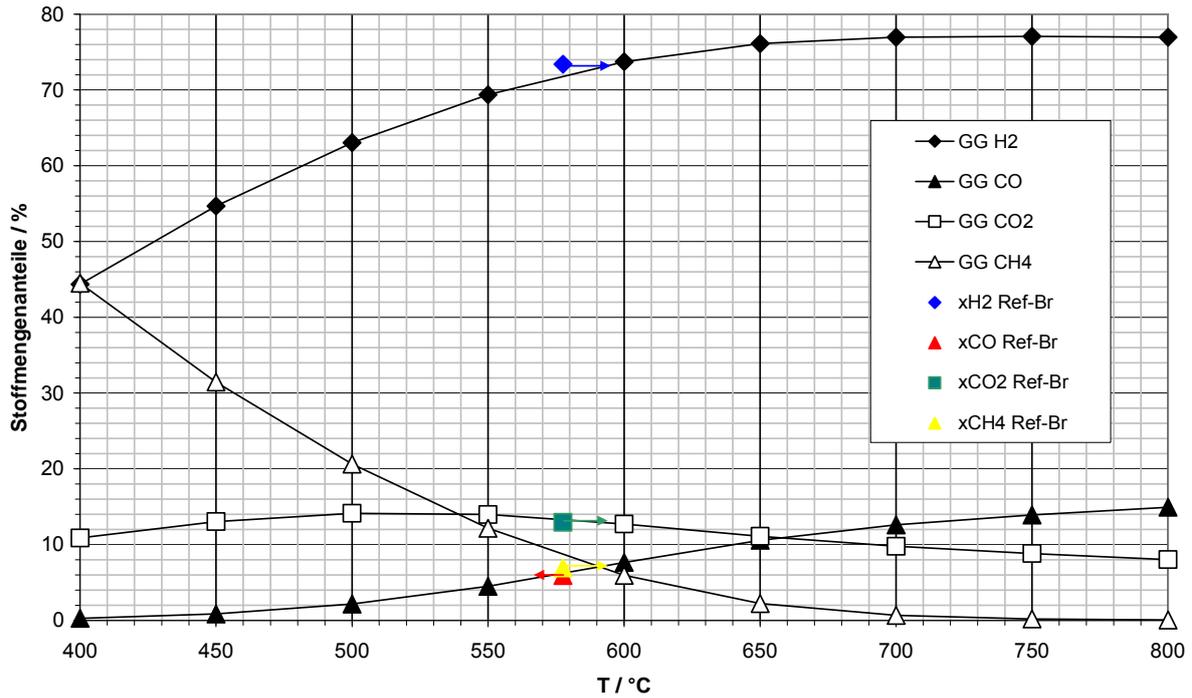


Abbildung 3.29: GG und Untersuchungsergebnis, CH4-Reformierung; S/C = 3, atm.

Der Vergleich zeigt mit Gleichgewichtsberechnungen eine sehr gute Übereinstimmung.

3.4.7.1 Lastvariation

Nachdem die ersten Reformierungsversuche mit Biodiesel und einem S/C-Verhältnis von 3,5 erfolgreich durchgeführt wurden, erfolgte auf deren Basis eine Lastvariation. Der Vergleich der Untersuchungsergebnisse bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten und Temperaturen mit den Gleichgewichtsberechnungen ist in Abbildung 3.30 dargestellt.

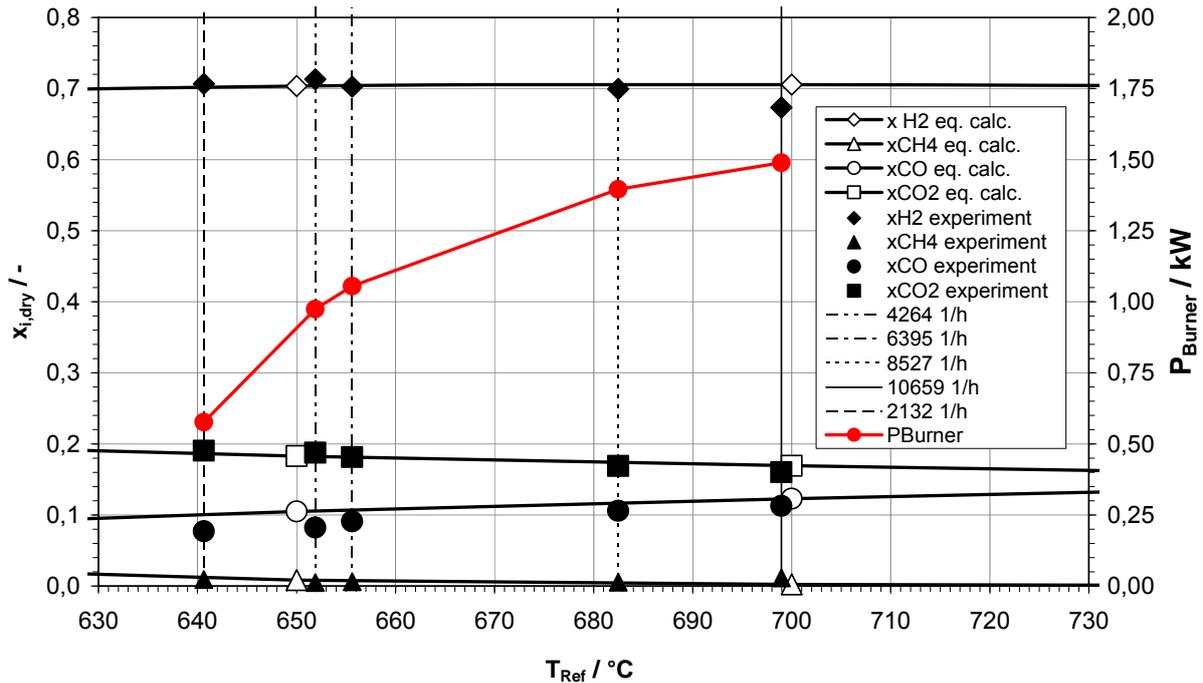


Abbildung 3.30: Lastvariation bei $S/C = 3,5$, Vergleich der Zusammensetzung von Gleichgewicht und Versuch; erforderliche Brennerlast im Versuch (rot)

Während der gesamten Untersuchung sind weder flüssige Kohlenwasserstoffe noch Aerosole im Glaskondensatbehälter festgestellt geworden. Die gemessenen Produktgaszusammensetzungen zeigen auch hier eine gute Übereinstimmung mit der Gleichgewichtszusammensetzung. Eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit führt zu einer Absenkung der Wasserstoffausbeute. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 10659 h^{-1} ergibt die Summe der detektierten gasförmigen Produkte nur 95,8 %, so dass von in diesem Teststand nicht detektierbaren gasförmigen höheren ($C > 1$) Kohlenwasserstoffen im Produktgas auszugehen ist. In diesem Betriebspunkt sind daher deutlich höhere Reformierungstemperaturen anzustreben, obwohl für höhere Reformierlasten in den Untersuchungen bereits höhere Temperaturen durch Erhöhung der Brennerleistung berücksichtigt wurden. Während des Untersuchungszeitraumes von acht Stunden ist keine Degradation des Katalysators aufgetreten. Um ein Temperaturprofil in axialer Richtung abzubilden, sind Temperaturmessstellen in die beiden Reaktionszonen eingebracht worden (Abbildung 3.31 bis Abbildung 3.35). Damit ist das thermische Verhalten bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten vergleichbar. Durch einen irreparablen Thermoelementdefekt kann die Temperatur in der Einlaufzone des Reformerkatalysators nicht dargestellt werden. Mit steigender Last ist eine Erhöhung der Temperaturdifferenz zwischen Brenner und Reformer offensichtlich. Neben dem insgesamt höheren erforderlichen Temperaturniveau der Reformer-Brenner-Einheit bei höheren Lasten sind insbesondere die Temperaturpeaks im Brenner von bis zu $1030 \text{ }^\circ\text{C}$ auffällig. Da bei diesen Temperaturen die Rohrwerkstoffe ihre Festigkeitsgrenzen erreichen und die später zu integrierende Pd-Membran aufwendig auf unter $500 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt werden muss, ist bei dieser Geometrie eine maximale Raumgeschwindigkeit von etwa 6000 h^{-1} zu empfehlen.

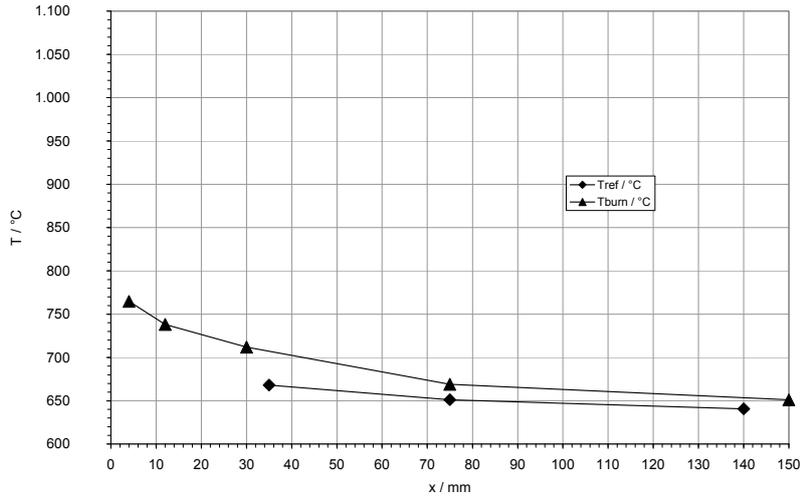


Abbildung 3.31 : axiale Temperaturverteilung in Brenner und Reformier; RG = 2132 h⁻¹

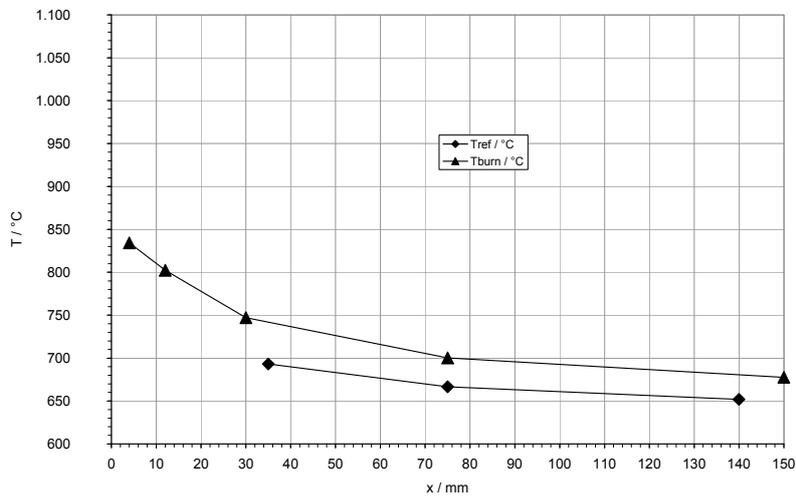


Abbildung 3.32 : axiale Temperaturverteilung in Brenner und Reformier; RG = 4264 h⁻¹

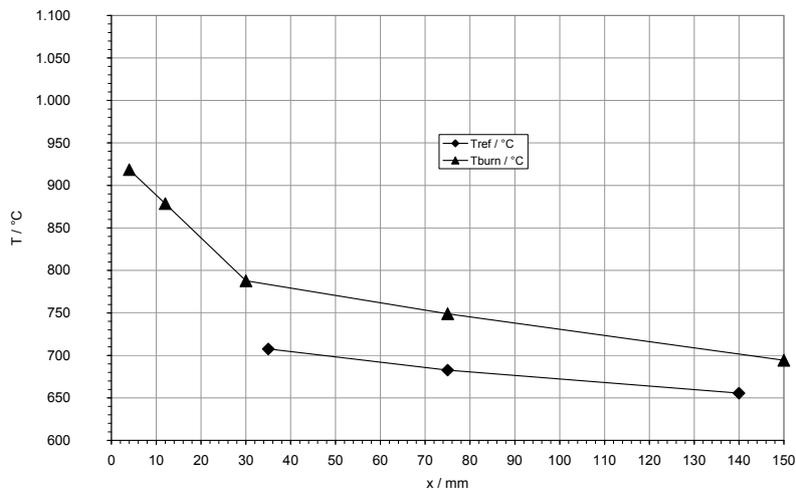


Abbildung 3.33: axiale Temperaturverteilung in Brenner und Reformier; RG = 6395 h⁻¹

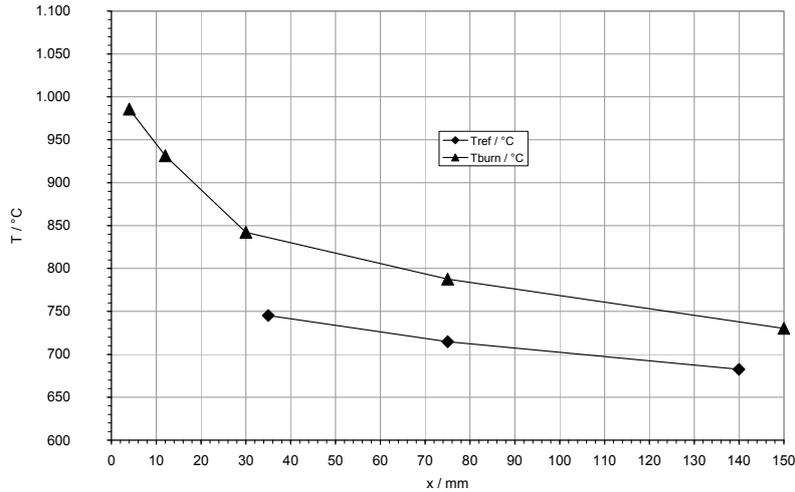


Abbildung 3.34: axiale Temperaturverteilung in Brenner und Reformier; RG = 8527 h-1

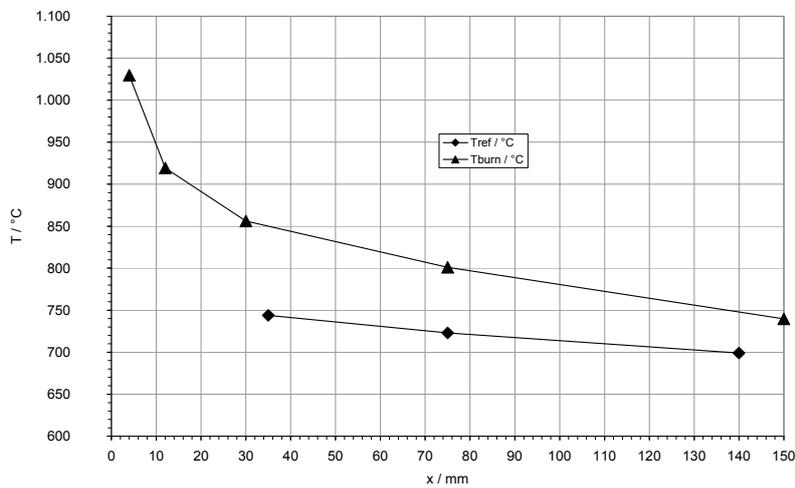


Abbildung 3.35 : axiale Temperaturverteilung in Brenner und Reformier RG= 10659 h-1

Bevor die Kopplung mit der Metallmembran erfolgen kann, sind in weiteren Untersuchungen die optimalen Betriebsparameter Temperatur, S/C-Verhältnis und Druck zu ermitteln. Darüber hinaus ist im optimalen Betriebspunkt zu überprüfen, ob Spuren von „membrankritischen“ höheren Kohlenwasserstoffen oder festem Kohlenstoff aus der 1. Stufe des Reformers austreten.

3.4.7.2 C-Abscheidung

Nach jeder der durchgeführten Untersuchungen ist der Reformerkatalysator bei Betriebstemperatur mit Luft gespült worden. Dabei wurde sowohl CO als auf CO₂ im Produktgas detektiert, was auf eine Abscheidung von Kohlenstoff auf dem Katalysator während der Versuche schließen lässt (Abbildung 3.36).

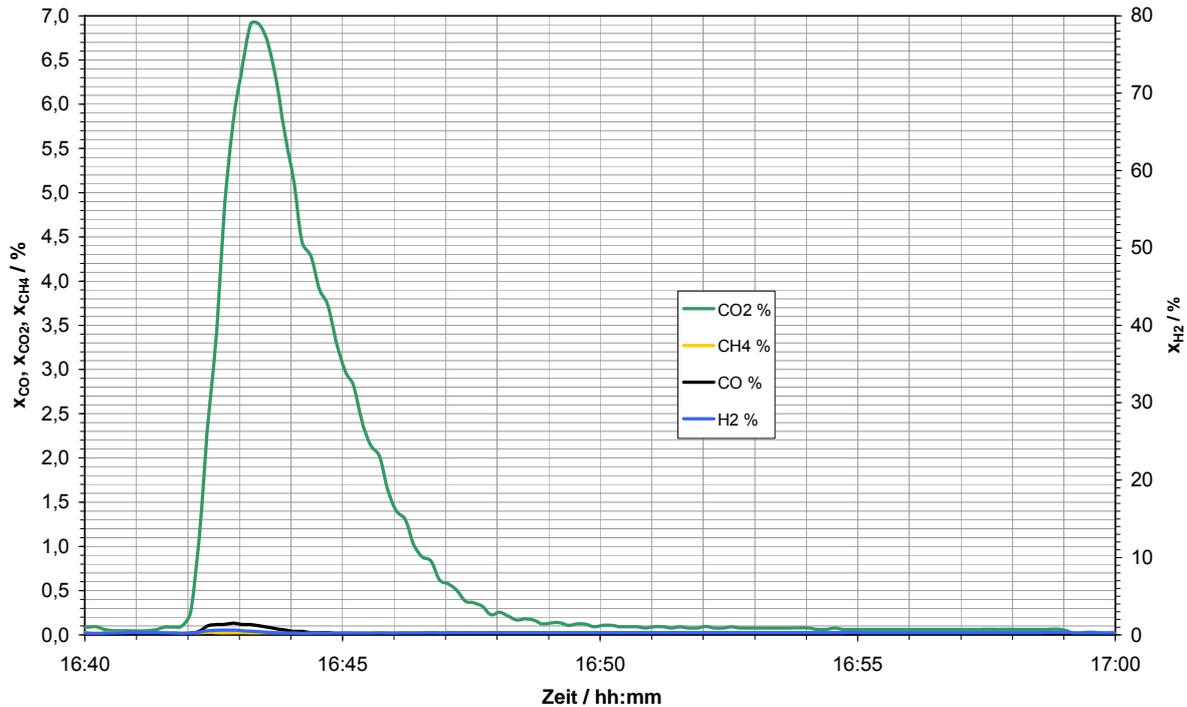


Abbildung 3.36: Produktgaszusammensetzung bei Luftbeaufschlagung des Reformerkatalysators als Hinweis für Kohlenstoffabscheidung

In den Untersuchungen mit Variation des S/C-Verhältnisses wurde diese Kohlenstoffabscheidung quantitativ erfasst. Bei den verschiedenen S/C-Verhältnissen wurden die ermittelten Volumenströme der kohlenstoffhaltigen Komponenten im Produktgas über die Dauer der Luftbeaufschlagung integral ausgewertet (Abbildung 3.37).

