

Abschlussbericht

„MEthanolreformer mit innovativer Gasreinigung zur H₂-Versorgung einer NT-PEMFC (MEGA)“

Förderkennzeichen 03EN5006A-E

Douglas Hoffmann, Nils Karow (ATI), Marco Haumann, Muhammad Aziz Rehman (FAU), Timon Leupold, Martin Schulze (GESA), Jörn Schnautz (HDT), Henrik Junge, Hendrik Kempf, Stefan Peters, Sebastian Wohlrab (LIKAT)

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz unter den Förderkennzeichen 03EN5006A-E gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Auftraggeber / Fördergeber	Projektträger Jülich Forschungszentrum Jülich GmbH Projektträger für das Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) Zimmerstraße 26-27 10969 Berlin
Beteiligte Partner	ATI Küste GmbH Gesellschaft für Technologie und Innovation (ATI) Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik (FAU) GESA Automation GmbH (GESA) Sigmar Mothes Hochdrucktechnik GmbH (HDT) Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT)
Auftrag / Förderkennzeichen	03EN5006A-E
Projektlaufzeit	01.05.2021 – 31.10.2024
Berichtszeitraum	01.05.2021 – 31.10.2024
Projektkoordinator	Dr. Sebastian Wohlrab

Inhaltsverzeichnis

Abschlussbericht	0
Inhaltsverzeichnis	II
I Kurzdarstellung	1
I.1 Aufgabenstellung	1
I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens	6
I.3.1 Ergebnisse in Kurzform	7
I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	8
I.4.1 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden.....	8
I.4.2 Angabe verwendeter Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste	8
I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	9
II Eingehende Darstellung	11
II.1 Erzielte Ergebnisse	11
II.1.1 Teilprojekt A (LIKAT): Katalysatorentwicklung für Methanolreformierung und chemische Verminderung des CO-Gehalts mittels PROX (Variante 2)	11
II.1.2 Teilprojekt B (FAU): Methanolreformer (MSR) und chemische Verminderung des CO- Gehalts mittels WGS (Variante 1)	28
II.1.3 Teilprojekt C (ATI): Physikalische CO ₂ - und CO-Reinigung mittels PSA (Variante 3)	50
II.1.4 Teilprojekt D (HDT, LIKAT): Reaktor-Design und Demonstrator.....	71
II.1.5 Teilprojekt E (GESA): Steuerungs- und Regelsysteme	112
Zusammenfassung	123
Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	124
Anhang	

I Kurzdarstellung

I.1 Aufgabenstellung

Die übergeordnete Zielstellung und das Alleinstellungsmerkmal des Projektes bestanden darin, aus Methanol hochreinen Wasserstoff ($\text{CO} < 10 \text{ ppm}$) zu generieren, der direkt ohne weitere Behandlung für den Einsatz in einer NT-PEMFC („NiederTemperatur Polymer Electrolyte Fuel Cell“) geeignet ist. Dazu sollte im Rahmen eines Verbundprojektes mit den Partnern Leibniz-Institut für Katalyse e. V. (LIKAT), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Sigmar Mothes Hochdrucktechnik GmbH (HDT), ATI Küste GmbH Gesellschaft für Technologie und Innovation (ATI) und GESA Automation GmbH (GESA) ein innovatives und technisch sowie ökonomisch überzeugendes Methanolreformersystem (siehe Abbildung 0) mit CO_2 - und CO -Abtrennung entwickelt werden.

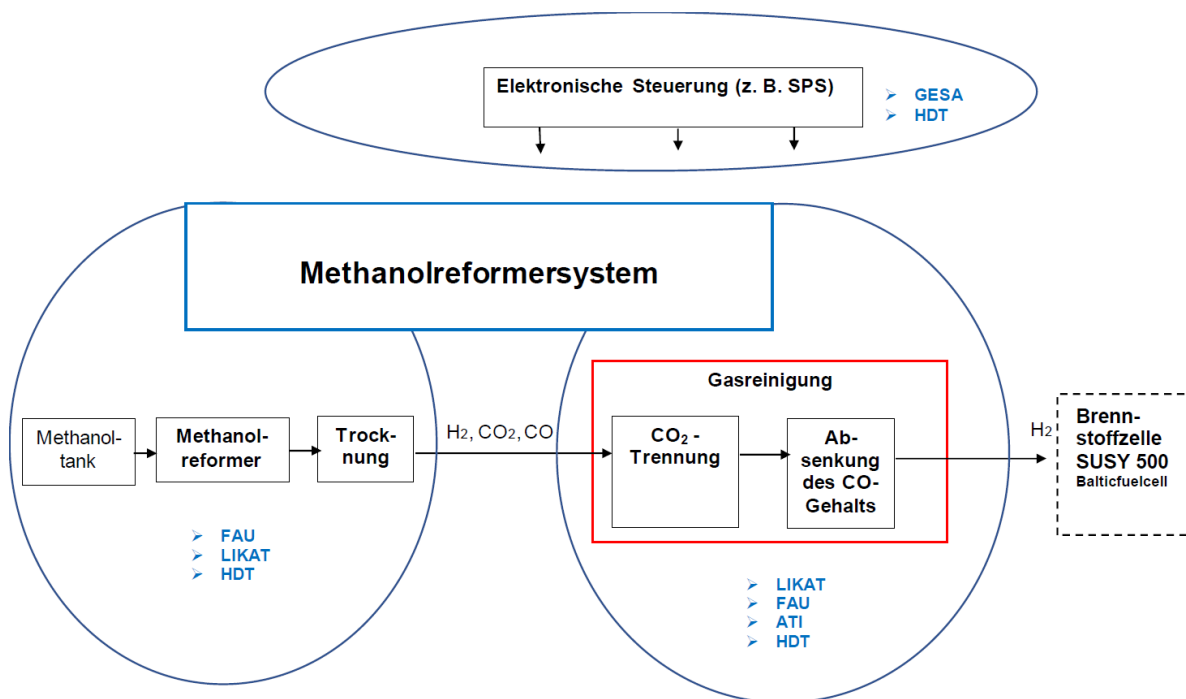


Abbildung 0. Struktur des MEGA-Projektes.

Hintergrund für die Entwicklung war, dass die Elektroenergieversorgung für neuartige portable und mobile Anwendungen gegenwärtig vorwiegend auf der Verwendung von Batterien beruht. Die derzeit verfügbaren elektrischen Energiespeicher sind jedoch gekennzeichnet durch niedrige Energiedichten und relativ große Ladezeiten. Der in

dieser Hinsicht vorteilhaftere Brennstoffzelleneinsatz mit einer Brennstoffversorgung auf Basis von Druckwasserstoff weist hohe Energiedichten und kleine Betankungszeiten auf. Jedoch ist das Drucktanksystem mit einer komplexen Sicherheitstechnik zu versehen, die einer häufigen Überprüfung bedarf. Des Weiteren ist die Wasserstoffversorgung von Betankungsanlagen und Tankstellen sowohl in der Durchführung als auch aus energetischer Sicht relativ aufwendig (flüssiger Wasserstofftransport oder H₂-Pipeline). Diese oben aufgeführten Imponderabilien des Batterieeinsatzes und der Druckwasserstoffversorgung von Brennstoffzellen stellen eine wesentliche Motivation zum Einsatz eines indirekten, flüssigen Wasserstoffspeichers dar. So können z. B. durch die Nutzung von Methanol höhere Energiedichten als mit 700 bar Druckwasserstoff erzielt werden und die Infrastruktur zur Methanolversorgung entspricht der derzeitigen für flüssige fossile Treibstoffe.

Eine zusätzliche Motivation für das Vorhaben „MEGA“ bestand darin, dass im FuE-Vorgängerprojekt „Metha-Cycle“ wesentliche Ergebnisse und Kenntnisse zur Verbesserung eines Methanolreformers gewonnen wurden. So wurden u. a. sehr effektive Lösungsansätze entwickelt, die eine signifikante Senkung der Prozesstemperatur gestatten. Dadurch kommt es zu einer stark verminderten Bildung von CO, welches bei Verwendung konventioneller Katalysatoren als Katalysatorgift die nachgeschalteten Brennstoffzellen schädigen kann. Auch zur Reinigung des Reformats von CO₂ und CO wurden energieeffiziente und mit geringem gerätetechnischem Aufwand verbundene Lösungsansätze gefunden. Damit kann erstmals der Einsatz der vorteilhaften NT-PEMFC ohne zusätzliche Hochtemperaturreinigungsschritte des Reformats in Erwägung gezogen werden.

Ziel des Projektes war die Fertigung eines Demonstrators mit einer Wasserstofflieferrate von ca. 100 L h⁻¹ H₂ mit einer nachgeschalteten CO-Feinreinigung zum sicheren Betrieb einer NT-PEMFC.

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

ATI

Bei der ATI Küste GmbH bestehen ausgewiesene Kompetenzen im Bereich der ingenieurtechnischen Dienstleistungen auf den Gebieten der innovativen und regenerativen Energieversorgungssysteme sowie der Meerestechnik. Schwerpunkte bilden dabei die Forschung und Entwicklung von Versorgungssystemen für Brennstoffzellenanlagen für den maritimen Überwasser- und Unterwassereinsatz und die Entwicklung von Wasserstoff-Druckspeichersystemen für den Verkehrsbereich. Zu diesen Themen wurde eine Reihe von vorhabensrelevanten Arbeiten durchgeführt wie z. B. die Entwicklung und Realisierung der Energieversorgung im Forschungsprojekt DeepC „Aktiv autonomes Unterwasserfahrzeug für große Tauchtiefen“ (BMBF-Förderkennzeichen 03SX104B), Untersuchungen und Entwicklungsleistungen für Wasserstoff- und Sauerstoffversorgungssysteme für Brennstoffzellenanwendungen, Entwicklung von Energieversorgungssystemen auf Brennstoffzellenbasis für die Meeresforschungstechnik zum Einsatz auf Überwassermessbojen und Unterwassermesssystemen (Projekt VEM, BMBF-Förderkennzeichen 03F0466A-G) sowie die Realisierung eines Versuchsaufbaus für einen Wasserstoff-Generator auf Basis wasserreaktiver Metallhydride im Rahmen einer Durchführbarkeitsstudie. Des Weiteren wurden Machbarkeitsstudien zu Problemen von Power-to-Gas-Verfahren im Auftrag von Unternehmen durchgeführt. Hier erfolgten auch Betrachtungen zur CO₂-Abscheidung und CO₂-Speicherung.

FAU

Am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik (CRT) der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU) hat die Arbeitsgruppe Haumann langjährige Erfahrungen in der Verbesserung homogenkatalysierter Prozesse. Die von der Arbeitsgruppe in Kooperation mit Partnern der DTU in Lyngby entwickelte Technologie dünner Filme ionischer Flüssigkeiten auf porösen Trägerstrukturen (eng.: supported ionic liquid phase, SILP) hat in den letzten zehn Jahren zu einer Reihe von neuartigen Katalysatoren und optimierten Prozessen geführt. Speziell für Gasphasenprozesse mit Synthesegas, wie z.B. dem Steam Reforming von Methanol besitzt die Arbeitsgruppe

sowie die CRT eigene Werkstatt umfangreiche Expertise in Planung, Bau und Betrieb kontinuierlicher Gasphasenanlagen.

GESA

Die GESA arbeitet im Automatisierungsanlagenbau, mit Industriekunden und besitzt einen seiner Wirkungsschwerpunkte in Bereich der Chemische Industrie. Zu Themen rund um Wasserstoff im Speziellen besitzt das Unternehmen ebenfalls bereits Erfahrungen. So etwa aus der Realisierungsbeteiligung an der weltweit ersten öffentlich zugänglichen Flüssigwasserstoff Tankstelle für LKW. Außerdem wurden bereits mehrere Projekte mit dem Projektpartner für Verfahrenstechnik, Mothes (Sigmar Mothes Hochdrucktechnik GmbH), erfolgreich realisiert. Dies vereinfachte die Zusammenarbeit unter anderem durch gewisse Vertrautheit mit der Arbeitsweise und den zugehörigen Mitarbeitern.

Der Planung und Bau der Anlagen-Elektrik und die Programmierung des Steuerungs- und Visualisierungssystems entspricht den Kernkompetenzen des Unternehmens. Für die Entwicklung des neuartigen Steuerungssystems konnte somit auf Jahrzehnte Erfahrung zurückgegriffen werden. So waren verschiedene Entwicklungs-umgebungen, Programmiersprachen und die Grundstruktur von Automatisierungsprogrammen verfahrenstechnischer Anlagen bekannt. Einige konkrete Beispiele:

- Schrittkettenstruktur - üblich bei verfahrenstechnischen Anlagen, deren Prozedur aus verschiedenen aufeinanderfolgenden Teilen, mit bestimmten Übergangsbedingungen besteht
- Aufzeichnen von Prozessdaten (unter geringen Anpassungen) mit firmeneigenen Programmbausteinen
- SPS-CPU's von Kunbus (RevolutionPi) im Unternehmen bereits mehrfach für andere Zwecke als den der Anlagensteuerung eingesetzt (z.B.: Router, Datenbank-Host)
→ u.a. dadurch Erfahrungen im Umgang mit dessen Betriebssystem (Linux - Konfiguration, Update, Installation von Zusatzsoftware) vorhanden

Unser angebotenes Leistungsprofil ermöglicht eine kundenorientierte Lösung technischer Aufgabenstellungen. Hierbei sind Forschungs- und Entwicklungsprojekte

ein wesentlicher Innovationsbestandteil. Als Vorarbeiten seien an dieser Stelle das vom BMBF geförderte Verbundprojekt CPPSprocessAssist (Förderkennzeichen 02P14B080) und das Förderprojekt des Landes Sachsen-Anhalt Energiebezugsoptimierung (ZWB-Nr.1204/00011) erwähnt.

HDT

Sigmar Mothes Hochdrucktechnik GmbH (HDT) ist ein innovatives Unternehmen, das über mehr als 30 Jahre Erfahrung auf dem Gebiet der Verfahrenstechnik verfügt. Unser Leistungsspektrum umfasst insbesondere Fertigung von Labor- und Technikumsanlagen für Forschungsarbeiten und industrielle Anwendungen sowie Beratung, Service und Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Verfahrenstechnik, Vorversuche und Machbarkeitsstudien im vorhandenen Anlagenpark, Dienstleistungen auf dem Gebiet der Extraktion zur Gewinnung kleintonnagiger Spezialprodukte.

Wir entwickeln, produzieren und liefern Forschungs-, Technikums- und Pilotanlagen für verfahrenstechnische Anwendungen. Unsere Anlagen sind Einzelanfertigungen, die wir entsprechend den Kundenanforderungen maßgeschneidert zusammenstellen. Unser Produktspektrum im Bereich Anlagenbau umfasst:

- Verfahrenstechnische Anlagen von Umgebungsdruck bis 10.000 bar,
- Reaktionsapparaturen, Extraktionsanlagen,
- Hydrolyse- und Spaltanlagen für Biomasse,
- Gasversorgungssysteme,
- Laborausrüstungen,
- Biotechnologieranlagen,
- Autoklaventeststände / Autoklavenboxen,
- Reaktoren/ Wärmetauscher.

LIKAT

Am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT) werden zahlreiche Aspekte der angewandten Katalyse zu den Themen Wasserstofferzeugung, -speicherung und -anwendung im Bereich „Katalyse für Energietechnologien“ untersucht. Ein

Schwerpunktthema bildet die Wasserstoffherstellung aus erneuerbaren Quellen und Biomasse. So konnten z.B. hocheffiziente Katalysatoren für die Freisetzung von Wasserstoff aus Alkoholen und Ameisensäure entwickelt werden, die bereits bei niedrigen Temperaturen arbeiten. Die Aktivitäten im Rahmen der photokatalytischen Spaltung von Wasser führten zur Entwicklung von Katalysatoren für die lichtinduzierte Entwicklung von Wasserstoff, u. a. im Projekt „Light2Hydrogen“ im Rahmen des Programms „Spitzenforschung und Innovation in den Neuen Ländern“, das von Matthias Beller und Henrik Junge koordiniert wurde. Die genannten Arbeiten bilden die Grundlage für ein weiteres wichtiges Thema, die Wasserstoffspeicherung in Form kleiner, energiereicher Moleküle wie Ameisensäure, Methanol und Methan. Im Rahmen des Projekts Metha-Cycle (BMW 03ET6071A) gelang zuletzt die Entwicklung geeigneter bikatalytischer Systeme für die Wasserstoffherzeugung durch Dehydrierung von Methanol im Leistungsbereich (Aktivität, Produktivität und Stabilität) für eine Anwendung in der geplanten methanolbasierten Wasserstoff- und Energiespeicherung. Die von LIKAT entwickelten und hergestellten Katalysatoren bilden die aktiven Komponenten und damit die Grundlage für die mit SLP-Technologie an der FAU heterogenisierten Katalysatoren. Weiteres Know-How wurde in der Gruppe von Sebastian Wohlrab in der Vergangenheit erfolgreich z.B. für die CO₂-Reduktion mit CH₄ oder H₂ zu Synthesegas genutzt. Zudem bestehen Erfahrungen mit Scale-Up-Konzepten. Beispielsweise wurde die Methanisierung (CO₂-Reduktion mit H₂) in einer Größenordnung von 50 L h⁻¹ Methan mit einem kommerziellen geformten Katalysator im LIKAT erfolgreich umgesetzt und später in ein marktreifes Konzept zur Energiespeicherung via Methan aus CO₂ integriert. Zudem wurde ein kontinuierlicher Prozess zur Veresterung von CO₂ zu Diethylcarbonat im Festbettreaktor unter überkritischen Bedingungen entwickelt. Außerdem erwähnenswert ist die Entwicklung eines Membranreaktors für die Synthesegaserzeugung auf Basis einer O₂-permeablen Membran (BMBF 03X2013C) sowie die Entwicklung eines Doppelmembranreaktors zur Methanolsynthese aus CO₂ (BMBF 03ZZ0744A).

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Für die Laufzeit des Projektes wurde ein Zeitraum von drei Jahren geplant (01.05.2021–30.04.2024). Aufgrund nicht kalkulierbarer Verzögerungen wurde eine kostenneutrale Laufzeitverlängerung von 6 Monaten bis zum 31.10.2024 beantragt.

Das Projekt wurde in insgesamt 5 Teilprojekte aufgeteilt, welche jeweils von den Projektpartnern bearbeitet wurden (siehe Anhang, Tabelle A1). Dabei erfolgte eine regelmäßige zeitliche und inhaltliche Abstimmung der Erkenntnisse, Ergebnisse und Fortschritte. In der Planung wurden drei Meilensteine gesetzt, die am Ende wichtiger Entwicklungsabschnitte eine Analyse und Bewertung der bis dahin erreichten Ergebnisse vorsahen. Diese dienten als Entscheidungsgrundlage für die weitere Machbarkeit, Vorgehensweise und Projektdurchführung. Innerhalb der genannten Laufzeit konnten (bis auf den Betrieb des Demonstrators, siehe Teilprojekt D-2) alle Arbeitspakete sowie Meilensteine erfüllt werden. Über die ursprünglich geplante Projektlaufzeit hinaus wurden die übrigen Arbeiten geleistet und Ergebnisse für die letzten Arbeitspakete erwirtschaftet.

I.3.1 Ergebnisse in Kurzform

Im Rahmen der verlängerten Laufzeit des Projektes wurde in Kooperation mit allen Projektpartnern eine Demonstratoranlage für die Methanolreformierung mit innovativer Reinigung des entstehenden Wasserstoffs konzipiert, konstruiert und in Betrieb genommen. Die Dampfreformierung des Methanols geschah über einem neuentwickelten Ru-SLP-Katalysator, welcher für diesen Zweck in den Multikilogramm-Maßstab aufskaliert wurde. Die Aufreinigung des Produktgases aus den insgesamt zwei Reaktoren wurde mittels einer Kopplung eines kompakten Druckwechseladsorptionsmoduls und einem Zweitreaktor für die Wassergas-Shift-Reaktion realisiert. Die Steuerungs- und Regelsysteme für die Funktionseinheiten des Demonstrators konnten erfolgreich umgesetzt werden. Als SPS-Hardware kam eine auf dem Raspberry Pi basierende Variante zum Einsatz, wodurch beispielsweise eine zukünftige Miniaturisierung der Anlage erleichtert wird. Aufgrund diverser unkalkulierbarer Verzögerungen, verursacht durch iterative Planungsprozesse, Lieferengpässe und die Corona-Pandemie, wurde der eigentliche Testbetrieb des Demonstrators erst nach Ende der ursprünglichen Projektlaufzeit durchgeführt. Nach einigen technischen Anpassungen des Demonstrators sowie der Testung mittels eines Dummy-Katalysators wurde der SLP-Katalysator unter verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet. Dabei konnten Wasserstoffproduktivitäten am Reaktorausgang von bis zu $85 \text{ L}_N \text{ h}^{-1}$ erreicht werden. Weiterhin konnte eine Aufreinigung des Wasserstoffs unter geeigneten Bedingungen auf weit unter 10 ppm

CO realisiert werden. Die NT-PEM-Brennstoffzelle wurde erfolgreich mit dem aufgereinigten Wasserstoff aus dem Demonstrator betrieben. Der Katalysator hielt einem dauerhaften Betrieb unter wechselnden Bedingungen von über 300 h stand, ohne signifikant an Aktivität zu verlieren.

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

I.4.1 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Wissenschaftlicher und technischer Stand der Anknüpfung bildet für dieses Verbundprojekt vor allem das Verbundprojekt: "Methanolkreislauf zur Speicherung erneuerbarer Energien (Metha-Cycle)" Das Projekt wurde von 6 Partnern im Zeitraum 2016 bis 2019 durchgeführt und vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie unter den Förderkennzeichen 03ET6071A-F gefördert.

I.4.2 Angabe verwendeter Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

Eine Arbeit von Roque-Ramires et al. beschreibt die Synthese von Ru-PCP-Pincer Komplexen (Roque-Ramires et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2700-2708). In dieser Syntheseroute wird nach der Komplexierung des Metallzentrums durch Reaktion mit 2-Methoxyethanol ein Hydrid- und Carbonyl-Ligand gebildet. Durch Verwendung dieser Reaktionsvorschrift konnte ein kostengünstigerer Metallprecursor für die Synthese des Katalysators der Demonstrationsanlage verwendet werden.

Für die Synthese der Katalysatoren der 2. Generation ist ein Übersichtsartikel von Fernandes et al. von Interesse (Fernandes et al., *Tetrahedron* **2014**, 70, 1709-1731). Dieser beschreibt verschiedene Immobilisierungsstrategien von homogenen Katalysatoren mittels „Click“-Reaktion. Insbesondere eine Arbeit von Lo und Copéret ist für die Immobilisierung von Pincerkomplexen mittels „Click“-Reaktion zu beachten (Lo, Copéret, *ChemCatChem* **2019**, 11, 430-434). Weiterhin wurde in einer Arbeit von Curley et al. erstmalig ein phenylsubstituierter Pincerkomplex synthetisiert und in der

Dehydrierung von Ameisensäure eingesetzt. Dieses Strukturmotiv ist als Ankergruppe für die Immobilisierung des Katalysators von Interesse.

Während der Projektlaufzeit wurde ein hochaktiver heterogener Katalysator für die Methanolreformierung von Zhang et al. veröffentlicht (Zhang et al., *Nature Commun.* **2022**, *13*, 5527). Der auf CeO₂ geträgerte Pt-Katalysator zeigte hohe Aktivitäten von 200 mol_{H₂} mol_{Pt}⁻¹ h⁻¹ bei 135 °C Reaktionstemperatur mit CO-Verunreinigungen unter 500 ppm. Damit ist dieser Katalysator einer der aktivsten heterogenen Katalysatoren in der Methanolreformierung und für die Entwicklung der Katalysatoren der 3. Generation interessant.

Im Zuge der Literaturrecherche zu Druckwechseladsorptionsprozessen waren folgende Veröffentlichungen besonders ergiebig:

- M. Walter (2003). *„Druckwechseladsorption als Wasserstoffreinigungsverfahren für Brennstoffzellen-Systeme im kleinen Leistungsbereich“*. Universität Duisburg-Essen, **PhD**.
- W. Kast, *Adsorption aus der Gasphase, Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **1988**.

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit im Verbundprojekt „Methanolreformer mit innovativer GASreinigung zur H₂-Versorgung einer NT-PEMFC (MEGA)“ wurde mit dem von den beteiligten Partnern abgeschlossenen Kooperationsvertrag geregelt.

Durch den Koordinator LIKAT erfolgten monatlich Online-Meetings zum aktuellen Status in den Teilprojekten, zum Informationsaustausch und zur Abstimmung des gemeinsamen Vorgehens.

Mit den Verbundpartnern wurden auch eine Vielzahl von vorrangig bilateralen Themen- und Entwicklungsdetailbesprechungen durchgeführt.

Als Unterauftragnehmer für Montageleistungen, Komponentenkonfiguration sowie speicherprogrammierte Steuerungen, beauftragt vom Partner ATI Küste GmbH, sind folgende Institutionen und Unternehmen zu nennen:

- Isenthal Industrieausrüstung GmbH

- NORIS Automation GmbH
- Chemiewerk Bad Köstritz GmbH

Als Unterauftragnehmer zur Herstellung eines Dummy-Katalysators (zum Schutz des Ru-SLP-Katalysators bei der Parametrierung des Demonstrators) wurde das Unternehmen Berlin Catalysts GmbH beauftragt.

II Eingehende Darstellung

II.1 Erzielte Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse, Entwicklungsprozesse und Entscheidungsabläufe der Teilprojekte sowie deren Zugehörigkeit zu den jeweiligen Arbeitspaketen erläutert. Eine Kurzbeschreibung der Arbeitspakete ist im Anhang (siehe Tabelle A1) zu finden.

II.1.1 Teilprojekt A (LIKAT): Katalysatorentwicklung für Methanolreformierung und chemische Verminderung des CO-Gehalts mittels PROX (Variante 2)

Teilprojekt A-1: Katalysatorentwicklung für die Methanolreformierung

Im Teilprojekt A-1 wurde die Methanolreformierung untersucht. Hierzu sollte das im Rahmen des Projekts Metha-Cycle etablierte Katalysatorsystem durch Heterogenisierung verbessert werden. In einem zweiten Schritt sollten heterogene Katalysatoren für den Einsatz in der Demonstrationsanlage evaluiert werden. Ein weiterer wesentlicher Bereich ist die Analytik der Produktgase.

Im Rahmen des Arbeitspakets A-1.1 wurde eine Mikro-GC für die Gasanalytik der Demonstrationsanlage beschafft (Abbildung 1). Das Messgerät besitzt eine beheizte Ventilbox, um das Auskondensieren der Edukte zu verhindern und ist auf die Detektion kleinster CO-Mengen (<10 ppm) spezialisiert. Weiterhin wurde die Mikro-GC kalibriert und in die Demonstrationsanlage eingebaut, um die dortige Gasanalyse zu gewährleisten (A-1.2) und Meilenstein 3 erfolgreich abzuschließen. Zudem wurden Gasproben der Projektpartner vermessen (A-1.3), wodurch ein erfolgreicher Abschluss des 2. Meilensteins durch Unterstützung der Produktanalytik gewährleistet wurde. Damit konnten die Arbeitspakete A-1.1 bis A-1.3 erfolgreich abgeschlossen werden.

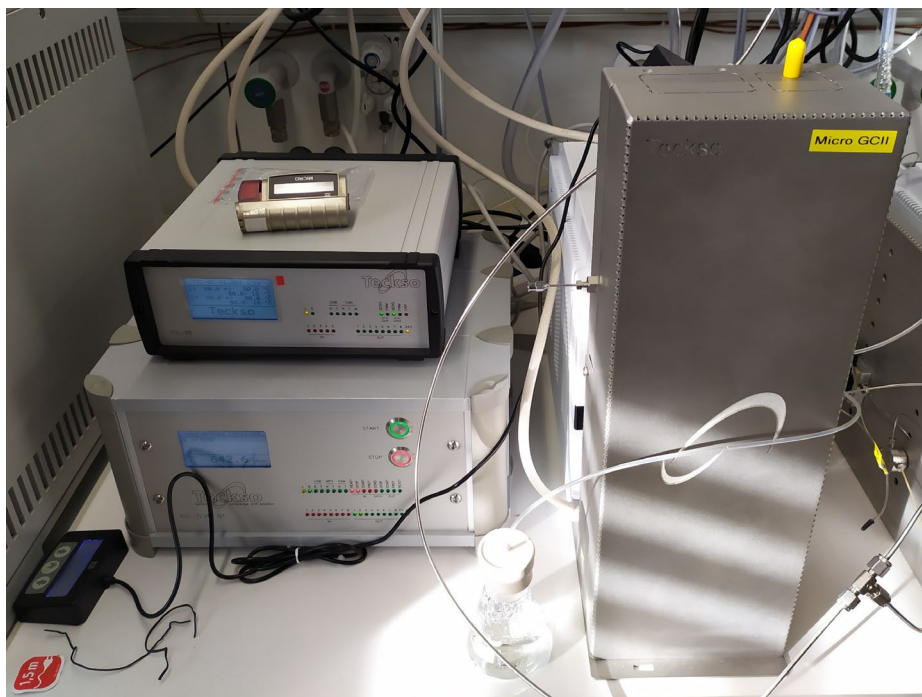


Abbildung 1. Mikro-GC zur Analyse der Produktgase.

Für den Betrieb der Demonstrationsanlage sowie weitere Untersuchungen an der FAU wurde die Katalysatorsynthese optimiert. Neben einer Verbesserung der Ausbeute wurde ein weiterer Reaktionsschritt zur Synthese von HPiPr_2 eingeführt. Weiterhin wurde zur Komplexierung des Liganden ein kostengünstigerer Ru-Präkursor verwendet. Damit wurden insgesamt 65 g RuN^{Me} und 22 g RuN^{H} hergestellt und an die FAU zur Synthese des SLP-Katalysators geliefert (Meilenstein 2, A-1.4, A-1.9, Abbildung 2). Für die Durchführung kinetischer Versuche an der FAU und das erfolgreiche Abschließen des 1. Meilensteins wurden weitere Synthesen des Katalysators in kleinerem Maßstab durchgeführt und selbiger an die FAU versendet.

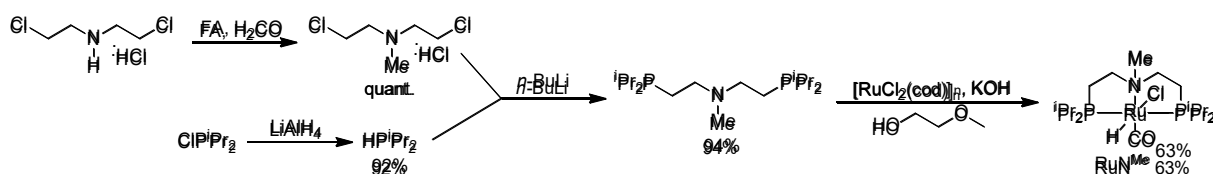


Abbildung 2. Optimierte Syntheseroute von RuN^{Me} .

In den nächsten Arbeitspaketen wurden Katalysatoren der 2. Generation synthetisiert (A-1.5) und auf deren katalytische Aktivität hin untersucht (A-1.6). Bei dieser Katalysatorklasse sollten durch Heterogenisierung Leaching und Stabilität verbessert werden. Dazu ist die Verbindung des Katalysators mit dem Support über einen Linker nötig (Abbildung 3). Dieser sollte sich aus zwei Bestandteilen zusammensetzen, welche über eine „Click“-Reaktion miteinander verbunden werden sollen. Der erste

Baustein besteht aus einer Ankergruppe zum Trägermaterial und einem Azid, wobei der zweite Baustein den mit einer Alkin-Gruppe modifizierten Katalysator darstellt. Letzterer beinhaltet ebenfalls eine Ankergruppe, welche den Katalysator mit dem Linker verbindet.

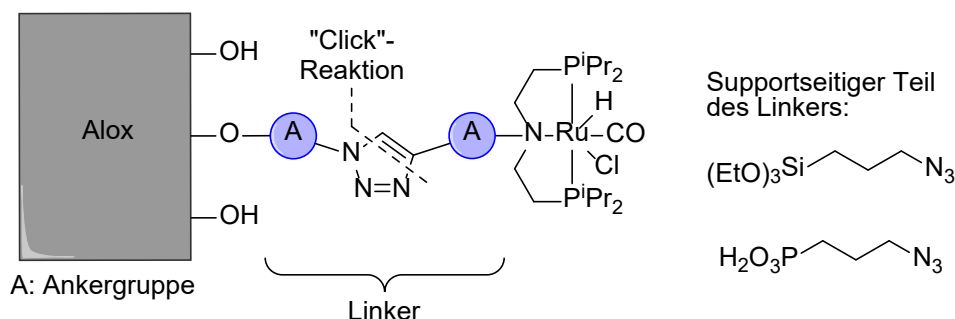


Abbildung 3. Schematische Darstellung der heterogenisierten Katalysatoren.

Seitens der Ankergruppen zum Support sind vor allem Silan- und Phosphorsäuregruppen interessant. Folglich wurden zwei Ankergruppen (Abbildung 3) synthetisiert und auf Aluminiumoxid (Alox) aufgebracht. Mit der Silan-Ankergruppe wurden Beladungen zwischen 55 und 224 $\mu\text{mol g}^{-1}$ und mit der Phosphorsäure-Ankergruppe 260 und 545 $\mu\text{mol g}^{-1}$ realisiert.