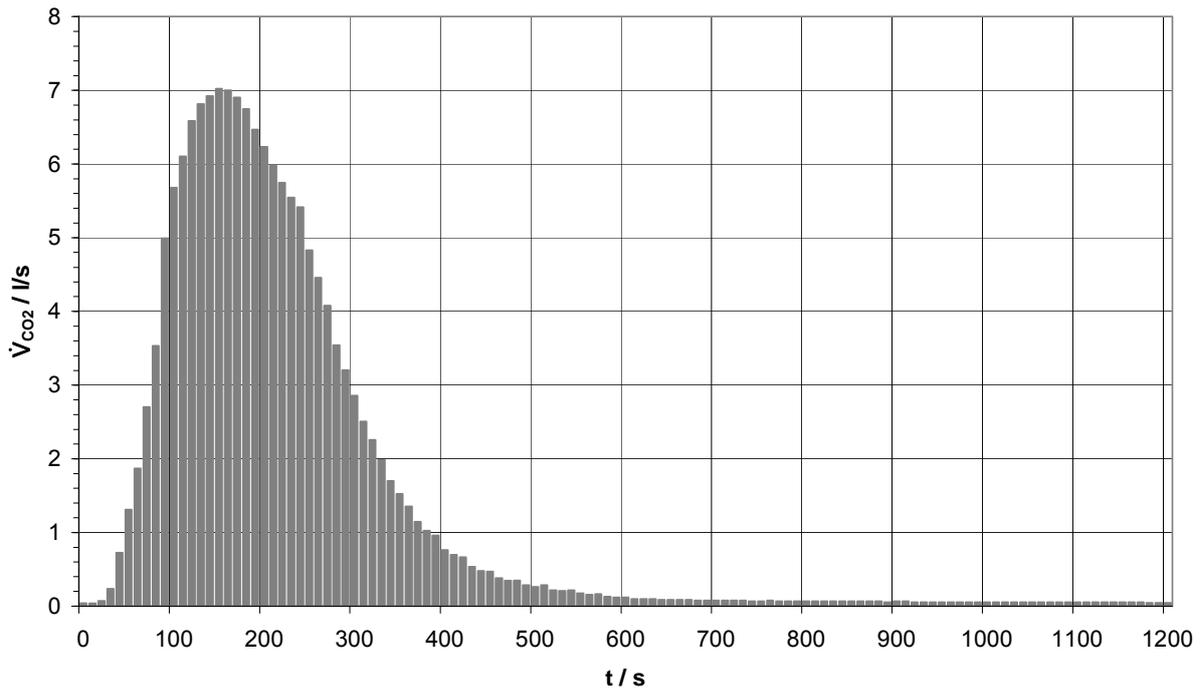


Abbildung 3.37: CO₂-Volumenstrom integriert über Oxidationszeit

Um verschiedene Betriebspunkte vergleichen zu können, wurde dazu das Verhältnis von Kohlenstoff zu Kraftstoff nach folgender Definition berechnet:

$$\frac{m_C}{H_{L,BD}} = \frac{\int_{t_{0,ox}}^{t_{1,ox}} x_{CO_2}(t) \cdot \frac{\dot{V}_{prod}(t)}{V_{n,m,CO_2}} \cdot M_C dt + \int_{t_{0,ox}}^{t_{1,ox}} x_{CO}(t) \cdot \frac{\dot{V}_{prod}(t)}{V_{n,m,CO}} \cdot M_C dt}{\int_{t_{0,ref}}^{t_{1,ref}} \dot{m}_{BD}(t) \cdot LHV_{BD} dt} \left[\frac{g_C}{kWh_{th,BD}} \right]$$

mit

- m_C = mass of carbon formation
- $H_{L,BD}$ = heat of Biodiesel
- $x_{CO_2}(t)$ = CO₂ mole fraction of oxidation product
- $x_{CO}(t)$ = CO mole fraction of oxidation product
- $\dot{V}_{prod}(t)$ = volume flow of oxidation product = const.
- V_{n,m,CO_2} = molar volume of CO₂
- $V_{n,m,CO}$ = molar volume of CO
- M_C = molar mass of C
- $\dot{m}_{BD}(t)$ = mass flow of Biodiesel reforming feed = const.
- LHV_{BD} = lower heating value of Biodiesel
- $t_{0,ox}$ = start of oxidation
- $t_{1,ox}$ = end of oxidation
- $t_{0,ref}$ = start of reforming
- $t_{1,ref}$ = end of reforming

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.38 zusammengefasst:

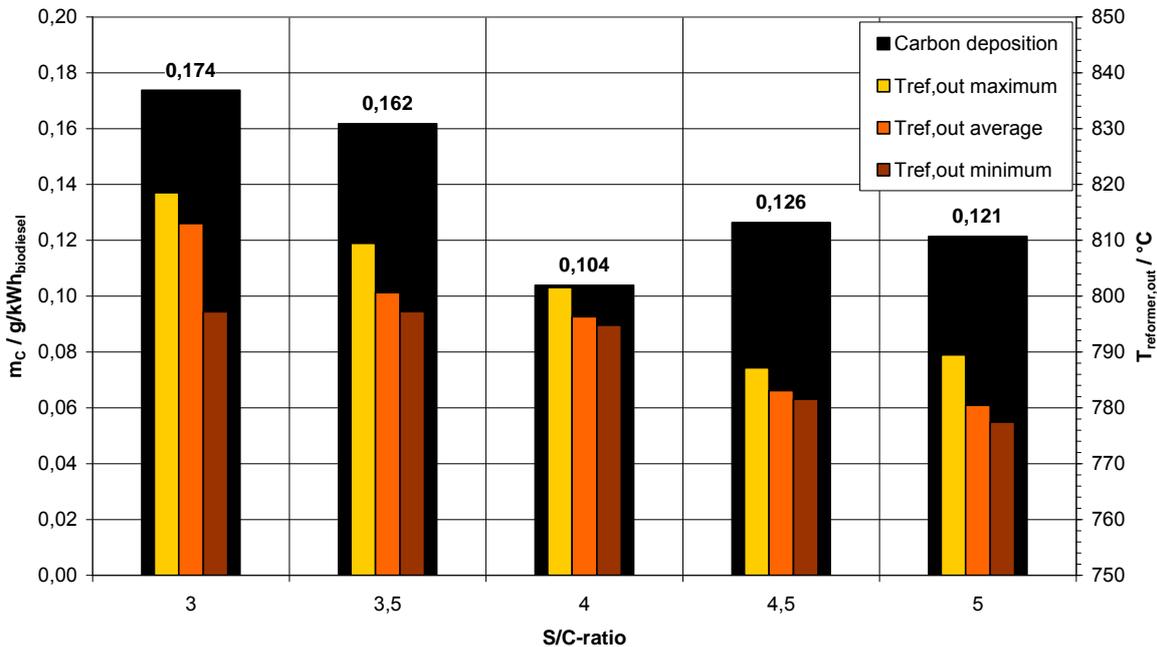


Abbildung 3.38: Kohlenstoffabscheidung und Reformierungstemperatur bei verschiedenen S/C-Verhältnissen bei einer Raumgeschwindigkeit von 6395 h⁻¹

Da die Brennerleistung und die Eintrittstemperatur nicht variiert wurden, sind durch die S/C-Variation verschiedene Durchschnittswerte der Reformeraustrittstemperatur aufgetreten. Die durch den steigenden Wassergehalt steigenden Wärmekapazitätsströme führen zu sinkenden Reformertemperaturen. Obwohl die Temperaturen sinken, nimmt auch die Kohlenstoffabscheidung mit zunehmendem S/C-Verhältnis ab. Eine Ausnahme bildet hier das S/C-Verhältnis von vier. Eine mögliche Erklärung der geringeren Kohlenstoffabscheidung sind die im Vergleich zu S/C = 4,5 hohen Reformierungstemperaturen.

3.4.7.3 Druckversuche

Für den Membranreformer ist zur Aufrechterhaltung eines H₂-Partialdruckgefälles über der Pd-Membran ein Überdruck auf der Feed-Retentat-Seite vorzusehen. In den Simulationsrechnungen in Kapitel 3.3.4.3 ist für die Auslegung des Reaktors ein Reformierungsdruck von 4,2 bar_ü ermittelt worden. Da die Biodiesel-Dampfreformierungsreaktion mit einer Stoffmengen Zunahme verbunden ist, wird nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges von Le Chatelier die Reaktion durch Druckerhöhung gehemmt. Die Auswirkungen der Druckerhöhung wurden in Untersuchungen mit der Variation des Reformeraustrittsdruckes ermittelt (Abbildung 3.39).

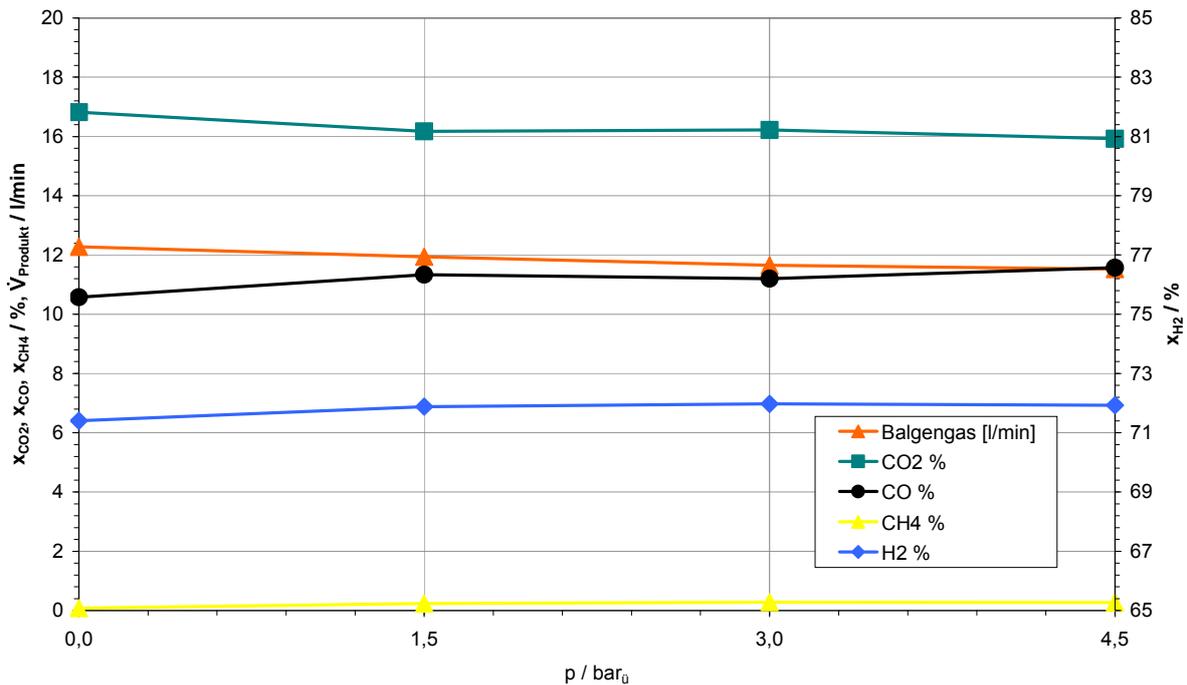


Abbildung 3.39: Zusammensetzung und Volumenstrom des Produktgases bei der Druckvariation über dem Austrittsdruck

Der gesamte Produktvolumenstrom verringert sich von etwa 12,2 l/min bei atmosphärischem Betrieb auf 11,6 l/min bei einem Austrittsdruck von 4,5 bar₀ bei geringfügigen Änderungen der Stoffmengenanteile von H₂, CO, CH₄ und CO₂. Da die endotherme Reaktion durch die Druckerhöhung gehemmt wird, steigt bei gleicher Brennerleistung die Reformierungstemperatur, was die Änderungen in der Gaszusammensetzung sehr gering hält. In Abbildung 3.40 sind die zeitlichen Verläufe der Reformertemperatur $T_{Reformer}$ und der Stoffmengenanteile von CH₄ und Gesamtkohlenwasserstoff dargestellt. Das Niveau der Reformertemperatur steigt mit zunehmendem Druck, so dass die druckbedingte Umsatzabnahme durch die erhöhte Temperatur teilweise ausgeglichen wird. Diese Annahme wird bestätigt durch das nahezu reziproke Verhalten von Reformertemperatur und Kohlenwasserstoffgehalt innerhalb eines Druckniveaus.

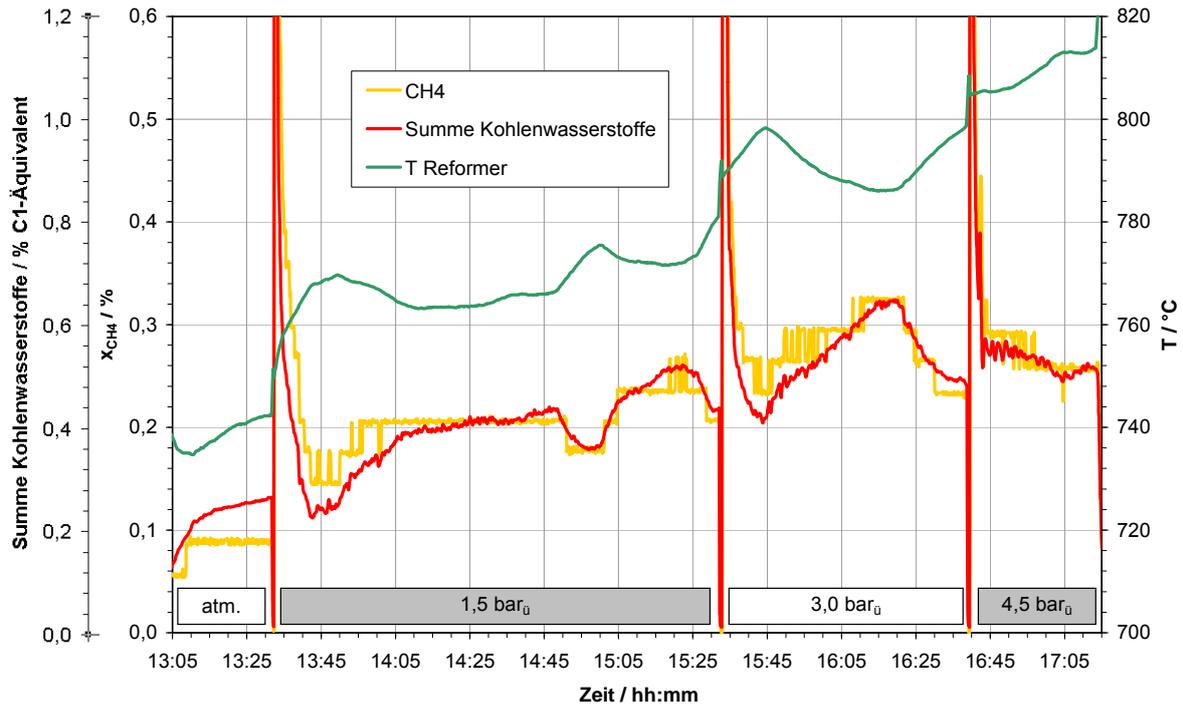


Abbildung 3.40: Reformertemperatur, CH₄-Gehalt und Summe der Kohlenwasserstoffe im Produktgas bei der Druckvariation

Betrachtet man die Stoffmengenanteile von CH₄ und Gesamtkohlenwasserstoff in C₁-Äquivalent, so wird eine Abnahme des Umsatzes bei der Druckerhöhung deutlich. Dabei verhalten sich die Kurven von CH₄ und Gesamtkohlenwasserstoff proportional. Die stufige Darstellung der CH₄-Kurve resultiert aus der geringen Messwertauflösung in diesem Messbereich. Da der CH₄-Kanal der Gasanalyse bei 100 % kalibriert wird, können die CH₄-Messwerte von < 0,4 % einen erheblichen Fehler aufweisen. Es kann die Annahme getroffen werden, dass keine höheren Kohlenwasserstoffe im Produktgas enthalten sind, da sich die Abweichung der beiden Kurven mit einem konstanten Faktor von zwei beschreiben lässt. Eine definitive Bewertung des Anteils höherer Kohlenwasserstoffe im Produktgas des Reformers ist hier nur mit einer GC-Messung zu erlangen.

3.4.7.4 Kondensatverunreinigung

Zwar ist bis zum Ende der Messungen keine Katalysatordegradation beobachtet worden, jedoch ist bei allen Versuchen eine geringe Verunreinigung des Kondensates aufgetreten (Abbildung 3.41).

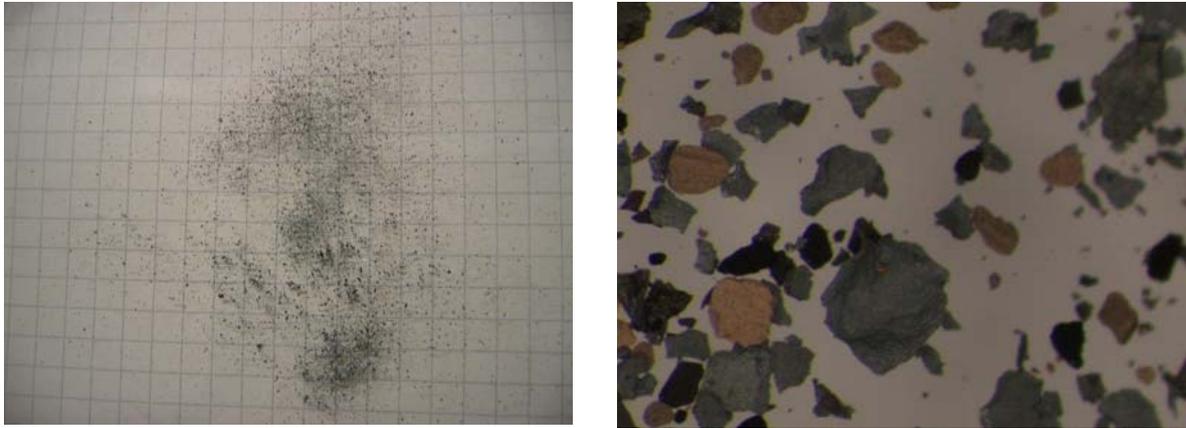


Abbildung 3.41: Partikel im Kondensat (links: Partikel auf 5 mm kariertem Papier, rechts: Auflichtmikroskop mit 120-facher Vergrößerung)

Die mikroskopische Aufnahme zeigt Partikel verschiedener Größe und Farbe, so dass eine reine Kohlenstoffverunreinigung auszuschließen ist. Viel mehr deuten die keramischen und metallischen Erscheinungen der Partikel auf Träger- bzw. Katalysatormaterial hin.

Die grundsätzliche Eignung der Reformier-Brenner-Einheit, ein wasserstoffreiches Reformat aus Biodiesel zu erzeugen, ist somit dokumentiert. Für die Kopplung mit der Metallmembran sind nun die optimalen Betriebsparameter Temperatur, S/C-Verhältnis und Druck ermittelt. Weiterhin ist im optimalen Betriebspunkt mit einem Gaschromatografen zu überprüfen, ob Spuren von „membrankritischen“ höheren Kohlenwasserstoffen oder festem Kohlenstoff aus der 1. Stufe des Reformers austreten und eine Langzeitstabilität des Katalysators gegeben ist.

3.4.8 Konstruktion des Membranbereiches des Reformers

Der Reaktionsraum des Reformierbereiches innerhalb des Sintermetallrohres war nach Wieland [10] mit 7 mm Ringspaltbreite festgelegt worden. Da der entsprechende Durchmesser des Rohres, welches Vor- und Hauptreformierungsbereich trennt, nicht verfügbar war, musste die Spaltbreite auf 5 mm verringert werden. Da Vor- und Hauptreformierungsbereich den gleichen Druck aufweisen, war eine Druckauslegung für diese Rohr nicht erforderlich und eine Wandstärke von 1 mm zur gasdichten Trennung der beiden Ströme ausreichend. Die Spaltbreite des Sweep-Kanals (Sweep / Permeat), der sich außen um die Metallmembraneinheit herum erstreckt, musste wegen der Verfügbarkeit des äußersten coaxialen Rohres auf 3,8 mm erhöht werden. Zwar ist der Sweep-Permeat-Druck nahezu atmosphärisch, doch könnte ein mechanischer Defekt der Metallmembran dazu führen, dass das Außenrohr mit einem erhöhten Druck belastet wird. Daher wurde auch hier eine Wandstärkenberechnung nach AD 2000 durchgeführt [12]. Dabei wird ein Feed-Retentat-Druck von 4,2 bar_ü angenommen bei einer Temperatur von 500°C. Es berechnet sich für ein Rohr aus dem Werkstoff 1.4571 eine erforderliche Wandstärke von 1,6 mm. Bei der ebenfalls veränderten Rohrwandstärke von 4 mm ist erneut ein großzügiger Sicherheitsfaktor angesetzt worden.

3.4.9 Membranen für die Membran-Reformer-Einheit

Bei hohen Temperaturen einer Membran-Reformer-Einheit von größer 500°C ist eine intermetallische Diffusionssperrschicht zwischen unterschiedlichen Metallschichten erforderlich. Ansonsten würde sich an der Kontaktfläche eines Metalls mit Palladium eine metallische Übergangsphase bilden, die einen hohen Transportwiderstand für den Wasserstoff darstellt.

Als Membranstruktur wurde daher ein poröses Sintermetall mit einer intermetallischen Diffusionssperrschicht und einer trennaktiven dünnen Pd-Metallschicht favorisiert. Die Diffusionssperrschicht sowie die Pd-Schicht können bei den Rohrmembranen innerhalb oder außerhalb auf ein poröses Trägerrohr aufgebracht werden. Es sind zwei verschiedene Membranstrukturen hergestellt und untersucht worden. Diese sind in der Abbildung 3.42 dargestellt.

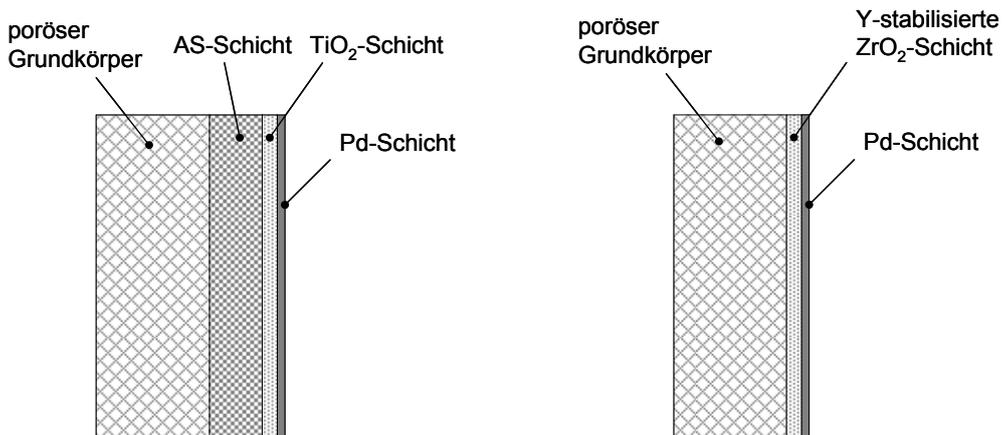


Abbildung 3.42: Unterschiedliche Membranstrukturen

Die beiden Membranen unterscheiden sich hinsichtlich der eingebrachten Diffusionssperrschichten und des Sintermetallaufbaus. Die Membranstruktur wird in Tabelle 3.22 detailliert angegeben. Es wurde bei der Membranherstellung auf Forschungsarbeiten von Huang und Dittmeyer /46/ zurückgegriffen.

Tabelle 3.22: Struktur einer Sintermetallmembran mit Pd-Beschichtung

Schicht	Werkstoff	Stärke	Porengröße
poröser Grundkörper	1.4841	3 mm	≈ 10 µm
optionale AS-Schicht (zweite Sintermetall- schicht)	1.4841	0,15 mm	≈ 2 .. 5 µm
Diffusionssperrschicht	TiO ₂	10 µm	< 1 µm
	Y-stabilisiertes ZrO ₂	40 µm	Porosität < 15%
Trennaktive Schicht	Pd	10 -20 µm	-

Als Membrangeometrie wurde eine Rohrgeometrie gewählt, da sich diese Modulbauform am besten in die Reformergeometrie integrieren lässt. Die intermetallische Diffusionssperre sowie die aktive Pd-Schicht können sowohl innen als auch außen auf das Trägerrohr aufgebracht werden. Die Argumente für die Anordnung der aktiven Palladium-Schicht sind:

Aktive Pd-Schicht innen:

- Diffusionsgradienten werden minimiert. Der Transport von H₂ aus der Gasphase im Feed-/Retentatraum an die aktive Schicht wird begünstigt. Es werden keine oder nur geringe Konzentrationspolarisationen an der Membranoberfläche auf der Feedseite erwartet.
- Druckstabilität der Pd-Schicht innen vermutlich besser, als bei außen aufgetragener Schicht. Die Hochdruckseite befindet sich im Inneren des Rohres.
- Koksbildung in Sinterstruktur könnte bei äußerer Trennschicht kritisch sein. Eine Verblockung der porösen Struktur würde bei einer innenliegenden aktiven Schicht vermieden werden.

Aktive Pd-Schicht außen:

- Aktive Schicht ist besser geschützt. Wärmeausdehnung des Katalysatormaterials könnte bei innenliegender Schicht zur Beschädigung der Pd-Membran durch Berührung mit Katalysatormaterial führen. → Palladium-Membran darf keinen Kontakt zu Festkörpern haben.
- Eine äußere aktive Schicht ist einer geringeren Partikelbeanspruchung ausgesetzt.
- Eine außenliegende Membran unterliegt einer geringeren Temperaturbelastung, da sie durch Sweepgas (z.B. Wasser) gekühlt werden kann.
- Der Sweepgaseinsatz ist effizienter, wenn die Pd-Schicht dem Sweep-Permeat-Raum zugewandt angeordnet ist. Dies konnte durch experimentelle Untersuchungen bestätigt werden (s. hierzu Abschnitt 3.4.12.4).

3.4.10 Membranenfertigung

Fertigung des porösen Grundkörpers

Pulver 1.4841 mit 100-200 µm Partikelgrößenverteilung, Isostatisches Pressen, Sinterung. Im Anschluss wurden Flansche beidseitig an das Sintermetallrohr angeschweißt.

Fertigung der optionalen AS-Schicht

Pulver 1.4841 mit 68%-5 µm Partikelgröße, WPS-Beschichtung (automatische Anlage), Sinterung.

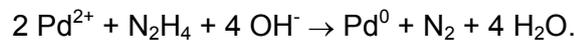
Aufbringen einer intermetallischen Diffusionssperre:

- TiO₂-Schicht: Pulver der Firma Kerr McGee, Tronox R-KB-3 mit d₁₀ = 0,16 µm / d₅₀ = 0,44 µm / d₉₀ = 0,96 µm, wet powder spray (WPS)-Beschichtung, Sinterung
- Y-stabilisiertes ZrO₂: Spritzwerkstoff ZrO₂-8Y₂O₃ (GTV Art.-Nr. 40.23.1, Fraktion: -45 +20, Morphologie: geschmolzen und gebrochen), thermisches Plasmaspritzen. Es sind

übliche Spritzparameter verwendet worden. Primärgas Ar 40 l/min, Sekundärgas H₂ 12 l/min, Strom 630 A, Spritzabstand 140 mm.

Auftragen der dichten selektiven Pd-Schicht:

- Probenreinigung und thermische Vorbehandlung: Die zu beschichtenden Träger wurden mit Aceton, destilliertem Wasser und Ethanol gereinigt. Bei starker Verschmutzung der Trägerstruktur durch organische Reststoffe ist eine thermische Vorbehandlung (T = 500°C für 8 Stunden an N₂) notwendig.
- Oberflächenaktivierung: Um eine gute Haftung der Pd-Metallschicht auf dem porösen Träger zu ermöglichen, ist es notwendig, metallische Keime auf der Substratoberfläche zu verankern. Ein Verfahren zur Oberflächenaktivierung verwendet ein Pulver aus Pd-(II)-Acetat. Das Pulver wird zunächst in Aceton vollständig gelöst. Das zu beschichtende Substrat wird in die Lösung getaucht und das Aceton verdampft. Das Pd-Acetat scheidet sich in den Poren des porösen Grundkörpers ab und es wird eine sehr gute Verteilung des Pd-Acetats in den Poren erzielt. Durch anschließende thermische Behandlung unter N₂-Atmosphäre bei 250°C und 6 - 8 h zersetzt sich das Pd-(II)-Acetat zu metallischem Pd⁰, welches sich in den Poren in Form von nanokristallinen Keimen abscheidet.
- Pd-Beschichtungsprozess: Die Pd-Beschichtung durch Electroless Plating beruht auf einer autokatalytischen Reaktion des Reduktionsmittels Hydrazin mit gelösten Pd²⁺-Ionen gemäß der Stöchiometrie:



Die benötigte Pd²⁺-Lösung setzte sich wie folgt zusammen (für 1 L Lösung):

4 g/L PdCl₂ + 200 mL NH₃·H₂O (28%) + 40 g/L Na₂-EDTA + destilliertes H₂O.

Der Zusatz von Ammoniakwasser sorgte für die Bildung von Pd(NH₃)₄Cl₂ Spezies und erlaubt es, große Menge von PdCl₂ in Wasser zu lösen. Das Reduktionsmittel Hydrazin darf nicht zu konzentriert vorliegen, da ansonsten ein ungleichmäßiges Schichtwachstum beobachtet wird. Ebenso darf die Temperatur nicht zu hoch sein (Raumtemperatur). Eine gute Dosierung zusammen mit geeigneten Maßnahmen zur Vermischung der Lösung erlaubte es, in einem Durchgang eine homogene und bis zu 1,5 µm dicke Pd-Schicht auf der Oberfläche der intermetallischen Diffusionssperre zu produzieren. Für eine größere Schichtdicke muss die Lösung erneuert und der Beschichtungsprozess wiederholt werden. Es wurden so Pd-Schichtdicken von ca. 10 - 20 µm realisiert. Die erzeugte Pd-Schicht ist grau. Sie muss kompakt und Fehlstellen frei sein.

Die hergestellten Probemembranen sind nach verschiedenen Arbeitsschritten in der Abbildung 3.43 exemplarisch zu sehen.

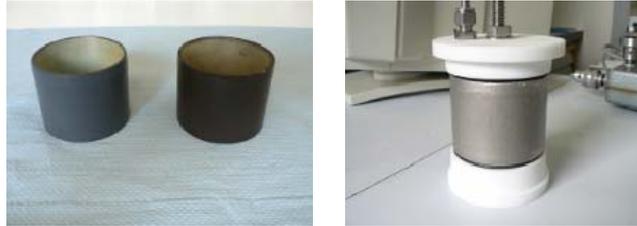


Abbildung 3.43: Probe nach Aktivierung mit Pd-Keimen. Die Oberfläche erscheint schwarz (links). Pd-Schicht auf Y-stabilisiertem ZrO_2 im Druckhaltetest (rechts).

3.4.11 Vorversuche mit verschiedenen Membranen

Die ersten gefertigten Membranen bestanden aus einem porösen Grundkörper, einer zweiten Sintermetallschicht, einer TiO_2 -Schicht als intermetallische Diffusionssperre und einer dichten abschließenden Pd-Schicht (vgl. Abbildung 3.42, links). Nach zunächst vielversprechend verlaufender Pd-Beschichtung stellten sich diese Membranen jedoch nicht als alterungsstabil heraus. Es wurde ein lokales Abplatzen der Pd-Schicht nach 6 - 8 Tagen unter Luft bei Standardbedingungen beobachtet. Das Beschichtungsbild verschlechterte sich dann weiter über mehrere Wochen. In der Abbildung 3.44 ist die fehlerhafte Pd-Schicht einer Rohrmembran abgebildet.



Abbildung 3.44: Oberflächendefekte auf einer mit Pd beschichteten Rohrmembran

Da dieses Schadensbild zuvor in einem BMBF-Projekt [20] des Karl-Winnacker-Instituts der DECHEMA e.V. bei identischer Membranstruktur nicht beobachtet wurde, sind umfangreiche metallographische Untersuchungen und EDX-Analysen zur Ursachenermittlung durchgeführt worden. Die Abbildung 3.45 (links) zeigt die typische Struktur einer Pd-beschichteten Probe an einer nicht beschädigten Stelle. Es wird ersichtlich, dass die Struktur der Sintermetallschicht inhomogen war. Der obere Teil der Schicht war stark oxidiert. Eine Bestätigung dieser Beobachtung erfolgte durch eine EDX-Analyse.

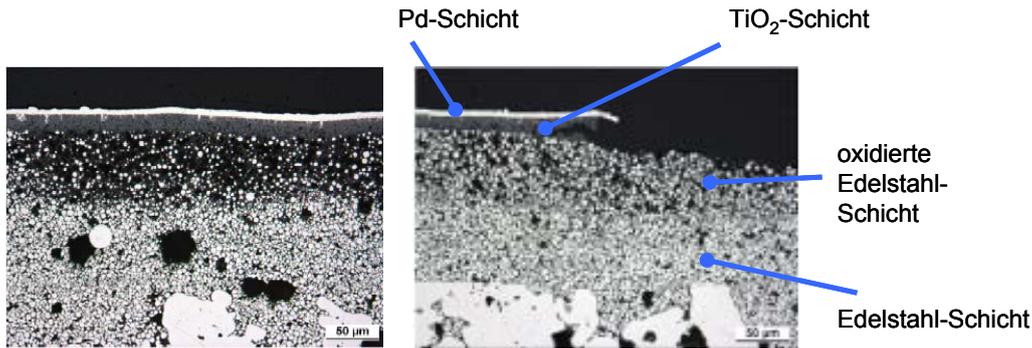


Abbildung 3.45: Pd-Schicht ohne Schadensbild (links) und Verlauf der Bruchlinie durch die obere Sintermetallschicht (rechts)

Es konnte gezeigt werden, dass die Bruchlinie im Bereich von Fehlstellen durch die oxidierte Sintermetallschicht verlief (s. Abbildung 3.45, rechts). Das sich Ausbilden einer Oxidschicht und hieraus resultierende Spannungen in den darüberliegenden Schichten konnte somit für das Membranversagen verantwortlich gemacht werden.

Basierend auf den ersten Ergebnissen ist eine neue Membranstruktur ohne AS-Schicht und mit veränderter intermetallischer Diffusionssperrschicht (s. Abbildung 3.42, rechts) favorisiert worden. Anstelle der TiO_2 -Schicht wurde jetzt auf den Grundkörper Y-stabilisiertes ZrO_2 mittels thermischen Plasmaspritzens von dem ATZ Entwicklungszentrum aus Sulzbach-Rosenberg aufgebracht. Die anschließende Pd-Schicht wurde analog zu vorherigen Arbeiten aufgetragen.

Da die asymmetrische Zwischenschicht bei den neuen Membranen entfiel, war die Rauigkeit der zu beschichtenden Oberfläche des Grundkörpers jetzt größer. Es ergab sich damit eine dickere notwendige ZrO_2 -Diffusionssperrschicht von $40\ \mu\text{m}$, als bei den vorherigen Membranen mit TiO_2 -Schicht. Die Diffusionssperrschicht aus ZrO_2 ist verfahrensbedingt zusätzlich nicht sehr porös ($\varepsilon < 15\%$), so dass ein erhöhter Transportwiderstand durch die ZrO_2 -Schicht zu erwarten war. Eine Membranoptimierung könnte in zukünftigen Arbeiten durch eine dünner ZrO_2 -Diffusionssperrschicht erzielt werden.

Eine größere Rauigkeit der Oberfläche wurde auch bei der aufgetragenen Diffusionssperrschicht aus ZrO_2 festgestellt. Die Oberflächenbeschaffenheit unterer Schichten übertrug sich somit teilweise auf obere Membranschichten. Eine erhöhte Rauigkeit der Diffusionssperrschicht machte damit eine $20\ \mu\text{m}$ dicke Pd-Schicht und sieben Beschichtungszyklen nach dem Electroless Plating Verfahren notwendig. Eine dickere Pd-Schicht hatte neben den erhöhten Herstellungskosten zusätzlich den Nachteil eines niedrigeren Wasserstoffflusses durch die Membran.

Erste Druckhaltetests mit Stickstoff bei Raumtemperatur mit der neuen Membran ($A_{\text{Mem}} = 383\ \text{cm}^2$) liesen auf keine größeren Defekte schließen. Die Membran (s. Abbildung 3.46) wurde daher im Anschluss hinsichtlich Ihrer H_2 -Flußleistung unter variierenden Betriebsbedingungen vermessen.

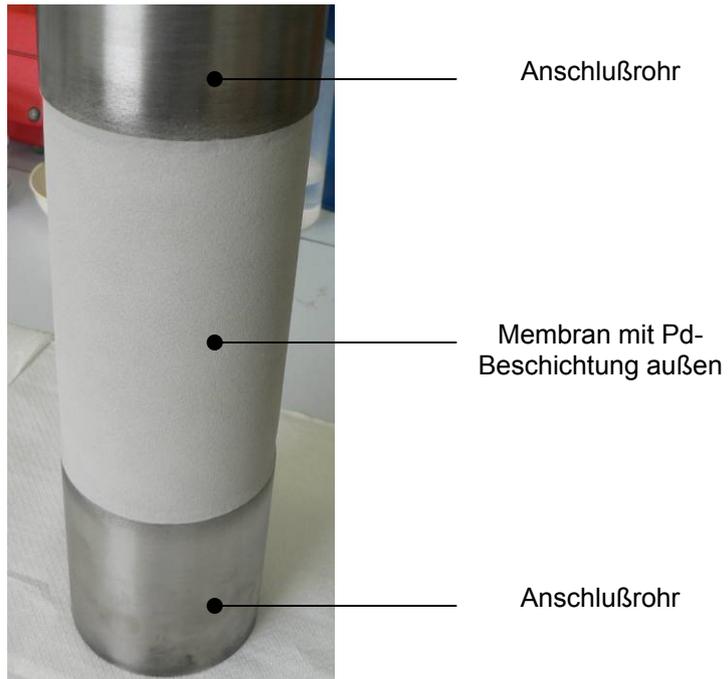


Abbildung 3.46: Rohrmembran mit Pd-Schicht auf Y-stabilisierter ZrO_2 -Schicht

3.4.12 Membrancharakterisierung

3.4.12.1 Testmodul und Versuchsanlage

Zur Charakterisierung der Membran mit ZrO_2 - und Pd-Beschichtung wurde die Rohrmembran zunächst in ein Testmodul eingeschweißt. Im Anschluß wurde erneut die Leckagerate von Stickstoff bei Raumtemperatur ermittelt, um eine Beschädigung der Pd-Schicht durch Werkstattarbeiten frühzeitig festzustellen. Die aus einem Druckhaltetest berechnete N_2 -Flussdichte der Membran nach der Integration in das Testmodul betrug $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^3/\text{h}/\text{m}^2$. Für die N_2 -Permeabilität bei 25°C berechnete sich damit ein sehr niedriger Wert von $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mL}/\text{cm}^2/\text{h}/\text{Pa}$. Eine Membranbeschädigung oder Undichtigkeiten des Testmoduls konnten somit ausgeschlossen werden. In der Abbildung 3.47 ist das Testmodul mit angeschweißten Swagelokanschlüssen und einer Aufnahme für ein Thermoelement zur Messung der Gasphasentemperatur im Modulinneren zu sehen.



Abbildung 3.47: Testmodul (links); Seitenansicht mit Anschlüssen (rechts)

Im Anschluß ist das Testmodul in einen Wärmeschrank der Firma Memmert in einer Gaspermeationsanlage des Instituts für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen eingebaut worden. Die Versuchsanlage ist mit verschiedenen Massendurchflussreglern (MFC) der Firma Brooks sowie mit mehreren Thermoelementen und Drucksensoren ausgestattet, verfügt über eine Speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) von Siemens, mit der alle Messdaten über einen Computer erfasst und gespeichert werden können und beinhaltet einen Gaschromatographen der Firma Shimadzu zur Gasanalyse (s. Abbildung 3.48).



Abbildung 3.48: Gaspermeationsanlage des Instituts für Verfahrenstechnik

Da der Wärmeschrank UFE 600 der Versuchsanlage eine maximale Betriebstemperatur von nur $T = 300^{\circ}\text{C}$ hat, wurde das Testmodul zusammen mit Rohrwendeln zur Vorheizung des Feed- und Sweepgases in zwei zusätzlichen Keramikheizschalen der Firma Vicent mit einer Zusatzleistung von $3 \text{ kW}_{\text{elektr.}}$ installiert und die gesamte Apparatur im Wärmeschrank gut isoliert (s. Abbildung 3.49).



Abbildung 3.49: Testmodul mit Feed- sowie Sweepgasvorheizung in unterer Keramikheizschale (links) und Installation im Wärmeschrank mit Isolierung (rechts)

Die Feed- und Sweepgasmassenströme wurden über zwei MFC geregelt. Zur Messung des Permeatmassenstroms stand ein Massendurchflussmesser (MFM) und ein Seifenblasenzähler zur Verfügung. Die Temperaturen sind direkt am Feed- und Sweepgaseingang am Modul nach der Vorheizung sowie im Modulinneren in der Nähe der Pd-Membranoberfläche gemessen worden. Die Druckaufnehmer protokollierten die Betriebsdrücke am Ausgang des Moduls im Retentat und Permeat. Absperrventile dienten zur Druckregelung. Ein Fließbild der Versuchsanlage zeigt die Abbildung 3.50.