In einem zweiten Schritt wurden verschiedenen Ankergruppen zur Verbindung des Katalysators mit dem Linker evaluiert (Abbildung 4). Mit der Einführung einer Amid-Gruppe im Ligandrückgrat war eine erfolgreiche Komplexierung und damit die Bildung des Komplexes RuN^{Amid} aufgrund des Doppelbindungscharakters der freien Elektronenpaars am Stickstoff nicht möglich. Aus demselben Grund war die Synthese von RuN^{Bn} nicht erfolgreich. Im Gegensatz dazu war die Komplexierung phenyl- und alkyl-substituierter Pincerkomplexe möglich. Allerdings wurde eine Reaktion zwischen der Dreifachbindung und dem Metallhydrid beobachtet, wodurch Komplex $\text{RuN}^{\text{Alken}}$ gebildet wurde. Dennoch zeigte der hergestellte Komplex vielversprechende Aktivität in der Methanoldehydrierung (Abbildung 5), weshalb die katalytischen Aktivitäten des Katalysators im Rahmen einer Publikation (Kempf et al., *ChemCatChem* **2025**, 17 (3), e202401481) genauer untersucht wurden.

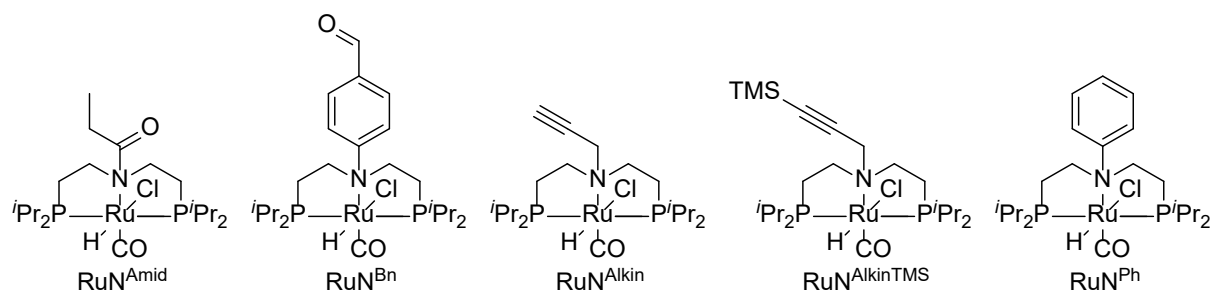


Abbildung 4. Ruthenium Pincerkomplexe mit verschiedenen Ankergruppen.

Um eine passende Ankergruppe für die Immobilisierung des Katalysators zu finden, wurden die in Abbildung 5 dargestellten Komplexe in der Methanoldehydrierung getestet (A-1.6). Hierbei zeigte sich, dass mit Phenylankergruppen lediglich sehr geringe Aktivitäten erreicht wurden. Mit Alkylankergruppen konnten vergleichbare Aktivitäten zu den Katalysatoren der 1. Generation erreicht werden.

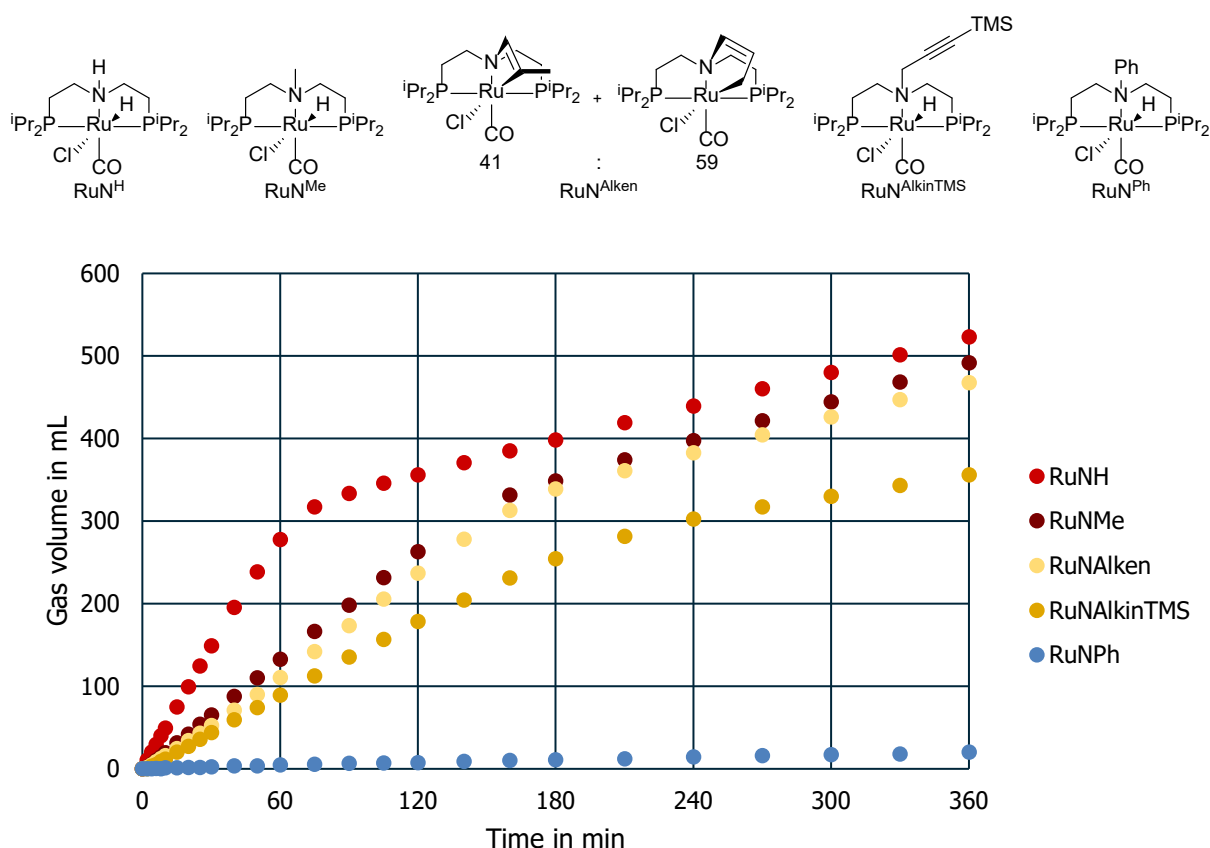


Abbildung 5. Gasentwicklung homogener Katalysatoren mit verschiedenen Ankergruppen. Reaktionsbedingungen: Katalysator (8.5 μmol), KOH (10 mmol), MeOH (9 mL), H_2O (1 mL), Triglyme (20 mL), $T_{\text{set}} = 92.5^\circ\text{C}$. Alle Reaktionen wurden zweimal mit einer Standardabweichung <10 % oder mindestens dreimal mit einer Standardabweichung <15 % durchgeführt.

Daher wurde im nächsten Schritt mit $\text{RuN}^{\text{Alkin}}$ und den modifizierten Trägermaterialien die Immobilisierung mittels „Click“-Reaktion getestet (A-1.6). Wie in Abbildung 6 zu

erkennen ist, zeigten die Katalysatoren mit Phosphorsäure-Ankergruppe eine höhere Aktivität als mit Silan-Ankergruppe. Zudem konnte für den Silan-Katalysator für mehr als 46 h Aktivität nachgewiesen werden, wobei eine TON von >1400 erreicht werden konnte. Weiterhin wurde ausreichend heterogenisierter Katalysator für weitere Untersuchungen an der FAU hergestellt (A-1.8).

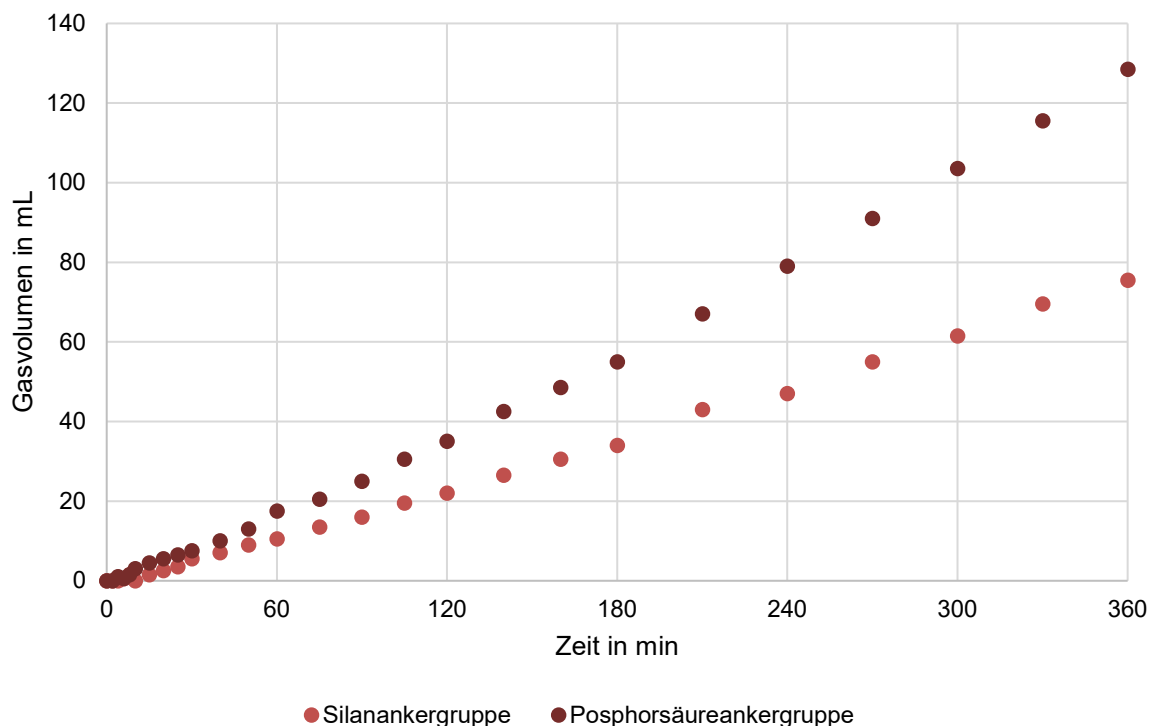


Abbildung 6. Aktivität der heterogenisierten Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: Katalysator (8.5 μmol), KOH (10 mmol), MeOH (9 mL), H₂O (1 mL), Triglyme (20 mL), $T_{\text{set}} = 92.5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Allerdings zeigten beide immobilisierte Katalysatoren geringe Stabilität (A-1.7). So wurde ein Verlust von 44 % des Silan- und 77 % des Phosphorsäure-Katalysators auf dem Trägermaterial festgestellt. Dieses hohe Leaching lässt sich durch die Reaktion des Metallhydrids mit der Dreifachbindung in $\text{RuN}^{\text{Alkin}}$ und der damit einhergehenden Bildung von $\text{RuN}^{\text{Alken}}$ erklären (Abbildung 7). Somit kann durch die Reaktion der Dreifachbindung die „Click“-Reaktion nicht mehr erfolgreich ablaufen, wodurch der Komplex lediglich auf dem Trägermaterial adsorbiert wurde. Da die Reduktion der Dreifachbindung stark exergonisch ist ($\Delta G \approx -30\text{ kcal mol}^{-1}$), war es auch nicht möglich $\text{RuN}^{\text{Alkin}}$ aus $\text{RuN}^{\text{AlkinTMS}}$ zu synthetisieren. Damit wurden die Arbeiten zur Synthese und Testung des Katalysators der 2. Generation innerhalb des Arbeitspaketes abgeschlossen.

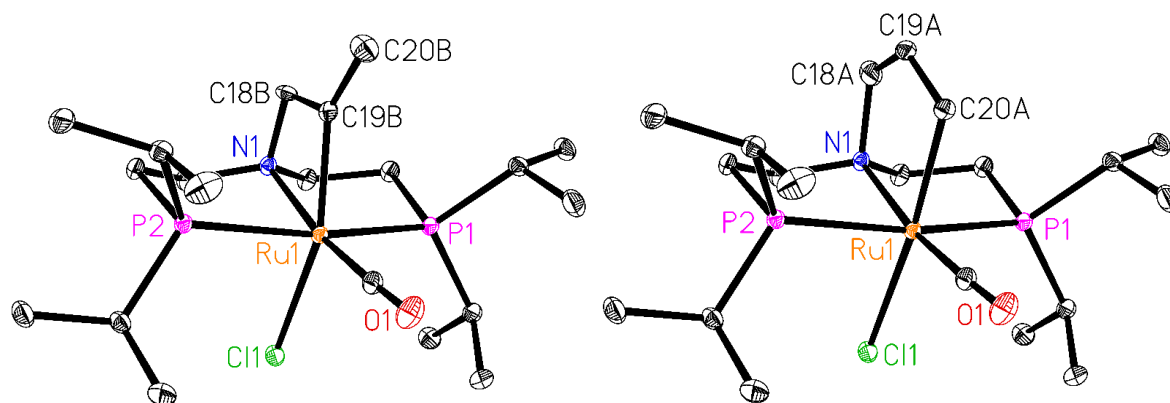


Abbildung 7. Kristallstrukturen von RuN^{Alken}.

Im nächsten Schritt wurden heterogene Katalysatoren für die Methanolreformierung synthetisiert und evaluiert. Ausgehend von Cobalt-Phenanthrolin Katalysatoren, welche für die Dehydrierung von Ameisensäure bekannt sind (Tang *et al.*, *Angew. Chem. Int Ed.* **2017**, 56, 16616 – 16620), wurden weitere auf Aktivkohle geträgerte Cobalt-Katalysatoren hergestellt (A-1.10). Dabei wurde die Kalzinierung unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Es wurden Cobaltbeladungen zwischen 1.2 und 2.2 wt.% realisiert (A-1.11).

Zudem wurde basierend auf Ergebnissen von Zhang *et al.* (Zhang *et al.*, *Nature Commun.* **2022**, 13, 5527) Platin auf Cer-modifiziertem TiO₂ aufgebracht (A-1.10). Analog dazu wurden Ruthenium-Katalysatoren synthetisiert. Dabei wurden für jedes Metall jeweils zwei Beladungen realisiert.

Die Methanoldehydrierung sollte hierbei unter pH-neutralen Bedingungen durchgeführt werden. Damit kann unter bisherigen Reaktionsbedingungen (Tabelle 1, Eintrag 2) lediglich eine interne Reaktionstemperatur von 78 °C erreicht werden. Eine Erhöhung durch die Zugabe von Additiven (Tabelle 1, Einträge 6 und 7) führte zu keiner Verbesserung der internen Reaktionstemperatur, weshalb der Methanolanteil auf 2 mL reduziert wurde. Damit konnte eine interne Reaktionstemperatur von 94 °C erreicht werden (Tabelle 1, Eintrag 4). Da eine weitere signifikante Erhöhung der internen Reaktionstemperatur mit den vorhandenen Versuchsaapparaturen nicht möglich war, wurden die heterogenen Katalysatoren unter diesen Reaktionsbedingungen auf Ihre Aktivität untersucht (A-1.12).

Tabelle 1. Interne Reaktionstemperatur in Abhängigkeit der Reaktanden und Additiven.

Eintrag	MeOH/H ₂ O (mL/mL)	Triglyme [mL]	Additiv	T _{set} [°C]	T _{int} [°C]
1	9/1	20	KOH (10 mmol)	92.5	90
2	9/1	20	-	92.5	78
3	9/1	4	-	92.5	70
4	2/1	20	-	110	94
5	1/1	20	-	110	102
6	9/1	20	KPF ₆ (37 mmol)	92.5	78
7	9/1	20	NaBF ₄ (60 mmol)	92.5	81

Cobalt- und Ruthenium-Katalysatoren zeigten unter den getesteten Reaktionsbedingungen nur geringe Aktivität (Tabelle 2, Einträge 1 bis 5). Bessere Ergebnisse wurden mit den Platin-Katalysatoren erzielt (Tabelle 2, Einträge 6 und 7).

Daher wurden diese Katalysatoren über einen längeren Zeitraum hinweg auf ihre Stabilität hin untersucht (A-1.13). Nach 48 h Reaktionszeit konnte keine signifikante Zunahme des Gasvolumens festgestellt werden. Bei Analyse des Produktgases wurde ein CO-Anteil von bis zu 5 % festgestellt. Folglich ist die Bildung von Platincarbonylen wahrscheinlich und erklärt die beobachtete Desaktivierung mit zunehmender Reaktionszeit. Die geringe Aktivität der heterogenen Katalysatoren lässt sich auf die niedrige Reaktionstemperatur zurückführen. Allerdings war die Untersuchung unter geeigneteren Reaktionsbedingungen mit den vorhandenen Apparaturen leider nicht möglich.

Tabelle 2. Gasentwicklung heterogener Katalysatoren in der Methanoldehydrierung. Reaktionsbedingungen: Katalysator (50 mg), MeOH (2 mL), H₂O (1 mL), Triglyme (20 mL), T_{set} = 110 °C.

Eintrag	Katalysator	Metall	Support	V _{ges,18h} [L]	V _{ges,48h} [L]
1	Co-Phen	Co	Carbon	5	-
2	Co-VitB12/C N ₂	Co	Carbon	0	-
3	Co-VitB12/C Air	Co	Carbon	0	-
4	1 Ru/TiO ₂	Ru	CeO ₂ /TiO ₂	4	-
5	2.2 Ru/TiO ₂	Ru	CeO ₂ /TiO ₂	2	-
6	Pt/TiO ₂ red.	Pt	CeO ₂ /TiO ₂	11	11
7	Pt/TiO ₂ calc.	Pt	CeO ₂ /TiO ₂	15	16

Da die erzielten Ergebnisse der heterogenen Katalysatoren für den Einsatz in der Demonstrationsanlage nur wenig aussagekräftig sind, wurde die vorgesehene Zeit für die weitere Analyse dieser Katalysatoren (A-1.13) sowie für das Upscaling selbiger (A-1.14) stattdessen auf die Synthese der homogenen Ru-PNP Katalysatoren für die Demonstrationsanlage (A-1.4, A-1.9) aufgewendet.

Im Arbeitspaket A-1.15 wurden mögliche Deaktivierungsmechanismen des Katalysators betrachtet. Zuerst wurde eine mögliche Reaktivität mit N₂ untersucht. Von Zhang et al. ist bekannt, dass Pincer-Komplexe Reaktivität mit N₂ zeigen können (*Organometallics* **2004**, 23, 4026-4033). Tatsächlich wurde in einer Reaktion unter N₂-Atmosphäre eine geringfügig niedrigere Aktivität beobachtet (Abbildung 8). Dieses Verhalten konnte in NMR-Experimenten durch das Beobachten einer bisher unbekannten Spezies bestätigt werden. Folglich wird in der Demonstrationsanlage Ar als Spülgas verwendet, um eine Beeinträchtigung der katalytischen Aktivität zu vermeiden.

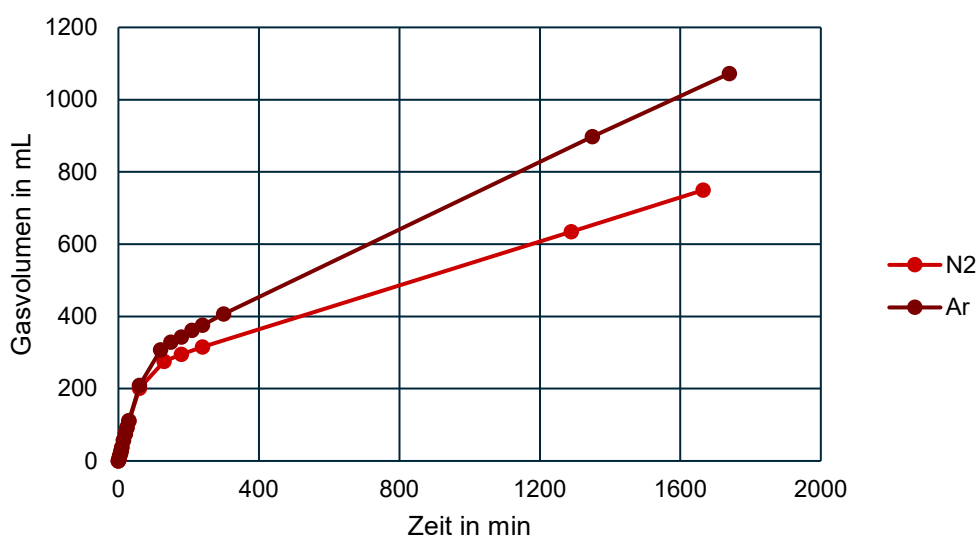


Abbildung 8. Gasentwicklung unter N₂- und Ar-Atmosphäre. Reaktionsbedingungen: RuNH^H (8.5 μmol), KOH (10 mmol), MeOH (9 mL), H₂O (1 mL), Triglyme (20 mL), T_{set} = 92.5 °C.

Weiterhin wurden gebrauchte Katalysatoren der FAU untersucht und mit frischem Katalysator verglichen. Bei optischer Betrachtung der Proben wurden helle und dunkle Verfärbungen der Probe beobachtet, welche auf Inhomogenität schließen lassen. Analysen mittels XPS zeigten keine signifikanten Unterschiede, da sich die Aktivzentren des heterogenisierten Katalysators hauptsächlich in den Poren befinden sollten. Weiterhin konnten keine Zersetzung oder Phasenübergänge mittels DSC-TG im Temperaturbereich bis 200 °C festgestellt werden.

Teilprojekt A-2: Chemische Verminderung des CO-Gehalts mittels PROX (Variante 2)

Im Teilprojekt A-2 wurde die präferentielle Oxidation von CO in Anwesenheit von Wasserstoff (PROX) untersucht. Hierzu wurde im Rahmen des Arbeitspaketes A-2.1 eine kontinuierliche Testapparatur im Labormaßstab aufgebaut und in Betrieb genommen. Die für Arbeitspaket A-2.2 vorgesehene CO-Spurenanalytik wurde mittels eines Infrarotspektrometers der Firma Bruker realisiert, welche eine Messung von CO-Konzentrationen im Bereich von 10 ppm erlaubt. Kalibrierungen mittels vorgefertigter Gasmischungen sowie Referenzspektren des Herstellers waren erfolgreich.

Um die neu konzipierte Anlage und Analytik zu testen, wurden erste Versuche der Umsetzung eines idealisierten Reformates (3000 ppm CO in H_2 , ohne CO_2 und H_2O) durchgeführt. Über Inertmaterial (Siliciumcarbid, SiC) wurde CO erst ab $\sim 300^\circ C$ in geringsten Mengen umgesetzt und der zugesetzte Sauerstoff oxidierte nahezu ausschließlich den für die Brennstoffzelle benötigten Wasserstoff. Im Gegensatz ermöglichte ein kommerzieller Pt/Al_2O_3 Katalysator im idealisierten Reformat Kohlenstoffmonoxidumsätze von bis zu 88 % bei $213^\circ C$ und einer Luftzahl von 2 und 100 % von 160 bis $170^\circ C$, wenn die Luftzahl auf 6 erhöht wurde. Diese Erhöhung des Umsatzes ging allerdings mit einer verschlechterten Selektivität einher, was sich dem dabei ebenfalls erhöhten Sauerstoffumsatz entnehmen ließ.

Ferner wurde als Teil des Arbeitspaketes A-2.1 eine breite Literaturrecherche zu goldbasierten Katalysatoren durchgeführt, wobei die Selektivität zu Kohlenstoffdioxid in Abhängigkeit vom Kohlenstoffmonoxidumsatz betrachtet wurde. Als Funktion der Reaktionsbedingungen, Synthesemethode, Beladung und Katalysatorvorbehandlung ergaben sich hier unterschiedlichste Abhängigkeiten, die neben den experimentellen Arbeiten ebenfalls mit Methoden des maschinellen Lernens im Projektverlauf näher beleuchtet werden sollten. Während unter idealisierten Reformatbedingungen bei vielen Systemen vollständiger oder nahezu vollständiger Umsatz möglich sein sollte, ändert sich dies deutlich unter realitätsnahen Bedingungen (mit CO_2 und Wasser). Sowohl die Selektivität als auch der Umsatz werden hier stark verringert. Damit ergab sich als wesentliche Herausforderung für das Teilprojekt A-2 die Entwicklung eines Katalysators, welcher sich möglichst wenig durch die Anwesenheit von Wasser und Kohlenstoffdioxid beeinflusst zeigt.

Nach Sichtung der ersten Ergebnisse wurde der kommerzielle Pt/Al₂O₃-Katalysator gemäß Arbeitspaket A-2.3 unter realen Reformierbedingungen (d.h. mit zusätzlichem Wasser, Methanol & Kohlenstoffdioxid im Feed) getestet. Hierbei zeigte sich eine ausgeprägte Hysterese der Aktivität während des Aufheizens und Abkühlens (Abbildung 9). So wurde hier eine deutlich niedrigere Ausgangskonzentration an CO während des Abkühlens festgestellt. In einem zweiten Zyklus trat derselbe Effekt auf, wenn auch in abgeschwächter Form. Nach mehreren Zyklen bzw. längerer Reaktionsdauer bei erhöhter Temperatur setzte der Katalysator die gleiche Menge Kohlenstoffmonoxid während des Aufheizens und Abkühlens um. Der Katalysator muss damit vor der Reaktion aktiviert werden, was für den Einsatz im Demonstrator berücksichtigt werden muss. So könnte die Aktivierung etwa direkt im Reaktor durch Hochheizen im Reaktionsgemisch oder extern vor Einbau des Katalysators erfolgen. In diesem Zusammenhang wurde auch der Einfluss der Atmosphäre, unter der der Katalysator gelagert wird, untersucht. Der Katalysator behielt seine Aktivität sowohl bei Lagerung unter Inertgas als auch im Eduktgemisch.

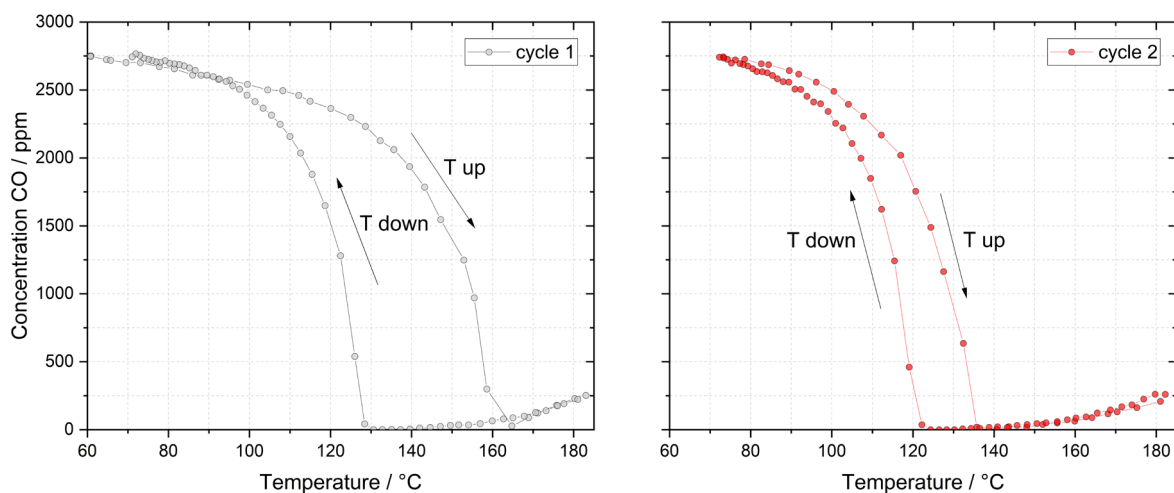


Abbildung 9. Ausgangskonzentration von CO während des 1. und 2. Aufheiz-Abkühl-Zyklus in der PROX-Reaktion unter Reformierbedingungen über Pt/Al₂O₃. Reaktionsbedingungen: 100 mg Pt/Al₂O₃ in 300 mg SiC; 100 mL min⁻¹ Prüfgas (0.3 % CO, 74.8 % H₂, 24.9 % CO₂) + 0.9 mL min⁻¹ O₂ (λ=6) + 5 % H₂O + 1.5 % CH₃OH (≡ 1074 mL g⁻¹ min⁻¹), Heizrate 4 °C min⁻¹.

Der aktivierte Katalysator wurde unter verschiedenen Bedingungen getestet, um mögliche und sinnvolle Arbeitsbereiche für den Demonstrator zu identifizieren. Dazu wurde zunächst die Raumgeschwindigkeit bei einer relativ hohen Luftzahl von λ=6 variiert (Abbildung 10). Beobachtet wurde hier sowohl eine Verschiebung des Bereiches mit einer Ausgangskonzentration an CO von unter 10 ppm zu höheren

Temperaturen von 100 auf 130 °C als auch eine Verkleinerung des Arbeitsbereiches. Die kleinste hier untersuchte Raumgeschwindigkeit erscheint für den Demonstrator optimal, da der breite Arbeitsbereich mögliche Temperaturschwankungen ausgleichen kann und der Reaktor mit 13.2 g Katalysator (bei linear Skalierung der Aktivität) dennoch äußerst kompakt und kosteneffizient wäre.

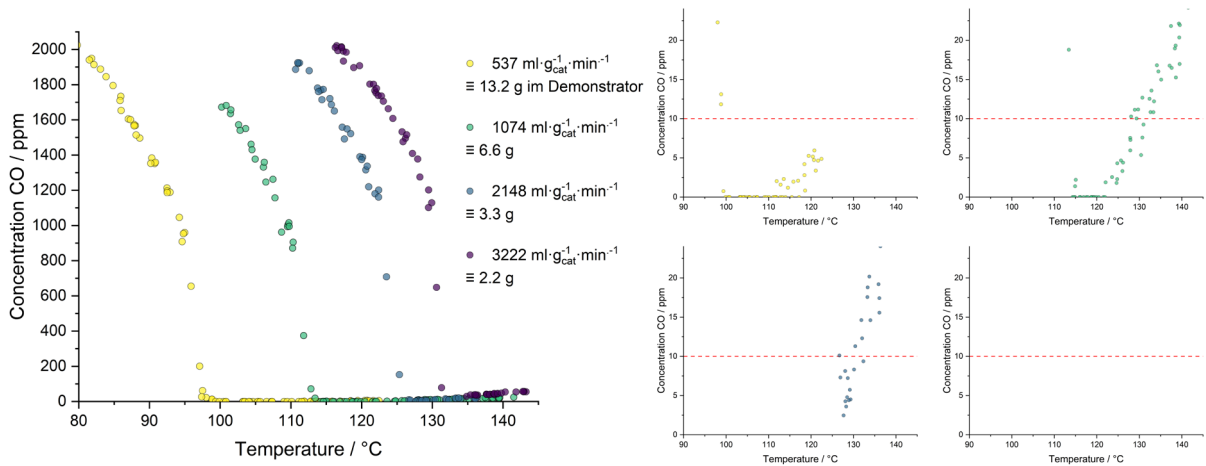


Abbildung 10. Ausgangskonzentration von CO bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten in der PROX-Reaktion unter Reformbedingungen über Pt/Al₂O₃. Reaktionsbedingungen: 100 mg Pt/Al₂O₃ in 300 mg SiC; 50-300 mL min⁻¹ Prüfgas (0.3 % CO, 74.8 % H₂, 24.9 % CO₂) + 0.45-2.7 mL min⁻¹ O₂ (λ=6) + 5 % H₂O + 1.5 % CH₃OH, Heizrate 0.5 °C min⁻¹.

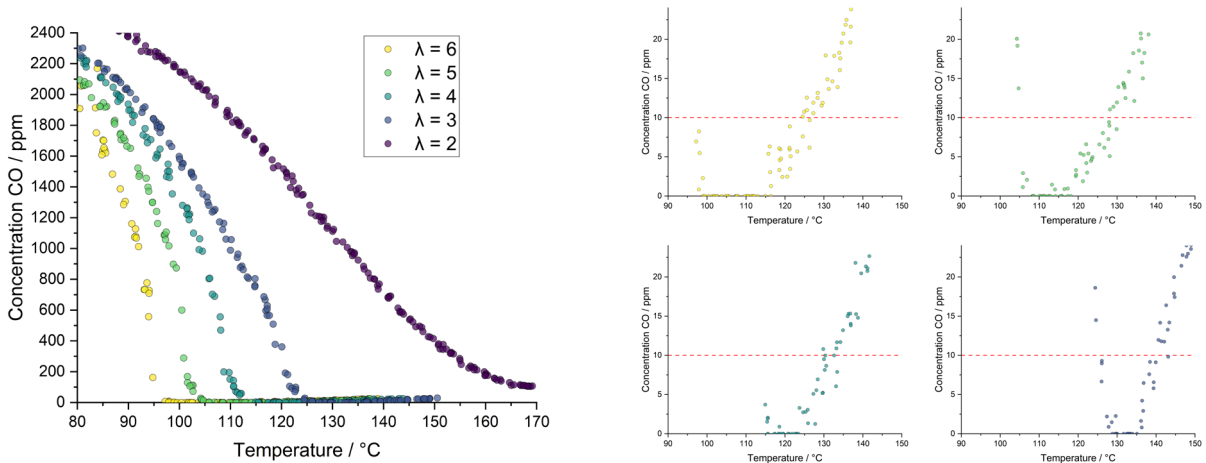


Abbildung 11. Ausgangskonzentration von CO bei unterschiedlichen Luftzahlen in der PROX-Reaktion unter Reformbedingungen über Pt/Al₂O₃. Reaktionsbedingungen: 100 mg Pt/Al₂O₃ in 300 mg SiC; 50 mL min⁻¹ Prüfgas (0.3 % CO, 74.8 % H₂, 24.9 % CO₂) + 0.15-0.45 mL min⁻¹ O₂ + 5 % H₂O + 1.5 % CH₃OH (≡ 537 mL g⁻¹ min⁻¹), Heizrate 0.5 °C min⁻¹.