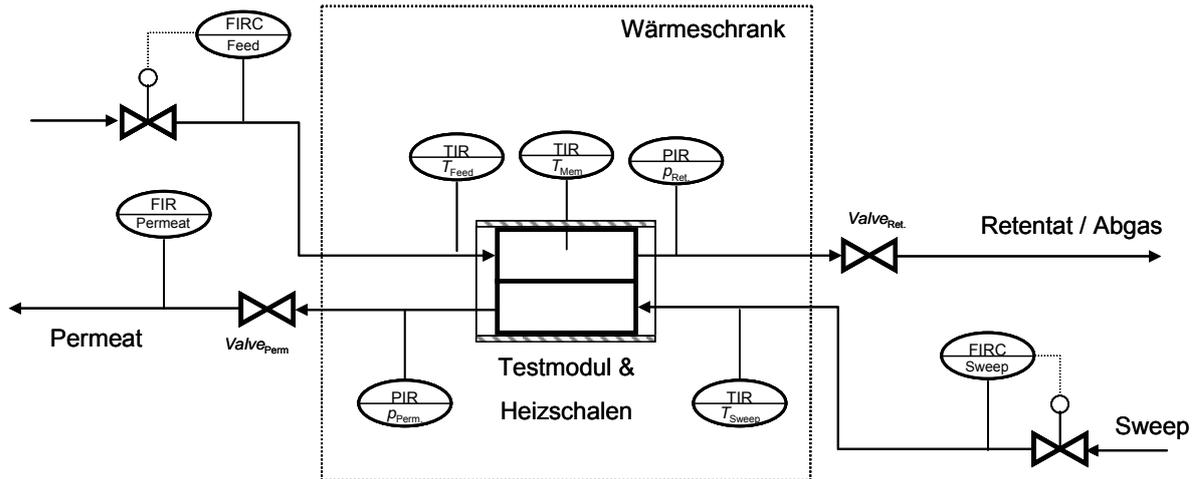


Abbildung 3.50: Fließbild der Versuchsapparatur

3.4.12.2 Versuchsdurchführung

Vor einem Experiment wurden der Wärmeschrank und damit die gesamte Versuchsapparatur auf eine Grundtemperatur von 300°C aufgeheizt. Nach Erreichen eines isothermen Zustands wurde die zusätzliche Beheizung des Testmoduls mittels der Keramikheizschalen realisiert. Es sind so Temperaturen in der Gasphase im Testmodul von näherungsweise 350°C, 400°C, 500°C und 600°C eingestellt worden. Die Aufheizrate des Testmoduls betrug ca. 1,5 K/min.

Bei Reinstoffexperimenten wurde als Feedgas H₂ (Reinheit 5.0) oder N₂ eingesetzt. Es sind zunächst Versuche mit Überdruck auf der Feedseite durchgeführt worden. Das Retentatventil wurde geschlossen und mittels eines MFCs im Feed soviel Gas zugeführt, dass sich bei jeder o.g. Betriebstemperatur Feeddrücke von 1,5 / 2 / 2,5 und 3 bar_{abs} einstellen. Die zugeführte Gasmenge entspricht bei diesen Versuchen gleich dem Permeatfluss über die Membran. Auf der Permeatseite konnte das Gas bei Umgebungsdruck von ca. 1 bar_{abs} in das Anlagenabgas frei abfließen. Bei den Stickstoffversuchen wurden die niedrigen Stickstoffflüsse zusätzlich zur Kontrolle mittels eines Seifenblasenzählers gemessen.

Es sind zusätzlich Untersuchungen mit H₂ als Feed- und N₂ als Sweepgas durchgeführt worden. Die o.g. Betriebstemperaturen und Drücke wurden dabei beibehalten und jeweils der H₂-Permeatfluss ermittelt. Auf der Permeatseite konnte das Gas erneut frei abfließen ($\rho_{Perm.} \approx 1 \text{ bar}_{abs}$). Während der Untersuchungen wurde das Feed- zu Sweepgasverhältnis ebenfalls variiert. Zusätzlich wurde auch die Anschlußverschaltung am Testmodul verändert, so dass bei einer Versuchsreihe der H₂ auf der Seite der aktiven Pd-Schicht (Verschaltung 1) und bei einer zweiten Versuchsreihe auf der Seite der porösen Stützschiicht (Verschaltung 2) zugeführt wurde. Es lässt sich hiermit der Einfluss der Stützschiicht auf den Sweepgaseinsatz abschätzen. In der Abbildung 3.51 werden die beiden Modulbetriebsweisen gezeigt.

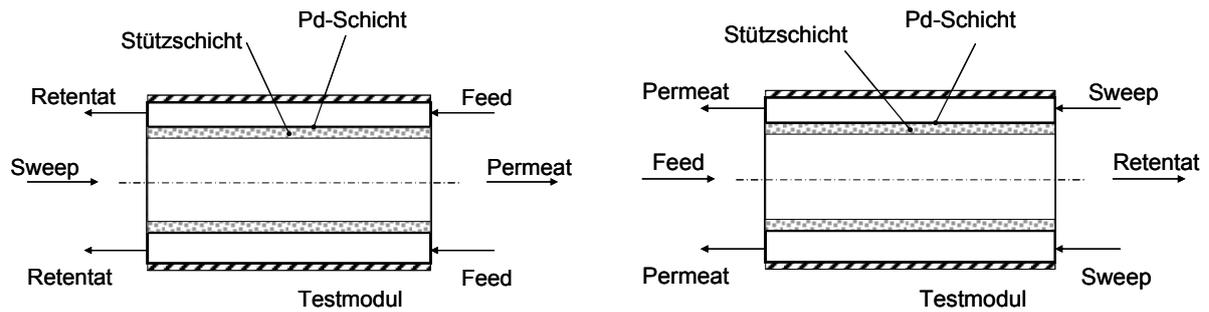


Abbildung 3.51: Verschaltung 1 mit Feedgas auf der Seite der aktiven Pd-Schicht (links) und Verschaltung 2 mit Feedgas auf der Seite der porösen Stützschiicht (rechts)

Eine chronologische Auflistung der durchgeführten Versuche zeigt die Tabelle 3.23. Die Messergebnisse sollen im nächsten Abschnitt vorgestellt und diskutiert werden.

Tabelle 3.23: Experimentelle Versuche in chronologischer Reihenfolge

Nr.	Verschaltung	Temperatur [°C]	Sweep	p _{Feed} [bar _{abs}]	Gase
1	2	25 (Leckagetest) Fluss: $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^3/\text{m}^2/\text{h}$	nein	2	N ₂
2	1	350	nein	1,5 / 2 / 2,5 / 3	N ₂
3			nein	1,5 / 2 / 2,5 / 3	H ₂
4			ja	1,5 / 2 / 2,5 / 3	Feed: H ₂ , Sweep: N ₂ S/F-Ratio = 1
5	1	400	nein	1,5 / 2 / 2,5 / 3	N ₂
6			nein	1,5 / 2 / 2,5 / 3	H ₂
7			ja	1,5 / 2 / 2,5 / 3	Feed: H ₂ , Sweep: N ₂ S/F-Ratio = 1
8	1	500	nein	1,5 / 2 / 2,5 / 3	N ₂
9			nein	1,5 / 2 / 2,5 / 3	H ₂
10			ja	1,5 / 2 / 2,5 / 3	Feed: H ₂ , Sweep: N ₂ S/F-Ratio = 1
11	1	600	nein	1,5 / 2 / 2,5 / 3	N ₂
12			nein	1,5 / 2 / 2,5 / 3	H ₂
13			ja	1,5 / 2 / 2,5 / 3	Feed: H ₂ , Sweep: N ₂ S/F-Ratio = 1
14	2	350	nein	1,5 / 2 / 2,5 / 3	N ₂
15			nein	1,5 / 2 / 2,5 / 3	H ₂
16			ja	1,5 / 2 / 2,5 / 3	Feed: H ₂ , Sweep: N ₂ S/F-Ratio = 1
17	2	400	nein	1,5 / 2 / 2,5 / 3	N ₂
18			nein	1,5 / 2 / 2,5 / 3	H ₂
19			ja	1,5 / 2 / 2,5 / 3	Feed: H ₂ , Sweep: N ₂ S/F-Ratio = 1
20	2	500	nein	1,5 / 2 / 2,5 / 3	N ₂
21			nein	1,5 / 2 / 2,5 / 3	H ₂
22			ja	1,5 / 2 / 2,5 / 3	Feed: H ₂ , Sweep: N ₂ S/F-Ratio = 1
23	2	600	nein	1,5 / 2 / 2,5 / 3	N ₂
24			nein	1,5 / 2 / 2,5 / 3	H ₂
25			ja	1,5 / 2 / 2,5 / 3	Feed: H ₂ , Sweep: N ₂ S/F-Ratio = 1
26	2	600	ja	2,5	Feed: H ₂ , Sweep: N ₂ S/F-Ratio = variabel
27	2	25 (Leckagetest) Fluss: $0,88 \text{ Nm}^3/\text{m}^2/\text{h}$	nein	2	N ₂

3.4.12.3 Reinstoffexperimente

Es ist zu Beginn der Arbeiten die Leckagerate der Versuchsanlage ermittelt worden. Es ergab sich eine nahezu von der Temperatur unabhängige Leckagerate bei 3 bar_{abs} Feeddruck von 11,2 mL/min für die Feedseite bei Modulverschaltung 1 und von 7,6 mL/min für die Feedseite bei Modulverschaltung 2. Die Leckageraten nahmen mit fallendem Feeddruck ab. Die Leckageraten sind bei der Auswertung der Messdaten berücksichtigt worden.

Es wurde nun der Stickstofffluss bei verschiedenen Betriebstemperaturen und Drücken gemessen. Die N₂-Flussdichten ließen keine eindeutige Temperaturabhängigkeit erkennen und nahmen mit steigender Triebkraft zu (s. Abbildung 3.52). Im Vergleich zu dem ersten Stickstoffleckagetest mit der Membran (vgl. Tabelle 3.23) waren die Flüsse bereits bei den ersten Versuchen bei ≈ 350°C deutlich höher. Es wird vermutet, dass als Folge unterschiedlicher thermischer Ausdehnung der Membranschichten kleinere Fehlstellen in der Pd-Schicht aufgetreten sind. Ebenfalls kann es sein, dass der erste Leckagetest (in Tabelle 3.23, Versuch-Nr. 1) so niedrige Flüsse aufzeigte, da Poren in der porösen Stützschiicht noch teilweise mit Kühlwasser gefüllt waren, welches während der Schweißarbeiten zur Membranintegration in das Testmodul eingesetzt wurde.

Werden kleine Defekte in der Pd-Schicht angenommen, kann der N₂-Fluss durch eine Knudsen-Diffusion (Formel 3.11) beschrieben werden. Die Flussdichte nimmt mit steigender Triebkraft linear zu und mit steigender Temperatur nach der Wurzelabhängigkeit ab. Bei größeren Defekten dominiert ein viskoser Fluss (Formel 3.12) durch die Fehlstellen und der Fluss nimmt mit steigendem Druck quadratisch zu- und mit steigender Temperatur linear ab. Die Ergebnisse in Abbildung 3.52 deuten auf überlagerte Stofftransportmechanismen hin.

$$\dot{n}_i'' = \frac{4 \cdot \varepsilon \cdot d_{\text{Pore}}}{3 \cdot \tau \cdot \sqrt{2\pi \cdot \mathcal{R} \cdot T \cdot M_i}} \cdot \frac{\Delta p_i}{\delta} \quad \text{Formel 3.11}$$

$$\dot{n}_i'' = \frac{\varepsilon}{32 \cdot \eta \cdot \tau} \cdot \frac{d_{\text{Pore}}^2 \cdot p_m}{\mathcal{R} \cdot T} \cdot \frac{\Delta p_i}{\delta} \quad \text{Formel 3.12}$$

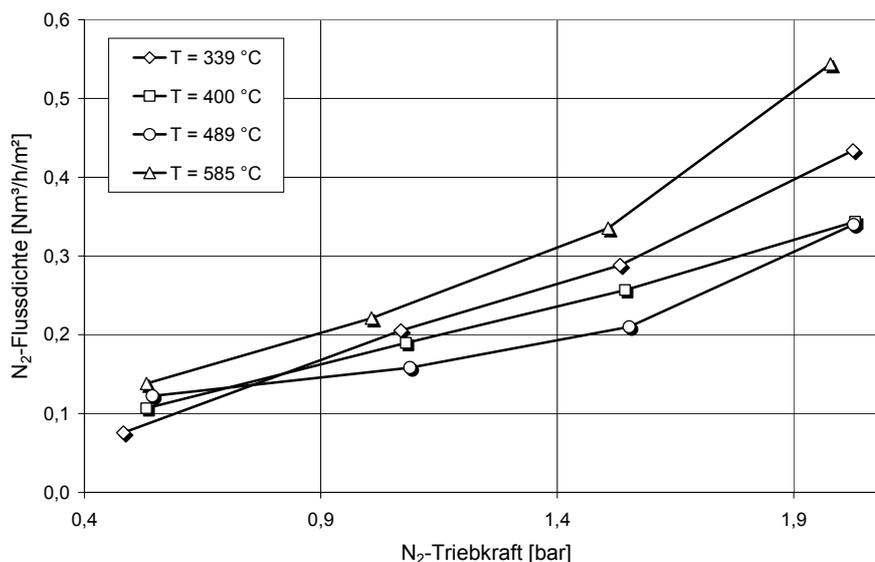


Abbildung 3.52: N₂-Flussdichte der Reformer-Membran

Es sind dann die H₂-Flussdichten bei verschiedenen Betriebstemperaturen und Drücken bestimmt worden. Die Abbildung 3.53 zeigt die Flussdichten als Funktion der Temperatur und der Triebkraft unter Annahme der Gültigkeit des Sievertschen Gesetzes. Die Triebkraft berechnet sich dabei aus der Differenz der Wurzel der H₂-Partialdrücke zu beiden Seiten der Membran (vgl. Formel 3.13).

$$\dot{V}_{H_2} = Q_{H_2}(T) \cdot A_{Mem.} \cdot \left(\sqrt{P_{H_2,F}} - \sqrt{P_{H_2,P}} \right) \quad \text{Formel 3.13}$$

Es zeigte sich eine lineare Zunahme der Flussdichte \dot{V}_{H_2}'' mit der Triebkraft sowie eine steigende Flussdichte mit zunehmender Temperatur. Die Steigungen der Geraden in Abbildung 3.53 sind gleichbedeutend mit den H₂-Permeabilitäten Q(T) der Membran bei verschiedenen Temperaturen. Da die Permeabilität von der H₂-Triebkraft nahezu unabhängig ist, ist die Annahme des Sievertschen Gesetzes gerechtfertigt.

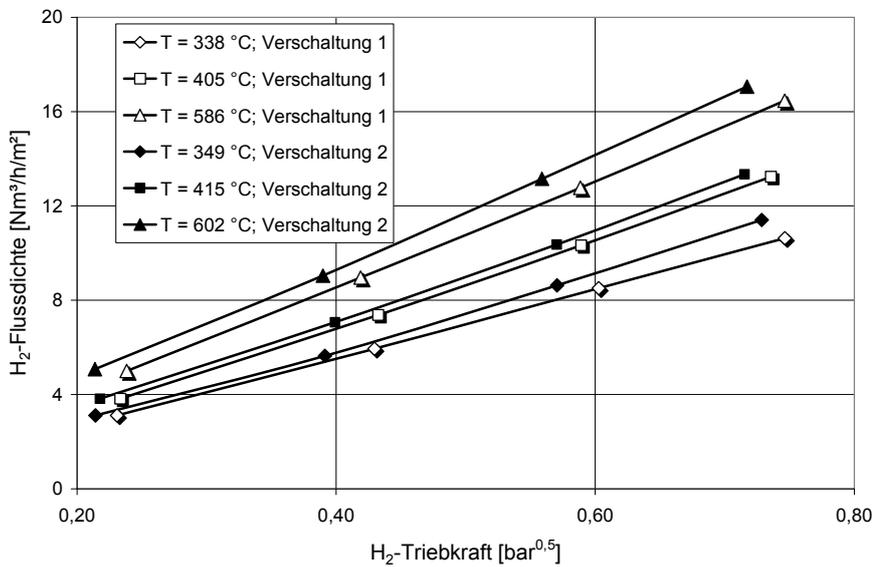


Abbildung 3.53: H₂-Flussdichte der Reformer-Membran

In den in der Abbildung 3.53 dokumentierten Untersuchungen wurde der Wasserstoff nach Anschlußverschaltung 1 bzw. 2 (Abbildung 3.51) dem Testmodul zugeführt. Ist der Wasserstoff der Pd-Schicht zugewandt (Verschaltung 1), wurden etwas niedrigere Flüsse beobachtet, als bei Versuchen mit H₂ auf der Seite der porösen Stützschiicht. Begründen läßt sich dies jedoch mit leicht unterschiedlichen Versuchstemperaturen bei den beiden Versuchsreihen sowie durch eine zeitliche Veränderung der Membraneigenschaften.

Die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität $Q_{H_2}(T)$ konnte mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden (s. Formel 3.14).

$$Q_{H_2}(T) = Q_0 \cdot \exp \left[-\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad \text{Formel 3.14}$$

Q₀ ist dabei eine gemessene Referenzpermeabilität zu der Referenztemperatur T₀. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Permeation ist in der Abbildung 3.54 ein Arrhenius-

Diagramm dargestellt. Die Aktivierungsenergie beträgt ca. $E \approx 9 \text{ kJ/mol}$ und ist von der Modulbetriebsweise näherungsweise unabhängig.

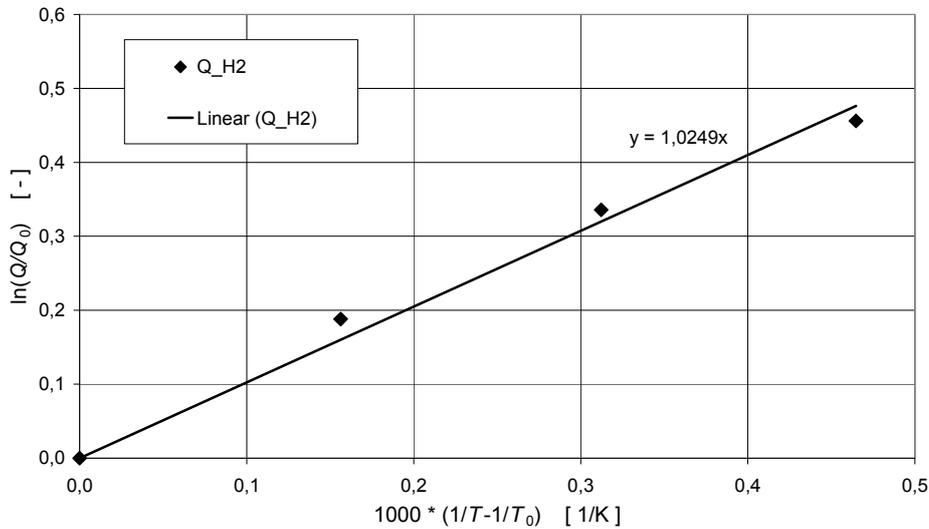


Abbildung 3.54: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie

Die sich aus den N_2 und H_2 -Versuchen ergebende Flussdichtenverhältnisse lagen zwischen 20 bis max. 40 (vgl. Abbildung 3.55), was auf kleinere Defekte in der Membran hindeutet. Mit steigender transmembraner Druckdifferenz konnte ein leicht sinkendes Flussdichtenverhältnis beobachtet werden. Eine eindeutige Aussage über die Temperaturabhängigkeit kann anhand der Messpunkte nicht getroffen werden.

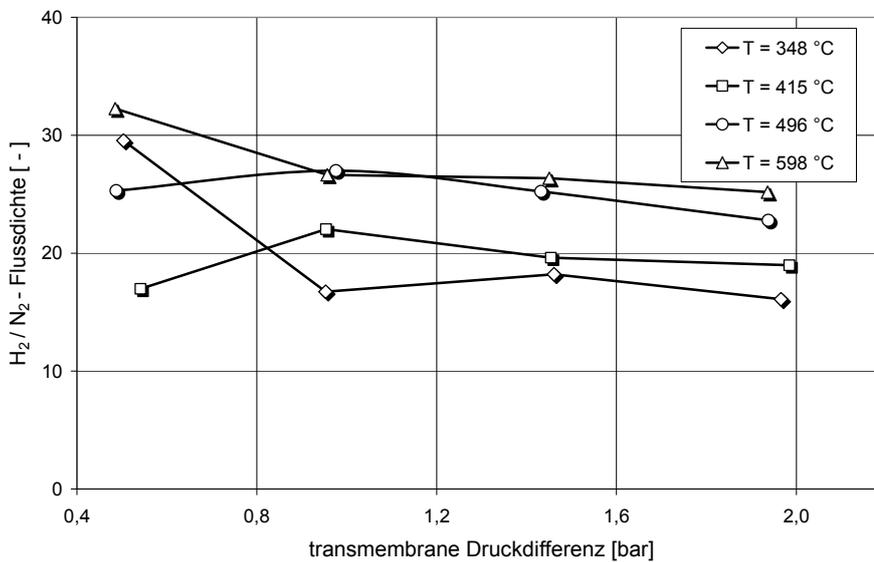


Abbildung 3.55: H_2/N_2 -Flussdichtenverhältnis der Reformer-Membran

3.4.12.4 Untersuchungen zum Sweepgaseinsatz

In weiteren Versuchen ist der Sweepgaseinsatz zur H_2 -Triebkrafteerhöhung und Flusststeuerung untersucht worden. Als Sweepgas wurde Stickstoff verwendet. Das Sweep- zu Feedgasverhältnis wurde zunächst konstant gehalten und betrug stets eins. In der Abbildung 3.56 und Abbildung 3.57 wird ersichtlich, dass die H_2 -Flussdichten mit Sweepgas im Vergleich zum Modulbetrieb ohne Sweepgas zunehmen.