In Abbildung 11 wurde bei der optimierten Raumgeschwindigkeit die Luftzahl λ variiert. Der beobachtete Effekt ähnelt dem Einfluss der Raumgeschwindigkeit – niedrigere Luftzahlen verschieben die Aktivität zu höheren Temperaturen und verkleinern den Arbeitsbereich mit Konzentrationen von CO unter 10 ppm. Hier gilt es, die Größe des Arbeitsbereiches mit dem Wasserstoffverlust abzustimmen, welcher maßgeblich von der Luftzahl abhängig ist. Dieser verringert sich von 1.9 % für $\lambda=6$ auf 0.7 % für $\lambda=3$.

Zum Vergleich mit den bereits erhaltenen, vielversprechenden Ergebnissen des kommerziellen Pt/Al₂O₃-Katalysators wurden im Zuge des Arbeitspaketes A-2.4 sowie fortlaufend in A-2.7 insgesamt 30 kommerzielle und 46 selbst synthetisierte Katalysatoren untersucht, darunter Proben basierend auf metallorganischen Gerüststrukturen (*metal organic framework*, MOF). Im Folgenden sollen ausgewählte Ergebnisse des Katalysatorscreenings vorgestellt werden. Alle Katalysatoren wurden innerhalb des Screenings einer reduktiven Vorbehandlung unterzogen.

Selbst synthetisierte Katalysatoren

In Abbildung 12 sind die über den MOF-geträgerten Pt-Katalysatoren erzielten Ergebnisse unter idealisierten Bedingungen dargestellt.

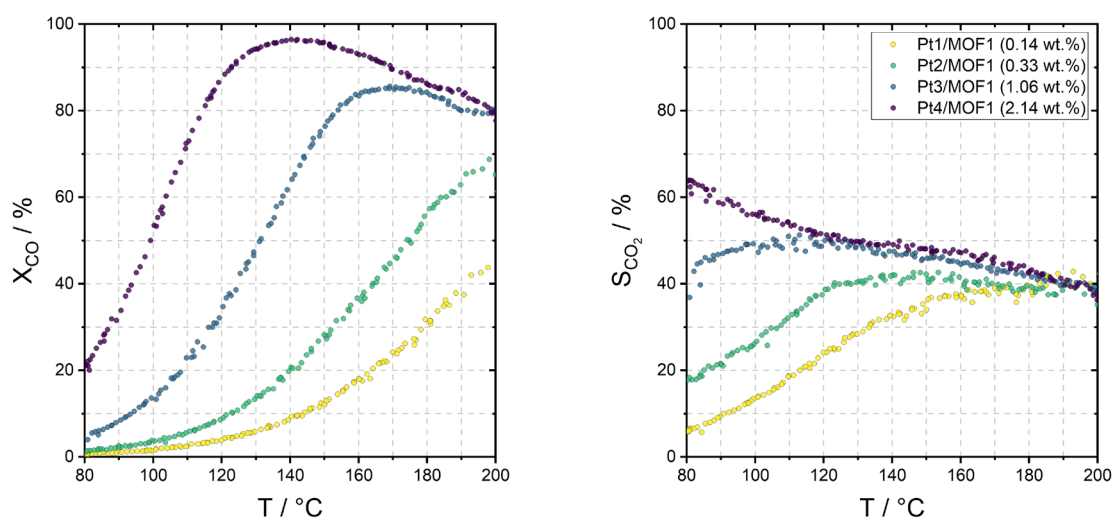


Abbildung 12. Umsatz CO (links) und Selektivität zu CO₂ (rechts) über MOF-geträgerten Pt-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator in 300 mg SiC; 50 mL min⁻¹ Prüfgas (0.3 % CO, 99.7 % H₂) + 0.15 mL min⁻¹ O₂ ($\lambda=2$) ($\equiv$ 503 mL g⁻¹ min⁻¹), Heizrate 1 °C min⁻¹.

Deutlich ist hier sowohl die Zunahme des CO-Umsatzes als auch der CO₂-Selektivität mit steigendem Pt-Gehalt von 0.14 bis 2.14 wt.% zu erkennen. Der höchstbeladene Katalysator erreicht sein Aktivitätsmaximum bei 140 °C mit einem CO-Umsatz von

96 %. Die Cu- und Ag-basierten MOF-Katalysatoren (hier nicht gezeigt) konnten unter diesen Bedingungen einen CO-Umsatz von 4% nicht überschreiten.

Weitere Ergebnisse Pt-basierter Katalysatoren sind in Abbildung 13 dargestellt. Untersucht wurden hier identische Pt-Nanopartikel, die auf unterschiedlichen Trägern abgeschieden wurden. Die besondere Bedeutung der Wechselwirkung zwischen Träger und Aktivkomponente wird hier infolge des drastisch unterschiedlichen Verhaltens deutlich. Während etwa Pt/TiO₂ im relevanten Temperaturbereich fast ausschließlich Wasserstoff umsetzt, zeigen vor allem Pt/Al₂O₃, Pt/SiC und Pt/ZnO deutlich größere Umsätze an CO und bessere Selektivitäten. Besonders die Aktivität von Pt/SiC bei leicht erhöhten Temperaturen ist überraschend und bislang noch nicht literaturbekannt.

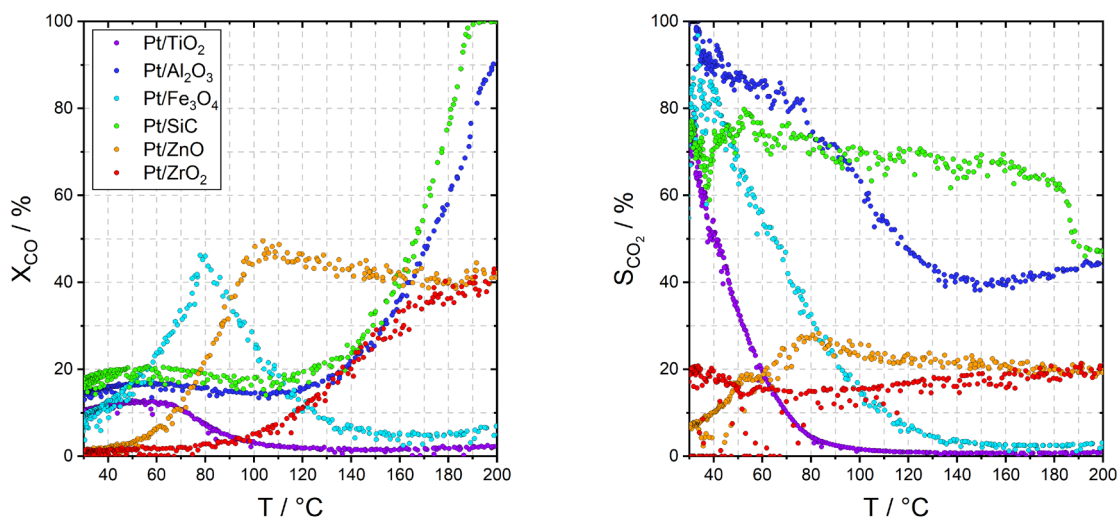


Abbildung 13. CO-Umsatz über auf verschiedenen Trägern abgeschiedenen Pt-Nanopartikeln (links) sowie korrespondierende Selektivität (rechts). Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator in 300 mg SiC; 50 mL min⁻¹ Prüfgas (0.3 % CO, 99.7 % H₂) + 0.15 mL min⁻¹ O₂ (λ=2) (≡ 503 mL g⁻¹ min⁻¹), Heizrate 1 °C min⁻¹.

Kommerzielle Katalysatoren

In Abbildung 14 ist die erzielte Ausgangskonzentration an CO über ausgewählten kommerziellen Katalysatoren unter Ideal- (links) und Reformbedingungen (rechts) gegeben. Ohne CO₂, H₂O und CH₃OH im Feedgemisch konnte unter Einsatz von Ru/Al₂O₃ eine vollständige Umsetzung des CO zu CO₂ über den kompletten Temperaturbereich erzielt werden. Ähnliches Verhalten wurde für Kohle geträgerte Ru-

Katalysatoren festgestellt. Wird dagegen CO_2 , H_2O und CH_3OH zudosiert, nimmt die Aktivität deutlich ab, wodurch Ru-basierte Katalysatoren für den Demonstratoreinsatz ausscheiden. Dieser negative Einfluss wurde bei allen untersuchten Katalysatoren beobachtet, mit Ausnahme von 1 % und 5 % $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Hier konnte zum einen die Ausgangskonzentration an CO weiter gesenkt und zum anderen der Temperaturbereich der höchsten Aktivität gesenkt sowie vergrößert werden. Letztere Katalysatoren wurden daher intensiver unter Reformbedingungen betrachtet. Durch leichte Erhöhung der Luftzahl auf $\lambda=3$ konnten beide Pt-Katalysatoren CO vollständig entfernen. Für 5 % $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ gelang dies bei einer GHSV von $534 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ über einen Temperaturbereich von 40°C ($85\text{--}125^\circ\text{C}$). Da die CO-Entfernung hier allerdings nicht stabil gewährleistet werden konnte (Einbruch des Umsatzes nach 1-2 h), fiel die Wahl auf 1 % $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Dieser wurde über einen Zeitraum von über 80 h getestet, inklusive mehrfachen An- und Abfahrens und Lagerung unter MSR-Atmosphäre während der Ruhephasen, ohne nachweisbare Reste an CO.

Zur weiteren Evaluierung des Katalysators wurde λ unter sonst gleichen Bedingungen zwischen 2 und 6 variiert (siehe Abbildung 15). Dabei zeigten sich zwei Effekte – durch einen höheren λ -Wert konnte zum einen die Temperatur, bei der eine vollständige CO-Eliminierung möglich war, verringert werden und zum anderen wurde dabei die CO-Entfernung in einem größerem Temperaturbereich ermöglicht.

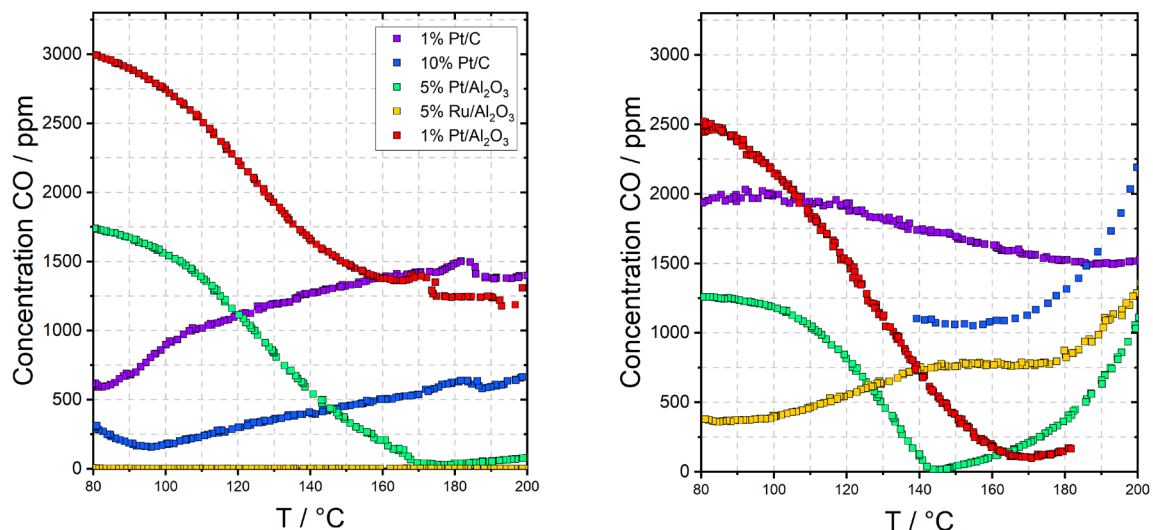


Abbildung 14. Ausgangskonzentration an CO über ausgewählten kommerziellen Katalysatoren unter Idealbedingungen (links) und Reformbedingungen (rechts). **Reaktionsbedingungen ideal:** 100 mg Katalysator in 300 mg SiC; 50 mL min^{-1} Prüfgas (0.3% CO, 99.7% H_2) + 0.15 mL min^{-1} O_2 ($\lambda=2$) ($\equiv 503 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), Heizrate 1°C min^{-1} . **Reaktionsbedingungen Reformer:** 100 mg Katalysator in

300 mg SiC; 50 ml/min Prüfgas (0.3% CO, 74.8% H₂, 24.9% CO₂) + 0.15 ml/min O₂ ($\lambda=2$) + 5% H₂O + 1.5% CH₃OH ($\equiv 534 \text{ ml/g} \cdot \text{min}$), Heizrate 1 °C/min.

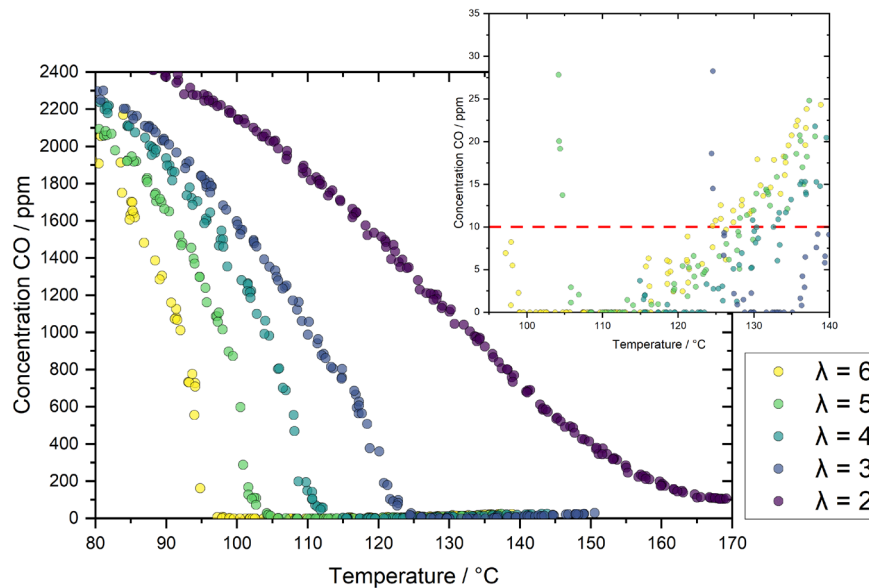


Abbildung 15. Ausgangskonzentration an CO über 1 % Pt/Al₂O₃ unter Reformbedingungen bei verschiedenen λ -Werten. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator in 300 mg SiC; 50 mL min⁻¹ Prüfgas (0.3 % CO, 74.8 % H₂, 24.9 % CO₂) + 0.15-0.90 mL min⁻¹ O₂ ($\lambda=2-6$) + 5 % H₂O + 1.5 % CH₃OH ($\equiv 534 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), Heizrate 0.5 °C min⁻¹.

Als nächstes wurde ein geeigneter Parameterraum identifiziert, in welchem der 1 % Pt/Al₂O₃-Katalysator in der Lage ist, den CO-Gehalt auf unter 10 ppm zu reduzieren. Zu diesem Zweck sollte eine Modellierung mit Hilfe von Machine Learning Algorithmen stattfinden, um den relevanten Reaktionsparameterraum auf den Restgehalt an CO abzubilden. Als Trainingsdaten wurden durch eine Halton-Sequenz ermittelte Kombinationen (30) der Parameter in Tabelle 3 zwischen 80 und 160 °C gemessen unter Einsatz von Prüfgas 2 (H₂ + CO₂ im Verhältnis 3:1 & 3000 ppm CO). Zusätzlich wurden ohne Zugabe von Wasser und Methanol die Kombinationen der Extremwerte von λ und der GHSV (4) und der mittleren Werte von λ und der GHSV (1) gemessen, um die Modellaussagen ohne und bei niedrigen Konzentrationen von Wasser und Methanol zu verbessern.

Tabelle 3. Parameterschranken zur Datenaufnahme.

Parameter	Minimum	Maximum
λ [-]	1	6
GHSV [$\text{mL g}^{-1} \text{min}^{-1}$] ^a	250	2500
H ₂ O [%]	0	10
CH ₃ OH [%]	0	5

^aBezogen auf den eingesetzten Prüfgasfluss.

Die daraus resultierenden Trainingsdaten sind in Abbildung 16 dargestellt.

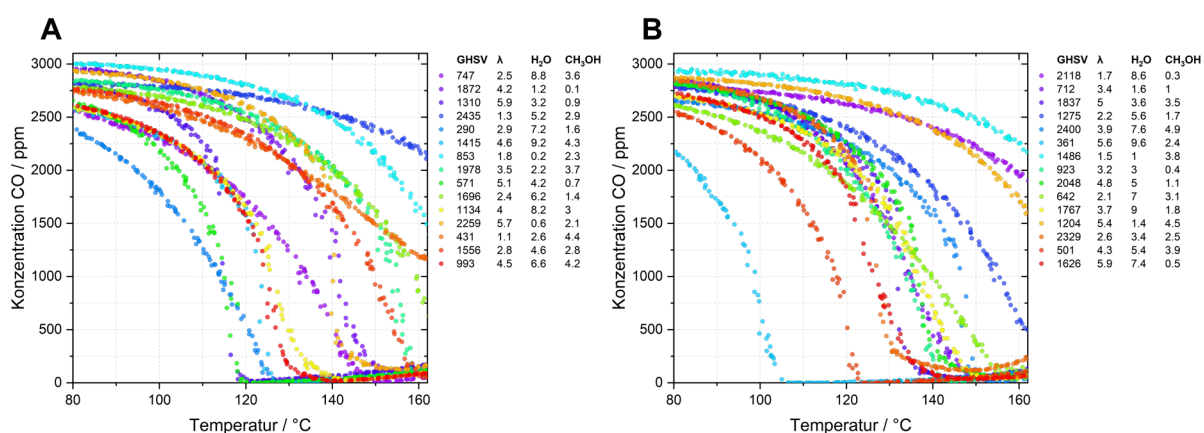


Abbildung 16. Erhobene Trainingsdaten zwischen 80 und 160 °C. **A:** Erste Hälfte der zufälligen Parameterkombinationen. **B:** Zweite Hälfte der zufälligen Parameterkombinationen.

Unter Verwendung des entwickelten und trainierten Modells wurden Variationen des λ -Wertes unter Verwendung von 2.2 bzw. 4.4 g Katalysator mit $100 \text{ L h}^{-1} \text{H}_2 + 33 \text{ L h}^{-1} \text{CO}_2 + 5 \% \text{H}_2\text{O} + 1.5 \% \text{CH}_3\text{OH}$ durchgeführt. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass das Aufreinigungsziel bereits mit dem kommerziellen und kosteneffizienten 1 % Pt/Al₂O₃ erfüllbar ist. Weiterhin ist der Katalysator langzeitstabil bei einer GHSV von $1074 \text{ mL g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{min}^{-1}$ (2.2 g im Demonstrator) und $\lambda=6$. Der Temperatur-Arbeitsbereich und der Wasserstoffverlust lässt sich ebenfalls in Abhängigkeit von λ und GHSV einstellen: über ein Temperaturfenster von 20 K sind H₂-Verluste von 0.6-1.6 % zu erwarten.

Es ist bei der PROX-Reaktion durch die Mischung von Sauerstoff zu wasserstoffreichen Gemischen grundsätzlich möglich, explosionsfähige Gasgemische zu erzeugen. Aufgrund der daraus resultierenden Sicherheitsrisiken, welche bei der Konstruktion und der Steuerung des Demonstrators berücksichtigt werden mussten (siehe auch II.1.4), wurde bei der Entscheidungsfindung zur Aufreinigungsmethode

des Wasserstoffs (MS2) auf eine Kombination von Adsorption und Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) gesetzt. Die Ergebnisse zur PROX-Reaktion sind dennoch für mögliche zukünftige Projektarbeiten aber auch für die Weiterentwicklung des Reformers verfügbar und werden für weitere Technologieerhebung zur Verfügung stehen.

II.1.2 Teilprojekt B (FAU): Methanolreformer (MSR) und chemische Verminderung des CO-Gehalts mittels WGS (Variante 1)

Teilprojekt B-1: Prozessoptimierung

Der Aufbau der Screening-Anlage (Abbildung 17) wurde überarbeitet, um MSR- und WGS-Reaktionen in Serie laufen zu lassen. Diese Kombination dient der Prozessoptimierung der MSR, da CO mittels WGS entfernt werden kann. Dazu wurden stabilere Wasser- und Methanolverdampfer anstelle der alten, pulsierenden Verdampfer installiert. Außerdem wurde ein Membranreaktor installiert, um membranbeschichtete monolithische Katalysatoren zu testen.

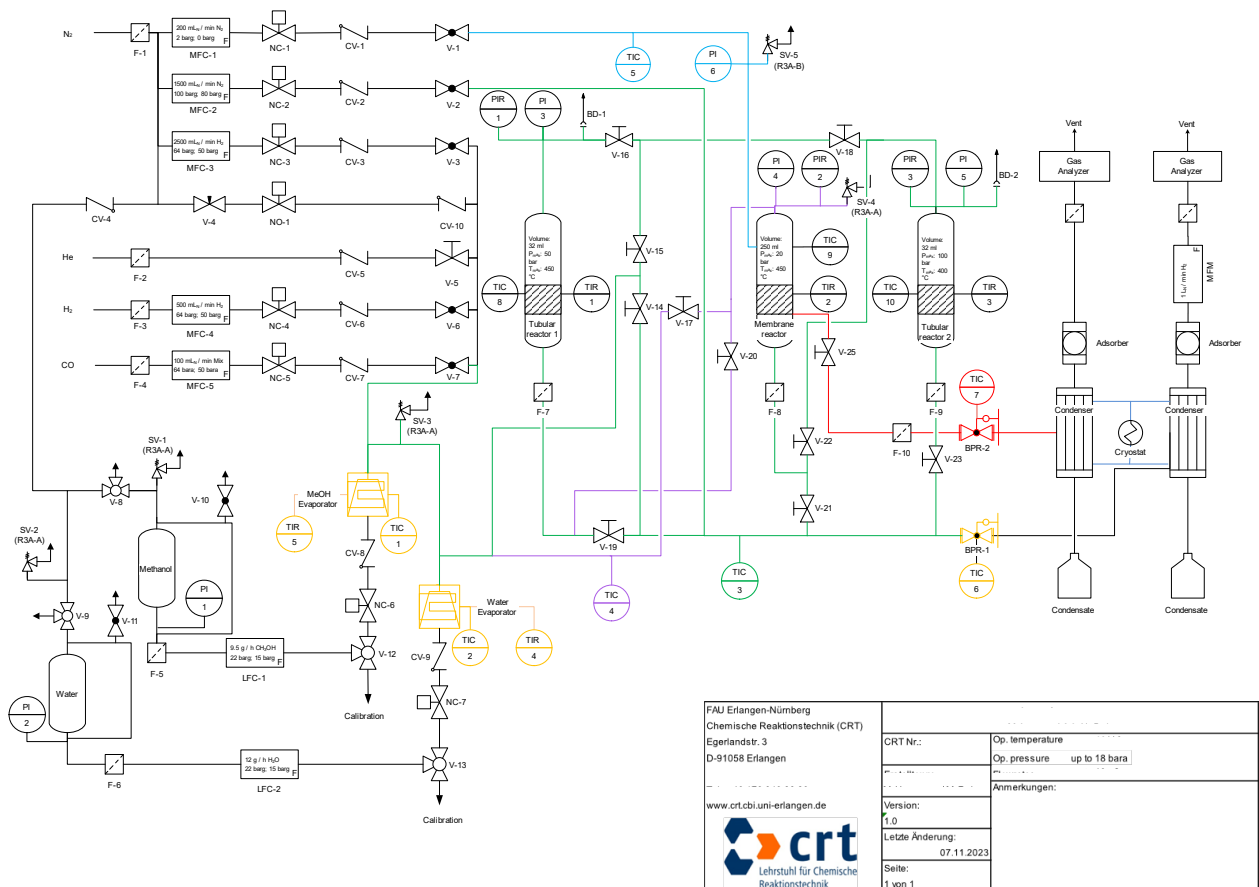


Abbildung 17. Flussdiagramm der neu gestalteten Anlage, die aus zwei Festbettreaktoren und einem Membranreaktor besteht.

Der WGS-Katalysator muss eine ausreichende Toleranz gegenüber Methanol aufweisen, um den niedrigen CO-Anforderungen der Brennstoffzelle gerecht zu werden. Frühere Studien hatten bereits die Robustheit des SILP-WGS-Katalysators unter Reaktionsbedingungen mit reinem Wasserdampf als Edukt nachgewiesen. In

dieser Versuchsreihe wurde Methanol in Konzentrationen von 0 bis 50 wt.% dem Feed zugemischt. Alle Experimente wurden isotherm bei 120 °C durchgeführt.

Die Bewertung der Katalysatorstabilität erfolgte anhand des Aktivitätsparameters a_{20} , der als Verhältnis des CO-Umsatzes nach 20 h zur Anfangsaktivität ($t = 0$ h) definiert ist. Dieser Parameter erlaubt einen direkten Vergleich des Deaktivierungsverhaltens bei unterschiedlichen Methanolkonzentrationen und Katalysatorformulierungen. Die Ergebnisse (siehe Abbildung 18) zeigten, dass der mit Methylenblau (MB) dotierte Katalysator bei Methanolkonzentrationen bis zu 10 wt.% nur eine geringe Deaktivierung aufwies, wobei die a_{20} -Werte zwischen 0.93 und 0.97 lagen. Die niedrigste Aktivität (0.93) wurde bei 5 wt.% Methanol beobachtet; aufgrund der geringen Schwankungsbreite ist dieser Wert jedoch wahrscheinlich ein Ausreißer. Bei 10 wt.% wurde lediglich ein Aktivitätsverlust von 4 % festgestellt, was diese Konzentration als stabilen Betriebspunkt bestätigt. Bei Erhöhung der Methanolkonzentration auf 20 wt.% fiel der a_{20} -Wert auf 0.86, während der entsprechende Wert des Standardkatalysators (ohne MB) bei 0.92 lag. Diese scheinbare Diskrepanz könnte eher auf experimentelle Schwankungen als auf eine tatsächliche Leistungsdifferenz der Katalysatoren zurückzuführen sein.

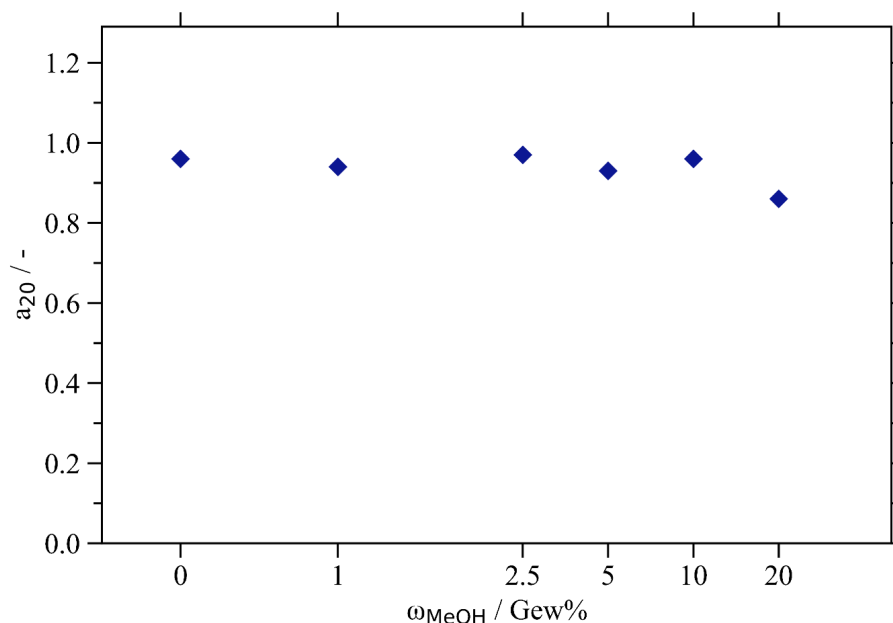


Abbildung 18. Einfluss einer von 0-20 wt.% variierenden Methanolkonzentration (logarithmische Darstellung) auf die Aktivität eines MB-Katalysators für die WGS (♦). Katalysator: Träger = Puralox NWA-155, Vorläufer = $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$, IL = $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}] \text{Cl}$, Zusatzstoff = Methylenblau, $w_{\text{Ru}} = 0.02 \text{ g}_{\text{Ru}} \text{ g}_{\text{Support}}^{-1}$, $\alpha = 0.34$. Reaktionsbedingungen: $T_{\text{R}} = 120\text{-}140 \text{ °C}$, $p = 1 \text{ bar}$, $p_{\text{H}_2\text{O}}:p_{\text{CO}} = 2:1$, $V_{\text{tot}} = 187 \text{ mL min}^{-1}$, TOS = 20 h.

Um die experimentelle Variabilität zu quantifizieren, wurden Reproduzierbarkeitstests bei 10 und 20 wt.% Methanolzufuhrkonzentrationen durchgeführt. Sowohl der Standard- als auch der MB-dotierte Katalysator zeigten bei 10 wt.% eine gute Reproduzierbarkeit mit Schwankungen innerhalb von ± 0.02 . Nach der Bestätigung der Reproduzierbarkeit wurde der Einfluss der Methanolkonzentration auf die Katalysatoraktivität visualisiert (Abbildung 19), einschließlich der Fehlerbalken, die die maximale Abweichung während der Wiederholungsversuche widerspiegeln. Eine angepasste Trendlinie wurde hinzugefügt, um die Beziehung zwischen Methanolgehalt und Deaktivierung zu verdeutlichen. Bemerkenswert ist, dass die allgemeinen Deaktivierungsprofile der MB-dotierten und der Standardkatalysatoren über den gesamten Bereich der Methanolkonzentrationen nahezu identisch waren. Dies deutet darauf hin, dass die Zugabe von Methylenblau keine erhöhte Resistenz gegen Methanol-induzierte Auslaugung oder Degradation bewirkt. In einigen Fällen wies der MB-dotierte Katalysator sogar eine geringfügig höhere Deaktivierung auf, obwohl diese Werte innerhalb der experimentellen Fehlermargen lagen.

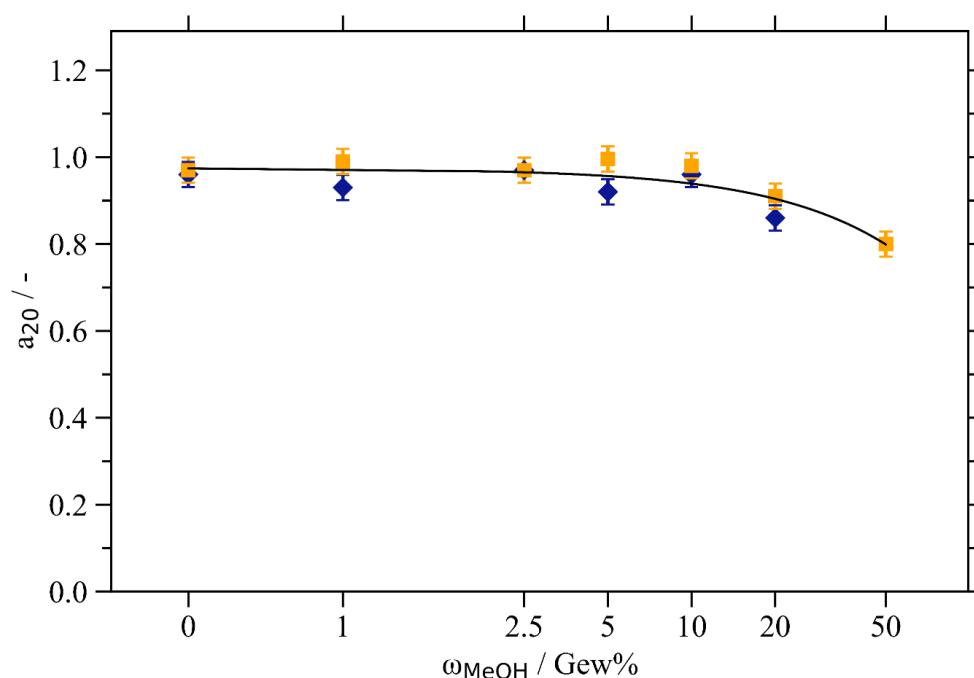


Abbildung 19. Vergleich der Aktivitäten des Standard- (■) und des MB-Katalysators (◆) nach Reaktion mit Methanolzusatz (0-50 bzw. 0-20 wt.%; logarithmische Darstellung) und Trendlinie (-). Träger = Puralox NWa-155, Vorläufer = $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$, IL = $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}] \text{Cl}$, Zusatzstoff = Methylenblau, $w_{\text{Ru}} = 0.02 \text{ g}_{\text{Ru}} \text{ g}_{\text{Support}}^{-1}$, $\alpha = 0.34$. Reaktionsbedingungen: $T_{\text{R}} = 120\text{-}140 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$, $p_{\text{H}_2\text{O}}:p_{\text{CO}} = 2:1$, $V_{\text{tot}} = 187 \text{ mL min}^{-1}$, TOS = 20 h.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Zugabe von Methylenblau als Additiv die Methanoltoleranz des WGSR-Katalysators nicht wesentlich verbessert hat. Eine praktikable Obergrenze für einen stabilen Betrieb wurde bei einer Methanolkonzentration von 10 wt.% identifiziert.

Weitere Versuche mit einer kombinierten Nutzung von MSR- und WGS-Katalysatoren konnten jedoch nicht durchgeführt werden, da sich das Reaktorsystem im Verlauf des Projekts änderte. Der WGS-Reaktor wurde nicht direkt nach dem Reformer, sondern erst nach dem PSA-System von ATI installiert. Dadurch konnte der direkte Einfluss der MSR- bzw. Reformer-Katalysatoren auf den WGS-Prozess nicht umfassend untersucht werden. Diese Änderung der Anordnung wurde mit LIKAT diskutiert, da hohe CO_2 -Konzentrationen nach der MSR den Gleichgewichtszustand der WGS-Reaktion potenziell in Richtung CO-Bildung verschieben könnten, anstatt CO umzusetzen.

Teilprojekt B-2: Dynamischer Betrieb

Da die Reformer-Brennstoffzellenanlage häufigen Ein- und Ausschaltzyklen unterworfen sein sollte, wurde ein dynamischer Betriebsmodus simuliert, der die täglichen An- und Abschaltzenarien widerspiegelt. Es wurde ein wöchentliches dynamisches Testprotokoll eingeführt: Die Reaktion wurde tagsüber durchgeführt und über Nacht abgeschaltet. Die Beschickung wurde auch mit 10 wt.% Methanol gemischt, um den Einfluss von Methanol zu simulieren. Während die Reaktortemperatur und die Stickstoffspülung konstant gehalten wurden, wurde die Reaktion durch Umschalten der Wasser- und CO-Zufuhrströme eingeleitet oder gestoppt. Abbildung 20 zeigt die CO-Umsatzdaten im Verlauf des Experiments. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Perioden, in denen die Reaktion nicht abläuft, ausgeklammert, und die Zeit wird nur für die aktiven Reaktionsperioden angegeben. Bemerkenswert ist, dass in den folgenden Zyklen ein schrittweiser Rückgang des CO-Umsatzes zu beobachten ist, der zwischen dem zweiten und dritten Betriebszeitraum besonders ausgeprägt ist. Dies wurde durch eine Verringerung der Katalysatoraktivität auf $a_{20} = 0.84$ quantifiziert, was etwa 15 % weniger ist als im Dauerbetrieb. Da dieser starke Aktivitätsabfall nur einmal auftrat, könnte es sich um einen Ausreißer handeln. Daher wurden die Daten in zwei getrennten Intervallen

(Zyklen 1-2 und 3-4) erneut ausgewertet, was zu verbesserten Aktivitätskennzahlen führte ($a_{20} = 0.88$ bzw. $a_{20} = 0.95$). Eine besonders starke Deaktivierung war innerhalb der ersten 10 h zu beobachten, ein Verhalten, das in früheren Studien nicht beobachtet wurde.

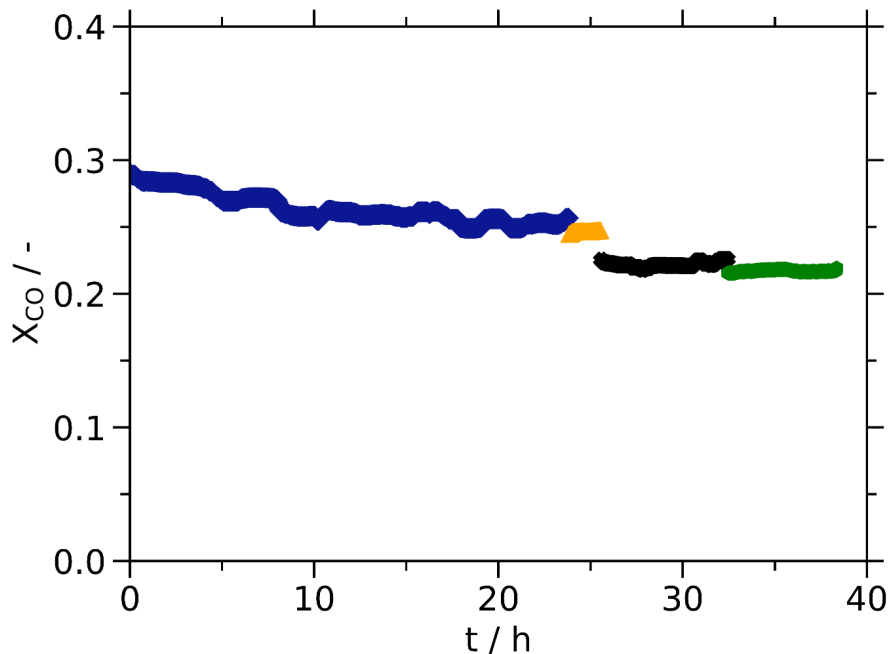


Abbildung 20. Dynamische Betriebsweise des WGSR mit Methanolzugabe (10 wt.%) im Reaktantenstrom; Zusammenfassung des Umsatzes nach vier verschiedenen An- und Abfahrzyklen ($\blacklozenge, \blacktriangle, \blackcross, \bullet$). Träger = Puralox NWa-155, Vorläufer = $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$, IL = $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}] \text{Cl}$, Zusatzstoff = Methylenblau, $w_{\text{Ru}} = 0.02 \text{ g}_{\text{Ru}} \text{ g}_{\text{Support}}^{-1}$, $\alpha = 0.34$. Reaktionsbedingungen: $T_{\text{R}} = 120\text{-}140^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$, $p_{\text{H}_2\text{O}}:p_{\text{CO}} = 2:1$, $V_{\text{tot}} = 187 \text{ mL min}^{-1}$, TOS = 40 h.

Insgesamt zeigten vier dynamische Betriebszyklen über einen Zeitraum von etwa 40 Stunden eine stärkere Deaktivierung im dynamischen Modus im Vergleich zum kontinuierlichen Betrieb. Dies ist wahrscheinlich auf die wiederholte, abschaltbedingte Deaktivierung zurückzuführen, die insbesondere zwischen den Zyklen 2 und 3 beobachtet wurde.

Teilprojekt B-3: Membranentwicklung (Unterauftrag RWTH)

Membranbeschichtete Monolithe wurden im Rahmen eines Unterauftrages an der RWTH Aachen entwickelt, um eine selektive Gastrennung unter für die Methanoldampfpreformierung relevanten Bedingungen zu ermöglichen. Das primäre Ziel war es, die Wasserstoffproduktions-effizienz zu steigern, indem eine

gasdurchlässige Membran integriert wurde, die gezielt CO₂ aus dem Reformgasstrom entfernen und somit das Gleichgewicht der MSR-Reaktion in Richtung einer höheren Wasserstoffausbeute verschieben sollte.

Zwölf verschiedene monolithische Strukturen wurden hergestellt und mit unterschiedlichen Formulierungen von PVA/PVAm-Kompositmembranen beschichtet. Diese Monolithe wurden in Einzelgas-Permeationstests mit CO₂ und N₂ bei einem transmembranen Druckunterschied von 1 bar (Retentatseite: 2 bara; Permeatseite: 1 bara) untersucht. Die gemessenen Permeanzen und die daraus resultierenden CO₂/N₂-Selektivitäten sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen eine erhebliche Bandbreite im Permeationsverhalten der Proben, wobei die CO₂-Permeanz von nur $1.00 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ (Monolith 9) bis zu $1212 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ (Monolith 6) reicht. Die Selektivitäten lagen zwischen 1.45 und 4.70, was darauf hindeutet, dass durch Optimierung der Beschichtungs- und Aushärtungsprozesse Membranen mit deutlich verbesserten Trenneigenschaften erhalten werden könnten.

Ein repräsentatives Bild eines gefertigten Monolithen ist in Abbildung 21 dargestellt und zeigt die zylindrische Form und gleichmäßige Membranbeschichtung. Diese Strukturen erwiesen sich als mechanisch stabil und sollten bei moderaten Betriebstemperaturen (100-140 °C) chemisch beständig bleiben, was sie zu vielversprechenden Kandidaten für den Einsatz in membranunterstützten Reformierungsreaktoren macht.

Diese Ergebnisse bilden einen grundlegenden Schritt in der Entwicklung hybrider Katalysator-Membran-Reaktoren, bei denen die physikalische CO₂-Abtrennung genutzt werden kann, um die Kinetik der MSR zu verbessern und die Wasserstoffausbeute zu steigern.

Tabelle 4. Bewertung der mit PVA/PVAm-Membranen beschichteten Monolithen hinsichtlich der Durchlässigkeit für einzelne Gase unter Verwendung von CO₂ und N₂ bei einer transmembranen Druckdifferenz von 1 bar. Retentatseitiger Druck: 2 bara, Permeatseitiger Druck: 1 bara.

Monolith #	CO₂ Permeanz / m³ h⁻¹ m⁻² bar⁻¹	N₂ Permeanz / m³ h⁻¹ m⁻² bar⁻¹	CO₂/N₂ Selektivität / -
1	335.64	88.53	3.79
2	906.54	192.48	4.70
3	931.77	240.61	3.88
4	899.93	192.39	4.68
5	367.91	197.19	1.87
6	1212.59	343.92	3.53
7	522.45	155.01	3.37
8	1038.89	277.42	3.75
9	1.00 x 10 ⁻⁵	6.99 x 10 ⁻⁶	1.45
10	1083.55	246.16	4.40
11	908.20	202.98	4.47
12	272.95	102.62	2.66



Abbildung 21. Mit einer PVA Membran beschichteter Monolith.

Teilprojekt B-4: Gekoppelter Betrieb WGS und MSR

Da sich im Laufe des Projektes das geplante Design des Demonstrators von einer MSR-WGS Kaskade zu einer MSR-PSA Anordnung mit nachgeschalteter WGS geändert hat, wurde versucht, die Menge des gebildeten CO weiter zu minimieren sowie die insgesamt benötigte Ru-SLP Katalysatormenge zu reduzieren, um einen wirtschaftlichen Betrieb zu ermöglichen.

Hierfür wurde in einem ersten Schritt ein kinetisches Modell für die Methanoldampfreformierung (MSR) entwickelt, um die benötigte Katalysatormenge für die Demonstrationsanlage vorherzusagen. Ausgangspunkt bildeten die Ergebnisse aus der Dissertation von Christian Schwarz (Metha-Cycle), welche zur Modellentwicklung mithilfe der Simulationssoftware Aspen Plus herangezogen wurden. Die Umsetzung erfolgte im Rahmen der Masterarbeit (D. Neu, FAU). Zur Validierung des Modells mit neuen experimentellen Daten wurden die bestehenden Reaktorsysteme (Screening und Miniplant) wieder in Betrieb genommen und die

Analytik dahingehend erweitert, dass CO im ppm-Bereich detektiert werden konnte. Die Modellvorhersagen zeigten eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Ergebnissen, wie in Abbildung 22 für die MSR-Reaktion dargestellt.

Basierend auf den Ergebnissen der Aspen Plus-Simulationen wurde die benötigte Menge an Ru-SLP BiCat-Katalysator auf 16 kg berechnet, um das ursprüngliche Wasserstoffziel von $300 \text{ L}_N \text{ h}^{-1}$ zu erreichen. Diese Lösung wurde jedoch aufgrund der hohen Kosten der benötigten Rutheniumkomplexe und des großen Reaktors, der zur Aufnahme dieser Katalysatormenge erforderlich wäre, als wirtschaftlich nicht tragfähig eingestuft. Im Rahmen einer weiteren Masterarbeit (R. Aigner, FAU) wurde daher ein alternatives Konzept untersucht, das auf kleineren Reaktoren und einem Recycling nicht umgesetzter Edukte ($\text{MeOH} / \text{H}_2\text{O}$) basiert. Diese Strategie hätte es ermöglicht, mit lediglich 4.1 kg Ru-SLP Katalysator das angestrebte Wasserstoffziel zu erreichen. Die Ergebnisse zeigten jedoch, dass ein solches Recycling unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht realisierbar wäre, da hierfür sehr niedrige Temperaturen (-10°C) notwendig wären, was wiederum die Betriebskosten deutlich erhöht und potenzielle Vorteile der Reaktoreinsparung aufhebt.

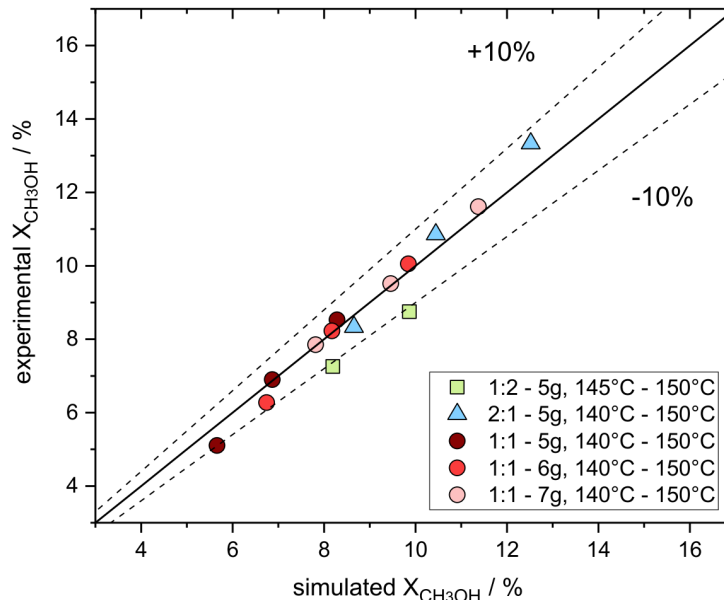


Abbildung 22. Paritätsdiagramm (A) des Methanolumsatzes in Bezug auf die MSR kombiniert mit der MD; Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Umsatzwerten von fünf verschiedenen Experimenten. Reaktionsbedingungen: $p = 1 \text{ bar}$; $T_R = 140\text{-}150^\circ\text{C}$; $m_{\text{Kat}} = 5\text{-}7 \text{ g}$; $n_{\text{total}} = 0.08 \text{ mol h}^{-1}$; $n_{\text{CH}_3\text{OH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}$ mit 1:2, 2:1 und 1:1. Jeder Datenpunkt stellt das Verhältnis zwischen dem simulierten $X_{\text{CH}_3\text{OH}}$ und dem gemittelten experimentellen $X_{\text{CH}_3\text{OH}}$ -Wert dar.

Um die Aktivität zu verbessern und die Kosten zu senken, wurden in Zusammenarbeit mit den Partnern HDT Mothes und LIKAT Versuche zur Katalysatoroptimierung durchgeführt, um die Katalysatoraktivität durch Variation der Parameter zu erhöhen. Dabei wurden die Verwendung von basenstabilen ionischen Flüssigkeiten, die Verwendung verschiedener Trägermaterialien sowie die Variation der Reaktionstemperatur bis zu 170 °C verfolgt. Diese Arbeiten wurden im Rahmen einer Masterarbeit durchgeführt (V. Schwertfirm, FAU). In der Dissertation von Christian Schwarz wurde berichtet, dass die auf dem Imidazolium-Kation basierenden ionischen Flüssigkeiten durch die Anwesenheit der starken Base KOH innerhalb von 24 h irreversibel zersetzt wurden, wodurch die Aktivität des Ru-SILP-Katalysators kontinuierlich abnahm. Allerdings wurden im Vergleich zum Ru-SLP-System mit reinem KOH deutlich höhere Anfangsaktivitäten beobachtet. Unter der Annahme, dass basenstabile ionische Flüssigkeiten ebenfalls eine höhere Aktivität aufweisen sollten, wurde eine Reihe von literaturbekannten Systemen untersucht. Geeignete basenstabile ionische Flüssigkeiten wurden mit dem Butyl-Methyl-Pyrrolidinium-Kation $[BMP]^+$ gefunden, die auch kommerziell erhältlich sind. Es wurden verschiedene Anionen untersucht, die die Löslichkeit für MeOH und Wasser in der resultierenden ionischen Flüssigkeit von gut bis kaum löslich veränderten.

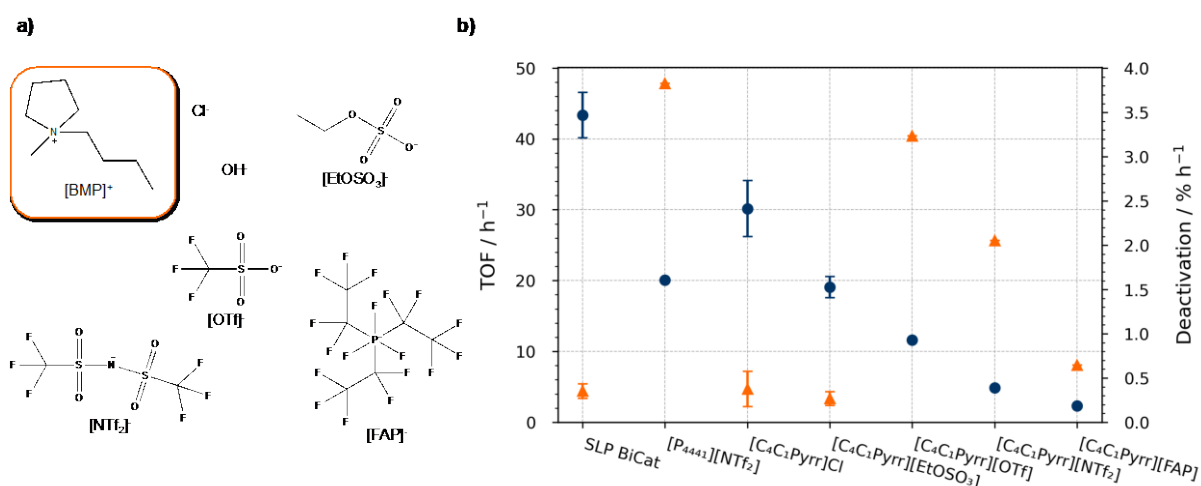


Abbildung 23. a) Anionen und Kationen der verschiedenen getesteten ionischen Flüssigkeiten; b) Aktivität (TOF, blau) und Deaktivierung (orange) des Benchmark-Katalysators, des Ru-SILP-Katalysators auf Phosphoniumbasis und der $[C_4C_1Pyrr]$ -SILP-Katalysatoren, geordnet nach abnehmender Löslichkeit der Reaktanten. Reaktionsbedingungen: $T = 423\text{ K}$, $F_{N_2,v} = 30\text{ mL min}^{-1}$, $F_{\text{reactants},m} = 2\text{ g h}^{-1}$, $p = 100\text{ kPa}$, $p_{\text{MeOH}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 25\text{ kPa}$, $GHSV_{423K} = 1075\text{ h}^{-1}$. Katalysatorzusammensetzung: $m_{\text{cat}} = 5\text{ g}$, $\omega_{\text{Ru}} = 50\text{ }\mu\text{mol}_{\text{Ru}}\text{ g}_{\text{Support}}^{-1}$, $w_{\text{KOH}} = w_{\text{IL}} = 10\text{ wt.}\%$, $w_{\text{SLPCsOH}} = 20\text{ wt.}\%$, $x_{C_1:C_2} = 1$, $D_p, Al_2O_3 = 1\text{ mm}$.

Leider zeigten alle Ru-SILP-Katalysatoren eine geringere Aktivität als der Ru-SLP-Katalysator auf KOH-Basis. Abbildung 23b zeigt die Aktivitäten der in dieser Hinsicht getesteten Katalysatoren. Die neuen ionischen Flüssigkeiten auf der Basis von [BMP]⁺ waren basenstabil und führten zu wesentlich geringeren Deaktivierungsraten als [P₄₄₄₁][Ntf₂]. Es zeigten sich jedoch keine signifikanten Vorteile im Vergleich zum Katalysator mit reinem KOH. Hier könnte die geringere Aktivität auf die Porenverstopfung zurückzuführen sein. Bei den Ru-SLP Katalysatoren bilden MeOH und Wasser mit KOH einen Flüssigkeitsfilm im Porennetzwerk des Trägers, während sie bei den SILP-Katalysatoren einen ähnlichen Flüssigkeitsfilm mit ionischer Flüssigkeit und KOH bilden. Wenn die Quellung des Films jedoch zu stark ist, werden die Poren verstopft und die Aktivität nimmt ab.

Um die Aktivität zu erhöhen, sind Träger mit größeren Poren geeignet. Al₂O₃ Extrudate mit einem Porendurchmesser von 26 nm und einer spezifischen Oberfläche von 120 m² g⁻¹ erschienen sehr vielversprechend. Bimodales Al₂O₃ mit 240 m² g⁻¹ und Poren im Bereich von 13 und 500 nm sollte ebenfalls verbesserte Eigenschaften bieten. Beide Materialien zeigten jedoch eine geringere Aktivität als das Ru-SLP-Vergleichssystem (CsOH auf Al₂O₃), wie in Abbildung 24 dargestellt. Eine positive Beobachtung war, dass die Deaktivierung des Katalysators bei der Verwendung von bimodalem Al₂O₃ um den Faktor 2 reduziert werden konnte, obwohl die Aktivität unter 40 h⁻¹ blieb, verglichen mit dem Referenzsystem mit etwa 55 h⁻¹. Die Herausforderung bestand hier darin, ein Gleichgewicht zwischen der Verhinderung der Porenblockade und der Auslaugung der Rutheniumkomplexe durch die größeren Poren zu finden.

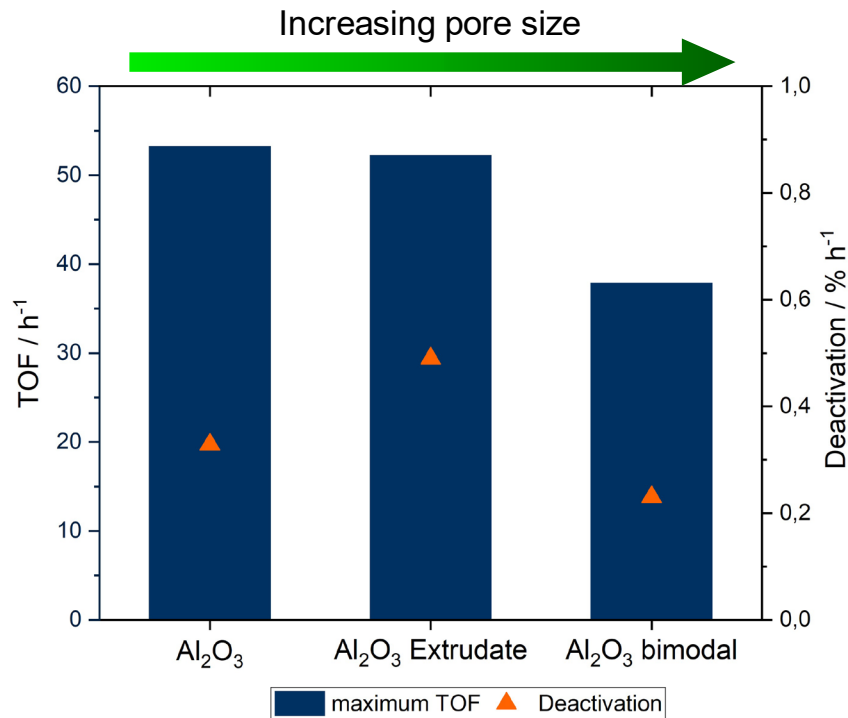


Abbildung 24. Einfluss der Porengröße auf die Aktivität (TOF, blau) und Deaktivierung (orange) des Ru-SLP Katalysators. Reaktionsbedingungen: $m_{\text{cat}} = 5 \text{ g}$; $T_{\text{R}} = 423 \text{ K}$; $p = 0.1 \text{ MPa}$; $p_{\text{MeOH/H}_2\text{O}} = 0.025 \text{ MPa}$; $p_{\text{N}_2} = 0.5 \text{ MPa}$; $n(\text{MeOH:H}_2\text{O}) = 1$. Katalysatorzusammensetzung: $m_{\text{cat}} = 5 \text{ g}$, $\omega_{\text{Ru}} = 50 \mu\text{mol}_{\text{Ru}}\text{g}_{\text{Träger}}^{-1}$, $w_{\text{CsOH}} = 20 \text{ wt.}\%$, $x_{\text{C1:C2}} = 1$.

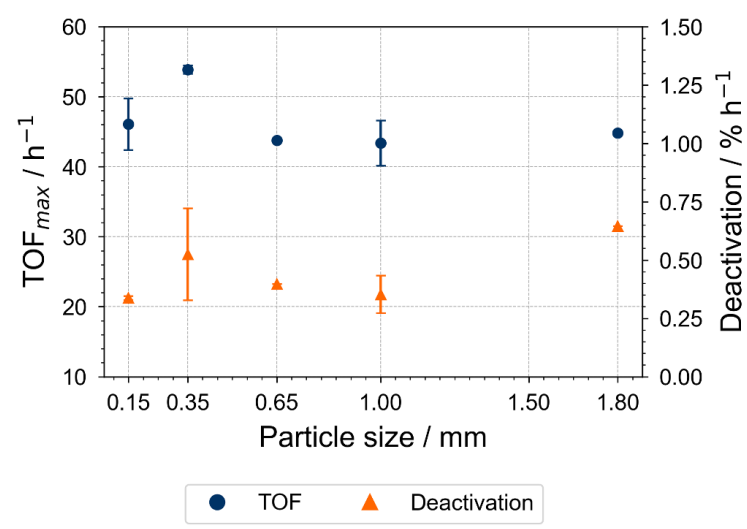


Abbildung 25. Einfluss der Partikelgröße auf die Aktivität (TOF, blau) und Deaktivierung (orange) des Ru-SLP Katalysators. Reaktionsbedingungen: $m_{\text{cat}} = 5 \text{ g}$; $T_{\text{R}} = 423 \text{ K}$; $p = 0.1 \text{ MPa}$; $p_{\text{MeOH/H}_2\text{O}} = 0.025 \text{ MPa}$; $p_{\text{N}_2} = 0.5 \text{ MPa}$; $n(\text{MeOH:H}_2\text{O}) = 1$. Katalysatorzusammensetzung: $m_{\text{cat}} = 5 \text{ g}$, $\omega_{\text{Ru}} = 50 \mu\text{mol}_{\text{Ru}}\text{g}_{\text{Träger}}^{-1}$, $w_{\text{CsOH}} = 20 \text{ wt.}\%$, $x_{\text{C1:C2}} = 1$.

Es wurden auch Variationen der Partikelgrößen durchgeführt, um eine optimale Katalysatoraktivität mit minimalem Druckabfall im MSR-Reaktor zu ermitteln. Die Deaktivierungsraten der verschiedenen Partikelgrößen waren ähnlich, aber die

Aktivität des Partikeldurchmessers 0.35 mm war etwa 24 % höher als die des Referenzsystems mit 1 mm Durchmesser (siehe Abbildung 25). Allerdings wäre der Druckabfall über das Katalysatorbett bei dieser Partikelgröße hoch. Die bisherige Maximaltemperatur wurde auf 150 °C festgelegt, um die Deaktivierung aufgrund der thermischen Belastung des Katalysatorkomplexes zu minimieren. Untersuchungen, die zwischen 140 und 170 °C durchgeführt wurden, zeigten, dass die Aktivität im Vergleich zum Referenzsystem bei 150 °C um fast den Faktor 2 gesteigert werden konnte. Diese Steigerung ging jedoch mit einem deutlichen Anstieg der Deaktivierung einher, wie in Abbildung 26 zu sehen ist. Bei einer Temperatur von 155 °C waren die Deaktivierungsraten gering. Durch die Kombination aller Parameterstudien (BiCat, Al₂O₃, 0.35 mm große Partikel, CsOH, 155 °C) konnte eine um 33 % höhere Aktivität im Vergleich zum Ru-SLP-Vergleichskatalysator erzielt werden (BiCat, Al₂O₃, 1 mm große Partikel, CsOH, 150 °C). Unter diesen Bedingungen würde die Deaktivierung im Bereich des Referenzsystems liegen.

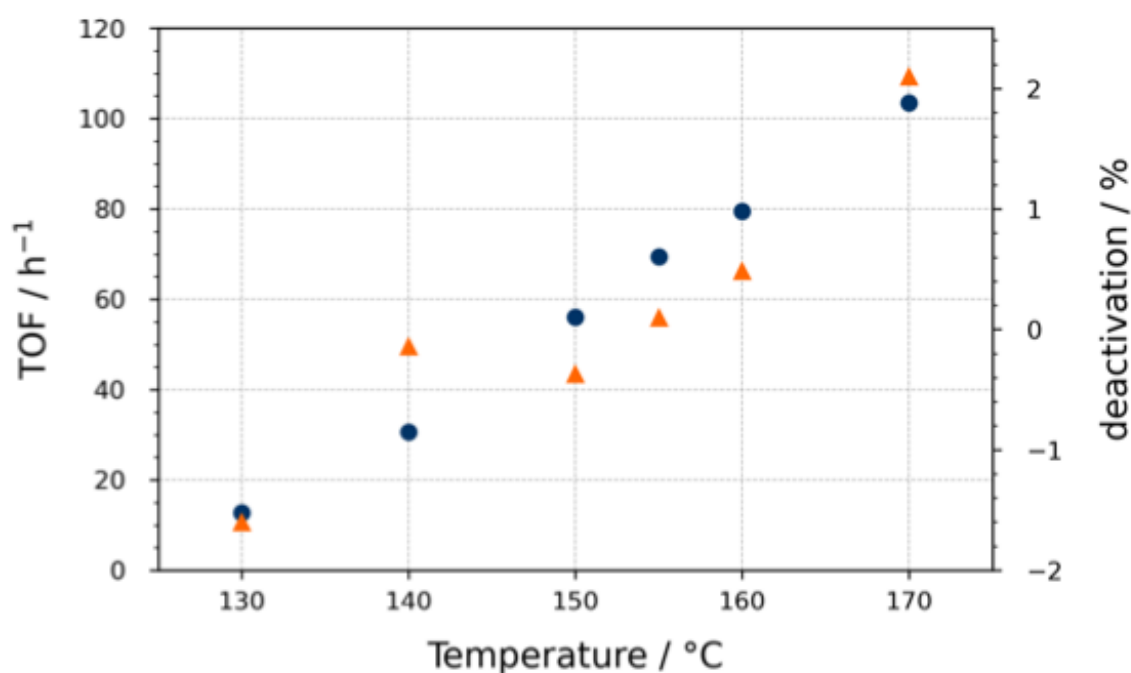


Abbildung 26. Temperaturabhängigkeit der Aktivität (TOF, blau) und Deaktivierung (orange) für den Benchmark-Katalysator. Reaktionsbedingungen: $T = 403\text{--}443\text{ K}$, $F_{\text{N}_2,\text{v}} = 30\text{ mL min}^{-1}$, $F_{\text{reactants},\text{m}} = 2\text{ g h}^{-1}$, $p = 100\text{ kPa}$, $p_{\text{MeOH}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 25\text{ kPa}$, $\text{GHSV}_{423\text{K}} = 1075\text{ h}^{-1}$. Katalysatorzusammensetzung: $m_{\text{cat}} = 5\text{ g}$, $\omega_{\text{Ru}} = 50\text{ }\mu\text{mol}_{\text{Ru}}\text{g}_{\text{Träger}}^{-1}$, $\omega_{\text{CsOH}} = 20\text{ wt.}\%$, $X_{\text{C1:C2}} = 1$, $D_{\text{p,Al}_2\text{O}_3} = 1\text{ mm}$.

Abbildung 27 vergleicht die Aktivität und Selektivität verschiedener Ru-SLP-Katalysatoren. Der 0.35 mm-Referenzkatalysator erreichte die höchste TOF (53.9 h^{-1}) und CO₂-Selektivität (99.3 %). Die auf Al₂O₃ TH100 und Hydrotalcit basierenden

Katalysatoren zeigten eine vielversprechende Leistung und erreichten 76 % bzw. 62.5 % der Referenzaktivität bei einer Selektivität von über 95 %. Im Gegensatz dazu wiesen Träger auf Siliciumdioxid- und Siliciumcarbidbasis eine geringe Aktivität und Selektivität auf, was bestätigt, dass Aluminiumoxid die MSR-Leistung erheblich verbessert.

Die Stabilität des Katalysators wurde anhand von Deaktivierungsraten und Metallauslaugung bewertet. TH100 zeigte die höchste Stabilität mit minimalem Ruthenium Verlust (<1 %) und einer niedrigen Deaktivierungsrate ($0.22\% \text{ h}^{-1}$) und übertraf damit den Vergleichswert. Träger auf Siliciumdioxid- und SiC-Basis litten unter starker Deaktivierung und Auslaugung aufgrund schlechter Oberflächenchemie und Poreneigenschaften. Diese Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung von Trägern auf Aluminiumoxidbasis mit optimierter Porenfüllung, um sowohl eine hohe Aktivität als auch eine langfristige Katalysatorstabilität zu erreichen.