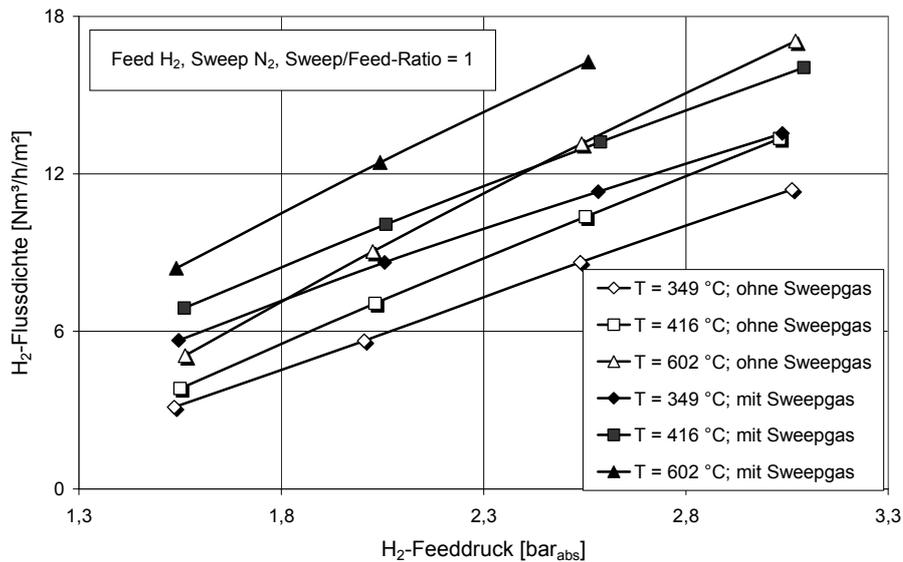


Abbildung 3.56: Modulbetrieb mit Sweepgas auf der Seite der Pd-Schicht im Vergleich zum Modulbetrieb ohne Sweepgas

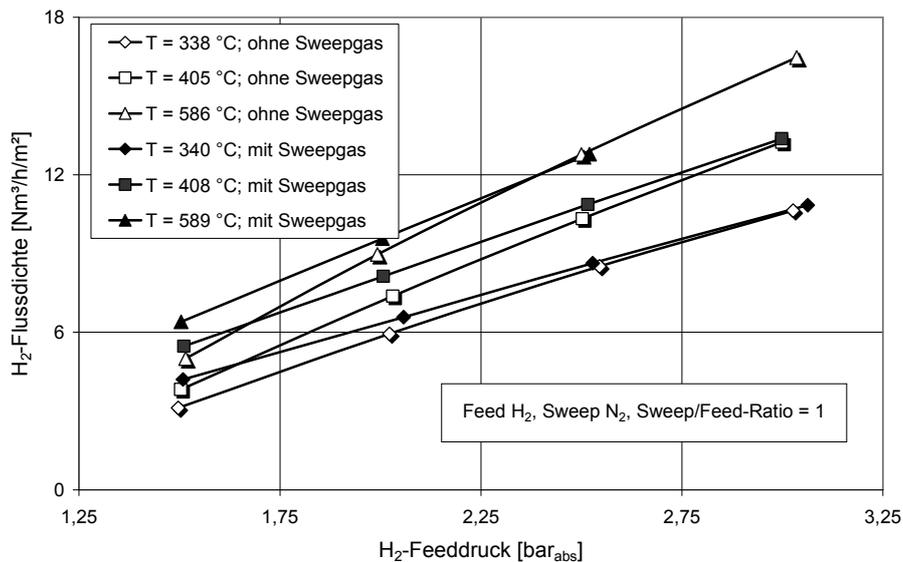


Abbildung 3.57: Modulbetrieb mit Sweepgas auf der Seite der porösen Stützschiicht im Vergleich zum Modulbetrieb ohne Sweepgas

Ein effektiverer Sweepgaseinsatz wurde bei einem Modulbetrieb nach Verschaltung 2 beobachtet. Bei Verschaltung 1 mit Sweepgas auf der Seite der porösen Stützschiicht führte der Sweepgasbetrieb nur bei niedrigen H_2 -Feeddrücken zu einer signifikanten Flusssteigerung (s. hierzu Abbildung 3.57).

Besonders deutlich wird der unterschiedliche Sweepgaseinfluss auf die Flussleistung bei einer vergleichenden Auftragung der Messdaten (s. Abbildung 3.58). Bei der Anschlussverschaltung 1 sind die H_2 -Flussdichten erheblich niedriger. Das Sweepgas muss hier diffusiv die poröse Stützschiicht bis zur aktive Pd-Schiicht passieren. Da die Stützschiicht teilweise nur geringe Porositäten aufweist, steht hier dem effektiven Sweepgaseinsatz ein Transportwiderstand in der Stützschiicht entgegen. Zusätzlich nimmt der Sweepgaseinfluss mit steigender H_2 -Flussdichte durch die Stützschiicht stark ab, wie aus Abbildung 3.57 hervorgeht.

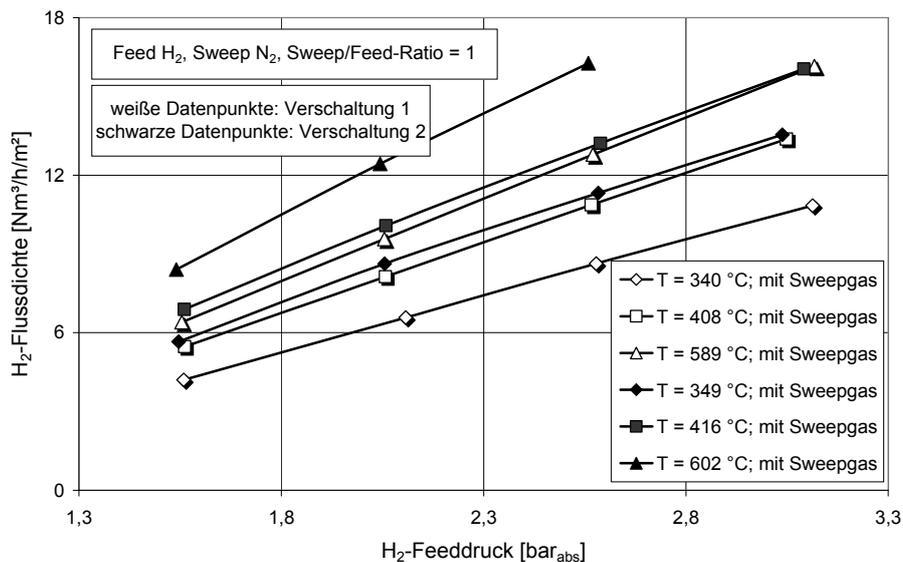


Abbildung 3.58: Einfluss des Sweepgases auf die H_2 -Flussdichten bei unterschiedlicher Sweepgasführung im Modul

Werden die H_2 -Permeabilitäten der Membran für den Modulbetrieb mit und ohne Sweepgas verglichen, so ergibt sich eine höhere Permeabilität bei Betrieb ohne Sweepgas. Besonders deutlich wird dies bei der Modulverschaltung mit dem Sweepgas auf der Seite der porösen Stützschiicht. Beachtet werden muss dabei, dass zur Triebkraftberechnung der arithmetische Mittelwert der Wasserstoffpartialdrücke in der Gasphase im Permeatraum verwendet wurde. Da der mittlere Wasserstoffpartialdruck unmittelbar an der aktiven Pd-Schiicht auf der Permeatseite niedriger ist, als in der Permeatbulkphase, nimmt die gemessene H_2 -Flussdichte nicht im gleichen Maße zu, wie die theoretisch vorausberechnete Triebkrafteerhöhung. Die Membranpermeabilität nimmt somit scheinbar ab (s. Abbildung 3.59).

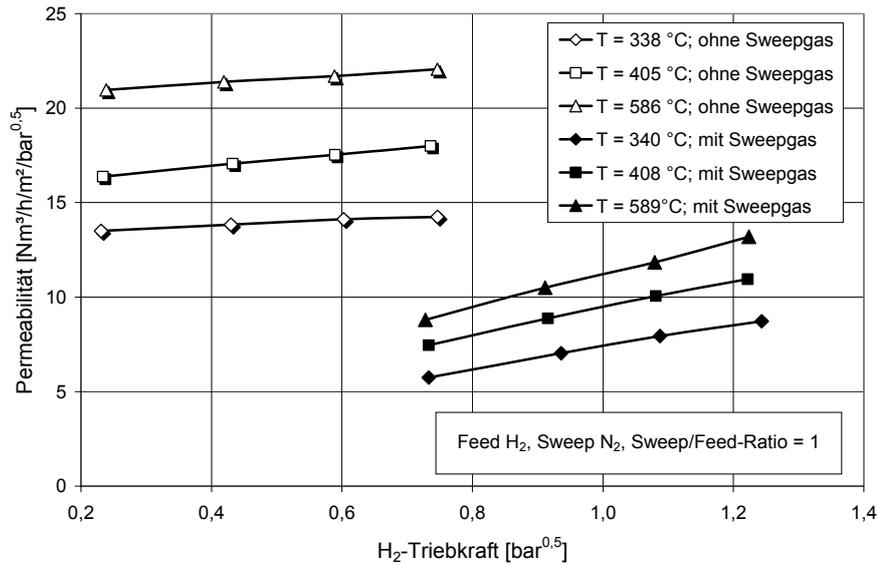


Abbildung 3.59: Einfluss des Sweepgases auf die berechnete H₂-Permeabilität

Abschließend soll die H₂-Flussdichte als Funktion des Sweep- zu Feedgasverhältnisses betrachtet werden (vgl. Abbildung 3.60). Feedseitig wurde bei den Versuchen dabei soviel Wasserstoff über den MFC dem Testmodul zugeführt, dass sich stets ein gleicher Feeddruck von $p_{Feed} = 2,5 \text{ bar}_{abs}$ einstellte. Bei konstanter Betriebstemperatur nimmt dann die H₂-Flussdichte mit steigendem Sweepgasmassenstrom zu. Interessant ist dabei die Erkenntnis, dass bei identischem Sweep- und Feedgasmassenstrom nur eine H₂-Flusssteigerung von ca. 25% im Vergleich zum Modulbetrieb ohne Sweepgas erzielt wurde. Da im realen Anwendungsfall Wasserdampf als Sweepgas im BZ-System favorisiert wird, muss hier der Nutzen dem energetischen Mehraufwand zur Sweepgasbereitstellung gegenübergestellt werden.

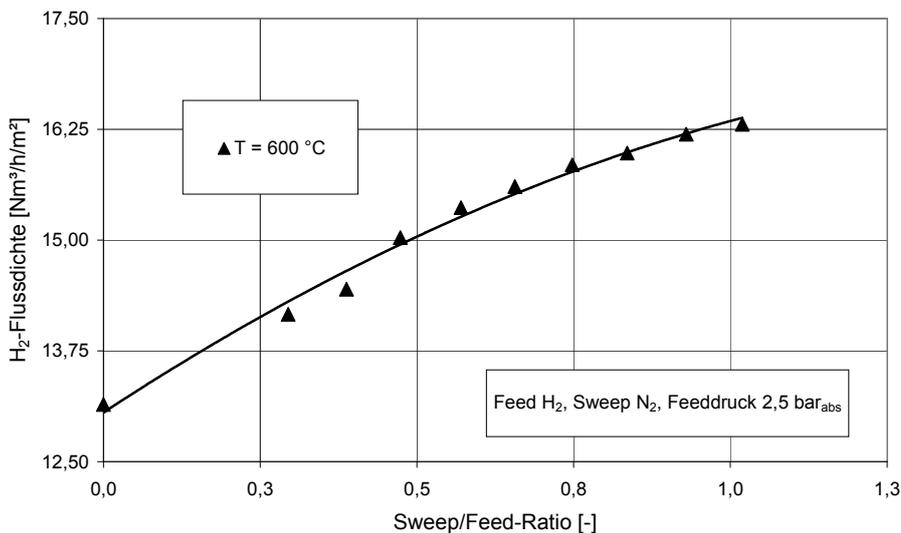


Abbildung 3.60: Einfluss des Sweep/Feed-Verhältnisses auf die H₂-Flussdichte (Modulbetrieb mit Sweepgas auf der Seite der Pd-Schicht)

3.4.12.5 Zusammenfassung der Membrancharakterisierung

Im Rahmen der Arbeit wurden verschiedene Membranen für den Einsatz in einem Membran-Reformer in Zusammenarbeit mit der Firma GKN Sintermetals GmbH aus Radevormwald, dem ATZ Entwicklungszentrum aus Sulzbach-Rosenberg sowie dem Karl-Winnacker-Institut des DECHEMA e.V. (Frankfurt/Main) hergestellt. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Membran mit einem porösen Sintermetallgrundkörper (Werkstoff-Nr. 1.4841), einer Diffusionsperrschicht aus Y-stabilisiertem ZrO_2 und einer dünnen Pd-Schicht erzielt.

Während der experimentellen Arbeiten zeigten sich anfangs sehr niedrige N_2 -Leckageflüsse über die Membran, die jedoch mit der Zeit unter den hohen Betriebstemperaturen von 350 - 600°C stark zunahm. Niedrige H_2/N_2 -Flussdichteverhältnisse waren die Folge, was auf kleinere Defekte in der Pd-Schicht hindeutet. Das Auftreten von Fehlstellen in der Pd-Schicht unter erhöhten Temperaturen lässt auf thermische Spannungen in der Membranstruktur schließen, die sich anhand unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Membranschichten erklären lassen (vgl. Tabelle 3.24). Die ermittelten H_2 -Flussdichten nahmen linear mit der Triebkraft zu und stiegen ebenfalls mit steigender Temperatur an. Die Temperaturabhängigkeit der H_2 -Permeabilität konnte mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden.

Untersuchungen mit Sweepgas zeigten, dass hiermit eine Triebkraftsteigerung und damit eine effektivere H_2 -Abtrennung pro Membranfläche erzielt werden kann, sofern das Sweepgas nicht auf der Seite der porösen Stützschiicht der Membran geführt wird. Zu einer deutlichen H_2 -Flusssteigerung von mehr als 25 % im Vergleich zum Membranbetrieb ohne Sweepgas sind jedoch große Sweepgasmengen erforderlich.

In zukünftigen Arbeiten kann die Membranbeständigkeit verbessert werden, wenn die Materialien der Membranschichten besser hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften aufeinander abgestimmt werden (vgl. Tabelle 3.24) und zusätzlich zwischen den Pd-Beschichtungszyklen nach dem Electroless Plating Verfahren eine Zwischenerhitzung der Membran auf die spätere Betriebstemperatur vorgesehen wird. Kleinere Fehlstellen, die sich auf Grund von thermischen Spannungen in der Membranstruktur ergeben, könnten so in folgenden Pd-Beschichtungszyklen noch "versiegelt" werden.

Tabelle 3.24: Wärmeausdehnungskoeffizienten verschiedener Materialien

Material	Temperatur [°C]	Wärmeausdehnungskoeffizient (CTE linear) [$\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$]
TiO ₂ (rutile)	20	7,14
ZrO ₂ - Y ₂ O ₃ stabilisiert	20	10,5
Edelstahl	20 - 200	17
Werkstoff Nr. 1.4841	20 - 600	18,5
Inconel® Alloy 625	20 - 100	12,8
Werkstoff Nr. 2.4856		
Incoloy® Alloy 800H/HT	20 - 100	14,4
Werkstoff Nr. 1.4876		
Palladium	0 - 250	12,2
	0 - 500	12,8

CTE: Coefficient of Thermal Expansion

3.5 Shift / Membran / Reaktor

Der Shift-Membran-Reaktor, der im Rahmen des Forschungsvorhabens entwickelt wurde, zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- Modulbauform ist ein Kissenmodul. Zwei Metallmembranen werden zu einem Kissen mit runder Grundfläche zusammengefügt.
- Modularer Aufbau des Reaktors mit 4-End-Modul-Betrieb und Gegenstromführung
- Temperatur: Reaktionstemperatur für WGS $T = 300 - 350^{\circ}\text{C}$ (exotherme Reaktion)
Druck: Feed/Retentat: $p_{\text{ges}} = 6 \text{ bar}_{\text{abs}}$, $p_{\text{H}_2} \sim 3 \text{ bar}$; Sweep/Permeat: $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}_{\text{abs}}$
- Feed/Retentat-Raum: Katalysator für WGS Reaktion, Katalysatorträger – Metallschaum (INCOFOAM™ der Firma incosp); Sweep/Permeat-Raum: Spacermaterial

3.5.1 Membranen für den Shift-Membran-Reaktor

Für den Shift-Membran-Reaktor können metallische Flachmembranen verwendet werden, die mehrschichtig aus verschiedenen Edelmetallen aufgebaut sind. Eine intermetallische Diffusionssperre zwischen den einzelnen Metallschichten ist bei Temperaturen einer Shiftstufe von $\approx 350^{\circ}\text{C}$ noch nicht erforderlich. Die ausgewählten Membranen für den Shift-Membran-Reaktor lassen sich wie folgt charakterisieren:

- Membranmaterialien Pd/V/Pd: Temp. $< 200^{\circ}\text{C}$ → Permeation zu gering, Temp. $> 400^{\circ}\text{C}$ → Intermetallische Diffusion, optimale Temperatur 350°C [16]
- Vanadium hat die höchste H_2 -Permeabilität im Vergleich zu Nb, Ta, Pd, muss allerdings beschichtet werden, da sich sonst auf der Oberfläche eine Oxidschicht bildet. Diese setzt den H_2 -Fluss stark herab. Die Vanadiumfolie wird daher mit Pd oder einer Pd-Legierung beidseitig beschichtet.
- Pd darf bei Temperaturen kleiner 300°C keiner Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt werden. Es kommt sonst zu einer Materialversprödung. Grund ist eine diskontinuierliche Phasenumwandlung des Materials von einer α - in eine β -Phase. Die Bildung dieser Hydridphase muss vermieden werden. Dies kann durch Pd-Zusätze erzielt werden (z.B. Pd-Ag 77/23 oder Pd-Cu 60/40) [16].
- Die Vanadiumfolie dient als Stützstruktur und gewährleistet die mechanische Stabilität der Membran. Vanadium ist deutlich günstiger als Palladium. Mit den ausgewählten Flachmembranen lassen sich Modulbauformen, wie z. B. Kissenmodule und Plattenmodule, realisieren.

3.5.2 Konstruktion und Fertigung

Ein Membrankissen besteht aus zwei miteinander verklebten, verlöteten oder verschweißten Metallmembranen. Die Membranen haben eine runde Grundfläche und werden mittig über Klemmringe auf einer Membranhalterung zwischen Graphitdichtungen eingespannt. Hier befinden sich Anschlüsse für die Sweep- und Permeateleitungen. Im Innern des Membrankissens befindet sich ein Umlenblech, auf dem ein Metallschaum als Spacer befestigt wird.

Bevor die Membranen am äußeren Umfang gefügt wurden, sind eine Reihe von verschiedenen Klebstoffen, Lote sowie Löt- und Schweißverfahren getestet worden. Bei der Konstruktion der Membrankissen wurden die Erfahrungen über Ausdehnung, Versprödung und Rissbildung aus der Arbeit von Poschmann [16] berücksichtigt. Die Membranen sind sehr empfindlich und dehnen sich unter H_2 -Atmosphäre um etwa 10 Vol.-% aus. Diese Ausdehnung der Membranen spricht gegen eine feste Einspannung im Reaktorraum. Es ist daher versucht worden, die Membranquellung durch die Kissenanordnung tolerabel zu gestalten.

Die in der Kissenkonstruktion eingesetzten Dichtungen aus Graphit für den Sweep-/ Permeatananschluß halten den hohen Betriebstemperaturen stand, besitzen eine glatte Oberfläche und sind im Vergleich zu Metaldichtungen sehr weich. Im Bereich der Einspannung umschließen die Dichtungen die Membranen. Die Abbildung 3.61 zeigt den Aufbau eines Membrankissens und des Membranreaktors.

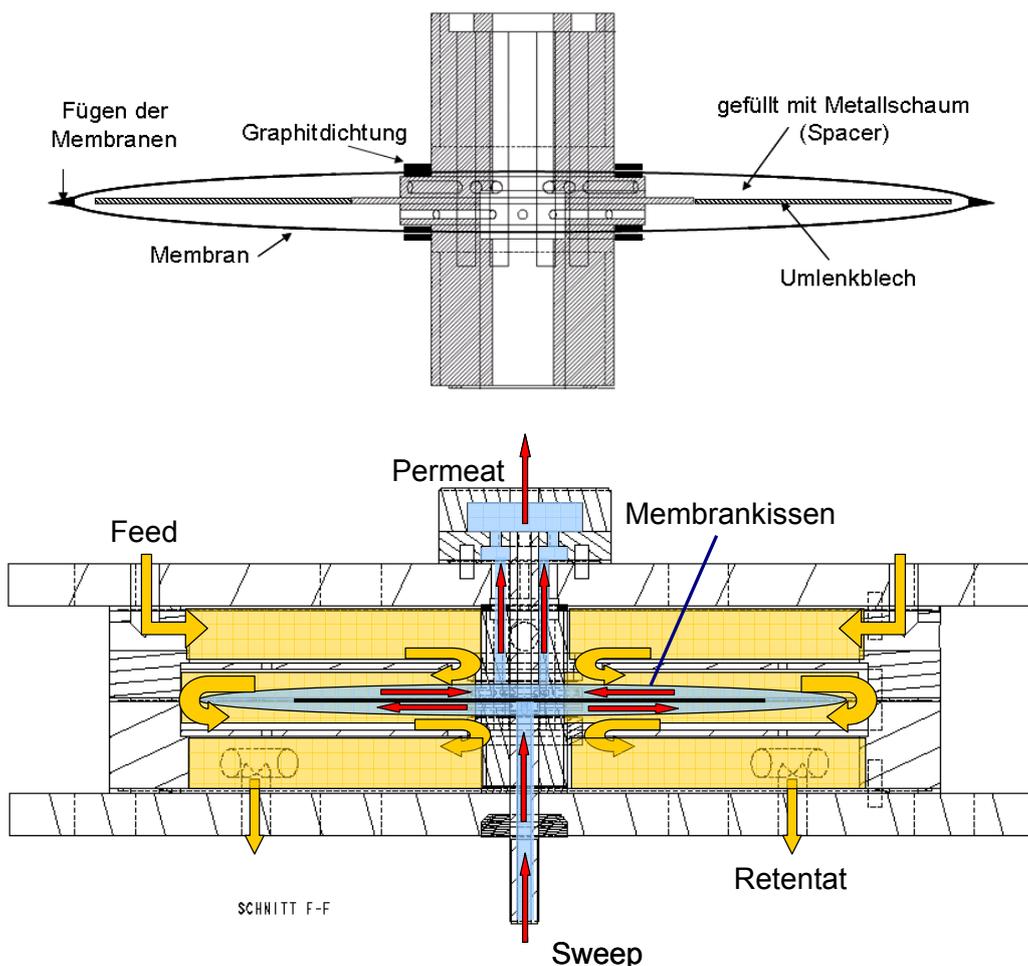


Abbildung 3.61: Membrankissen (oben) und Membranreaktor (unten)

In der Abbildung 3.62 ist der Membranreaktor nach der Fertigung am Institut für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen zu sehen. Auf dem linken Photo ist der geschlossene Membranreaktor mit den benötigten Gasanschlüssen und weiteren Anschlussmöglichkeiten für Messtechnik abgebildet. Das rechte Photo zeigt den offenen Reaktor mit installiertem Membrankissen. Technische Zeichnungen aller Einzelteile des Membranreaktors sowie der Graphitdichtungen sind am Institut für Verfahrenstechnik hinterlegt und sind auf Anfrage erhältlich.



Abbildung 3.62: Membranreaktordesign

In Vorversuchen wurden die Membrankissen aus Stahlfolien hergestellt. Diese wurden auf Dichtigkeit und Temperaturbeständigkeit getestet. Es zeigte sich, dass Membrankissen gefertigt werden können, die gasdicht bis zu einem Differenzdruck von 5 bar sind. In den folgenden Abschnitten soll auf die unterschiedlichen Fügeverfahren zur Herstellung von Membrankissen eingegangen werden.

3.5.3 Fügeverfahren und Materialien

Um ein Membrankissen zu fertigen, müssen am Rand zwei Membranen über den Umfang gefügt werden. An das Fügeverfahren werden mehrere Anforderungen gestellt, die durch die Betriebsbedingungen des Reaktors, die vorhandenen chemischen Gaskomponenten und durch die Materialeigenschaften der Membranen bestimmt werden.

Gasdichtigkeit:

Die Gasdichtigkeit der Fügestelle ist essentielle Voraussetzung für den Betrieb des Membrankissens, da geringe Mengen an Verunreinigungen mit CO eine Nutzung des Wasserstoffs in der Brennstoffzelle unmöglich machen.

Temperaturbeständigkeit:

Der Einsatz des Membrankissens bei Temperaturen zwischen 300 und 350°C setzt voraus, dass die Fügestelle bei den Temperaturen nicht versagt. Wie später gezeigt wird, ist insbesondere das Kleben der Membranen hier limitiert.

Elastizität:

Da die Metallmembranen unter Wasserstoffatmosphäre quellen und sich ausdehnen, entstehen an der Fügestelle Spannungen, die im Idealfall von dem Fügematerial aufgenommen werden. Je nach dem, ob bei dem Fügeverfahren ein Hilfsstoff eingesetzt wird (z.B. beim

Kleben oder Löten) oder die Folien direkt miteinander verbunden werden (z.B. beim Schweißen), sind unterschiedliche Elastizitäten der Fügestelle zu erwarten.

Thermische Belastung:

Mit thermischer Belastung ist im Unterschied zur Temperaturbeständigkeit die Beanspruchung des Membranmaterials je nach Fügetechnik gemeint. So ist es z.B. beim Schweißen nötig, das Metall über die Schmelztemperatur zu erwärmen, was die Materialeigenschaften lokal verändern kann.

Wasserstoffbeständigkeit:

Wasserstoff hat aufgrund seiner geringen atomaren Größe die Eigenschaft, sich in das Gitter vieler Metalle einlagern zu können. Dabei kommt es oft zu einer „Wasserstoffversprödung“, die sowohl für die Metallmembranen, als auch für eingesetzte Hilfsstoffe (z.B. Lote) vermieden werden muss.

Chemische Beständigkeit:

Zur chemischen Beständigkeit zählt die Stabilität des Fügемaterials gegen die Komponenten der Gasphase. Klebstoffe sollten z.B. nicht hydriert werden, damit sich die mechanischen Eigenschaften nicht ändern. Beim Schweißen kann es zur Oxidation des Grundwerkstoffs kommen, beim Löten zusätzlich zur Oxidation des Hilfsstoffes.

Mit dem Überblick über die Anforderungen an die Fügeverbindung sind die Rahmenbedingungen für die Fügetechniken vorgegeben und werden in den nächsten Abschnitten diskutiert. Allen untersuchten Verfahren ist eine stoffschlüssige Fügung gemeinsam.

3.5.3.1 Kleben als Fügeverfahren

Kleben ist das Fügen von Werkstoffen mittels eines Klebstoffs. Laut Deutschem Institut für Normung ist Klebstoff ein „nichtmetallischer Stoff, der Füge­teile durch Flächenhaftung und innere Festigkeit (Kohäsion und Adhäsion) verbinden kann“. Häufig werden Klebstoffe nach ihrer chemischen Basis oder dem Abbindemechanismus eingeteilt. Chemisch werden organische und anorganische Klebstoffe unterschieden. Beim Abbindemechanismus unterteilt man in chemisch und physikalisch abbindend. Zur ersten Gruppe zählen warm- und kalthärtende Klebstoffe, die über Polykondensation, Polymerisation oder Polyaddition abbinden. Physikalisch abbindende Klebstoffe sind zum Beispiel Haft- und Kontaktklebstoffe, Schmelzklebstoffe und Lösungsmittel- bzw. Dispersionsklebstoffe.

Um einen geeigneten Klebstoff für die Anforderungen im Shift-Membran-Reaktor zu finden, wurde zunächst der Temperaturbereich als erstes Kriterium herangezogen. Nach einer Machbarkeitsstudie bei der LKT Klebtechnik GmbH in Aachen kommen grundsätzlich rein anorganische, anorganisch gefüllte organische Klebstoffe, Polysiloxanharze, Epoxidharze und im Bereich der rein organischen Klebstoffe die Polyimide in Betracht. Anhand von Voruntersuchungen zur Alterungsstabilität, Dichtigkeit und Elastizität der Fügestelle wurde die Substanzklasse der Polyimide als am vielversprechendsten eingestuft.

Habenicht [21] zeigt einen Einsatzbereich für Polyimide von 200 bis über 300°C (Tabelle 3.25). Grundsätzlich erscheint der Einsatz bei 350°C nach Versuchen bei der LKT Klebtechnik GmbH möglich. Zu beachten ist, dass die in Tabelle 3.25 aufgeführten Polyimide nicht alle als Klebstoffe zur Verfügung stehen.

Tabelle 3.25: Polyimide und Gebrauchstemperaturen

Grundtyp	Kurzzeichen	Gebrauchstemperatur kurzzeitig / langfristig	Duroplast (D) und Thermoplast (T)
Polyamidimid	PAI	300 / 260	T
Polyimid	PI	<400 / 260	D
Polybismaleinimid	PBMI	250 / 190	D
Polybenzimidazol	PBI	<500 ohne Luft, <300 mit Luft / k.A.	D
Polyesterimid	PESI	230 / 150-180	T
Polyetherimid	PEI	>200 / 170	T

Kaiser [22] berichtet von einem Einsatzbereich bis 650°C bei kurzzeitigen Belastungen. Als charakteristisches Merkmal enthalten die Polyimide die Imidgruppe. Polyimide werden durch Kondensations-, Additions- und gelegentlich durch Kettenpolymerisation hergestellt. Sie sind mit ihren stickstoffhaltigen Ringsystemen je nach Aufbau linear oder vernetzt, amorph und polar und weisen hohe Festigkeitseigenschaften auf.

Ab 800°C tritt eine Verkohlung der Polyimide ein. Unverstärkt zeigen sie geringe Kerbschlagzähigkeit und gutes Verschleiß- und Gleitverhalten. Polyimide werden als Duroplaste und Thermoplaste hergestellt. Die Wärmedehnung ist gering, bei gefüllten Polyimiden zum Teil in der Größenordnung von Metallen. Polyimide sind überwiegend elektrisch isolierend und chemisch beständig gegen verdünnte Säuren, organische Lösemittel, Treibstoffe, Fette und Öle. Nicht beständig sind sie unter anderem in konzentrierter Säure, Lauge und Aminen. Im Allgemeinen sind sie schlecht gegen Heißwasser und Wasserdampf beständig.

Für die Versuche mit dem Shift-Membran-Reaktor wurde der Klebstoff der Firma KYOWA Electronic Instruments CO., LTD mit der Bezeichnung PI-32 verwendet. Es handelt sich um einen Polyimidklebstoff mit dem Lösungsmittel N-methyl-2-pyrrolidon.

3.5.3.2 Lötten als Fügeverfahren

Als weiteres Fügeverfahren wurde das Lötten untersucht. Nach Müller [23] handelt es sich beim Lötten um ein thermisches Verfahren zum stoffschlüssigen Fügen und Beschichten von Grundwerkstoffen. Dabei entsteht eine schmelzflüssige Phase eines Zusatzwerkstoffs, Lot genannt. Im Unterschied zum Schweißen liegt die Fügetemperatur unterhalb der Schmelztemperatur des Grundwerkstoffs. Das Fügen mittels Zusatzwerkstoffs erlaubt nach dem Erkalten das Verbinden von chemisch stark unterschiedlichen Grundmaterialien.

In Abhängigkeit von der Fügetemperatur unterscheidet man Weichlötten, Hartlötten und das Hochtemperaturlötten. Weichlötten ist ein Verfahren, bei dem die Liquidustemperatur des Lots unter 450°C liegt. Beim Hartlötten liegt sie oberhalb von 450°C. Das Hochtemperaturlötten ist ein Sonderfall des Hartlötens und benutzt Lote mit einer Liquidustemperatur $T_{liq} > 900^{\circ}\text{C}$. Es wird zum flussmittelfreien Vakuum- oder Schutzgaslötten verwendet.

Ein Flussmittel dient zur Entfernung und Verhinderung der Neubildung einer Oxidschicht auf dem Grundwerkstoff, die das Löten verhindert. Das Flussmittel transportiert die entfernten Bestandteile der Oxidschicht beim Fließen des Lotes ab, es muss daher niedrig viskoser sein, als das flüssige Lot. Problematisch sind beim vorliegenden Anwendungsfall die Rückstände des Flussmittels im Inneren eines Membrankissens. Flussmittelfreies Löten ist daher zu bevorzugen.

Für die grundsätzliche Lötbarkeit von Grundstoffen ist die Benetzung des Lots auf der Grundwerkstoffoberfläche entscheidend. Benetzt das Lot im flüssigen Zustand nicht, kann auch keine Verbindung hergestellt werden. Der Fügemechanismus beim Löten ist überwiegend auf Diffusion begründet. Beim Erwärmen der Fügestelle diffundieren Lot und Grundstoff und es entsteht eine Verbindung (Schmelzlöten). Im Folgenden wird kurz auf die verschiedenen Lötverfahren eingegangen, die im Rahmen des Projekts untersucht wurden.

Flammlöten:

Beim Flammlöten wird über eine Brenngasflamme die notwendige Wärme in das Bauteil und das Lot eingebracht. Das Flammlöten eignet sich gut, um grundsätzlich die Machbarkeit des Lötens zu untersuchen. Da sich die Temperatur und die eingebrachte Wärmemenge mit einer Flamme schlecht regulieren lassen, war es für das Fügen der Membranen in dem konkreten Fall nicht geeignet. Dünne Materialstärken und präzise Verarbeitung sind mit diesem Handlötverfahren nicht zu erreichen. Die lokal sehr hohen Temperaturen am Werkstück bewirken beim Flammlöten beobachtbare Eigenschaftsänderungen, teilweise Brennen die dünnen Folien von den Seiten her ab.

Ofenlöten:

Ofenlöten kommt für das Fügen der beiden Membranfolien in Betracht. Beim Ofenlöten wird das Bauteil zusammen mit Lot und Flussmittel erwärmt, was grundsätzlich ein spannungsarmes Löten mit gleichmäßiger Erwärmung und Abkühlung verspricht. Schwierigkeiten ergeben sich aus der Verwendung des Flussmittels. So erwähnt Müller [23], dass die Wirkdauer von Flussmitteln auf drei bis fünf Minuten begrenzt ist. Nach Erreichen der Wirktemperatur muss der Lötprozess innerhalb dieses Zeitfensters erfolgen. Eine Ofentemperatur oberhalb der Löttemperatur ist daher sinnvoll, es muss aber beachtet werden, dass das Werkstück nicht überhitzt wird. Die richtige Ofentemperatur und Lötzeit sind in Versuchen zu ermitteln. Das Ofenlöten erscheint als einfaches Verfahren, ist aber aufgrund des langsamen Aufheizens und großer Temperaturgradienten bei dem Wärmeübergang auf das Werkstück als Versuchsintensives Verfahren einzustufen, bei dem die Reproduzierbarkeit schwierig zu erreichen ist. Ein weiteres Problem ist die völlige Durchheizung des Werkstücks, was zu Eigenschaftsänderungen (intermetallische Diffusion von V und Pd) führen kann.

Laserlöten:

Beim Laserlöten wird die nötige Wärmeenergie über energiereiche Laserstrahlen in das Werkstück und das Lot eingetragen. Der sehr genau einzustellende Wärmeeintrag ermöglicht es, eine lokal begrenzte Fläche zu fügen. Dabei wird aufgrund der Undurchlässigkeit des Grundwerkstoffs für Laserstrahlung die Energie einseitig aufgebracht. Im Gegensatz zum Ofenlöten wird also das Lot aufgeschmolzen, indem die Wärme nur einen der beiden Fügepartner durchdringt. Beim Ofenlöten durchdringt die Wärme die zu beiden Seiten des Lots liegenden Membranen. Das Laserlöten stellte sich als das beste Lötverfahren für die V-Pd-Membranen heraus. Eine Übersicht über die untersuchten Lote und deren Eigenschaften zeigt Tabelle 3.26.

Tabelle 3.26: Verwendete Lote und Flussmittel

Lieferanten & Hersteller	Lot- und Flussmittelbezeichnung	Lieferformen & Lötverfahren	Zusammensetzung [Gew.-%]	Schmelzbereich [°C]
Löttechnik24	AL- 380 Aluminiumlot mit Lötöl ST für Stahl & Edelstahl.	Stange Ø 3mm Ofenlöten & Flammlöten	Zn 95.5 – 96.5 Al 4.5 – 3.5	382 – 387
BrazeTec	Silberhartlot L-Ag45Sn mit Flussmittel	Stange Ø 1mm Blocklöten & Flammlöten	Ag 45, Cu 27 Zn 25.5, Sn 2.5	640 – 680
umicore	Microbond HSM 780 (AgCu28)	Lötfolie d ≈ 70 µm Laserschweißen	Ag 71.0 – 73.0 Cu 27.0 – 29.0	779

Aufgrund von Erfahrungswerten aus der Löttechnik konzentrierten sich die Lötversuche auf Silber als Lotgrundstoff. Kupfer und Zinn sind als weitere Zusatzstoffe in verschiedenen Lotten getestet worden. Nach Müller [23] wird Palladium gut durch Silber-, Palladium-, oder Goldlote benetzt. Löten von Edelmetallen erfolgt meistens an Luft unter Einsatz von Flussmittel. Interessant ist die Bewertung von Müller [23], dass das in den Membranen als Trägermaterial verwendete Vanadium als metallischer Sonderwerkstoff schlecht lötbar ist. Zu den Sonderwerkstoffen mit schlechten Löteigenschaften zählt er Beryllium, Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram. Beim Erwärmen auf Löttemperatur dürfen diese Metalle nicht mit Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff in Berührung kommen. Für das Arbeiten an Luft müssen aggressive Flussmittel verwendet werden, die auch zu einem Angreifen des Grundwerkstoffs führen können. Viele dieser Lotlegierungen sind spröde.

3.5.3.3 Schweißen als Fügeverfahren

Das Schweißen ist ein Fügeverfahren, bei dem die Schmelztemperaturen der zu fügenden Werkstoffe überschritten werden und in der Schweißnaht - eventuell unter der Zugabe eines aufschmelzenden Zusatzwerkstoffes - verbunden werden. Es entsteht daher in der Fügestelle ein neues Materialgefüge durch Legierungsbildung. Aufgrund der kleinen Geometrien und der dünnen zu schweißenden Membranen erscheinen Laserstrahlschweißen, Elektronenstrahlschweißen und Widerstandsschweißen als erfolgversprechende Verfahren. Da sich das Laserstrahlschweißen in den ersten Versuchen bereits als grundsätzlich gut realisierbar herausstellte, werden die beiden anderen Verfahren nicht näher erklärt.

Laserstrahlschweißen:

Beim Laserstrahlschweißen wird die zum Aufschmelzen benötigte Wärme mittels Strahlung in den Grundwerkstoff eingebracht. Die Absorption der Laserstrahlung ist nach Dilthey [24] von der Oberflächenbeschaffenheit, der Wellenlänge des Lasers als auch vom Werkstoff abhängig. Kupfer beispielsweise wird als hochreflektierendes Metall mit hoher Wärmeleitfähigkeit als Spiegelwerkstoff eingesetzt. Beim Laserschweißen ist der Energieeintrag in das Werkstück stark abhängig von äußeren Einflussfaktoren, so dass es zu einer nahezu vollständigen Energieeinkopplung bei guten Bedingungen aber auch einer fast völligen Abschirmung kommen kann, wenn sich ein Plasma über dem Werkstoff bildet. Die Vor- und Nachteile dieses Fügeverfahrens sind in der Tabelle 3.27 aufgeführt.