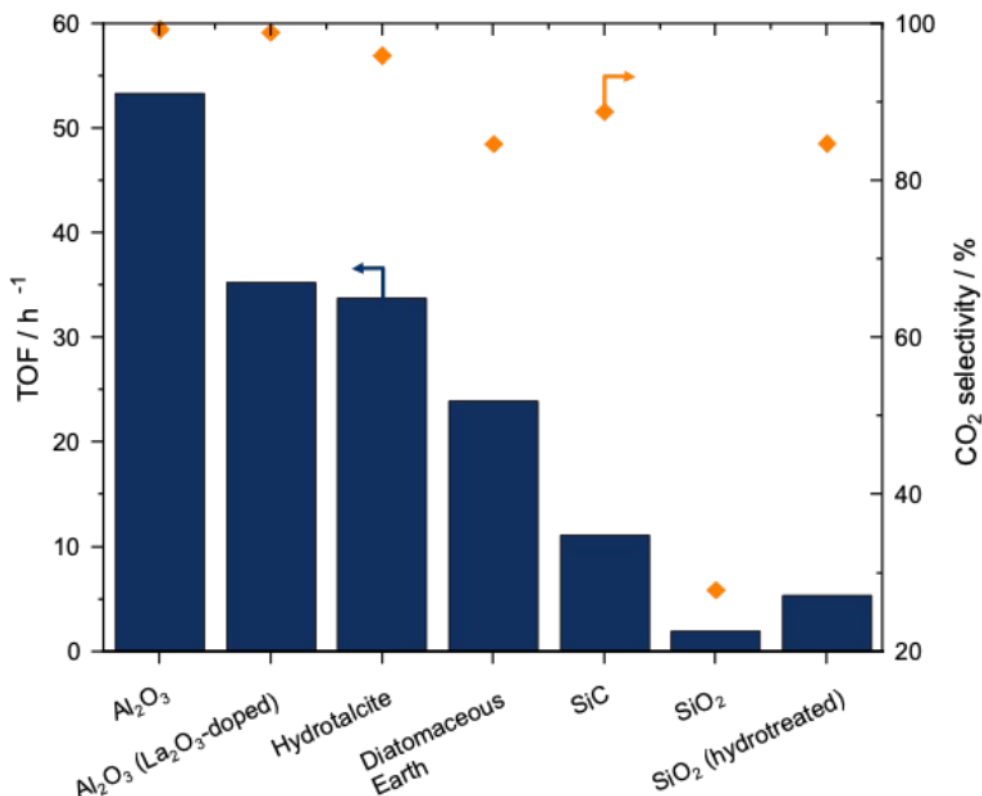


Abbildung 27. Einfluss des Trägertyps auf die Aktivität (TOF, blau) und CO_2 -Selektivität (orange) des Ru-SLP Katalysators. Reaktionsbedingungen: $m_{\text{cat}} = 5 \text{ g}$; $T_{\text{R}} = 423 \text{ K}$; $p = 0.1 \text{ MPa}$; $p_{\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}} = 0.025 \text{ MPa}$; $p_{\text{N}_2} = 0.5 \text{ MPa}$; $n(\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}) = 1$. Katalysatorzusammensetzung: $m_{\text{cat}} = 5 \text{ g}$, $\omega_{\text{Ru}} = 50 \mu\text{mol}_{\text{Ru}}\text{g}_{\text{Support}}^{-1}$, $w_{\text{CSOH}} = 20 \text{ wt.}\%$, $x_{\text{C1}:\text{C2}} = 1$, $D_{\text{p,Al}_2\text{O}_3} = 1 \text{ mm}$. Träger: $D_{\text{p,TH100}} = 0.09 \text{ mm}$, $D_{\text{p,Ht}} = D_{\text{p,DE}} = D_{\text{p,SiC}} = 0.2\text{-}0.5 \text{ mm}$, $D_{\text{p,hySi}_2\text{O}_3} = 3 \text{ mm}$, $D_{\text{p,SiO}_2} = 0.315\text{-}0.5 \text{ mm}$.

Die MSR ist ein endothermer Prozess, und das Wärmemanagement ist von entscheidender Bedeutung, um Kaltstellen zu vermeiden, die durch die Reaktion entstehen. Außerdem sollten Hotspots innerhalb des Reaktors vermieden werden, um eine thermische Belastung des Ru-SLP-Katalysators zu verhindern. Um dies zu untersuchen, wurde das Miniplant-Reaktorsystem so modifiziert, dass radiale Temperaturmessungen am Katalysatorbett möglich sind. Bei einem durchschnittlichen Umsatz von 10 % ergab sich das in Abbildung 28 dargestellte Temperaturprofil. Zwischen der Mitte des Katalysatorbetts und der Reaktorwand wurde ein starker Temperaturabfall von etwa 3 °C festgestellt. Da dieser mit steigendem Umsatz zunehmen würde, ist ein verbesserter Wärmeeintrag von der Reaktorwand in das Innere des Katalysatorbetts unerlässlich. Darüber hinaus können kalte Stellen zu einem deutlich niedrigeren Gesamtumsatz führen. In Absprache mit HDT Mothes wurde ein Design mit drei metallischen Leitblechen entwickelt, um die Wärme radial und axial im Katalysatorbett zu verteilen.

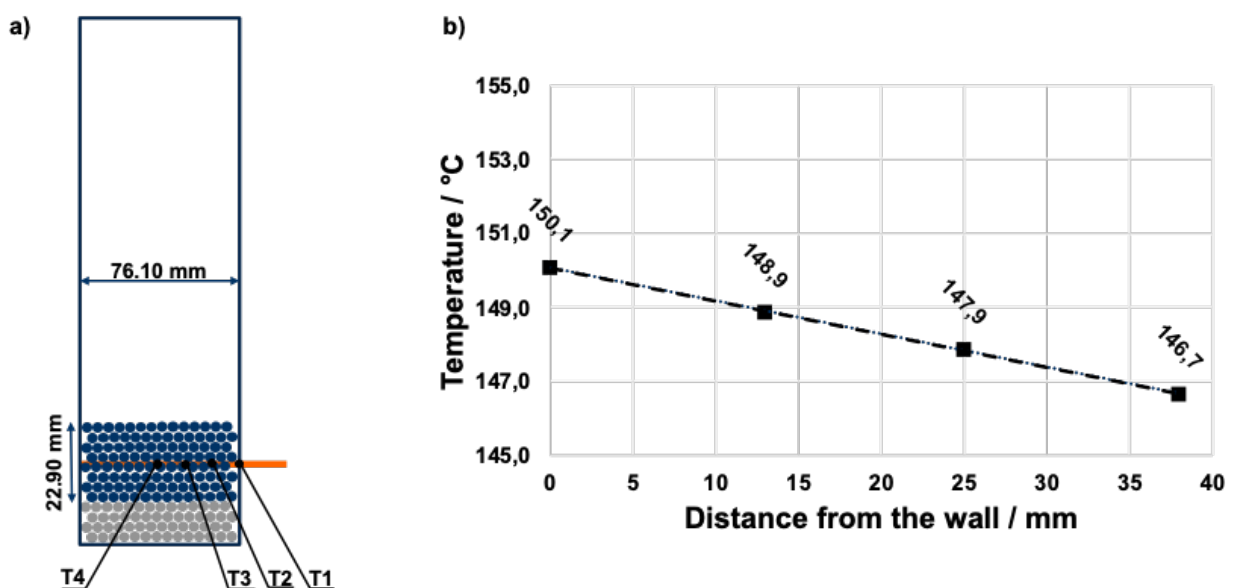


Abbildung 28. a) Querschnitt des Miniplant-Reaktors mit dem Ru-SLP-Katalysatorbett (blau), dem Aluminiumoxidträger (grau) als Füllmaterial und einem Thermoelement (orange) zur Messung der radialen Temperatur im Katalysatorbett während der MSR b) Die radiale Temperatur im Katalysatorbett während der MSR.

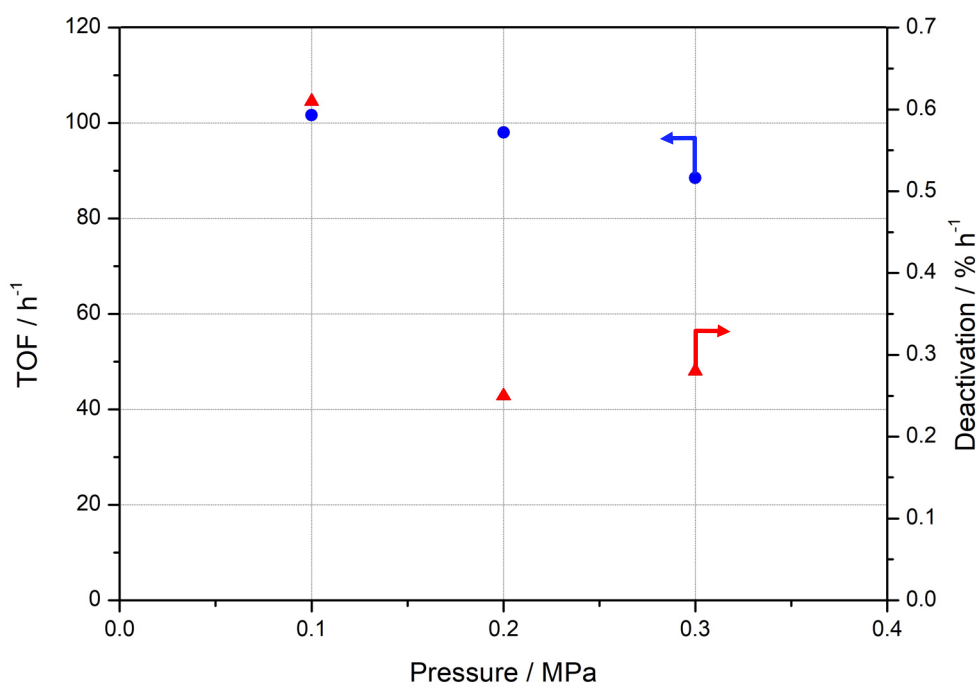


Abbildung 29. Vergleich der MSR bei unterschiedlichem Reaktionsdruck. Reaktionsbedingungen: Katalysatormasse = 9 g; $T_R = 423$ K; $n(\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}) = 1$.

Um die Stabilität zu verbessern, wurde eine Druckvariation durchgeführt, da der Verlust des aktiven Metalls und des Liganden über die Gasphase zu erfolgen scheint. Der Gesamtdruck wurde im Bereich von 0.1 bis 0.3 MPa (1-3 bar) erhöht, während die Gaszusammensetzung konstant gehalten wurde. Wie in Abbildung 29 zu sehen ist, nahm die Aktivität (TOF) leicht ab. Dies lässt sich durch die thermodynamische Begrenzung aufgrund des Gleichgewichts erklären, da auf der Produktseite mehr vier Moleküle H_2 / CO_2 aus nur zwei Molekülen MeOH und H_2O gebildet werden. Interessanter ist jedoch die starke Abnahme der Deaktivierung um bis zu 60 % bei 0.3 MPa Gesamtdruck. Die Ergebnisse lassen sich mehrfach reproduzieren, so dass der Reaktordruck für die Demonstrationsanlage auf 2 MPa eingestellt werden sollte.

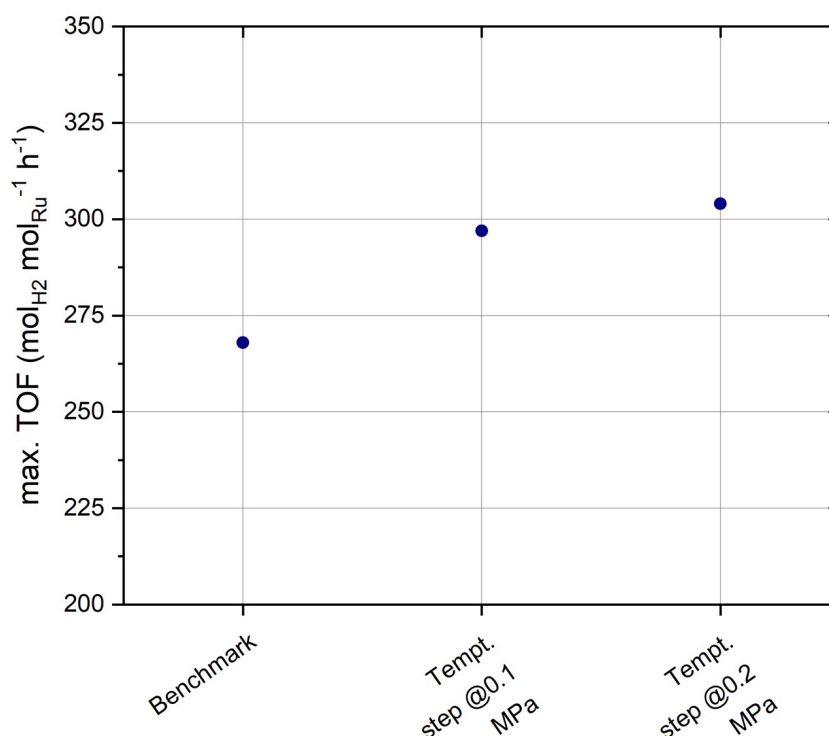


Abbildung 30. Maximaler TOF, der mit dem Ru-SLP-Katalysator für die Methanoldampfreformierung mit und ohne schrittweise Temperaturerhöhung bei verschiedenen Reaktionsdrücken erreicht wurde. Der Vergleichswert ist die Dampfreformierung ohne schrittweise Temperaturerhöhung bei 0.1 MPa. Reaktionsbedingungen: $p_{\text{abs}} = 0.1$ or 0.2 MPa; molar ratio $\text{MeOH:H}_2\text{O} = 1:1$; $T = 150$ °C; $m_{\text{cat}} = 2.0$ g; $\text{WHSV} = 7.8$ h⁻¹. Katalysatorzusammensetzung: $50 \mu\text{mol}_{\text{Ru}}\text{g}_{\text{Träger}}^{-1}$; 20 wt.% CsOH Beladung; Al_2O_3 Trägermaterial mit 1.0 mm Durchmesser.

Das instationäre Anfahrverfahren wurde optimiert, um eine frühzeitige Deaktivierung des Katalysators zu verhindern. Für die Demonstrationsanlage war es von entscheidender Bedeutung, dass der temperaturempfindliche Ru-SLP-Katalysator aktiv blieb und nicht während des Startvorgangs deaktiviert wurde. Daher wurde für die Demonstrationsanlage auch ein optimales Anfahrverfahren untersucht. Frühere Experimente zeigten, dass eine allmähliche Erhöhung der Temperatur unter dem Reaktanden Strom die Katalysatoraktivität bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C steigern konnte. Daher wurden weitere Experimente durchgeführt, um dies zu überprüfen. Der allmähliche Temperaturanstieg, sowohl unter 0.1 MPa als auch unter 0.2 MPa Reaktionsdruck (siehe Abbildung 30), zeigte, dass die maximal erreichte Aktivität (hier Umsatzfrequenz, TOF) höher war als im Referenzfall. Es wurde ein Anstieg der maximalen TOF um bis zu 13 % beobachtet (Tabelle 5).

Tabelle 5. Zunahme der Ru-SLP-Katalysatoraktivität durch schrittweise Temperaturerhöhung bei 0.1 und 0.2 MPa Reaktionsdruck im Vergleich zum Referenzfall bei 0.1 MPa für die Methanoldampfreformierung.

Experiment	Max. TOF / $\text{mol}_{\text{H}_2} \text{mol}_{\text{Ru}}^{-1} \text{h}^{-1}$	Zunahme der Aktivität / %
Benchmark	268	-
Tempt. Schritt @0.1 MPa	297	10.8
Tempt. Schritt @0.2 MPa	304	13.4

Im Rahmen einer Kooperation zwischen der TH Nürnberg und der FAU wurde eine Masterarbeit (D. Greiner, THN) zum Thema Simulationsstudien für MSR betreut. In früheren Arbeiten (D. Neu, R. Aigner) wurde das Aspen Plus Modell für die MSR/MD-Reaktion etabliert, um Vorhersagen für die benötigte Katalysatormenge für die Demonstrationsanlage und den daraus resultierenden erzeugten Wasserstoff zu treffen, wie bereits gezeigt. Dieser Ansatz war jedoch verbesserungswürdig. Die Analyse musste manuell durchgeführt werden, indem die einzelnen Parameter variiert wurden, die Deaktivierung des Katalysators wurde nicht berücksichtigt, und es wurde eine Pfropfenströmung zusammen mit einem konstanten katalytischen Wirkungsgrad angenommen. Die Daten für den Vergleich des Modells mit den experimentellen Werten wurden ebenfalls von Hand ausgewählt, was zu Verzerrungen führen kann. Darüber hinaus handelt es sich bei Aspen Plus um ein Blackbox-Modell, und die zugrunde liegenden Gleichungen, die für das Modell verwendet werden, sind nicht zugänglich. Daher funktioniert die Aspen Plus Plattform als erster Ansatz gut, aber für eine detaillierte Modellierung müssen andere Ansätze in Betracht gezogen werden. Um diese Probleme zu lösen, wurde daher ein neuer Modellierungsansatz eingeführt. Das Modell begann mit einem einfachen eindimensionalen isothermen Festbettreaktor, der mit Python als Programmierwerkzeug für die Ausführung der Modelle simuliert wurde.

Zunächst wurde das neue einfache 1D-Modell zur Validierung mit dem Aspen Plus-Modell verglichen. Anschließend kann das neue Modell iteriert werden, um das Modell zu verbessern und seine Genauigkeit weiter zu erhöhen. Abbildung 31 zeigt, dass es praktisch keinen Unterschied zwischen den beiden Modellen gab, so dass das neue Modell als Grundlage für weitere Verbesserungen verwendet werden kann.

Für die Modellierung der Deaktivierung wurden sowohl die lineare als auch die nichtlineare Regression getestet, wobei sich die lineare Regression als am universellsten geeignet erwies. Die Regressionsanalyse wurde mit der SciPy-Bibliothek von Python ausgewertet. Alle Regressionsdaten wurden außerdem nach Umsatz, Temperatur und Druck normalisiert, da all diese Faktoren die Deaktivierungsrate beeinflussen. Die Deaktivierungsdaten wurden dann zu dem vorherigen 1D-Modell hinzugefügt (siehe Abbildung 32). Obwohl dieses modifizierte Modell die Lücke zwischen den experimentellen und den Modelldaten nicht schloss, war es sinnvoll, es zu verwenden, da die Deaktivierung ein intrinsisches Verhalten der meisten Katalysatoren ist.

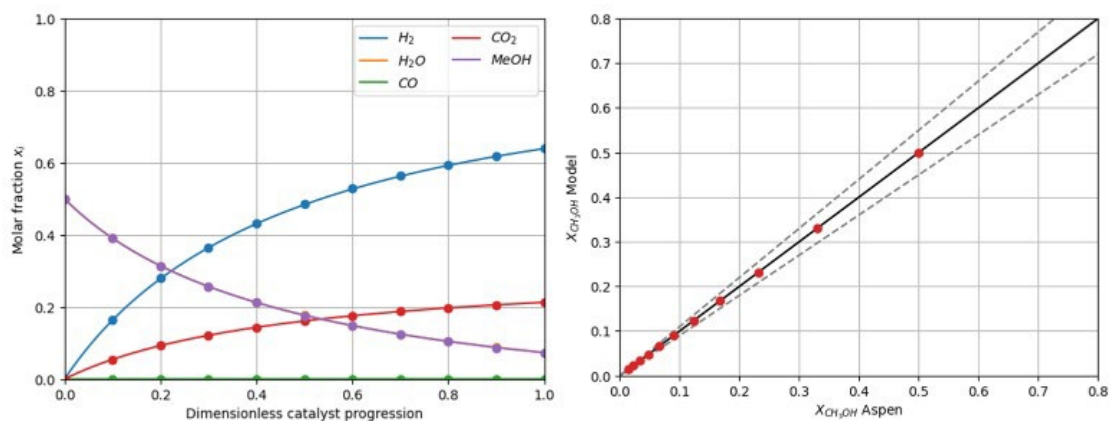


Abbildung 31. Darstellung der molaren Fraktion des Aspen plus-Modells und des Python-Modells über die Länge des vorgeschlagenen Katalysatorbetts in der Demoanlage. Die Punkte bezeichnen das Aspen plus-Modell (linkes Diagramm). Paritätsdiagramm, das die Umwandlung von Methanol im Aspen-Modell und im Python-Modell über die Länge des vorgeschlagenen Katalysatorbetts in der Demo-Anlage zeigt (rechtes Diagramm).

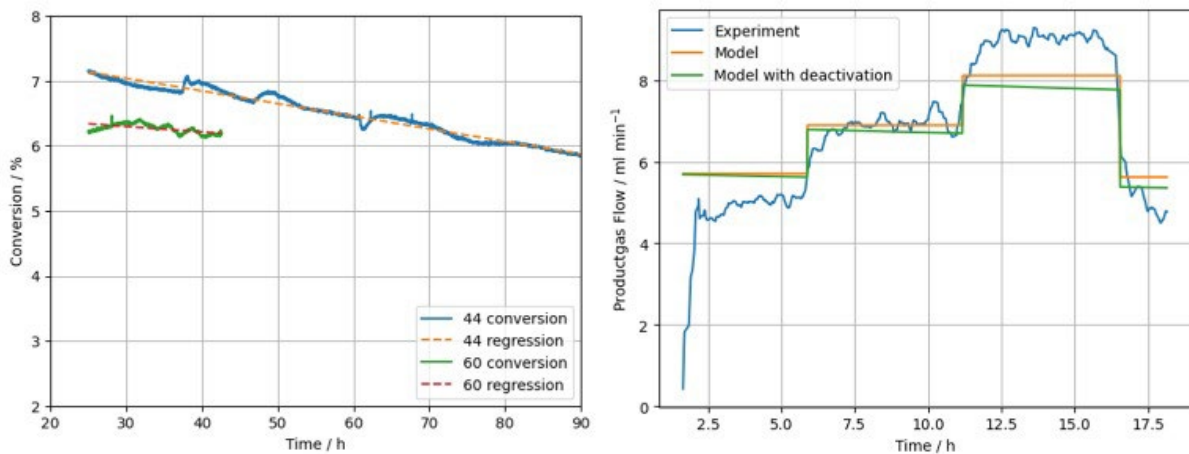


Abbildung 32. Experimenteller Umsatz im Vergleich zur Strömungszeit für zwei Deaktivierungsexperimente mit nur Teil und der linearen Regression (linkes Diagramm). Produktgasdurchsatz für das Experiment MSR_008: Modelldaten mit Deaktivierung und ohne Deaktivierung (rechtes Diagramm).

Tabelle 6. Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten Verweilzeiten im Laborreaktor.

Stützmasse / g	Berechnete Verweilzeit / s	Experimentelle Verweilzeit / s
5	28	83
12	20	110
24	15	133

Zuvor war für das Modell eine Pfropfenströmung angenommen worden. Die ermittelte Reynolds-Zahl zeigt jedoch, dass bei den im Labor durchgeführten Experimenten eine laminare Strömung vorherrscht und auch in der Demonstrationsanlage vorhanden sein wird. Es wurden Experimente zur Verweilzeitverteilung durchgeführt, um die axiale Dispersion innerhalb des Reaktors zu bestimmen, die dann in das Modell implementiert werden kann. Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit von Gasanalysegeräten war es jedoch nicht möglich, diese experimentell zu bestimmen, wie in Tabelle 6 zu sehen ist. Daher wurde sie durch Berechnungen unter Verwendung des zweiten Fick'schen Gesetzes und einer numerischen Analyseverfahren, der so genannten Shooting-Methode, ermittelt, um einen Konvergenzpunkt zu erreichen. Die Methode ergab eine Methanolumwandlungsrate von etwa 55 % (siehe Abbildung 33). Dies stand im Gegensatz zu der tatsächlichen experimentellen Umwandlung von etwa 32 %. Dies führte jedoch immer noch zu einer viel besseren Modellvorhersage im Vergleich zum einfachen 1D-Modell und zum Aspen-Modell.

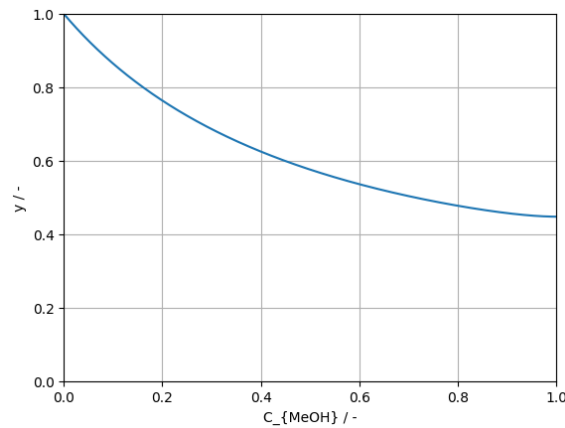


Abbildung 33. Ergebnis der Aufnahmemethode für die niedrigste Durchflussmenge im 12 g-Scaleup-Versuch. Normalisierte Konzentration aufgetragen gegen normalisierten Raumvektor. Zielumsatz = 33 %. Modellumsatz = 55 %.

Aufgrund der niedrigen Reynolds-Zahl kann davon ausgegangen werden, dass eine axiale Dispersion vorherrscht, die zu einer starken Rückvermischung führt, weshalb auch die Modellierung mit einem CSTR-Ansatz in Betracht gezogen wurde. Die Potenzgesetz-Kinetik wurde durch Hinzufügen von zwei Variablen angepasst und numerisch an die experimentellen Daten angepasst. Zusätzlich wurde anstelle des bisher betrachteten Potenzgesetzes die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik mit vier oder fünf Variablen für die numerische Anpassung in Betracht gezogen. Das am besten passende Modell war das CSTR-Modell mit einer angepassten Potenzgesetz-Kinetik. Das Modell, das sowohl eine gute experimentelle Anpassung als auch eine gute Anpassung für einen Scale-up-Aufbau aufwies, war jedoch LH V2. Die Anwendung dieses Modells für das Experiment mit der hohen Verweilzeit ergab eine verbesserte Umsatzvorhersage von 66 % im Vergleich zur zuvor berechneten Aspen-Vorhersage von 100 % (siehe Abbildung 34). Allerdings ist es noch weit von der experimentellen Vorhersage von 33 % entfernt.

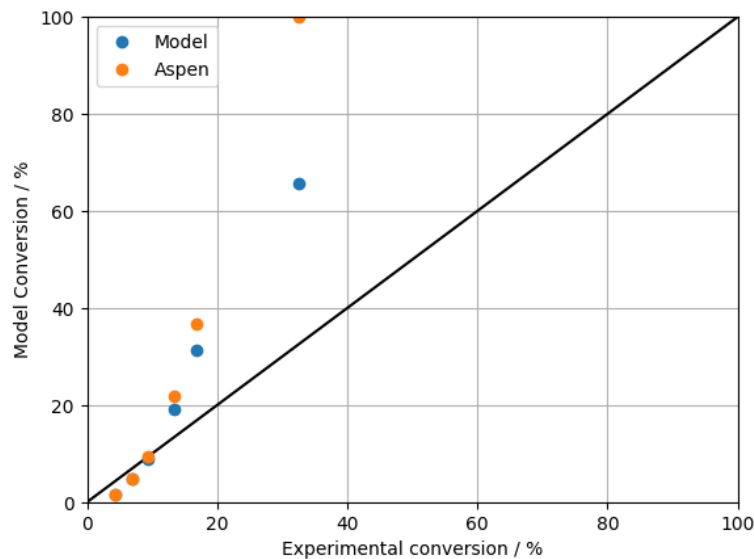


Abbildung 34. Paritätsdiagramm für die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik, LH-V2-Kinetikmodell für das 12 g-Scale-up-Experiment. Orange und blaue Punkte zeigen die Vorhersagen des Aspen Modells bzw. des LH-V2-Modells.

Die Modellierungsstudien haben gezeigt, dass erhebliche Dispersionseffekte zu einer erheblichen Rückvermischung innerhalb des Reaktors führen, was eine große Herausforderung darstellt. Folglich war es von entscheidender Bedeutung, den axialen Dispersionskoeffizienten durch experimentelle Methoden genau zu bestimmen, was jedoch aufgrund des begrenzten Zeitrahmens und des Mangels an einem geeigneten Detektor nicht durchgeführt werden konnte. Darüber hinaus führten die Beschränkungen des Massentransports zu einer erheblichen Diskrepanz zwischen den Modellvorhersagen und den experimentellen Ergebnissen, selbst bei dem bisher am meisten verfeinerten Modell. Eine weitere bemerkenswerte Beobachtung war, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in der Nähe des Reaktorauslasses gegen Null ging, was darauf hindeutet, dass eine einfache Erhöhung der Katalysatormasse nicht unbedingt zu höheren Umsätzen führt.

II.1.3 Teilprojekt C (ATI): Physikalische CO₂- und CO-Reinigung mittels PSA (Variante 3)

Das übergeordnete Ziel der Entwicklung der ATI Küste GmbH bestand darin, ein sehr kompaktes und einfaches (minimaler Geräteaufwand) CO₂- und CO-Reinigungssystem mittels Druckwechseladsorption zu kreieren. Des Weiteren sollte angestrebt werden, einen hohen Wirkungsgrad für den Betrieb des Reinigungssystems zu erreichen. Als wesentlicher und sehr ambitionierter Zielparameter ist der 10 ppm CO-Gehalt im gereinigten H₂ anzusehen.

Zu Beginn wurden in einer Literaturrecherche (AP C-1) insgesamt 53 relevante Literaturstellen sowie 7 Patentschriften gefunden und die darin befindlichen Daten ausgewertet. Es wurden Adsorbentien von insgesamt 22 Herstellern und Lieferanten analysiert. Mit zwei Herstellern, Chemiewerk Bad Köstritz GmbH (CWK) als Zeolith-Hersteller und AdFiS products GmbH aus Teterow als Hersteller von Aktivkohlen, wurden bilaterale Meetings durchgeführt. Sie haben ergeben, dass sehr viele neue Adsorbentien auf Basis von Aktivkohle und Zeolithen in den letzten Jahren auf den Markt gekommen sind. Jedoch konnten die Lieferanten im Wesentlichen nur qualitative Aussagen zu den Eigenschaften ihrer Adsorbentien geben und verwiesen auf bekannte Literatur. So konnten keine Langmuir-Kennlinien oder Faktoren benannt werden, die für die Auslegung der Adsorber notwendig sind. Auch zur Kinetik der Desorption konnten keine quantitativen Aussagen getroffen werden.

Unter der Maßgabe der Minimierung des gerätetechnischen und energetischen Aufwandes sind die nachfolgend beschriebenen zwei Konzeptvarianten entwickelt worden (AP C-2).

R+I Fließschema Demonstrator mit 2 Adsorbern

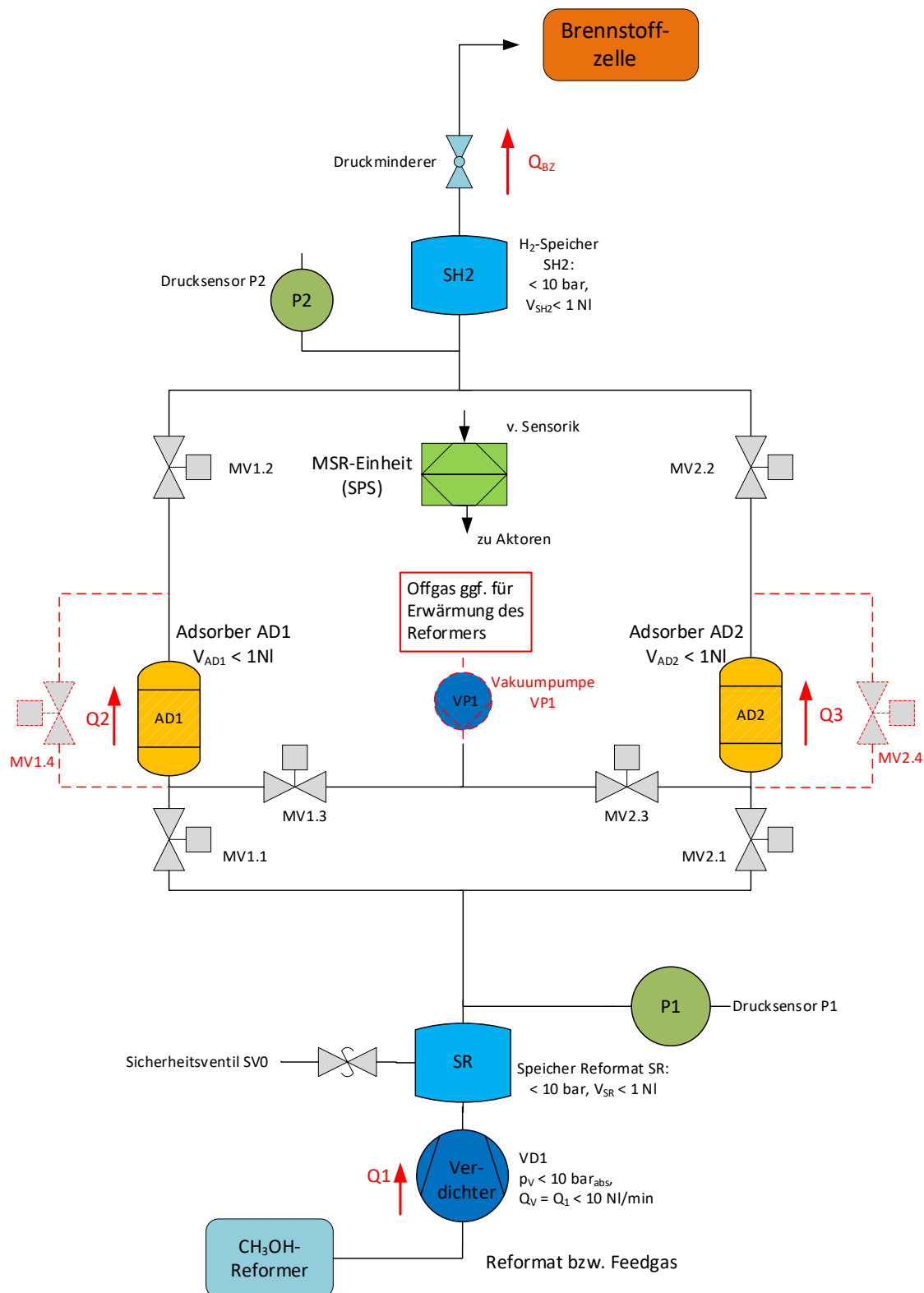


Abbildung 35. Fluidschema der Variante 1: Druckwechseladsorption mit zwei Adsorbersystemen.

Da der Reformier und die Brennstoffzelle kontinuierlich ohne Unterbrechung arbeiten, muss auch die Druckwechseladsorption kontinuierlich erfolgen. Dazu werden in der 1. Variante zwei Adsorbersysteme vorgeschlagen, die wechselweise im Betrieb sind

(siehe Abbildung 35). Ein Zyklus des Prozesses eines Adsorbersystems besteht aus den Prozessschritten der Adsorption, der Desorption, dem Spülen oder der Evakuierung (optional) und dem Druckaufbau. Während das eine Adsorbersystem sich in dem Prozessschritt der Adsorption befindet, absolviert das andere Adsorbersystem die Prozessschritte der Desorption, des Spülens oder der Evakuierung (optional) und des Druckaufbaus. Die Desorption erfolgt auf Basis einer Druckabsenkung vom maximalen Adsorberdruck (z. B. 5 bar) auf einen Druck von ca. 1.1 bar. Sollte mit der alleinigen Druckabsenkung keine ausreichende Desorption erzielt werden, so bestehen noch die Optionen der Evakuierung oder des Spülens des Adsorbers. Das noch wasserstoffhaltige, desorbierte Gas (Offgas) könnte mittels eines katalytischen Brenners auch zur Erwärmung des Reformersystems genutzt werden. Damit könnten fast die gesamten Wasserstoffverluste der Druckwechseladsorption nutzbringend verwendet werden.