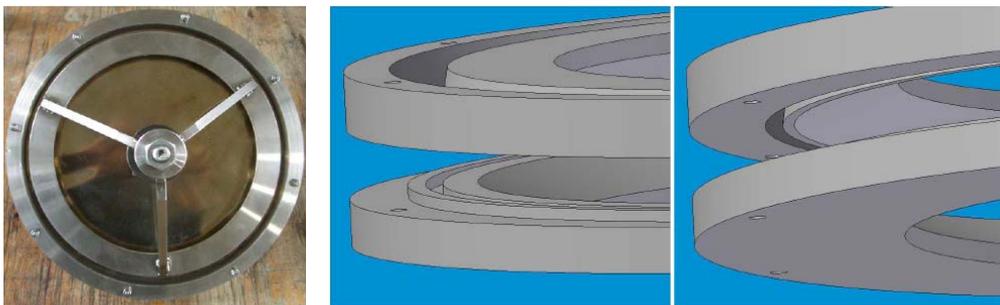
Tabelle 3.27: Vor- und Nachteile beim Laserschweißen

	Vorteile	Nachteile
Prozess	<ul style="list-style-type: none"> - hohe Leistungsdichte - Kleiner Strahldurchmesser - hohe Schweißgeschwindigkeit - berührungsloses Werkzeug - Schweißen unter Atmosphäre möglich 	<ul style="list-style-type: none"> - hohe Reflexion an Metallen - begrenzte Einschweißtiefe (<25 mm)
Werkstück	<ul style="list-style-type: none"> - minimale thermische Belastung - geringer Verzug - Schweißen fertig bearbeiteter Teile möglich - Schweißen an schwer zugänglichen Stellen - unterschiedliche Werkstoffe schweißbar 	<ul style="list-style-type: none"> - aufwendige Nahtvorbereitung - exakte Positionierung nötig - Aufhärtungsgefahr - Rissgefahr - Al, Cu schwer schweißbar

Schweißkonstruktion:

Um das Schweißen mittels Laserstrahl zu ermöglichen, wurde eine Schweißkonstruktion angefertigt, welche die Membranen möglichst spannungsfrei einspannte. Die Membranen müssen am äußeren Umfang auf eine Spaltbreite von mehreren mm gegenseitigen in Kontakt gebracht werden. Dabei sollen die Folien möglichst wenig Falten werfen. Wegen des kleinen Fokusbereichs der eingesetzten Laser gibt es hohe Anforderungen an Form- Lagetoleranzen, insbesondere an Koaxialitätstoleranzen und an Planlauf- und Rundlauf-toleranzen.

Die Schweißkonstruktion besteht im Wesentlichen aus drei flachen Stahlringen, die über einen Zuganker verspannt sind. Sie sorgen bei gegenseitiger Verspannung dafür, dass die zwischenliegenden Membranen nahe am Außenrand Kontakt zueinander haben. Der Zuganker zentriert zugleich den unteren und oberen inneren Ring und dient auch als Lagerung für die gesamte Schweißkonstruktion (s. Abbildung 3.63, links). Im mittleren Teilbild ist eine umlaufende Nut im unteren Ring zu erkennen. Dieser verhindert ein Anschweißen der unteren Folie des Membrankissens an die Schweißkonstruktion. Der Laserstrahl läuft in der von den oberen Ringen gebildeten Nut (vgl. Abbildung rechts).

**Abbildung 3.63: Schweißkonstruktion zum Fixieren der Membranfolien**

Die Abbildung 3.64 zeigt den Einbau der Schweißkonstruktion in ein Gerüst aus Bosch-Profilen. Die Lagerung der rotierenden Schweißvorrichtung ist über zwei Zentrierspitzen gelöst worden.



Abbildung 3.64: Schweißkonstruktion mit Laseraufbau

3.5.4 Experimentelle Untersuchungen

Im Folgenden werden die Arbeiten zum Fügen der Membranen vorgestellt. Oft handelt es sich dabei um Versuche zur grundsätzlichen Machbarkeit und zum Eingrenzen der anwendbaren Verfahren. Zur Durchführung der Arbeiten wurden Fachunternehmen und weitere Forschungsinstitute hinzugezogen.

3.5.4.1 Untersuchungen zum Kleben der Metallmembranen

Der Polyimidklebstoff PI-32 wurde auf seine mechanische Stabilität, das chemische Verhalten bei hohen Temperaturen und die Gasdichtigkeit der Klebefuge hin untersucht.

Mechanische Stabilität:

Der Klebstoff PI-32 wurde eingehend auf seine mechanische Stabilität untersucht. Es wurden hierzu Zugversuche durchgeführt. Die Zugversuche wurden mit Federbandstahlproben und einer verklebten Fläche von 25 mm Länge und 13 mm Breite nach DIN EN 1465 durchgeführt.

Bei Raumtemperatur ergibt sich für den Klebstoff PI-32 das Spannungs-Dehnungs-Diagramm nach Abbildung 3.65, links. Hierbei ergab sich eine maximale Spannung vor dem Eintreten des Bruchs zwischen 8,7 und 11,9 MPa. Im rechten Diagramm ist die deutliche Abnahme der Festigkeit des Klebstoffs bei erhöhter Temperatur zu erkennen. Die Festigkeit fällt bei 350°C auf unter 10 Prozent des Wertes bei Raumtemperatur. Zum Vergleich ist der Verlauf des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens bei Raumtemperatur als oberste Kurve nochmals eingezeichnet.

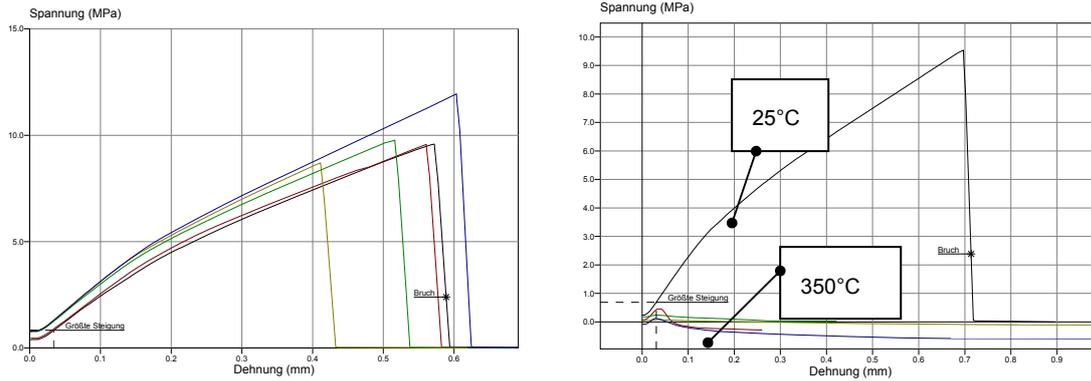


Abbildung 3.65: Zugversuche PI-32 bei 25°C (links) und 350°C (rechts)

Chemische Stabilität:

Interessant für die Anwendung von Klebstoffen bei hohen Temperaturen und in Gegenwart von reaktiven Gasen ist die chemische Beständigkeit. Findet innerhalb einer geforderten Anzahl von Betriebsstunden eine Zersetzung des Klebstoffes statt, führt das zwangsläufig zum Ausschluss dieses Materials. Zu diesem Zweck wurden Untersuchungen verschiedener Proben in Auftrag gegeben. Die Proben entstammen einem Autoklaven, in dem sich Klebstoff befindet. Von Interesse ist die Aussage, ob sich der verwendete Klebstoff in Gegenwart verschiedener Materialien, wie der V-Pd-Folie und des Nickelschaums bei hohen Temperaturen (350°C) und Drücken sowie bei N_2 , H_2 oder H_2/H_2O Gasatmosphäre zersetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.28 zusammengetragen.

Es fällt auf, dass in Anwesenheit des Nickelschaums sowohl organische als auch anorganische Komponenten in der Gasphase zu finden sind, was sonst nicht der Fall ist. Es liegt nahe, dass der Nickelschaum als Quelle für deren Bildung zu sehen. Vermutlich ist dies durch den Herstellungsprozess des Nickelschaums zu begründen. Insgesamt erwies sich ein ausgehärteter PI-32 Klebstoff jedoch als chemisch und thermisch stabil bei den betrachteten Betriebsbedingungen. War der Klebstoff nicht ausreichend ausgehärtet, konnte das Lösemittel N-methyl-2-pyrrolidon (NMP) in geringen Mengen nachgewiesen werden.

Tabelle 3.28: Thermische und chemische Stabilität des Polyimidklebstoffes

Proben-Nr.	Druck [bar _{abs}]	Atmosphäre / Material	Lösemittel N-methyl-2-pyrrolidon	Anorganische Komponente	Organische Komponente
1	5	N ₂ / Klebstoff & Edelstahl	nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
2	5	H ₂ / Klebstoff & Edelstahl	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
3	5	H ₂ + H ₂ O / Klebstoff & Edelstahl	nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
4	5	N ₂ / Klebstoff & Nickelschaum	nicht nachweisbar	Nickel-Tetracarbonyl Ni(CO) ₄	Phenol
5	5	H ₂ / Klebstoff & Nickelschaum	nicht nachweisbar	Nickel-Tetracarbonyl Ni(CO) ₄	Phenol
6	5	H ₂ + H ₂ O / Klebstoff & Nickelschaum	nicht nachweisbar	Nickel-Tetracarbonyl Ni(CO) ₄	Phenol
7	3	N ₂ / Klebstoff & Pd + V	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
8	3	H ₂ / Klebstoff & Pd + V	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
9	3	H ₂ + H ₂ O / Klebstoff & Pd + V	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
10	5	N ₂ & H ₂ Nickelschaum	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	Heptandiamid C ₉ – C ₁₄ Carbonsäuren

Gasdichtigkeit der Klebefuge:

Es wurden mehrere Membrankissen mittels des PI-32 Polyimidklebstoffes verklebt und die Klebfuge hinsichtlich ihrer Leckageraten unter N₂-Atmosphäre bei variablen Feedrücken und Temperaturen im Shift-Membran-Reaktor getestet. Repräsentative Ergebnisse von Versuchen zur Bestimmung von Leckageraten sind in Abbildung 3.66 dargestellt. Die Leckageraten von N₂ bei Raumtemperatur lagen bei max. 5 Nml/min und waren bei 20°C und 100°C in gleicher Größenordnung. Die Messergebnisse bei 200°C und 300°C zeigen dagegen erheblich erhöhte Leckagen bei entsprechenden transmembranen Druckdifferenzen. Gründe für die erhöhten Leckagen können in der zunehmenden Beweglichkeit von Permanentgasen in der Klebefuge (Diffusionskoeffizient in Polymeren steigt mit der Temperatur) oder durch thermische Veränderungen des Klebstoffs angesehen werden.

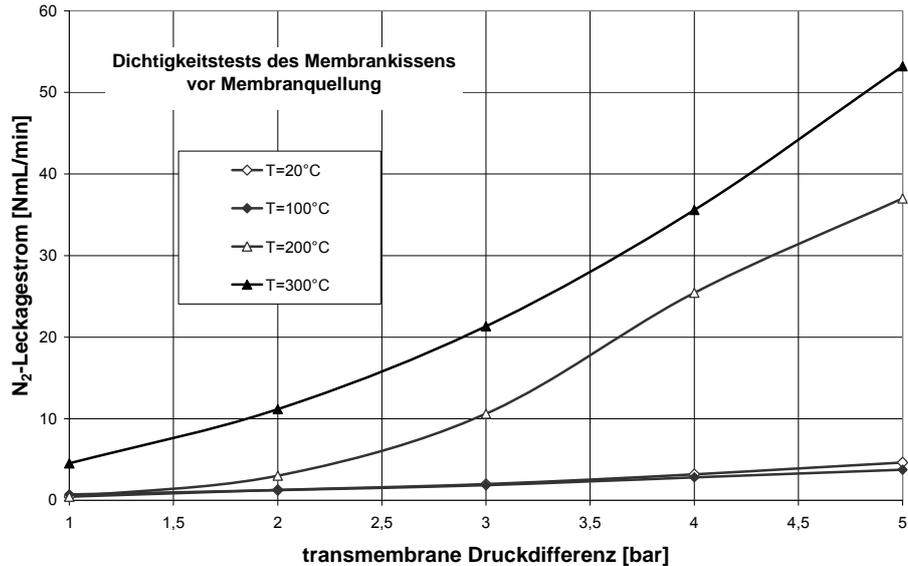


Abbildung 3.66: N₂-Leckageströme über ein verklebtes Membrankissen

Verkleben von Membrankissen:

Zur Herstellung eines Membrankissens wurden die Membranen direkt mittels des Klebstoffes miteinander verbunden. Da die Membranen im Zentrum auf eine rotationssymmetrische Halterung montiert wurden, haben die Folien hier einen axialen Abstand in der Mitte des Membrankissens von 8 mm voneinander. Dieser Abstand im Zentrum der Membranen bewirkt beim direkten Zusammenkleben am Außenrand einen Faltenwurf, bedingt durch Formänderung und den sich damit ergebenden Spannungen in den Membranen. Aufgrund der Falten wurde eine unregelmäßige Verteilung von Klebstoff in der Fuge erzielt. Trotzdem konnten für N₂ gasdichte Membrankissen gefertigt werden (vgl. Abbildung 3.67, links).

Unter N₂-Atmosphäre und realen Betriebsbedingungen im Shift-Membran-Reaktor wurden Leckageraten nach Abbildung 3.66 ermittelt. Unter H₂-Atmosphäre versagte die Klebstofffuge bereits bei 350°C und einem Feeddruck von 1,1 bar_{abs} nach weniger als 1 min. Ein Dichtigkeitstest bei 25°C im Anschluss ergab, dass sich das Membrankissen an mehreren Stellen geöffnet hatte. Die Membranen waren durch die H₂-Quellung stark deformiert, jedoch nicht am äußeren Umfang gerissen (s. Abbildung 3.67, rechts).



Abbildung 3.67: Membrankissen vor (links) und nach (rechts) H₂-Beaufschlagung

Beim Verkleben der Membranen ist es im Inneren des Membrankissens zusätzlich zu Verunreinigungen gekommen. Abbildung 3.68 zeigt rußartige Anhaftungen auf den Innenflächen

der Membranen und auf dem gesamten Spacermaterial. Die Verunreinigungen sind während des Aushärtens des Klebstoffes entstanden. Als Ursache für die Rückstände ist das Lösungsmittel im Polyimidklebstoff anzusehen. Den Verunreinigungen der Membranen muss entgegengewirkt werden, indem mit einem Spülgas während des Aushärtens das Lösungsmittel aus dem Membrankissen abtransportiert wird.



Abbildung 3.68: Rückstandanhaftungen an Membranen und Spacermaterial im Inneren eines Membrankissens

3.5.4.2 Untersuchungen zum Löten der Metallmembranen

Vorversuche:

Um einschätzen zu können, ob das Löten als Fügeverfahren zur Fertigung eines Membrankissens in Frage kommt, wurden am Institut für Verfahrenstechnik an kleinen Proben zuerst Benetzungsversuche durchgeführt. Dabei sind verschiedene Lote und Flussmittel zum Einsatz gekommen. Zuerst wurde eine Lotauswahl nach Schmelztemperaturen getroffen, was die zur Verfügung stehenden Lote stark eingrenzte, da sie bei der nötigen Betriebstemperatur im Bereich von 350°C nicht versagen dürfen. Viele Weichlote auf Zinkbasis schmelzen bereits unterhalb von 350°C, erst durch Zulegieren von Aluminium wird die Solidustemperatur über 360°C angehoben. Es wurden daher silberhaltige Hartlote benutzt, um das Benetzungsverhalten zu testen. Das Lot mit dem Handelsnamen L-Ag45Sn benetzt zusammen mit einem Flussmittel für Silberhartlote die V-Pd-Folien sehr gut. Das Flussmittel besteht hauptsächlich aus Kaliumfluoroborat (< 50 %) und Kaliumfluorid (<10 %). Das Lot hat einen Siedepunkt oberhalb von 550°C. Um die Probe und das Lot auf die Fügetemperatur zu bringen, wurde zuerst das Flammenlöten als Verfahren gewählt. Das Flammenlöten der Membranen gestaltete sich jedoch als äußerst schwierig und nicht anwendbar.

Laserlöten:

In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Lasertechnik (ILT) in Aachen sind Versuche zum Laserstrahl-Hartlöten durchgeführt worden. Die Machbarkeit des Laserlöten wurde in mehreren Versuchen gezeigt. Als Strahlquelle wurde der Diodenlaser LDF 600-250 der Firma Laserline genutzt. Die Strahlquelle emittiert die Leistung kontinuierlich und weist eine maximale Leistung von 250 W auf. Zur Fokussierung und Strahlpositionierung wurde der Scankopf hurrySCAN 25 der Firma Scanlab verwendet.

Beim ILT wurde als Lotmaterial das Hartlot Microbond HSM 780 der Firma Umicore mit einem Silberanteil von 72 % und 28% Kupfer eingesetzt. Es hat eine Schmelztemperatur von 779°C. Um die Bindung zwischen Lot und Grundwerkstoff zu fördern, musste ein Flussmittel (Brazetec Paste, Typ FH12) verwendet werden. Im Querschliff zeigt sich in Abbildung 3.69

eine gute Benetzung der beiden V-Pd-Membranen. Das Hartlot (heller Bereich) wurde vollständig aufgeschmolzen. Die Lötverbindung wurde mit 27 W Leistung und einer Einwirkzeit von 2 s gelötet. Das Lot mit einer Dicke von 70 μm ist im Verhältnis zu den Membranen zu dick und das aufzuschmelzende Volumen deshalb zu groß. Daher wurde die Vanadiumfolie bei vielen Versuchen mit aufgeschmolzen.

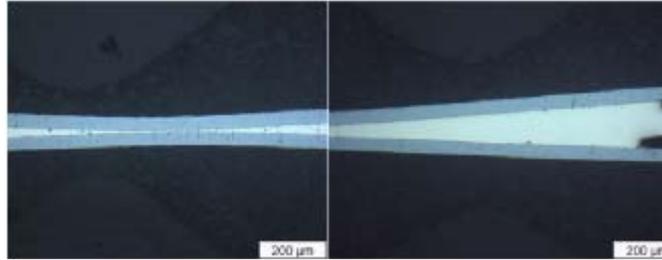


Abbildung 3.69: Querschliff einer Lötverbindung, Quelle: ILT, Aachen

Das Hartlöten der Folien war prinzipiell machbar. Die Verwendung von Flussmittel und die Korrosionsgefahr durch Flussmittelreste waren jedoch nachteilig.

3.5.4.3 Untersuchungen zum Schweißen der Metallmembranen

Als Schweißverfahren kommt bei den dünnen Membranen nur das Mikroschweißen in Frage. Gasschweißverfahren oder gängige Verfahren wie Metall-Inertgas-, Metall-Aktivgas, Wolfram-Inertgas-Schweißen sind aufgrund der geringen Foliendicken nicht betrachtet worden. Untersucht wurde v.a. das Laserstrahl-Schweißen.

Laserstrahl-Schweißen:

Das Laserstrahlschweißen der Membranen wurde beim Fraunhofer Institut für Lasertechnik (ILT) in Aachen untersucht. Bei den Schweißuntersuchungen setzte das ILT einen Faserlaser SPI 100C der Firma SPI ein. Die Strahlquelle emittiert die Leistung kontinuierlich und weist eine maximale Laserleistung von 100 W auf. Mit der eingesetzten Strahlquelle lassen sich Fokussdurchmesser von $< 20 \mu\text{m}$ bei Abständen $> 50 \text{ mm}$ realisieren. Die kleine Fokusgeometrie führt im Vergleich zu konventionellen Lasern zu einer deutlich reduzierten Wärmeeinflusszone. Zur Fokussierung und Strahlpositionierung wird der Scankopf SK 1020 der Firma Scanlab genutzt.