In der Variante 2 der Druckwechseladsorption mit einem Adsorbersystem (siehe Anhang, Abbildung A1) werden für die Realisierung einer kontinuierlichen Betriebsweise große Speichersysteme für das Reformat bzw. Feedgas und das Produktgas benötigt. Während der Entladung des Adsorbers wird das Feedgas im Speicher für das Reformat SR gespeichert. Während der Adsorption wird das Produktgas im Wasserstoffspeicher SH₂ gespeichert und steht dann während der Entladung des Adsorbers für die Brennstoffzelle zur Verfügung. Die Prozessschritte dieser 2. Variante entsprechen im Wesentlichen denen der 1. Variante.

Der Geräteaufwand zwischen Variante 1 und 2 unterscheidet sich nur unwesentlich. Jedoch ist die Leistungsdichte der Variante 2 wesentlich geringer als die der Variante 1, da sehr große Speicherbehälter für das Reformat und das Produktgas benötigt werden. Sie liegen jeweils bei ca. 5 L. Die Speicherbehälter der Variante 1 betragen jeweils ca. 1 L. Die Variante 2 benötigt zwei Verdichter mehr als die Variante 1. Dementsprechend ergibt sich für Variante 2 auch ein höherer Energieverbrauch. Daher wurde entschieden, nur die 1. Variante der Druckwechseladsorption weiterhin in diesem Projekt zu betrachten.

Berechnungen der wesentlichen Parameter der Druckwechseladsorptionsprozesse (AP C-3) erfolgten auf Basis der Anforderungen des Projektes, wie z. B. Feedgas- und Produktgas-Parameter. Hierzu wurde für die Berechnung auf Daten aus der Literatur zurückgegriffen. Mit diesen Berechnungen bestand die Möglichkeit, die geplante

Laboranlage so auszulegen, dass die unbekannten Daten der Adsorbentien ermittelt, sowie weitere Fragestellungen, wie z. B. zur Kinetik der Desorption, beantwortet werden können. Beispielhaft sind einige wesentliche Ergebnisse der Berechnungen in Abbildung 36 dargestellt. Links ist dargestellt, wie groß das Adsorbergefäß sein müsste, um bei einer Adsorptionszeit von $t_{AD} = 180$ s und unterschiedlichen Adsorptionsdrücken die gewünschte Menge an CO und CO₂ zu adsorbieren. Für die angestrebte Kompaktheit ist ein Adsorptionsdruck $p_{ads} \geq 4$ bar empfehlenswert. Das rechte Diagramm zeigt das nötige Adsorbervolumen. Bei ausschließlicher Nutzung von Aktivkohle ist eine deutlich größere Menge notwendig. Die alleinige Nutzung von Zeolithen ist durch die starke Bindung von CO₂ nicht möglich, auch wenn das geringere Volumen für die Anwendungsziele vorteilhaft wäre.

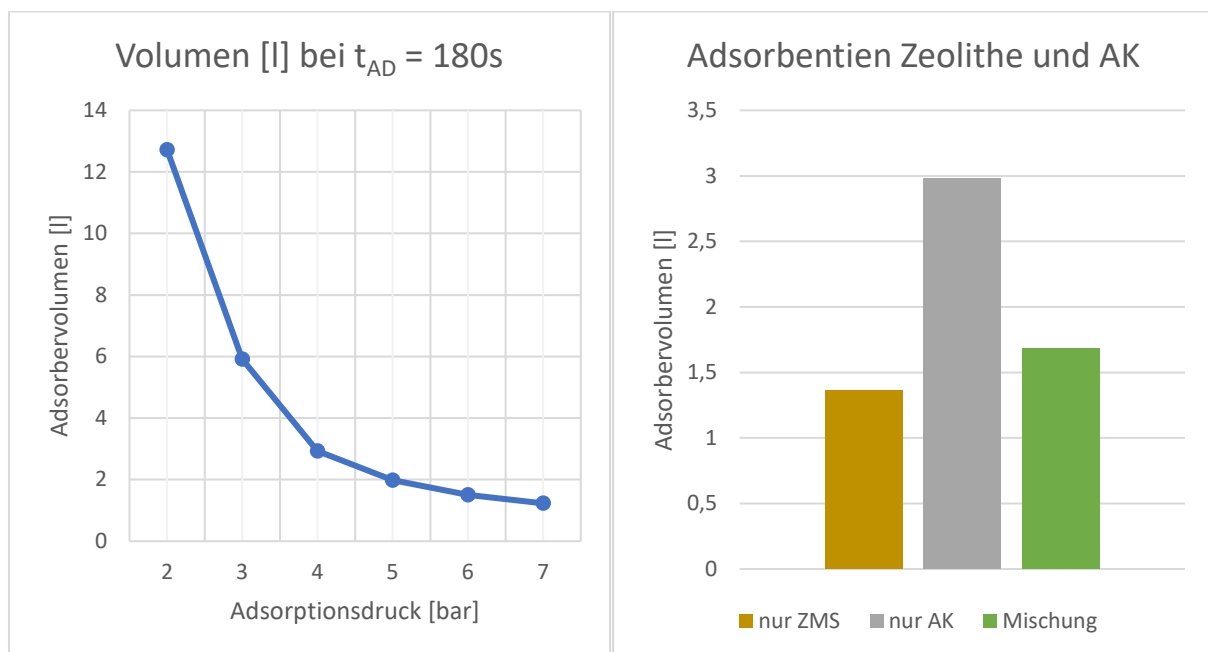


Abbildung 36. Verhalten des Adsorptionsdrucks gegenüber des Adsorbervolumens (links) und Vergleich der Adsorbentien mit notwendigen Adsorbervolumina (rechts).

Die Ergebnisse der Arbeitspakete C-2 und C-3 haben gezeigt, dass Berechnungen und Simulationen des neuartigen Konzepts der Druckwechseladsorption mangels Vorhandenseins von Daten für die Adsorbentien enge Grenzen gesetzt sind. Dementsprechend sind in Arbeitspaket C-4 einige spezielle anwendungsbezogene Berechnungen durchgeführt sowie die Anforderungen an eine Laboranlage definiert worden. Die Laboranlage soll dazu dienen, alle notwendigen Parameter für das neuartige Konzept der Druckwechseladsorption und damit auch für die Realisierung des Demonstrators zu ermitteln. Die beiden Betriebsvarianten (Evakuierung und Spülen) wurden hierbei gegeneinander abgewogen und die erstere Variante als

vielfersprechender in Bezug auf Energieeffizienz und Wasserstoffverlust bewertet. Dennoch sollten beide Betriebsarten in der geplanten Laboranlage experimentell untersuchbar sein. In Absprache mit den Projektpartnern wurden alle nötigen Parameter festgelegt, beispielsweise die Konzentrationen der einzelnen Gaskomponenten.

Im Rahmen der maschinenbaulichen Konstruktion für eine Laboranlage zur Gastrennung mittels Druckwechseladsorption (AP C-5) wurde ein R&I-Fluidschema entwickelt (siehe Abbildung 37). Das Fluidschema beinhaltet die Sensorik sowie sämtliche Aktoren entsprechend den Anforderungen des Projektes an die Gasreinigung. Die konstruktive Auslegung des Rohrleitungssystems wurde ebenfalls an die Anforderungen bzgl. den erforderlichen Durchflussmengen und Drücken angepasst. Auf Basis der Ergebnisse aus AP C-4 erfolgte die Erarbeitung von Steuer- und Regelalgorithmen sowie das Anzeige - und Bedienkonzept für die Laboranlage (AP C-6). Erstere sind im Anhang (Tabelle A2) aufgeführt. Ebenso wurden die konkreten physischen Schnittstellen zum Reformer berücksichtigt, welche später für den Betrieb des Demonstrators notwendig sind.

Für die Versuche mit der Laboranlage wurde angestrebt, mehrere Konfigurationen des Adsorberbehälters zu testen und zu bewerten (AP C-7). Die Recherchen und Berechnungen haben gezeigt, dass eine zylindrische Form physikalisch am besten für die Adsorption geeignet ist. Weiterhin ist das Höhen-Durchmesser-Verhältnis ein entscheidender Faktor für eine Verbesserung des angestrebten Prozesses. Dies bestimmt zum einen die Verweilzeit des Gasgemisches innerhalb der Adsorbentien und das durchströmte Volumen. Aufgrund der großen Variabilität der Auslegung der Adsorberbehälter, um ein gewünschtes Höhen-Durchmesser-Verhältnis zu erreichen, wird im ersten Versuchsansatz der bereits vorhandene Adsorber aus dem Vorläuferprojekt Metha-Cycle eingesetzt (Durchmesser 62 mm, Höhe 350 mm, Volumen 1.06 L). Die weiteren Adsorberbehälter wurden konstruktiv so gestaltet, dass sie zwei verschiedene Konzepte verfolgen. Zum einen ein sehr schmaler, dafür langgezogener Zylinder. Und zum anderen ein sehr breiter, dafür kurzer Zylinder (siehe Abbildung 38 links). Damit sollen mögliche Extrema an Bauformen für den späteren Demonstrator abgebildet werden. Dies ist notwendig, da die angestrebte Gesamtanlage möglichst klein und kompakt gehalten werden soll und somit bei nicht signifikanten Unterschieden im Adsorptions- und Desorptionsverhalten eine Bauform gewählt werden kann, die konstruktiv am besten eingesetzt werden kann.

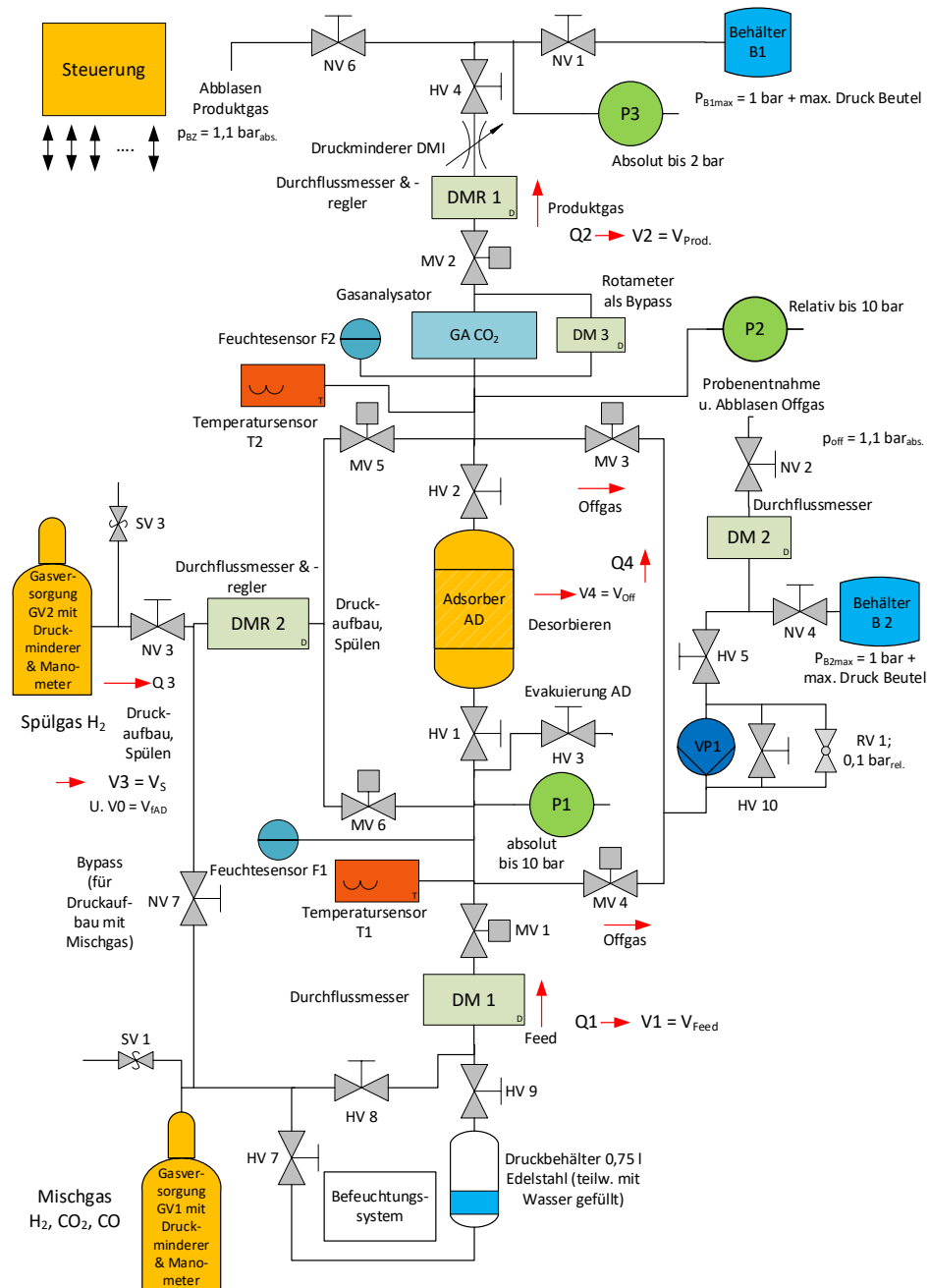


Abbildung 37. R&I-Fluidschema der Laboranlage zur Untersuchung der Druckwechseladsorption.

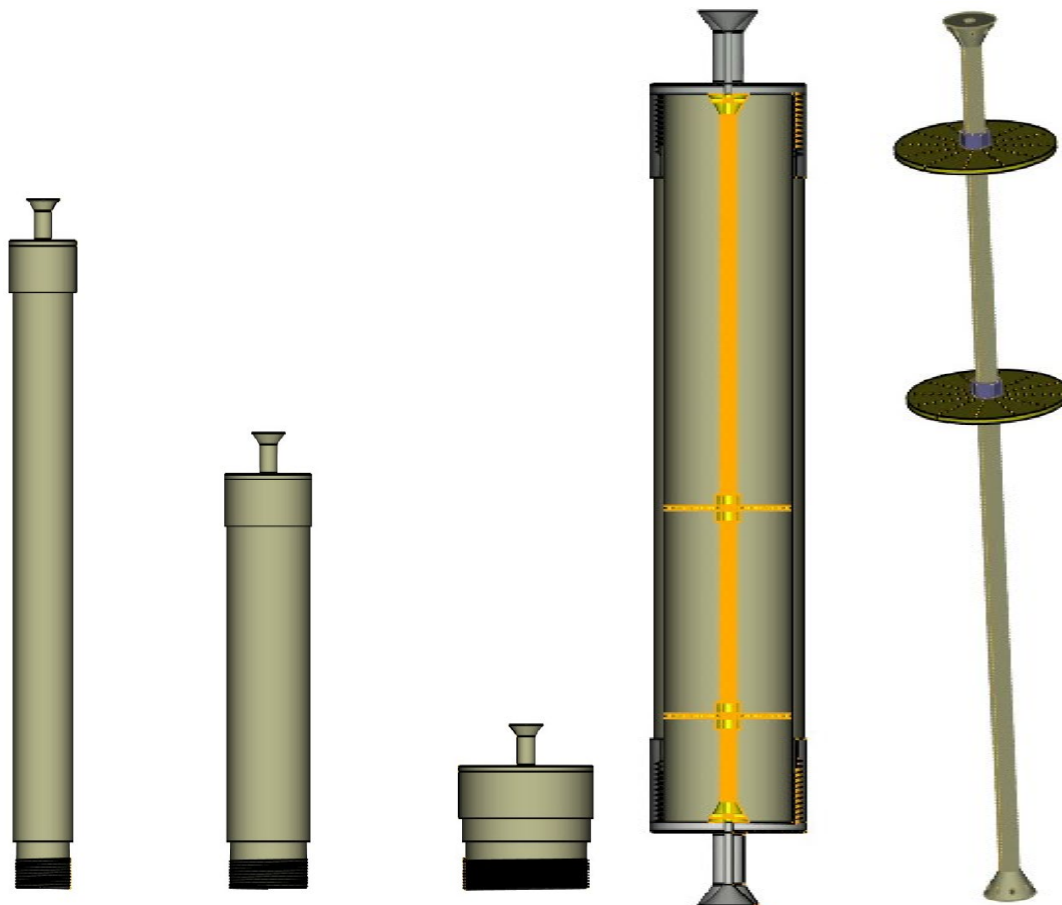


Abbildung 38. CAD-Modelle verschiedener geplanter Adsorbergeometrien (links; mittig dargestellt der Adsorber aus dem Projekt Metha-Cycle) und CAD-Modell des Inlays zur Trennung der Adsorbentschichten (rechts).

Um einen möglichen Adsorbens-Mix innerhalb der Adsorber zu realisieren, wurde ein spezielles Inlay entwickelt (Abbildung 38 rechts). Dieses ermöglicht über eine Gewindestange eine Einstellung einer Trennfläche zwischen Zeolithen und Aktivkohle. Die Beauftragung für die Fertigung zusätzlicher Adsorberformen sollte nach Abschluss der ersten Laborexperimente stattfinden.

Auf der Basis des Fluidschemas aus Abbildung 37 erfolgte der Aufbau des Versuchstandes der Laboranlage (AP C-8) entsprechend der Abbildung 39 im Unterauftrag durch die Isenthal Industrieausrüstung GmbH. Die Einstellung des jeweiligen Betriebsdruckes für die einzelnen Versuche erfolgt über die Reduzierventile an den Druckgasflaschen. Für die Drucküberwachung sind insgesamt drei piezoelektrische Drucktransmitter der Firma Keller Druckmesstechnik AG in der Anlage verbaut. Die Steuerung und Überwachung der jeweiligen Volumenströme von Feedgas, Offgas, Produktgas sowie Gas für den Druckaufbau bzw. das Spülen erfolgt über zwei Massendurchflussregler (MFC) sowie zwei Massendurchflussmesser (MFM)

der Firma Bronkhorst GmbH. Die Messung der H_2 -Konzentration des Produktgases erfolgt mittels eines Gasanalysators der Firma Messkonzept GmbH. Zur Druckabsenkung auf bis zu 0.1 bar während des Desorptionsvorganges wurde eine Vakuummembranpumpe des Herstellers *KNF Neuberger GmbH* im Anlagensystem integriert. Sämtliche sechs Magnetventile wurden aufgrund von anfänglichen Dichtungsproblemen gegen pneumatisch betriebene Kugelhähne ausgetauscht. Zur permanenten Überwachung von möglichen Gasaustritten im Leckagefall wurden zwei Sensoren (für CO und für H_2) des Herstellers Medium-Control-Systeme Franke & Hagenest GmbH (MCS) im oberen Teil der Anlage angebracht. Die Anlagensteuerung erfolgt über eine Speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) der Siemens AG mit der Bedienoberfläche auf dem PC. Diese wurde vom Unternehmen NORIS Automation GmbH im Unterauftrag realisiert.



Abbildung 39. Versuchsstand der Laboranlage mit integrierter Gasversorgung während des Betriebs. Nach Fertigstellung der Anlage wurden Versuchsprogramme für die Laboranlage kreiert, mit denen fehlende Parameter bestimmt und Prozessoptimierungen durchgeführt werden konnten (AP C-9). Hierbei sollten folgende Parameter bestimmt werden:

- Bestimmung des freien Gasvolumens des Adsorbers V_{fAD}
- Adsorptionsdruck p_{AD}
- Adsorptionszeit t_{AD}

- Desorptionsdruck p_{DE}
- Desorptionszeit t_{DE}
- Spülzeit t_s
- Spülvolumen V_s
- Feedgasdurchfluss Q_{Feed} und Produktgasdurchfluss Q_{prod} sowie Feedgasvolumen V_{Feed} und Produktgasvolumen V_{prod}
- Offgaszusammensetzung und Offgasdurchfluss Q_{Off} sowie Offgasvolumen V_{Off}
- H_2 -Konzentration Produktgas k_{H_2}
- CO_2 -Konzentration Produktgas k_{CO_2}
- CO -Konzentration Produktgas k_{CO}
- Temperatur und Feuchtigkeit von Feed- und Produktgas

Weiterhin sollten kritische Funktionsabläufe wie der Desorptionsprozess sowie das Evakuieren/Spülen untersucht werden, um die Grundlage zur Optimierung der speziellen Druckwechseladsorption des Projektes sowie der Parameterfestlegung des Demonstrators zu bilden.

Die ersten Versuche an der Laboranlage (AP C-10) wurden mit dem Versuchsaufbau mit einem einzelnen Adsorber (siehe Anhang, Abbildung A1) vorgenommen. Die Durchführung der Versuche erfolgte in vier Phasen:

1. Gasgemisch G 1 (75 % H_2 , 25 % CO_2) mit Zeolithen
2. Gasgemisch G 1 mit Aktivkohlen
3. Gasgemisch G 2 (75 % H_2 , 24 % CO_2 , 10000 ppm CO) mit bestem Zeolith
4. Gasgemisch G 2 mit Mischung aus bestem Zeolith und bester Aktivkohle

Innerhalb dieser Phasen wurden zwei verschiedene Prüfgase verwendet und bisher 12 verschiedene Adsorbentien. Hierbei handelt es sich um 4 verschiedene Zeolithe, 5 verschiedene Aktivkohlen und 3 verschiedene Mischungen aus den zur Verfügung stehenden Adsorbentien. Sämtliche Versuche wurden in Protokollen systematisch dokumentiert. Zur In- und Außerbetriebnahme des Prüfstandes wurden Checklisten erstellt, sodass eine einheitliche Durchführung und entsprechende Randparameter sichergestellt sind. Zusätzlich zu den manuellen Aufzeichnungen der Versuche mittels

Protokolls, wurde ein digitalisiertes Datenlogging über eine Modbus-Schnittstelle mittels der Open Source-Software Fenix realisiert. Zur weiterführenden Analyse der Versuchsergebnisse wurden in der Open Source-Software Octave Algorithmen und Routinen programmiert. Diese wurden sowohl für einzelne Messungen als auch für das Einlesen und Analysieren von mehreren Messserien konfiguriert. Um die Messdaten von händisch erstellten Protokollen verarbeiten zu können, wurden diese ebenfalls digital erfasst. Mit Hilfe dieser entwickelten Tools können die aufgenommen Messwerte direkt bewertet und zielgerichtete weiterführende Messstrategien abgeleitet werden.

Die Evaluierung der Versuchsergebnisse an der Laboranlage (AP C-11) erfolgte auf Basis und unter Hilfe von manueller Eintragung in Versuchsprotokollen, digitalisiertem Datenlogging und anschließender skriptbasierter, grafischer Auswertung. Hinzu kamen vereinzelte Entnahmen von Gasproben mit Gasspeicherbeuteln zur Auswertung in Gaschromatographen des LIKAT Rostock. Der Fokus lag jeweils auf dem CO₂- bzw. CO-Anteil im wasserstoffhaltigen Gas. Hierfür wurden in erster Linie die Messwerte des im Laboraufbau implementierten Gasanalysators gesammelt, ausgewertet und miteinander verglichen.

Ziel der Versuche und deren Auswertung war die schrittweise Findung des optimalen Adsorbensgemisches und die Ermittlung stabiler Versuchskonditionen (Adsorptionsdruck, Adsorptionszeit, Druck für Druckaufbau, Wechsel der Richtung des Druckaufbaus, gelegentliches Spülen nach dem Desorbieren) zur Adaption an den Demonstrator bei möglichst geringen Wasserstoffverlusten. Es wurden 182 Versuche durchgeführt, darunter 58 Versuche mit Aktivkohle, 100 Versuche mit Zeolithen und 24 mit verschiedenen Mischungen aus beiden. Für die Versuche wurden drei verschiedene Prüfgase verwendet (siehe Tabelle 7). Die vom Hersteller gelieferten Gase wurden jeweils im Chromatographen geprüft und die angegebenen Werte für CO und CO₂ konnten annäherungsweise validiert werden.

Tabelle 7. Übersicht verwendeter Prüfgase.

Bezeichnung Prüfgas	Anteil H ₂	Anteil CO ₂	Anteil CO
1	ca. 76,24 %	ca. 23,76 %	0 ppm
2	ca. 75,7 %	ca. 23,3 %	ca. 10000 ppm
3	ca. 75 %	ca. 24,9 %	ca. 1000 ppm

In einer Langzeitmessung über 100 Adsorptionszyklen konnte die Eignung der Aktivkohle (Fa. Jacobi) zur dauerhaften Adsorption und Desorption geprüft werden. Der Schwerpunkt dieses Versuches bestand in der Bewertung der Adsorption von CO₂ durch die Aktivkohle (siehe Abbildung 40).

Rahmenbedingungen:

- Prüfgas 1
- Druck für Druckaufbau $p_{DA} = 2 \text{ bar}_{abs}$
- Maximaler Adsorptionsdruck $p_{AD} = 3 \text{ bar}_{abs}$
- Desorptionsdruck $p_{DE} = 0,1 \text{ bar}_{abs}$
- Durchfluss Feedgas $Q_{Feed} = Q_{Prod} / 0,75 = 0,0370 \text{ NI/s}$
- Adsorptionszeit $t_{AD} = 180 \text{ s}$

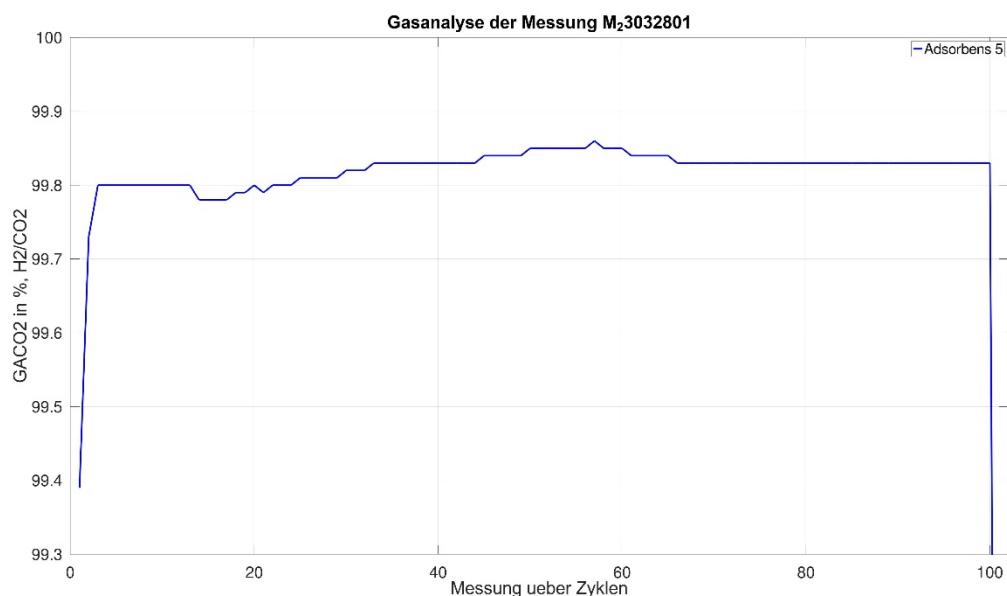


Abbildung 40. Gasanalyse Langzeitversuch mit Aktivkohle über 100 Zyklen. Bedingungen: Prüfgas 1, $p_{DA} = 2 \text{ bar}$, $p_{AD} = 3 \text{ bar}$, $p_{DE} = 0.1 \text{ bar}$, $Q_{Feed} = Q_{Prod} / 0.75 = 0.0370 \text{ NL s}^{-1}$, $t_{AD} = 180 \text{ s}$.

Nach Feststellung der Eignung der Aktivkohle für den Langzeiteinsatz der CO₂-Reinigung wurde begonnen, durch Verwendung von Zeolithen dezidiert Kohlenmonoxid zu binden. In diesen Versuchen konnte zur Ermittlung des CO-Gehalts nicht auf den in-line Gasanalysator zurückgegriffen werden. Stattdessen wurden jeweils Gasproben entnommen und zur Analyse ins LIKAT gegeben. Das benutzte Adsorbens gilt als besonders geeignet für die Adsorption von CO (Fa. CWK).

Trotz Variation der Adsorptionsdrücke zwischen 3-7 bar, Durchflüsse zwischen 2-5 L_N min⁻¹ und Adsorptionszeiten zwischen 90-300 s ergaben die Messungen eine annähernd gleichbleibende CO-Konzentration im Produktgas im zweistelligen ppm-Bereich. Die besten Reinigungsergebnisse wurden mit Drücken von 5-7 bar erzielt bei einer Adsorptionszeit von 180 s. Die Messung des LIKAT ergab eine CO-Konzentration von 1.29 bis 2.5 ppm. Damit konnte das ursprünglich angestrebte Ziel von $k_{CO} < 10$ ppm erreicht werden.

In weiterführenden Versuchen wurde geprüft, ob der Adsorptionsdruck $p_{AD} = 3$ bar_{abs} bei annähernd gleichbleibenden Resultaten zur Reduzierung des Energieverbrauchs gesenkt werden kann. Hierfür wurden mehrere Aktivkohlen und Zeolithe getestet. Ein Großteil der durchgeführten Versuche führte zu positiven Ergebnissen, bei denen die Wasserstoffkonzentration $k_{H_2} > 99$ % über 10 Zyklen auch bei geringerem Adsorptionsdruck erreicht werden konnte. Der Druckaufbau fand bei leicht reduziertem Druck über den Kopf des Adsorbers statt. Somit wurde eine Mischung aus etwa gleichen Masseanteilen Kohle auf Kokosnussschalenbasis und Zeolithen ermittelt, bei der sowohl CO₂ als auch CO in zufriedenstellendem Maß adsorbiert und desorbiert werden konnten (Wasserstoffkonzentration laut in-line Gasanalysator stets über 99 %). Bei der Versuchsreihe wurde mit $p_{AD} = 3$ bar und $p_{DE} = 0.1$ bar gearbeitet. Mit der Mischung von Aktivkohle und Zeolith wurde eine CO-Konzentration von 12 ppm erreicht (siehe Abbildung 41). Damit lag dieser Wert geringfügig über der Zielstellung von 10 ppm. Es wurde jedoch erwartet, dass mit Erhöhung des Zeolithanteils und weiteren konstruktiven Maßnahmen im Demonstrator eine CO-Konzentration $k_{CO} < 10$ ppm erreichbar ist.

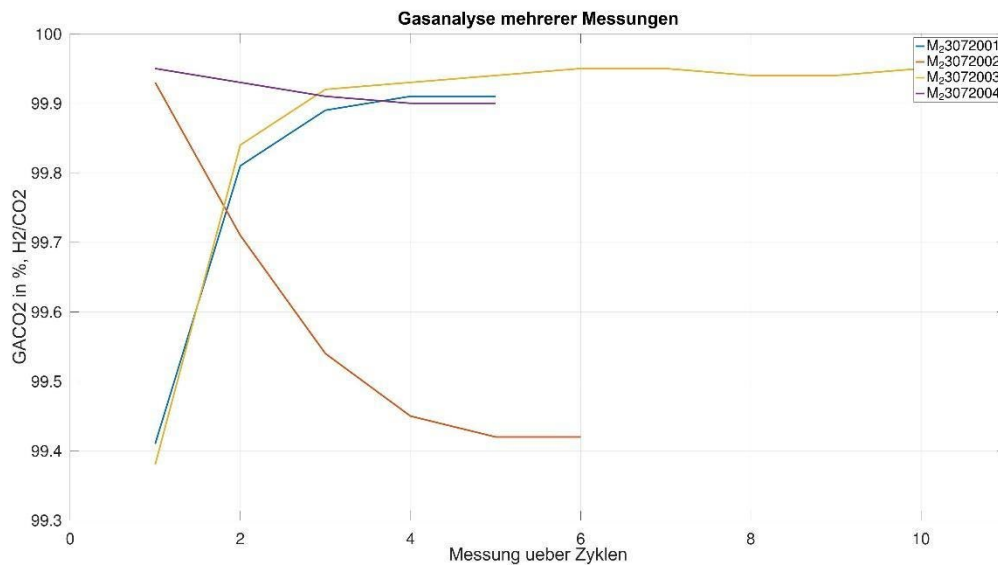


Abbildung 41. Gasanalysen verschiedener Adsorbensmischungen.

Beispielsweise wurde in Vorbereitung auf die Konstruktion des Demonstrators eine Vorrichtung gebaut, um die Anpassung des Adsorbers des Laboraufbaus (ca. 1300 ml) auf die im Demonstrator verwendete Adsorbergröße (ca. 680 ml) vorzunehmen. Hierbei wurde neben der Verkleinerung des Adsorbervolumens das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser erhöht, was einen positiven Einfluss auf das Adsorptionsverhalten bedeutet.

Innerhalb der Auswertung wurde eine Gegenüberstellung der Varianten 1 und 2 (Druckwechseladsorption mit zwei Adsorbersystemen und **Evakuierung** während der Desorption und Druckwechseladsorption mit zwei Adsorbersystemen und **Spülen** während der Desorption) durchgeführt. In Vorfeld konnte das Spülen zwischen zwei Zyklen aufgrund der hohen Wasserstoffverluste ausgeschlossen werden. Die Evakuierung beim Desorptionsvorgang wurde beibehalten und wird auch beim Demonstrator zum Erhalt des VPSA-Systems (**V**acuum **P**ressure **S**wing **A**dsorption) mit Gegentaktbetrieb eingesetzt werden.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse wurde die maschinenbauliche Konstruktion zur Fluidtechnik für den Demonstrator (AP C-12) finalisiert. Schnittstellen sowie Gefährdungsbeurteilungen wurden mit dem Projektpartner HDT im Vorfeld abgestimmt. Um mittels einer Druckwechseladsorption eine kontinuierliche Lieferung des gereinigten Gases (im folgenden Produktgas genannt) für die Brennstoffzelle zu erreichen, sind zwei Druckwechseladsorptionssysteme notwendig. Diese Systeme

werden im Gegentakt betrieben. Das bedeutet, wenn sich ein Druckwechseladsorptionssystem in der Phase der Adsorption befindet, erfolgt im anderen Druckwechseladsorptionssystem die Desorption. Dementsprechend wird das gesamte Druckwechseladsorptionssystem auch als Gegentakt-Druckwechseladsorptionssystem (G-DWAS) oder engl. Push-pull-Pressure Swing Adsorption System (Pp-PSAS) bezeichnet. Um gleich am Beginn der Adsorption eine hohe Adsorptionsqualität/Gasreinheit zu erreichen, ist im Vorfeld ein Druckaufbau notwendig. Dieser Druckaufbau erfolgt stets auf Basis des Produktgases des jeweils anderen Druckwechseladsorptionssystems, das sich zu dieser Zeit in der Endphase seiner Adsorption befindet.

Der Demonstrator ist gemäß des Fließbildes (siehe Abbildung 42) aufgebaut. Um die Anlage möglichst kompakt zu gestalten, wird der Aufbau mittels eines 3D-Druckers umgesetzt. Hierbei können auch komplex zu fertigende Halterungsmechanismen implementiert werden und es können ggf. notwendige Änderungen schnell und mit hausinternen Fertigungssystemen durchgeführt werden.

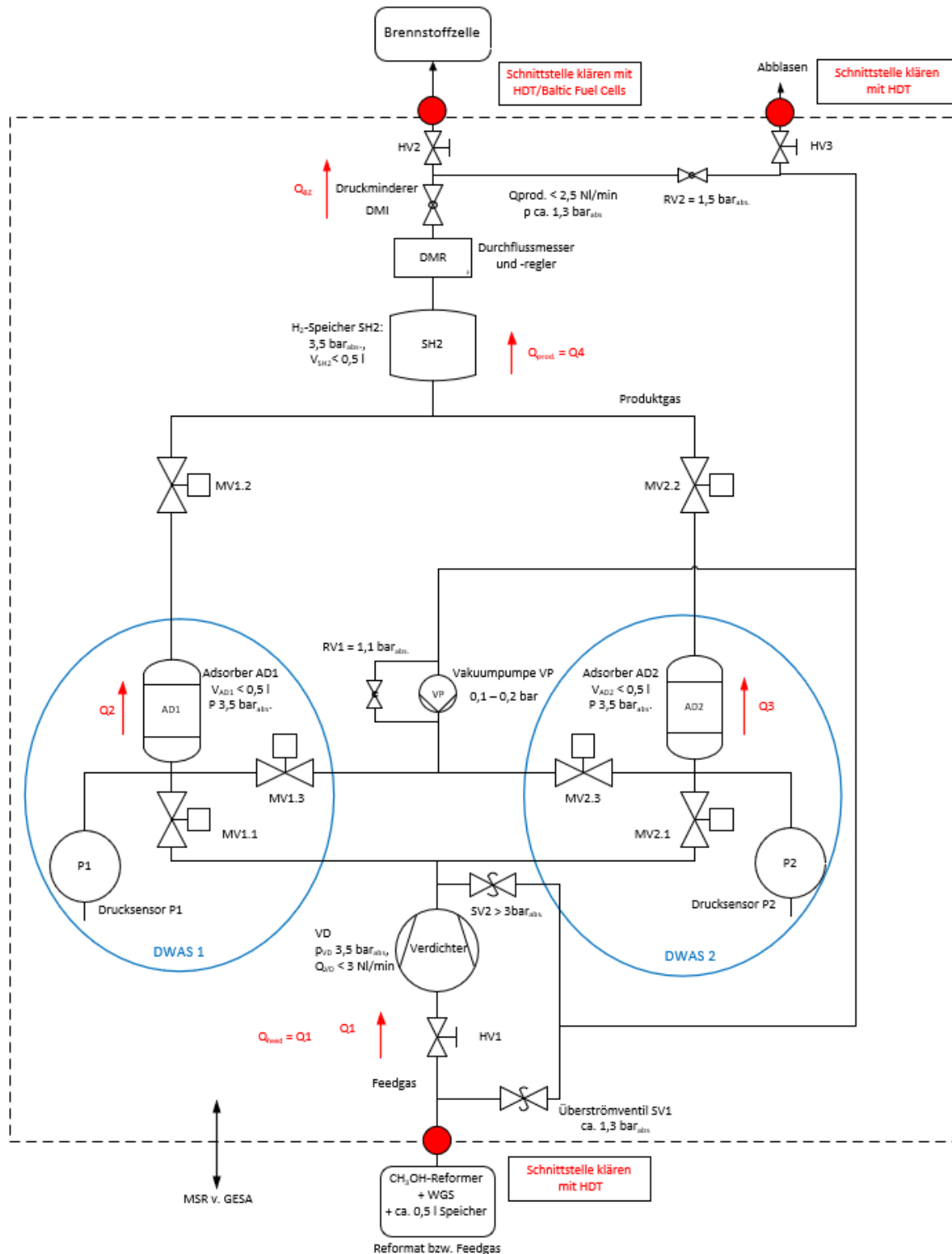


Abbildung 42. R&I-Fließschema für den PSA-Demonstrator mit zwei Adsorberbehältern.

Die Adsorberbehälter und der Druckbehälter SH2 werden auf einer Grundplatte platziert und in einer einfachen Halterung fixiert. An dieser Halterung werden die Magnetventile und Rohr- bzw. Schlauchleitungen platziert. Weiterhin werden der Verdichter und die Vakuumpumpe auf dieser Grundplatte positioniert. Durch die

identischen Abmessungen der Bauteile ist ein symmetrischer Aufbau möglich. Die Anschluss- und Abgasleitungen werden unterhalb der Grundplatte positioniert. Hier wird eine feste Verrohrung ausgeführt und die Handventile zur Absperrung des Systems fixiert. Die Elektronik sowie Überströmventile, Druckminderer, Rückschlagventile und ein Massendurchflussregler werden auf einer zweiten Platte unterhalb des Fluidsystems positioniert. Hier laufen alle Anschlüsse zusammen und werden über mehrere Steckverbindungen an das Gesamtsystem angeschlossen. Die Adsorberbehälter sind wechselbar positioniert. Die Anschlüsse an das System sind einfache Steckanschlüsse, sodass ein Aus- und Einkoppeln möglich ist. Aus der Konstruktion können diese dann nach oben herausgezogen werden und die Adsorbentien bei Bedarf gewechselt werden. Der Demonstrator wird mit verstellbaren Füßen ausgestattet, sodass Unebenheiten ausgeglichen werden können.

Analog zur Laboranlage wurden Steuer- und Regelalgorithmen für den Demonstrator definiert (AP C-13) und schrittweise implementiert (siehe Anhang, Tabelle A3). Eine Drehzahlsteuerung des Verdichters sowie der Vakuumpumpe wurde grundsätzlich ermöglicht.

Während der Projektlaufzeit haben sich aufgrund veränderter Rahmenbedingungen hinsichtlich der Senkung der erforderlichen Brennstoffzellenleistung von ursprünglich 500 W auf 150 W auch Veränderungen in der notwendigen Produktgasmenge ergeben. Der erforderliche H_2 -Durchfluss reduziert sich dadurch ebenfalls von $5 \text{ L}_\text{N} \text{ min}^{-1}$ auf ca. $2 \text{ L}_\text{N} \text{ min}^{-1}$. Zunächst wurde ein entsprechend dimensioniertes Inlay aus Kunststoff (vgl. Abbildung 38) konstruiert und anschließend auf dem firmeneigenen 3D-Drucker angefertigt. Das Inlay wurde in den vorhandenen 1.3 L fassenden Adsorberbehälter aus Edelstahl integriert und gasdicht verklebt. Dadurch reduzierte sich das Adsorbervolumen auf 0.5 L. Abschließende Versuche an der Laboranlage mit dem reduzierten Adsorbervolumen einschließlich eines Langzeittests über 100 Adsorptions-Desorptionszyklen mit Aktivkohle als Adsorbens und einem Adsorptionsdruck von 3 bar verliefen erfolgreich in Bezug auf eine H_2 -Reinheit von über 99.5 %. Durch die Senkung des maximalen Adsorptionsdruckes auf 3 bar waren nun auch Adsorberbehälter aus Kunststoff, z.B. aus Acrylglas (PMMA) einsetzbar. Diese bieten gegenüber Edelstahlausführungen den Vorteil, strukturelle Veränderungen im Adsorbens jederzeit optisch wahrzunehmen. Nach erfolgter Rücksprache mit dem Hersteller und Lieferanten Infiltec GmbH aus Speyer (RP)

wurden insgesamt drei Adsorberbehälter bestellt (AP C-14), wobei ein Behälter die Funktion als H₂-Zwischenspeicher erhalten soll (vgl. Anhang, Abbildung A2).

Auf Basis der dargestellten maschinenbaulichen Konstruktion zur Fluidtechnik (vgl. Abbildung 42) wurde der Demonstrator im AP C-15 errichtet. Wie in der Projektverlängerung dargelegt, traten Verzögerungen während des Aufbaus des Demonstrators auf. Diese sind aufgrund von Lieferverzögerungen, temporärem Personalmangel bei Dienstleistern und auftretenden spezifischen Schwierigkeiten zurückzuführen. Damit wurden von ursprünglich 3 Monaten, entsprechend 6 Monate für den Bau des Demonstrators notwendig. Der Aufbau des Demonstrators erfolgt in mehreren Stufen. In der ersten Stufe wurden die 3D-Druckelemente und einzelne spezifische Bauteile hergestellt, beschafft und vormontiert. Diese beinhalteten die grundsätzliche Basisstruktur aus PLA- und PETG-Elementen, die mittels FDM-Verfahren in vorhandenen 3D-Druckern gefertigt wurden, Pumpen, Adsorbergehäuse, Magnetventile und diverse Kleinteile. Dieses Grundgerüst wurde an den Unterauftragnehmer der Firma Isenthal Industrieausrüstung GmbH zur anschließenden Verrohrung übergeben. Schließlich wurde die umfangreiche Verkabelung der einzelnen Komponenten vorgenommen (siehe Abbildung 43).

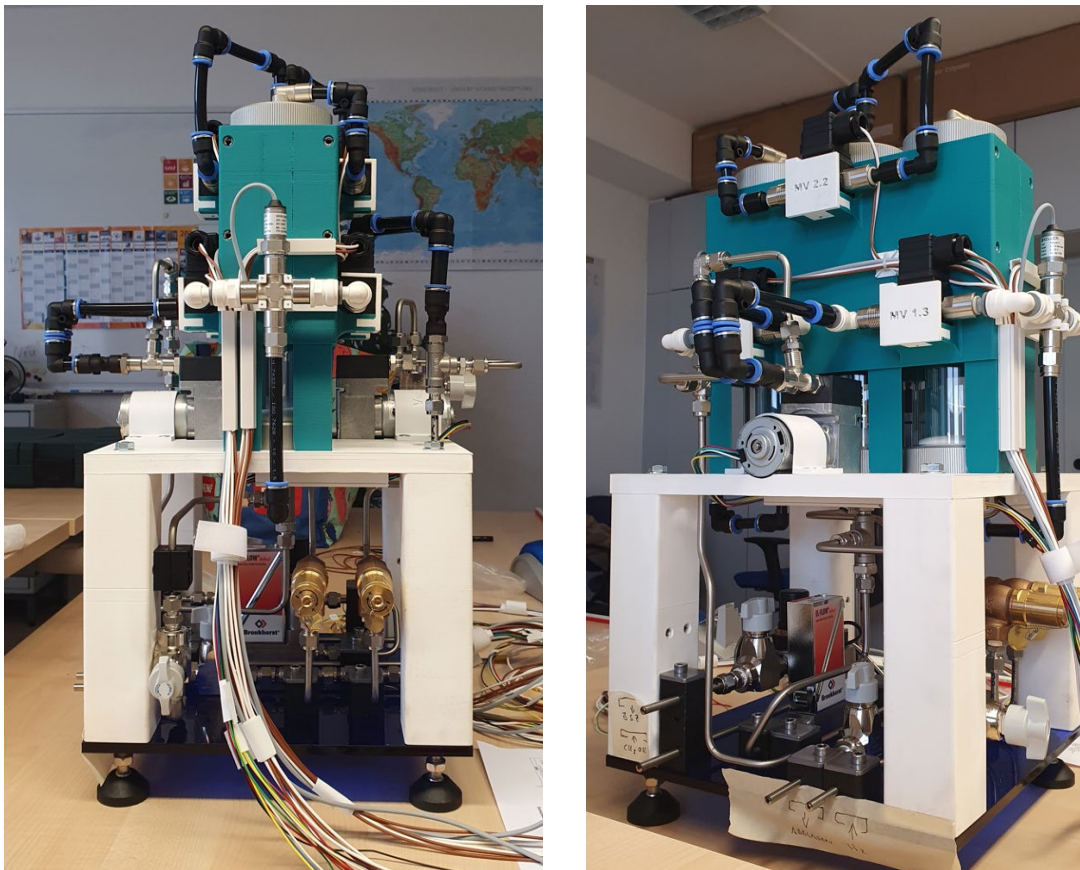


Abbildung 43. PSA-Demonstrator mit Verrohrung und Verkabelung (1. Generation).

Der Test des Demonstrators (AP C-16) wurde unter Beachtung aller sicherheitsrelevanten Vorschriften in den Räumlichkeiten der Firma Isenthal Industrieausrüstung GmbH in Rostock durchgeführt. Der entwickelte Demonstrator wurde in die vorhandene Laboranlage integriert. Diese Integration ermöglicht es, sämtliche Sensoren zur Überwachung von Gasaustritten vollumfänglich zu nutzen. Ferner können auf diese Weise auch die Prüfsysteme in Bezug auf Durchfluss und Gasreinheit verwendet werden. Zur Integration wurde der Edelstahl-Adsorberbehälter der Laboranlage entfernt und die Anschlussstellen über spezielle Schlauchleitungen mit der Ein- und Ausgangsseite des Demonstrators verbunden. Weiterhin wurde die Abgasleitung des Demonstrators mit der Abgasleitung der Laboranlage gekoppelt. Aufgrund von Verzögerungen im Projekt konnte die neue Steuereinheit des Demonstrators zunächst noch nicht verwendet werden. Aus diesem Grund wurde für erste Funktionstests die Steuerung der Laboranlage verwendet. Hierzu mussten die Systeme des Demonstrators mit der Steuerungseinheit verbunden werden. Nach dem erfolgreichen Abschluss der ersten Funktionstests bezüglich der Elektronik, konnte auch die Gasdichtigkeit des Systems bei einem Betriebsdruck von 3 bar sichergestellt werden. Die vom Projektpartner *GESA Automation Technik GmbH* entwickelte Steuerung für den Demonstrator konnte aufgrund von Problemen mit der softwaretechnischen Ansteuerung der Aktoren, insbesondere von Vakuumpumpe und Verdichter, erst nach dem Zeitraum dieses Arbeitspaketes erprobt werden. Daher wurden sämtliche Versuche über die Kopplung des Demonstrators mit der Laboranlage durchgeführt.

Das Erprobungsprogramm für den Demonstrator (AP C-17) sah die Validierung der Parameter Adsorptionszeit, Druckaufbau/Ausgleich, Regelung Verdichter und Regelung Vakuumpumpe vor. Diese Parameter müssen vor der Integration in die Gesamtanlage weitestgehend fixiert werden, damit ein stabiler Betrieb realisiert werden kann. Da aufgrund von Verzögerungen der Automatikbetrieb des Systems in der Vorversuchsphase nicht betriebsbereit war, konnten nicht alle notwendigen Erprobungen festgelegt werden, sondern wurden parallel mit den späteren Arbeitspaketen durchgeführt.

Bei der ersten Inbetriebnahme zur Erprobung des Demonstrators (AP C-18) zeigte sich, dass die starke Wärmeentwicklung der Magnetventile im geöffneten Zustand zu einer Deformierung des ursprünglich türkisfarbenen Gehäuses führte und sich infolgedessen die Adsorberbehälter nicht mehr herausnehmen ließen. Daher wurde

das Oberteil in blauer Farbe mit einem hitzebeständigeren Material (Green-TEC Pro Filament) auf dem firmeneigenen 3D-Drucker neu hergestellt und integriert (siehe Abbildung 44).

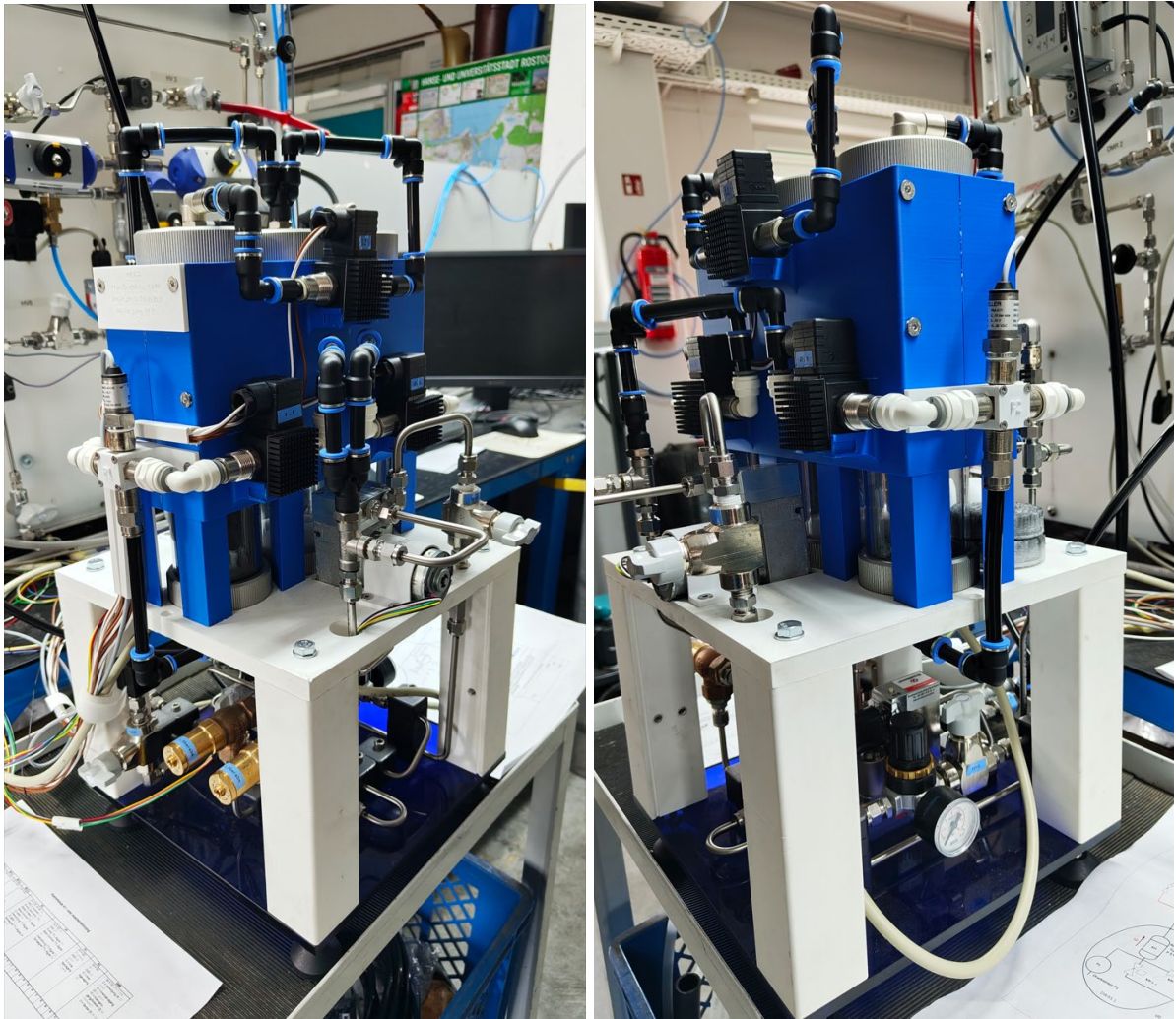


Abbildung 44. Finale Fassung des PSA-Demonstrators mit hitzebeständigem Gehäuse.

Es wurden Versuche mit jeweils 5 bzw. 10 Adsorptions-Desorptions-Zyklen durchgeführt (siehe Abbildung 45). Die Versuche mit der Feedgas Mischung ohne CO erfolgten mit reiner Aktivkohle mit drei verschiedenen Spezifikationen. Die Versuche mit der Feedgas Mischung mit 1 % CO wurden mit der Mischung der Adsorbentien Aktivkohle und Zeolith durchgeführt. Die Probenahme für die Gasanalysen erfolgten nach jeweils 2, 5 und 10 Zyklen. Die Gasanalysen für das Produktgas wurden vom Projektpartner LIKAT durchgeführt. Es zeigte sich, dass die beiden mit Kupfer dotierten Aktivkohlen gegenüber der undotierten Aktivkohle hinsichtlich des CO-Gehaltes im Produktgas bessere Werte lieferten. Dies ist damit zu begründen, dass das Kupfer-Ion zusätzlich als Komplexbildner für CO fungiert. Ohne CO konnte eine H₂-Reinheit von

99.95 % erreicht werden, während beim Feedgas mit CO dessen Konzentration auf 1.225 ppm gesenkt werden konnte.

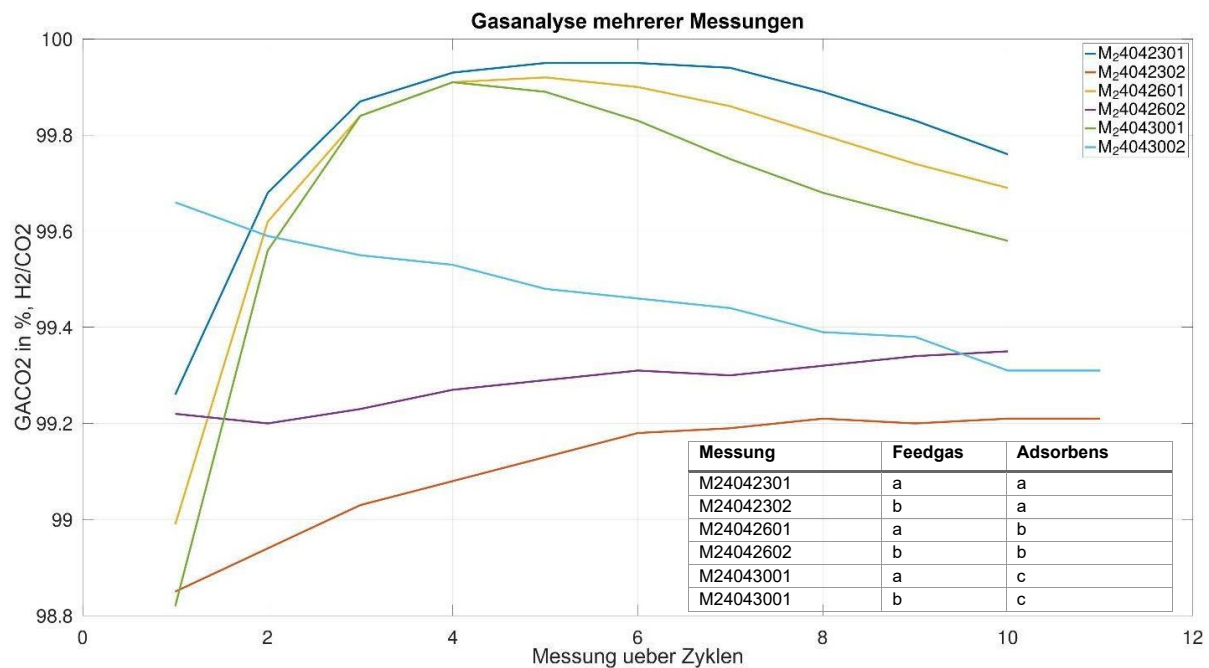


Abbildung 45. Vergleich des Adsorptionsverhaltens verschiedener Aktivkohlen. Feedgase: a) 75 % H₂ + 25 % CO₂, b) 75 % H₂ + 24 % CO₂ + 1 % CO. Adsorbentien: a) Aktivkohle Jacobi Ecosorb GA, b) Jacobi Ecosorb GA dotiert mit CuO, c) Jacobi Ecosorb GA dotiert mit CuSO₄. Versuche mit Feedgas b wurden mit Gemischen der jeweiligen Aktivkohlen mit Zeolith Köstrolith 5ABFK im Mischungsverhältnis 2:1 durchgeführt.

Nach erfolgreicher Implementierung der Automatiksteuerung durch den Projektpartner GESA wurden weitere Versuche mit CO-Feedgaskonzentrationen von 0 ppm, 1000 ppm und 10000 ppm durchgeführt. Im Ergebnis zeigte sich, dass der CO₂-Anteil des Produktgases in allen Versuchen deutlich unter 1 % lag und somit dahingehend die Zielstellung erfüllt wurde. Beim CO-Anteil im Produktgas zeigten die Analysen, dass dieser mit zunehmender Zyklenzahl immer höher wurde, und teils um mehr als eine Größenordnung über dem geforderten Wert von >10 ppm lag. Dies kann nur darin begründet sein, dass das CO₂ während der Regeneration des Adsorbers nicht vollständig desorbiert wird, und somit die Adsorption des CO zunehmend erschwert wird. Um diesem Problem zu begegnen, könnten beispielsweise die Adsorptionszeiten verkürzt werden, z.B. von 160 s auf 90s, allerdings zu Lasten der H₂-Ausbeute. Weitere Optionen wären zum Einen die Anhebung des Druckniveaus der Adsorption von 3 bar auf > 5 bar bzw. zum Anderen die Vergrößerung des Adsorbervolumens.

Nach der erfolgreichen Ersterprobung wurde der PSA-Demonstrator der ATI Küste GmbH in die von den Projektpartnern LIKAT, HDT und GESA errichtete Gesamtanlage

integriert (AP C-19, siehe Abbildung 46). Diesbezüglich fand zunächst die erforderliche Leckageprüfung mit Wasserstoff statt. Mit dem Austausch der Kunststoffleitungen auf der Vakuumpumpenseite des Demonstrators gegen 6 mm Edelstahlleitungen konnten letztlich sämtliche Leckagen beseitigt werden.



Abbildung 46. Gesamt- und Detailansicht des PSA-Demonstrators in der MEGA-Gesamtanlage.

Bei der begleitenden Erprobung der Gesamtanlage (AP C-20) wurde diese zunächst unter Verwendung eines sogenannten Dummy-Katalysators getestet, um die fehlerfreie Funktionalität der Anlage zu verifizieren. Dieser Katalysator bewirkte jedoch nicht die gewünschte Methanolreformierung, sondern stattdessen die direkte Zersetzung von Methanol zu CO und H₂. Die Gasausbeute betrug unter den gewählten Reaktionsbedingungen weniger als 100 mL min⁻¹ mit CO-Konzentrationen im Produktgas bis zu 30 %. In dieser Konstellation wurde das Gasaufbereitungssystem der ATI-Küste noch nicht in Betrieb genommen, da bei so starken Verunreinigungen das Adsorbens zu schnell ihre Funktionsweise verloren hätte. Im nächsten Schritt wurde der entwickelte Katalysator im Gesamtsystem getestet. In diesem Zuge wurde der Demonstrator der ATI Küste ebenfalls mit in Betrieb genommen. Hierdurch ließen sich unter geeigneten Bedingungen CO-Konzentrationen von rund 50 ppm erreichen, welche durch die nachgeschaltete Wassergas-Shift-Reaktion noch weiter verringert werden sollte. Beim Betrieb musste jedoch darauf geachtet werden, dass durch die Gasförderung des Kompressors kein Unterdruck in der Zuleitung der PSA entstand.

II.1.4 Teilprojekt D (HDT, LIKAT): Reaktor-Design und Demonstrator

Teilprojekt D-1 (HDT): Reaktor-Design und Realisierung des Demonstrators

Grundlage der Arbeiten im Teilprojekt D-1 war zunächst die Reaktorauslegung und Konstruktion (AP D-1.1). Hierzu wurden vorliegende Ergebnisse aus dem Projekt Metha-Cycle verwendet. Der beschriebene Reaktor an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg ist für die dort betriebene Miniplant wie folgt spezifiziert:

- Länge 720 mm, Innendurchmesser 82 mm, Material 1.4571
- Menge Katalysator max. 2.5 L
- Zwei-Zonen-Heizmanschette, Temperaturregelung über Thermoelemente
- Erfassung Temperatur Katalysatorbett, Vorheizstrecke und Heizmantel

Zu Beginn des Projektes sollten folgende Zielwerte mit dem neuen Methanolreformer erreicht werden:

- Betriebstemperaturen $< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, Druck 1 bar
- Masse Katalysator ca. 5 kg, Schüttdichte ca. 0.7 kg L^{-1}
- Länge Reaktor $\leq 1.8\text{ m}$, Volumen Reaktor ca. 8 L

Da der Demonstrator in einem Schrank mit einer Höhe von 2 m verbaut werden sollte und das Zielvolumen des Reaktors ca. 8 Liter beträgt, konnte von einem Innendurchmesser von nicht unter 80 mm ausgegangen werden (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8. Abschätzung Reaktorlänge und Reaktorvolumen.

Durchmesser Reaktor [m]	Grundfläche [m ²]	Notwendige Länge für Zielvolumen 8 L [m]	Volumen bei Ziellänge 1.8 m [L]
0.03	0.000706858	11.318	1.272
0.05	0.001963495	4.074	3.534
0.08	0.005026548	1.592	9.048

Für den Methanolreformer mussten weiter beim Reaktor konstruktiv folgenden Anforderungen berücksichtigt werden:

- Druckverlust (beeinflusst durch Länge/Durchmesser-Verhältnis)
- Möglichkeit verschiedener Temperierzonen
- Messung eines axialen Temperaturprofils
- Radiale Temperaturverteilung
- Mehrere unabhängige Heizzonen im Reaktor, welche über einzelne elektrische Heizmanschetten der Länge nach realisiert wurden.

Um einen modularen, kostengünstigen und platzsparenden Aufbau umzusetzen, wurde der Reaktor teilweise aus Standardbauteilen konstruiert. Bei der im vorherigen angenommenen Katalysatormenge und dem begrenzten Platzbedarf wurde ein Rohr mit einem Innendurchmesser von 81 mm angenommen. Als Anschlüsse boten sich Flanschverbindungen nach DIN11864-2 Form A an (siehe Anhang, Abbildung A3). Diese haben einen Außenflanschdurchmesser von 133 mm, bei einem Innendurchmesser von 81 mm. Im weiteren Projektverlauf wurden von den Projektpartnern folgende Eckdaten für den Katalysator und Reaktor vorgegeben:

- Katalysator: BiKat System 16.65 kg (Dichte 0.8 kg L⁻¹)
- Reaktorvolumen: 20.85 L

Mit diesen Werten wurde eine Reaktorauslegung durchgeführt. Da bei einem so großen Reaktorvolumen der Wärmetransport aus dem Reaktorbett eine erhebliche Herausforderung darstellte, mussten mehrere Reaktorrohre zum Einsatz kommen. Der Reaktor wurde daher als Rohrbündelreaktor konzipiert. Die Anzahl der Einzelrohre richtet sich nach dem Durchmesser der Einzelrohre und deren jeweilige Länge (siehe Anhang, Abbildung A4). Beschränkender Faktor ist wieder die Höhe der Anlage. Ein zuverlässiger Wärmetransport aus den Rohrbündeln wäre nur mit einem Aufbau wie bei einem Rohrbündelwärmetauscher zu realisieren gewesen. Dazu ist weiter eine aufwendige Temperierung notwendig, da ein Kühlmittelkreislauf mit einem Wärmeträgermedium umgesetzt werden müsste. Diese Anforderung hätte die Komplexität und den Platzbedarf der Anlage signifikant gesteigert. Weiter ist bei einem Rohrbündel eine gleichmäßige Durchströmung schwierig zu realisieren. Diese Faktoren führten zu einer negativen ingenieurstechnischen Bewertung dieses Konzeptes. Ein weiterer Punkt war, dass die Menge an Katalysator (ca. 16.65 kg) den Kostenrahmen des Projektes ebenfalls sprengen würde. Abschätzungen von den Projektpartnern beliefen sich auf einen fünfstelligen Betrag, pro Reaktorfüllung. Die

Standzeit des Katalysators ist weiter sehr begrenzt und es wären mehrere Füllungen notwendig gewesen.

Aus den genannten Gründen musste zunächst eine weitere Iterationsschleife in der Reaktor- und Katalysatorentwicklung durchgeführt werden, um eine effektive Verringerung der Katalysatormenge zu realisieren. Da Kreislaufführung, Erhöhung der Reaktionstemperatur und eine signifikante Erhöhung der Katalysatorstandzeit von den Partnern als technisch nicht umsetzbar bewertet wurden, wurde die Festlegung getroffen, dass als neue Zielsetzung bei verringerter Katalysatormenge eine Wasserstoffproduktionsrate von $100 \text{ L}_\text{N} \text{ h}^{-1}$ realistisch wäre. So könnte die prinzipielle Machbarkeit eines solchen Prozesses gezeigt werden. Dieser Vorschlag wurde mit dem Projektträger abgestimmt. Daraufhin wurden weitere Katalysatorkandidaten bei den Projektpartnern getestet. Es wurden Simulationen von Reaktoren mit einem Durchmesser von DN 125, DN 100 und DN 65 präsentiert (siehe Teilprojekt B).