In ersten Versuchen wurden 5 mm lange Nähte im Überlappstoß geschweißt. Als Parameter bei den Untersuchungen lassen sich die Vorschubgeschwindigkeit, die Atmosphäre (mit und ohne Schutzgas) und die Laserleistung variieren. Bei einer Leistung von 40 W und einer Vorschubgeschwindigkeit von 166 mm/s wird eine Durchschweißung der Membranen erzielt. Wird die Geschwindigkeit auf 500 mm/s erhöht, so muss auch für eine Durchschweißung die Leistung auf mind. 60 W angehoben werden. Die Abbildung 3.70 zeigt einen Schweißversuch bei 60 W Leistung und 500 mm/s Vorschub. Die Schweißnaht ist ungefähr 40 μm breit.

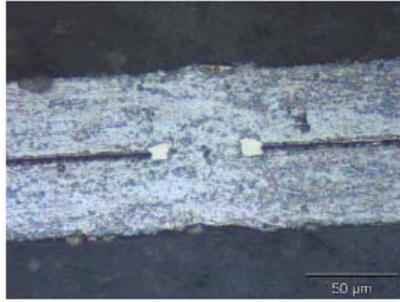


Abbildung 3.70: Querschliffe des Schweißgefüges; Quelle: ILT, Aachen

Gute Schweißnahtqualitäten wurden auch bei einem Vorschub von 844 mm/s und einer Laserleistung von 80 W erzielt. Wird Argon als Schutzgas verwendet, muss die Laserleistung zur Erzielung einer Durchschweißung auf 100 W erhöht werden. Grundsätzlich sind gute Ergebnisse zum Laserschweißen der Membranen erzielt worden. Es können minimale Schweißnahtgeometrien realisiert werden, womit der aufzuschmelzende Bereich des Membranmaterials örtlich sehr begrenzt bleibt.

Schweißen von Membrankissen:

Das Schweißen von Membrankissen wurde in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Lasertechnik in Aachen erprobt. Mit der konstruierten Schweißvorrichtung (vgl. Abschnitt 3.5.3.3) konnten am ILT mehrere Membranmodule hergestellt werden. Vor jedem Schweißvorgang mit den Pd-V-Membranen wurde ein Testmodul aus Edelstahlfolien geschweißt, um den Fokus der Laseroptik zu kalibrieren und die Schweißparameter zu verifizieren. Die in den Schweißvorversuchen ermittelte Schweißgeschwindigkeit von 500 mm/s wurde beim Verschweißen der Membranmodule beibehalten, lediglich die Leistung wurde für das Fügen der Membranmodule (Abbildung 3.71) nochmals variiert.

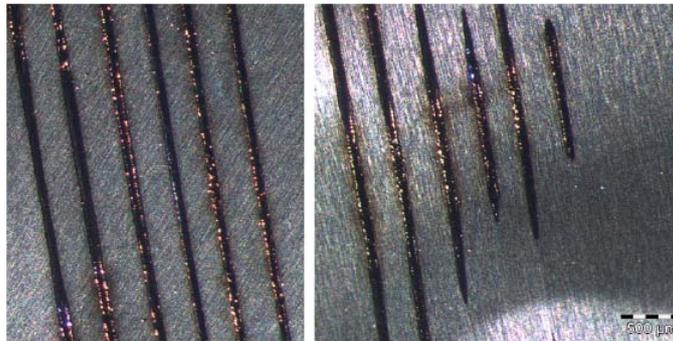


Abbildung 3.71: Schweißnähte verschiedener Leistungen: obere Membran (links), untere Membran des Membrankissens (rechts)

Auf dem linken Foto in Abbildung 3.71 sind die Schweißnähte der oberen Membranfolie zu sehen, also die dem Laserstrahl zugewandte Seite des Membrankissens. Im rechten Bild sind die Schweißnähte der unteren Membran des Kissens abgebildet. Die beiden äußeren linken Schweißnähte in beiden Abbildungen sind mit einer Leistung von 100 W geschweißt worden, jeweils mit leicht verändertem Fokus. Mit 90 W wurde die dritte Naht von links hergestellt. Die vierte, fünfte und sechste Schweißnaht wurden bei 80 W verschweißt, jeweils mit unterschiedlich eingestelltem Fokus. Sind auf der oberen, dem Laserstrahl zugewandten, Membran alle Schweißnähte durchgängig zu erkennen und wurde somit der Werkstoff hier vollständig aufgeschmolzen, werden auf der unteren Membran mit abnehmender Leistung

größer werdende „Lücken“ in der Naht sichtbar. Es konnte somit nicht immer eine vollständige Durchschweißung über den Umfang des Membrankissens erzielt werden. Daraus folgte nicht zwingend eine Undichtigkeit der Schweißnaht, da die untere Folie nur einseitig aufgeschmolzen sein kann und somit die beiden Membranen trotzdem verbunden sind. Zusammenfassend kann zu den Schweißuntersuchungen folgendes festgehalten werden:

- Die beiden Membranen wurden bei der Membrankissenfertigung im Parallelstoß verschweißt, wodurch der Laserstrahl nur auf die obere Membran auftrifft.
- Zwischen den beiden Membranen darf kein Spalt vorhanden sein, da sonst vom Laserstrahl nur die obere Folie aufgeschmolzen.
- Die einzustellende Laserleistung befindet sich in einem engen Leistungsbereich. Ist die Leistung zu gering, wird die untere Membran nicht aufgeschmolzen. Bei zu großer Leistung besteht die Gefahr des Laserschneidens der dünnen Metallfolien.
- Die Schweißvorrichtung muss sehr exakt gefertigt werden. Ansonsten führt eine Unwucht zu einer Veränderung der Fokusslage des Laserstrahls und zu einer inhomogenen Schweißnaht über dem äußeren Umfang des Membrankissens.

Die verschweißten Pd-V-Membrankissen wurde im Anschluß im Shift-Membran-Reaktor bis auf 350°C unter N₂-Atmosphäre aufgeheizt. Die Temperatur wurde über ein Thermoelement in der Gasphase im Reaktor am Membrankissen gemessen. Unter N₂-Atmosphäre konnte eine transmembrane Druckdifferenz von bis zu 2 bar_{abs} aufgebaut werden. Jedoch zeigten sich geringe Undichtigkeiten in der Schweißnaht.

Problematisch war der Betrieb des Membrankissens unter H₂-Atmosphäre. Bei einem H₂-Partialdruck von $\approx 1,5$ bar im Feed kam es bereits zu einem Druckausgleich zwischen Feed- und Permeat, der durch die Zerstörung der Membranen verursacht wurde. Mehrere Risse in den Membranen in der Nähe der inneren Einspannung waren die Ursache für das Membranversagen. Die Abbildung 3.72 oben zeigt deutlich den Unterschied zwischen dem Pd/V-Membrankissen vor (linkes Bild) und nach Druckbeaufschlagung mit Wasserstoff (rechts).

Auffällig sind im rechten Bild die radial verlaufenden Knicke in der Folie nach dem H₂-Druckversuch. Das Spacermaterial im Membranmodul scheint die Folien nicht mehr, wie vorgesehen, mechanisch zu stabilisieren, wenn diese in der Wasserstoffatmosphäre quellen. Im unteren Foto der Abbildung 3.72 sind Risse in der Membran am Sweep-/ Permeatanschluß detailliert zu erkennen. Die Nähe der Risse zur Einspannung zwischen den Graphitdichtungen legt die Vermutung hoher Spannungsbeanspruchung in diesem Bereich nahe.

Eine Optimierung des Permeatanschlusses am Membrankissen muss angestrebt werden. Die Schweißnaht am äußeren Umfang der Membranen hatte den Beanspruchungen unter H₂-Atmosphäre jedoch gut standgehalten. Ein Membranversagen wurde hier unmittelbar nach den Versuchen nicht beobachtet, was im Gegensatz zu den Ergebnissen von Poschmann steht, der die Membranen am äußeren Durchmesser mit einer Dichtung in einem Modul fixierte. Eine Quellung und Ausdehnung der Membranen wurde durch das Verschweißen zu einem Membrankissen somit hier konstruktiv ermöglicht.



Abbildung 3.72: oben: Membranmodul vor (links) dem Wasserstofftest und danach (rechts) sowie unten: Detailansicht Membranversagen

3.5.5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Arbeiten wurde ein neues Membranreaktordesign unter Verwendung von Pd/V/Pd-Kompositflachmembranen zur Wasserstoffseparation entwickelt. Es wurde zur Auslegung des Shift-Membran-Reaktors die Simulationssoftware Aspen Plus[®] und Fortran[®] verwendet (s. Abschnitt 3.3). Ausgehend von den Simulationen wurde der Membranreaktor mit der Software Pro/ENGINEER[®] konstruiert und im Anschluss in der Werkstatt des Instituts für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen gefertigt.

Durch experimentelle Arbeiten wurde gezeigt, dass grundsätzlich zum Fügen der Pd/V/Pd-Membranen verschiedene Methoden anwendbar sind. Nach Vorversuchen zum Kleben, Löten und Schweißen lag das Hauptaugenmerk der Untersuchungen auf den beiden Verfahren Kleben mit Polyimid-Hochtemperaturklebstoffen und Laserstrahl-Mikroschweißen.

Es ist gelungen, ein geklebtes Membranmodul zu fertigen, das bei Raumtemperatur bei bis zu 5 bar transmembraner Druckdifferenz nahezu stickstoffundurchlässig war. Mit steigender Temperatur nahm die N₂-Leckagerate jedoch zu (vgl. Abbildung 3.66). Unter H₂-Atmosphäre öffnete sich die Klebstoffuge bereits bei H₂-Partialdrücken im Feed von $\approx 1,1$ bar. Durch Membranquellung auftretende Spannungen konnten durch den Klebstoff nicht aufgenommen werden. Erklären lässt sich dies anhand der in Abbildung 3.65 gezeigten Spannungs-Dehnungs-Diagramme von Klebstoffproben, die ein stark temperaturabhängiges Verhalten aufweisen. Ebenfalls beachtet werden muss, dass beim Aushärten von Polyimidklebstoffen Lösemittelrückstände die Membranen stark verunreinigen können (siehe Abbildung 3.68). Der verwendete PI-32 Polyimidklebstoff war nach vollständiger Aushärtung bei den geforderten Betriebsbedingungen des Shift-Membran-Reaktors jedoch thermisch und chemisch "beständig" (vgl. Tabelle 3.28).

Es wurde gezeigt, dass das Laserstrahl-Mikroschweißen der Metallmembranen das am vielversprechendste Fügeverfahren darstellt. Ein Membranversagen am äußeren Umfang des Membrankissens an der Schweißnaht wurde während der Versuche nicht beobachtet. Die

Problematik der Quellung und Ausdehnung der Membranen wurde durch das Verschweißen zu einem Membrankissen hier gelöst.

Die Fixierung der Membranen zwischen Graphitdichtungen am Permeatanschluß in der Mitte des Membrankissens muss jedoch optimiert werden. Beim Quellen unter Wasserstoffatmosphäre bilden sich starke Knicke in den Membranen. Dies führte letztendlich zum Membranversagen (Abbildung 3.72). Erstrebenswert ist eine Gleitdichtung oder eine dehnbare Einfassung im Bereich des Permeatanschlusses. Untersuchungen mit dehnbaren weichgeglühten Edelstahlfolien mit einer Stärke von 40 µm als Trägerfolie, auf die die Pd-V-Membranen aufgeschweißt werden, stellten sich jedoch nicht als vielversprechend heraus. Die V-Pd-Membranen sind auch hier lokal gerissen (s. Abbildung 3.73).



Abbildung 3.73: Pd-V-Membranen verschweißt auf einer 40 µm starken und weichgeglühten Edelstahlfolie; vor (links) und nach (rechts) H₂-Atmosphäre (350°C, 3 bar_{abs})

4 Wirtschaftliche Bedeutung für kleine und mittlere Unternehmen

Die Ergebnisse des Projektes können in den folgenden Fachgebieten genutzt werden:

- Werkstoffe, Materialien (hauptsächliche Nutzung),
- Verfahrenstechnik (hauptsächliche Nutzung),
- Umwelttechnik (Nutzung auch möglich)

sowie in den Wirtschaftszweigen

- chemische Industrie (hauptsächliche Nutzung),
- Energie und Wasserversorgung (hauptsächliche Nutzung) und
- Landverkehr/Transport (hauptsächliche Nutzung).

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Biodieseldampfreformierung in Kombination mit der Membrantechnik das grundsätzliche Potential zur Substitution klassischer Brenngaserzeugungseinheiten besitzt. Die erzielten Ergebnisse könnten den deutschen Membranherstellern und deren Zulieferern, die in erster Linie kleine und mittelständischen Unternehmen sind, helfen, frühzeitig mit der Entwicklung und Optimierung entsprechender Membranen/Module zu beginnen und einen technologischen Vorsprung der Konkurrenz aus Übersee zu verhindern.

Neben dem Wettbewerbsvorteil für die membranherstellende Industrie kommen die Untersuchungen insbesondere auch der Zulieferindustrie auf dem Gebiet "Metallbeschichtung und Katalysatorentwicklung" zugute. Diese können die sich aus der Biokraftstoff-Reformertechnik ergebenden Anforderungen analysieren und geeignete Produkte entwickeln.

Die Brennstoffzelle ist derzeit noch kein Produkt und dessen Entwicklung sowie Kommerzialisierung wird hauptsächlich durch kmU's vorangetrieben. Die Etablierung von Brennstoffzellen im Markt kann aufgrund einer fehlenden Wasserstoffinfrastruktur durch die Entwicklung eines Biodiesel-Reformers gestärkt werden. Dadurch wird ebenfalls die Leistungsfähigkeit und Wettbewerbsfähigkeit der angrenzenden Branchen gesteigert.

5 Veröffentlichung der Forschungsergebnisse

Durch die Beteiligung an Arbeitskreisen der Reformertechnik (Berta Arbeitskreis Reforming des BMWi, Leitung Prof. Dr. A. Heinzl, ZBT) ist eine Bekanntmachung der Forschungsaktivitäten in den regelmäßigen Sitzungen einem interessierten und fachkundigem Publikum gewährleistet und erfolgt. Neuerungen im Bereich der Membranreformer- oder Membranreaktortechnik werden zusätzlich im Rahmen von Arbeitsausschüssen (Arbeitsausschuss Membrantechnik der DECHEMA e.V., Mitgliedschaft Prof. Dr. Ing. T. Melin) diskutiert. Zudem wird durch die Beteiligung der Hochschullehrer die Integration der Ergebnisse in die Lehre gewährleistet. Ausserdem sind die Forschungsergebnisse, die im Rahmen des Forschungsvorhabens erzielt wurden, bereits in nachfolgender Form publiziert worden:

Posterbeiträge und Artikel in Tagungsbänden:

- C. Matthias, T. Melin, H. Beyer, A. Heinzl, J. Mathiak: Entwicklung eines Biodieselreformers mit Metallmembran für APU-Brennstoffzellensysteme, Posterbeitrag, Prozeßintensivierung - Ansichten der Industrie, Informationsveranstaltung der DECHEMA / GVC / VDI, Frankfurt am Main, 29. Mai 2006
- C. Matthias, T. Melin, H. Beyer, A. Heinzl, J. Mathiak: Developing a Membrane Reformer for H₂-Generation from Hydrocarbons for Fuel Cell Systems, 11th Aachen Membrane Colloquium (AMK11), 28th/29th March 2007 (Poster- & Proceedingsbeitrag)
- H. Beyer, A. Heinzl, M. Steffen, C. Matthias, T. Melin, , Development of a Biodiesel Reformer-Burner Unit as Part of a Membrane Reformer System for APU Applications, Posterbeitrag 2008 Fuel Cell Seminar & Exposition, Phoenix, Arizona, October 27 – 30, 2008

Vorträge bei Tagungen und Veranstaltungen:

- H. Beyer, M. Dokupil, A. Heinzl, J. Mathiak: Characterization of catalysts for steam reforming of liquid hydrocarbons, Oral Presentation, Fuel Cells Science & Technology, Turin, 13th/14th September 2006
- H. Beyer, C. Matthias: Entwicklung eines Biodieselreformers mit Metallmembran für den APU-Einsatz in Nutzfahrzeugen in Kombination mit einer PEM-Brennstoffzelle, Fachvortrag, VDI Arbeitskreis Verfahrenstechnik, Köln, 24 Oktober 2007
- C. Matthias, T. Melin, H. Beyer, A. Heinzl, M. Steffen: Biodieselreformer mit Metallmembran, Vortrag, AiF-Brennstoffzellenallianz, Zentrum für BrennstoffzellenTechnik, Duisburg, 14.02.2008
- C. Matthias, T. Melin, H. Beyer, A. Heinzl, M. Steffen: Development of Membrane Reformer, Oral Presentation, Meeting of NRW Institutions with FC-Cubic - Kompetenz-Netzwerk Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW, Research Centre Jülich, 09th June 2008

6 Durchführende Forschungsstellen

1. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

Institut für Verfahrenstechnik

Turmstraße 46, 52056 Aachen
Tel.: 0241 / 80-95470, Fax: 0241 / 80-92252
E-Mail: melin@ivt.rwth-aachen.de
Leitung: Univ.-Prof. Dr.-Ing. T. Melin
Projektleitung: Dipl.-Ing. C. Matthias

2. Zentrum für BrennstoffzellenTechnik

Carl-Benz-Str. 201, 47057 Duisburg
Tel.: 0203 / 7598-0, Fax: 0203 / 7598-2222
E-Mail: a.heinzel@zbt-duisburg.de
Leitung: Prof. Dr. rer. nat. A. Heinzel
Projektleitung: Dipl.-Ing. M. Steffen

7 Förderhinweis

Das in diesem Schlussbericht geschilderte Forschungsvorhaben Nr. 218 ZN wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) finanziert.“

8 Literaturverzeichnis

- [1] www.campa-biodiesel.de
- [2] Taupp M.: Biodiesel, Seminararbeit Universität Würzburg, 2001
- [3] Gutsche B.: Technologie der Methylesterherstellung, Fett/Lipid 99, 1997
- [4] www.biodiesel.de
- [5] Infracor GmbH: Prüfbericht Biodiesel, 2003
- [6] DIN EN 14214, Fettsäure-Methylester für Dieselmotoren, 2003
- [7] ASG Analytik GmbH: Qualitätskriterien für Biodiesel, 2003
- [8] www.biodieserverband.de
- [9] ASG Analytik GmbH: Prüfbericht NEW Biodiesel, 2003
- [10] UFOP, Projektbericht: Biodiesel und Sportschifffahrt in der Euregio Bodensee
- [11] TU München, Abschlussbericht: Begleitforschung zur Standardisierung v. Rapsöl als Kraftstoff f. pflanzenöлтаugl. Dieselmotoren und BHKW, 2000
- [12] NEW GmbH: Analysezertifikat Biodiesel, 2003
- [13] www.aral-forschung.de
- [14] Lucas K.: Thermodynamik, Springer, 1995
- [15] Offenlegungsschrift DE19743087A1
- [16] T. Poschmann: Metallmembranen zur Wasserstoffseparation in Brennstoffzellsystemen für mobile Anwendungen, Dissertation, Institut für Verfahrenstechnik, RWTH Aachen, 2002.
- [17] Sieverts A.: Die Aufnahme von Gasen durch Metalle, Z. Metallkunde 21, 37-46. (1929)
- [18] Y. Huang, R. Dittmeyer: Preparation and characterization of composite palladium membranes on sinter-metal supports with a ceramic barrier against intermetallic diffusion. Journal of Membrane Science, 282 (2006), 296-310

- [19] Brakonier P.: Kohlenmonoxiderzeugung in Gaserzeugungssystemen für Brennstoffzellen. Dissertation. Institut für Verfahrenstechnik, RWTH Aachen. (2002)

- [20] R. Dittmeyer, Y. Huang: Schlussbericht zum BMBF-Vorhaben „Membranreaktor für die heterogen katalysierte Dehydrierung von Propan zu Propen auf der Basis von Sintermetall-Verbundmembranen“. Förderkennzeichen 03C0317, DE-CHEMA e.V., Frankfurt am Main, 21.04.2005.

- [21] G. Habenicht, Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen, Springer-Verlag, ISBN-10 3-540-26273-3, 5. Auflage 2006

- [22] W. Kaiser, Kunststoffchemie für Ingenieure, Hanser Verlag, ISBN-10: 3446413251, 2. Auflage 2007

- [23] W. Müller, Löttechnik: Leitfaden für die Praxis, Deutscher Verlag für Schweißtechnik, ISBN 3-87155-149-X, 1995

- [24] U. Diltthey, Schweißtechnische Fertigungsverfahren 1, Schweiß- und Schneidtechnologie, Springer-Verlag, ISBN-10 3-540-21673-1, 2006