Im weiteren Verlauf wurden verschiedene Varianten des Reaktors zeichnerisch entworfen und den Projektpartnern vorgestellt. Es wurden Varianten in DN50, DN65, DN100 und DN125 konstruiert. Nach gemeinsamen Beratungen wurde die Festlegung getroffen, den Reaktor als DN100 Variante weiter zu verfolgen. Darauf wurde durch HDT eine Konstruktionszeichnung für einen DN100 Reaktor erstellt und abgestimmt (siehe Anhang, Abbildung A5). Dieser Reaktor hatte ein Volumen im Katalysatorbett von 4.5 L. Es wurden zwei Reaktoren in Reihe geschaltet, damit konnte eine Katalysatormenge von ca. 7 kg realisiert werden. Aufgrund des großen Innendurchmessers, welcher dem geringen notwendigen Druckverlust geschuldet ist, wurden zur besseren radialen Wärmeverteilung Wärmeleitbleche vorgesehen. Diese sollten für eine homogene Temperaturverteilung im Reaktorbett sorgen. Für die Abstimmung hinsichtlich der Reaktionskinetik (AP D-1.2) sei an dieser Stelle auf die Ergebnisse des Teilprojektes B (FAU) verwiesen. Die Reaktoren wurden entsprechend der Konstruktionszeichnung gefertigt (AP D-1.3, siehe Abbildung 47), einer Druck- und Funktionsprüfung unterzogen und in die Anlage eingebaut.



Abbildung 47. Reaktor DN100 Wärmeleitbleche (oben) und Einzelteile (unten).

Im Arbeitspaket D-1.4 wurde das Lastenheft / Technologische Konzept der Anlage entwickelt. Es resultierten die in im Folgenden angegebenen Design-Durchsätze:

Edukte:

- Massenstrom Methanol $0\text{--}300\text{ g h}^{-1}$ aus einer Vorlage bei Normaldruck.
- Massenstrom Wasser $0\text{--}150\text{ g h}^{-1}$ aus einer Vorlage bei Normaldruck.

Für den Betrieb der Anlage sind verschiedene Temperaturniveaus vorgesehen. Die Vorlagebehälter und Pumpen werden unter Umgebungstemperatur betrieben. Nach den Pumpen folgt ein Mischer und dann ein Verdampfer, welcher die Temperatur des Methanol-Wasser-Gemisches auf $120\text{--}160\text{ °C}$ anhebt. Dort beträgt die maximal zulässige Betriebstemperatur der mit Prozessmedien in Berührung stehenden Anlagenkomponenten 200 °C . Ausnahmen davon sind die Wärmeübertrager, da die maximal zulässige Betriebstemperatur durch die vorgeschlagene Konstruktion

(Rohrschlangen eingegossen in Aluminium) beschränkt ist. Die Bauteile außerhalb des Methanolstranges sind entsprechend den auftretenden Temperaturen ausgelegt. Details zu den einzelnen Aggregaten sind im Folgenden aufgeführt.

Zum Design der Anlage, welche aus einem Methanolreformer, einer nachgeschalteten Gasreinigung und einer NT-PEMFC besteht, wurde ein Blockschaltbild erstellt (siehe Anhang, Abbildung A6). Diese schließt alle von den Projektpartnern untersuchten Gasreinigungsmethoden ein:

- Die **erste Variante** beruht auf einem neuartigen Niedrigtemperatur Verfahren der Wasser-Gas-Shift-Reaktion mittels SILP-Membranreaktoren (vgl. Teilprojekte B-2, B-3 und B-4).
- Die **zweite Variante** beinhaltet die präferentielle Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid in Gegenwart von Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen auf Basis selektiver Katalysatorsysteme (vgl. Teilprojekt A-2).
- Die **dritte Variante** ist eine CO-Reinigung auf Basis eines Druckwechseladsorptionsverfahrens (vgl. Teilprojekt C).

Im AP D-1.5 wurde nach Einigung aller Projektpartner auf das Gasreinigungskonzept das vollständige Anlagenkonzept entwickelt und über ein erweitertes Verfahrensfließbild dann das detaillierte R&I Fließbild für Anlage und Prozess erstellt (siehe Abbildung 48). Es folgt eine detaillierte Beschreibung.

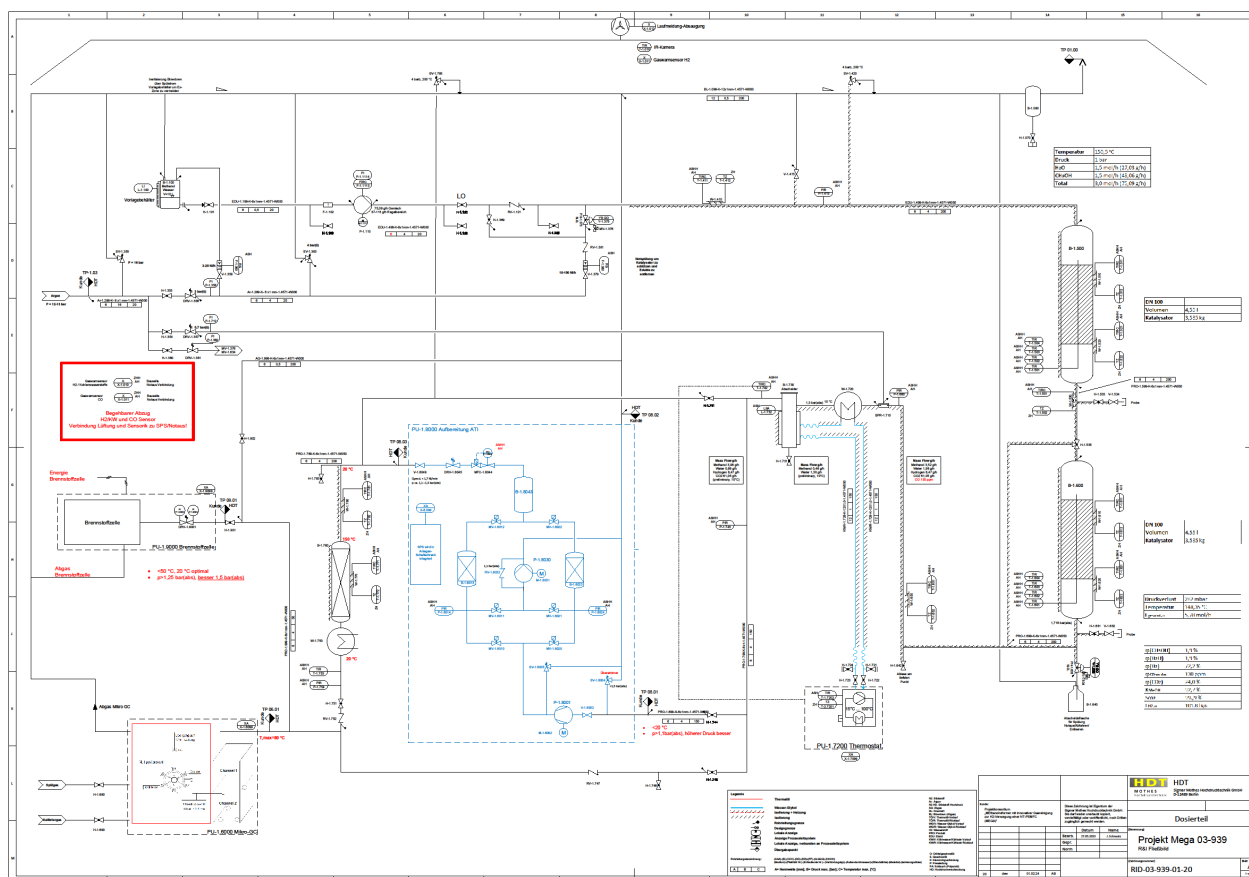


Abbildung 48. Fließbild der MEGA-Gesamtanlage.

Das Eduktgemisch (Methanol und Wasser) wird im Vorlagebehälter B-1.100 (Volumen 10 L) vorgelegt. Der Behälter verfügt über eine Füllstandsanzeige L-1.100, wo der Füllstand des Behälters abgelesen werden kann. Des Weiteren kann der Vorlagebehälter mit Hilfe des Krohne Durchflussmessers F-1.360 und dem Handventil V-1.359 mit Argon beschleiert werden. Der Vorlagebehälter verfügt über einen Abgang, der mit der Blowdown-Leitung verbunden ist. Nach dem Vorlagebehälter ist ein Handhahn H-1.101 zum Absperren des Behälters. Ihm folgt ein Handhahn H-1.103 zum Ablassen des Eduktgemisches und der Entlüftung der Leitung.

Der Pumpe P-1.110 ist ein Filter F-1.102 vorgeschaltet. An der Pumpe kann der Durchfluss F-1.1113 eingestellt werden und sie verfügt über eine Druckanzeige P-1.1114. Hinter der Pumpe ist ein Handhahn H-1.120 zum Absperren des Eduktstroms. Beim Anfahren der Pumpe ist dieser Handhahn H-1.120 geschlossen und der Handhahn H-1.123 geöffnet bis das Edukt aus dem Handhahn fließt. Wenn die Pumpe entlüftet ist, wird der Handhahn H-1.123 geschlossen und der Handhahn H-1.120 geöffnet und der Griff entfernt, sodass der Handhahn H-1.120 während des Betriebs der Anlage immer offen (LO) bleibt. Es folgt ein T-Stück, an dem ein

Handhahn H-1.369 die Spülung der Anlage mit Argon ermöglicht. In der Hauptleitung folgt ein Rückschlagventil RV-1.121 und ein Ablass-Handhahn H-1.230. Zur Notfallspülung (mit Argon) mündet in die Hauptleitung zum Reaktor 1 der pneumatische Kugelhahn PH-1.375 ein. Die weitere Leitung hinter diesem Kugelhahn ist mit einer Begleitheizung W-1.410 versehen. Diese Heizung wird mit den Temperatursensoren T-1.411 und T-1.412 überwacht. In dieser Leitung befindet sich ein Ablass-Handventil V-1.415 das mit der Blowdown-Leitung verbunden ist, ein Drucksensor P-1.413 und ein Abgang zu einem Sicherheitsventil SV-1.420 (4 bar). Die Leitung mündet in den ersten Reaktor B-1.500.

Der Reaktor 1 B-1.500 verfügt über zwei Heizzonen (W-1.510 und W-1.520). Die Heizung W-1.510 wird mit den Temperatursensoren T-1.511 und T-1.512 und die Heizung W-1.520 wird mit den Temperatursensoren T-1.521 und T-1.522 überwacht. Desgleichen wird die Temperatur in der Katalysatorschüttung des Reaktors 1 mit Hilfe von vier Temperatursensoren T-1.501, T-1.502, T-1.503, T-1.504 überwacht, welche sich im Führungsrohr der Wärmeleitbleche befinden.

In der Ausgangsleitung des Reaktor 1 B-1.500 befindet sich ein Abgang zu einen Handhahn H-1.533 mit anschließenden Handventil V-1.534. Des Weiteren befindet sich hier ein Drei-Wege-Handhahn H-1.535, womit der zweite Reaktor B-1.600 umfahren werden kann. Die Leitung zwischen den Reaktoren ist mit einer Begleitheizung (W-1.530) versehen. Diese Heizung W-1.530 wird mit den Temperatursensoren T-1.531 und T-1.532 überwacht.

Der Reaktor 2 B-1.600 verfügt über zwei Heizzonen W-1.610 und W-1.620. Die Heizung W-1.610 wird mit den Temperatursensoren T-1.611 und T-1.612 und die Heizung W-1.620 wird mit den Temperatursensoren T-1.621 und T-1.622 überwacht. Desgleichen wird die Temperatur in der Katalysatorschüttung des Reaktors mit Hilfe von vier Temperatursensoren T-1.601, T-1.602, T-1.603, T-1.604 überwacht.

In der Ausgangsleitung des Reaktor 2 B-1.600 befindet sich ein Abgang zu einen Handhahn H-1.631 mit anschließenden Handventil V-1.632. Angeschlossen ist ebenfalls ein Abgang zu einem pneumatischen Kugelhahn PH-1.633, der für die Spülung im Not-AUS (vgl. Teilprojekt E), zum Abfahren oder zur Entleerung der Anlage öffnet. In der Leitung vom Reaktor 2 zum pneumatischen Druckregelventil BPR-1.710 befinden sich der Eingang vom Drei-Wege-Handhahn H-1.636, ein Ablass-Handhahn H-1.642 und ein Drucksensor P-1.660.

Die Leitung zwischen dem Reaktor 2, dem Drei-Wege-Handhahn und dem pneumatischen Druckregelventil BPR-1.710 ist mit einer Begleitheizung W-1.650 versehen. Diese Heizung W-1.650 wird mit den Temperatursensoren T-1.651 und T-1.652 überwacht.

Die Leitung vom pneumatischen Druckregelventil BPR-1.710 führt über den Wärmetauscher W-1.720 in den Abscheider B-1.730. Die Temperierung des Wärmetauscher W-1.720 und des Abscheiders B-1.730 erfolgt über dem Thermostaten PU-1.7200 und wird über die Temperatursensoren T-1.7201 und T-1.7202 überwacht. In der Temperierleitung zum und vom Wärmetauscher W-1.720 und des Abscheiders B-1.730 sind zwei Absperrhähne H-1.723 und H-1.722, zur Entlüftung ein Handhahn V-1.721 und zum Ablassen der Temperierflüssigkeit ein Handhahn V-1.724 verbaut.

Der Abscheider B-1.730 kann über den Handhahn H-1.731 entleert werden. Der Füllstandwächter L-1.732 am Abscheider soll ein zu hohen Füllstand im Abscheider verhindern. Wenn der Füllstandwächter L-1.732 anspricht, wechselt die Anlage nach gegebener Zeit in Not-AUS.

In der Leitung hinter dem Abscheider ist ein Temperatursensor T-1.742 und ein Drucksensor P-1.743 verbaut. Nach dem Abscheider wird die Produktleitung der gasförmigen Produkte in drei Leitungen weiter verteilt. Die erste Leitung geht zum Behälter B-1.760. In dieser Leitung sitzt ein Absperr-Handhahn H-1.741, ein Abgang zu einem Sicherheitsventil SV-1.785 (4 bar) und ein Ablass-Handhahn H-1.783. Die Leitung vor dem Behälter B-1.760 ist mit einer Begleitheizung W-1.780 versehen. Diese Heizung wird mit den Temperatursensoren T-1.781 und T-1.782 überwacht. Der Behälter B-1.760 wird mit Hilfe der Heizung W-1.770 beheizt. Die Heizung W-1.770 wird mit den Temperatursensoren T-1.771 und T-1.772 überwacht. Der zweite Leitungsstrang führt zum Absperr-Handhahn H-1.744 zum Aufbereitungsmodul der ATI PU-1.8000, dessen Ausgangsleitung im Leitungsstrang in den Behälter B-1.760 mündet. Die dritte Leitung führt über einem Absperr-Handhahn H-1.745, einen Ablass-Handhahn H-1.746 und einem Rückschlagventil RV-1.747 zur Leitung zum Mikro-GC PU-1.6000, zur Brennstoffzelle PU-1.9000 oder zur Blowdown-Leitung.

Nach dem Behälter B-1.760 folgt in der Leitung ein Wärmeübertrager W-1.750 und danach ein Temperatursensor T-1.753 sowie ein Drucksensor P-1.754. Dem folgt ein Absperr-Handhahn H-1.751 und ein Rückschlagventil RV-1.752. Die Leitung mündet

in die Leitung zum Mikro GC PU-1.6000 und zur Brennstoffzelle PU-1.9000 oder zur Blowdown-Leitung über Absperr-Handhahn H-1.902.

Das Spülgas Argon wird aus dem Werksnetz mit einem Druck von 12-13 bar zur Verfügung gestellt. Zur Absicherung gegen Überdruck ist in der Leitung ein Sicherheitsventil SV-1.355 (16 bar) eingebaut. Nach dem Abgang zum Sicherheitsventil teilt sich die Leitung in drei Leitungen auf.

Im ersten Strang folgen ein Absperr-Handhahn H-1.353, ein Druckregelventil DRV-1.356 und danach ein Manometer P-1.359. Von der Hauptleitung geht ein Abgang zu einem Durchflussregler und -messer V-1.359 F-1.360 von Krohne ab, mit deren Hilfe der Beschleierungsstrom für den Behälter B-1.100 und des Blowdown-Systems eingestellt werden kann. Des Weiteren ist ein Sicherheitsventil SV-1.363 (4 bar) gegen Überdruck verbaut. Die Hauptleitung führt dann zu einem weiteren Durchflussregler und -messer V-1.379 F-1.380 von Krohne, mit dessen Hilfe der Spülstrom in der Anlage eingestellt werden kann. Nach dem Durchflussregler und -messer V-1.379 F-1.380 folgt ein Abgang zum Absperr-Handhahn H-1.369, mit dem die Anlage Inertisiert werden kann, und ein Abgang zu einem pneumatischen Hahn PH-1.375, der der Argon Spülung im Fall eines Not-AUS dient.

Im zweiten Strang folgen nach dem Sicherheitsventil SV-1.365 ein Absperr-Handhahn H-1.354, ein Druckregelventil DRV-1.357 und danach ein Manometer P-1.712. Mit Hilfe des Druckregelventil DRV -1.357 wird am BPR-1.710 der Prozessdruck an den Reaktoren B-1.500 und B-1.600 eingestellt und geregelt.

Der dritte Strang dient zum Einstellen des Vordruckes für die Magnetventile MV-1.376 und MV-1.634 sowie der pneumatischen Hähne PH-1.375 und PH-1.633. Nach dem Sicherheitsventil SV-1.365 folgt im dritten Strang ein Absperr-Handhahn H-1.380, ein Druckregelventil DRV-1.381 und ein am Druckregelventil verbautes Manometer P-1.382.

In die Blowdown-Leitung am oberen Ende des R&I binden die Sicherheitsventile SV-1.355, SV-1.363, SV-1.420, SV-1.785 und die Sicherheitsventile der Aufbereitung ATI PU-1.8000 ein. Des Weiteren werden in die Blowdown-Leitung sämtliche Abgasleitungen aus der Anlage eingebunden. In der Blowdown-Leitung befindet sich der Behälter B-1.090. Am Boden des Behälters B-1.090 befindet sich der Ablass-Handhahn H-1.070.

Im Zuge des Arbeitspaketes D-1.6 wurde eine Gefährdungsbeurteilung und Sicherheitsbetrachtung des Demonstrators durchgeführt. Die Gefährdungen durch die Anlage lassen sich in folgende Bereiche unterteilen:

- Explosionsgefahr
- Mechanische Gefährdung (Druck)
- Thermische Gefährdung (Temperatur)
- Chemische Gefährdung

Die Erkenntnisse aus den Gefährdungen flossen dann in die darauffolgende Sicherheitsbetrachtung HAZOP/PAAG ein, welche mit dem Projektpartner LIKAT durchgeführt wurde.

Explosionsschutz

In der Anlage kommen Edukte zum Einsatz, welche mit Luftsauerstoff explosionsfähige Gemische bilden können. Weiter werden im Reaktor Produkte gebildet, welchen die gleiche Eigenschaft zufällt. Aus all diesen Faktoren (vgl. Tabelle 9) ergibt sich ein Gefahrenpotential, welches im Folgenden erörtert wird.

Tabelle 9. Stoffe und relevante Kenngrößen für den Explosionsschutz.

	Ex-Gruppe	Temp.-Klasse	Zündtemperatur	Flammpunkt	Untere Explosionsgrenze	Brandgefahr
Methanol	IIA	T2	455 °C	9°C		3
Wasserstoff	IIC	T1	560 °C		4.0 Vol.-%	4
Kohlenmonoxid	IIA	T1	605 °C	-191,6 °C	10.9 Vol.-%	2
Kohlendioxid						
Argon						
Kühlwasser (VE)						

Bezüglich der Explosionsgruppe musste die Anlage für IIC und bezüglich der Temperaturklasse für T2 eingestuft werden (die maximal zulässige Oberflächentemperatur für T2 ist 300 °C). Für das Lösungsmittel Methanol ist der Flammpunkt unterhalb der Raumtemperatur von ca. 9 °C, daher können sich selbst bei Raumtemperatur oberhalb einer Flüssigkeitssäule entzündbare Dämpfe bilden.

Die Bewertung der Explosionsgefahr erfolgte anhand des Schemas der TRBS 2152 (siehe Anhang, Abbildung A7). Dieses Schema wurde folglich abgearbeitet (siehe Anhang, Tabelle A4). Die detaillierte Beschreibung der einzelnen Bereiche und Zoneneinteilung erfolgten in nachfolgender Tabelle 10. Die sich aus der Zoneneinteilung ergebenden weiteren Schutzmaßnahmen sind im Explosionsschutzdokument nach § 6 BetrSichV beschrieben. Die Anlage ist nicht für die Aufstellung in einer Ex-Zone geeignet.

Tabelle 10. Zoneneinteilung für Explosionsschutz.

Zoneneinteilung im Raum / im Bereich / in der Anlage	Zone* (4)	keine Ex-Zone (aufgrund Primärmaßnahmen)	Zone im Ex- Zonenplan dargestellt
Innerhalb der Rohrleitungen / Apparate der Anlage		x	
Abzugskabine	Zone 2, IIC, T2		x
Blow-Down-Leitung (innen) und kugelförmig 1 m um Austritt	Zone 2, IIC, T2		x

*anhand Richtwerten: Zone 0: $t > 1000 \text{ h a}^{-1}$; Zone 1: $10 \text{ h a}^{-1} < t < 1000 \text{ h a}^{-1}$; Zone 2: $t < 10 \text{ h a}^{-1}$.

Allgemeines Sicherheitskonzept

Im Folgenden wird eine Zusammenfassung des Sicherheitskonzeptes gegeben. Für detaillierte Informationen wird auf die Gesamtdokumentation der Anlage verwiesen. Im Besonderen sind die Risikobeurteilung, die Verriegelungsliste sowie das R&I-Fließbild zu studieren.

In vorherigen Ausführungen wurden die Gefahren durch die Anlage (mechanisch, thermisch, chemisch und Explosionsgefahr) bereits erläutert. Um diesen Gefahren entgegenzuwirken, wurde ein Sicherheitskonzept für die Anlage erstellt. Dieses basiert auf den Randbedingungen, dass ein kontinuierlicher Anlagenbetrieb und permanent anwesendes Bedienpersonal gegeben sind. Unter diesen Gesichtspunkten sind folgende Vorgaben einzuhalten:

- die Anlage muss bei sicherheitsunkritischen Abweichungen vom Normal-Betriebszustand selbstständig in den normalen Zustand zurückkehren,
- die Anlage muss bei sicherheitsrelevanten Abweichungen vom Normal-Betriebszustand selbstständig in einen sicheren Zustand fahren,

- die Anlage muss bei Ausfall der Energieversorgung selbstständig in einen sicheren Zustand fahren,
- die Anlage muss technisch dicht bzw. dauerhaft technisch dicht sein,
- die Anlage darf nur unter Einsatz von geschultem Bedienpersonal und unter Berücksichtigung aller Hinweise des Betriebshandbuches betrieben werden.

Normalbetrieb

Sicherheitsunkritische Abweichungen vom Normalbetriebszustand sind prozessbedingte Schwankungen, z. B. von Druck, Temperatur, Durchfluss und Füllstand. Diese werden durch die Regelfunktion der Steuerungstechnik ausgeglichen. Dabei werden die Sollwerte mit den Istwerten verglichen und Regelabweichungen durch die entsprechenden Stellglieder (Ventile, Pumpe, Heizung usw.) ausgeglichen und die Anlage in den Normalzustand geführt.

Sicherheitsrelevanten Abweichungen vom Normalbetriebszustand

Für die sicherheitsrelevanten Abweichungen vom Normalbetriebszustand sind Grenzwerte festgelegt, ab denen nicht mehr von sicherheitsunkritischen Abweichungen auszugehen ist. Wenn diese Abweichungen erreicht sind, „fährt“ die Anlage über Schaltungs- und Ablauffunktionen in einen sicheren Zustand (siehe Verriegelungsliste). Der sichere Zustand wird im Laufe dieses Berichts genauer definiert. Im Rahmen der Gefährdungsanalyse wurden alle relevanten Gefährdungen analysiert und die entsprechend notwendigen Maßnahmen festgelegt.

Unter Beachtung der genannten Vorgaben wurden die Auswahl und die Konfiguration der MSR-Komponenten getroffen. Weitere grundlegende Maßnahmen der Anlagensicherheit bestehen in der Verwendung von Armaturen, die für diesen Anwendungsfall ausgelegt sind.

Mechanische Gefährdung (Druck)

Alle Behälter, die in den Bereich der Druckgeräterichtlinie (DGRL) fallen, wurden dementsprechend nach Druckgeräterichtlinie gebaut. Wo notwendig, sind Sicherheitsventile mit EG-Baumusterprüfung eingebaut, um Geräte vor unzulässigem Überdruck zu schützen. Die Abblaseleitungen der Sicherheitsventile sind an ein Blowdown-System angeschlossen, um eine sichere Medienableitung zu gewährleisten. Alle verbauten Komponenten sind für die maximal zulässigen Drücke ausgelegt. Gemäß Definition nach BGR 104 ist eine auf Dauer technisch dichte

Apparatur realisiert, d. h. es sind lösbare Verbindungen eingesetzt, welche betriebsmäßig nur selten gelöst werden. Werden die Verschraubungen des Reaktors zum Ein- und Ausbau gelöst, wird nach jeder Remontage ein Drucktest durchgeführt, um eine auf Dauer technisch dichte Apparatur zu gewährleisten.

Thermische Gefährdung

Die Innenraumtemperatur der einzelnen Anlagenteile wird mit Temperaturfühlern überwacht. Zur Absicherung gegen unzulässige Übertemperatur sind alle elektrischen Heizungen mit 2 Temperaturfühlern ausgestattet. Ein Fühler regelt und führt bei auftretender Übertemperatur über die Steuerung zur Abschaltung. Der zweite Fühler ist an einen Sicherheitstemperaturbegrenzer angeschlossen.

Chemische Gefährdung

Für die eingesetzten Materialien (hauptsächlich Edelstahl 1.4404 und 1.4571) sowie auch die Dichtungsmaterialien gibt es hinreichende Betriebserfahrung, um Schädigung durch Korrosion o. ä. innerhalb eines Prüfintervalls auszuschließen. Es liegt in der Verantwortung des Betreibers, durch Vorversuche eine Eignung der Medien zu ermitteln.

Hinweis zur Abschaltung der Heizungen

Die Begleitheizung für die Rohrleitung sind jeweils mit 2 Temperatursensoren ausgerüstet (TIRC und TIZ). Beide Temperatursensoren sind an einen Sicherheitstemperaturbegrenzer (STB) angeschlossen. Wenn die Differenz zwischen beiden Fühlern einen gewissen Grenzwert überschreitet (z. B. ein Temperatursensor wurde nicht richtig montiert), schaltet der STB über einen Relais-Ausgang die Heizung aus. Das Thermoelement TIRC ist auf einen analogen Eingang der Steuerung gelegt und wird dort angezeigt und zur Regelung verwendet. Fällt das Thermoelement TIRC aus (z. B. Fühlerbruch), schaltet der STB intern den noch vorhandenen Wert des TIZ auf die Steuerung. Der STB bleibt aber weiterhin ausgelöst und die Heizung somit aus. Erst wenn beide Thermoelemente Fühlerbruch haben schaltet der STB den Ausgang zur Steuerung auf Fehler, d. h. der Messwert verschwindet auf der Steuerung, der Regler geht in Handstellung, es wird aber kein Alarm ausgelöst.

Sicherer Zustand der Anlage

Für die Anlage wird ein sicherer Zustand festgelegt (siehe Verriegelungsliste). Folgend sind stichpunktartig die resultierenden Schalthandlungen dargestellt:

Not-AUS

- Pneumatische Auf-Zu-Kugelhähne gehen in sichere Endlage
- Pneumatische Regelventile gehen in sichere Endlage
- Alle Heizungen werden ausgeschaltet
- Thermostat wird gestoppt
- Gaswarntechnik bleibt in Betrieb

Basierend auf den Ergebnissen der vorherigen Arbeitspakete wurde im AP D-1.7 das Basic-Engineering der Miniplant erstellt. Innerhalb des Projektkonsortiums wurde der Einsatz der möglichen CO-Reinigungsmethoden im Demonstrator erörtert. Nach eingehender Diskussion entschied man sich für eine Kombination aus WGS (Wassergas-Shift-Reaktion) und DWA (Druckwechseladsorption). Diese Methoden wurden dann in das PID der Anlage integriert. Die sich daraus ergebenden technischen Fragen wie Schnittstellen, Pumpengenauigkeit, Inertisierung und Anordnung der Komponenten wurden in Projektbesprechungen festgelegt. Die für die weitere Anlagenauslegung fehlenden Daten zum Druckverlust der Katalysatorschüttung wurden durch eine Simulation der Projektpartner geklärt. Weiterhin wurde entschieden, das bisher im zweiten Reaktor enthaltene zusätzliche Katalysatorbett in einen kleinen Reaktor auszulagern. Dazu musste das Anlagenkonzept durch HDT nochmals angepasst werden.

Nach Überarbeitung der Anlagenplanung wurde auf Basis des aktuellen Fließbildstandes die zugehörige Ausrüstungsliste erstellt und mit dem Projektpartner GESA für die Elektroplanung abgestimmt. Weiterhin wurden Anlagenkomponenten von HDT bei Lieferanten angefragt und weitere Abstimmungen mit dem Projektpartner LIKAT zur Bereitstellung von vorhandener Technik wie Pumpen, Durchflussmesser und Thermostat durchgeführt. Nach weiteren Anpassungen des Fließbildes wurde von den Projektpartnern beschlossen, die bisher zwei Pumpenstränge in der DWA zu einem Strang zusammenzufassen. Der Trockner vor der DWA sollte entfallen. Ebenso wurde ein Förderbereich für die Pumpen festgelegt, da bisher nur ein Betriebspunkt bekannt war. Diese Änderungen wurden wiederum in das Fließbild durch HDT eingearbeitet. Neue Erkenntnisse bei den Projektpartnern haben gezeigt, dass der zusätzliche Reaktor für die WGS an der bisher vorgesehenen Stelle nicht funktionieren würde. Der WGS-Reaktor sollte nach der PSA integriert werden. Dementsprechend

wurde das Fließbild nochmals durch HDT angepasst. Auf Grundlage der aktuellen Anlagenplanung konnte dann ein erster Entwurf des Anlagengestells und der Gesamtaufstellung vorgenommen werden (siehe Abbildung 49). Weiter wurden die im Fließbild angeführten Komponenten in einer vollständigen Ausrüstungsliste erfasst und im Detail spezifiziert. Erkenntnisse aus der HAZOP wurden berücksichtigt, wie beispielsweise eine Inertgasspülung des Vorlagebehälters.

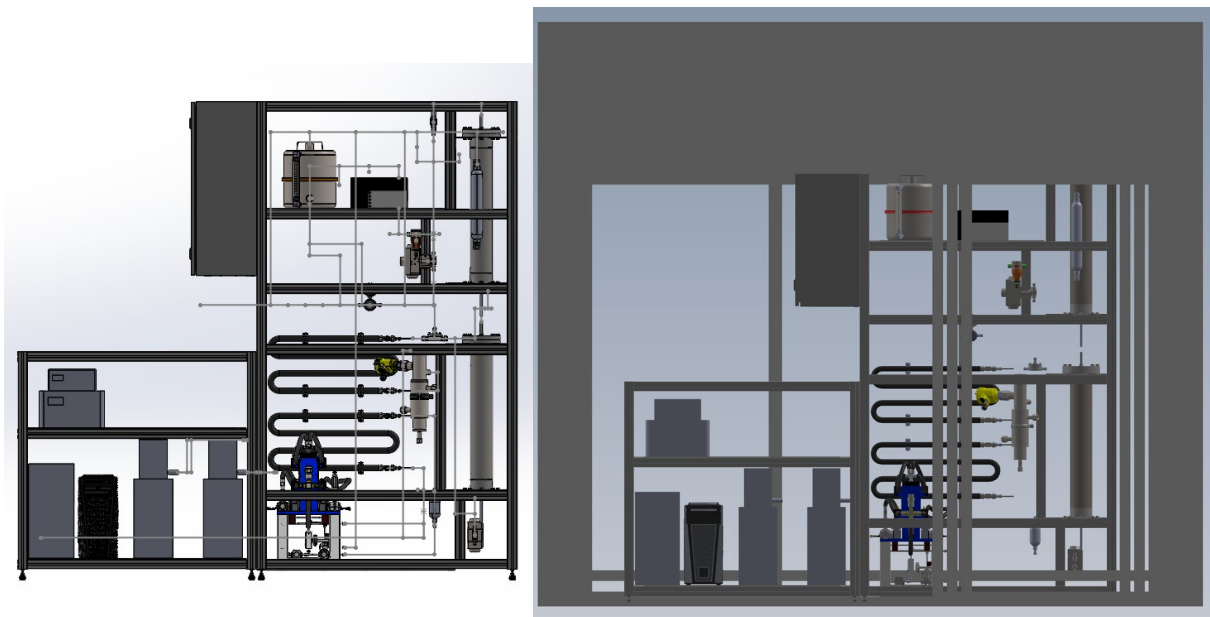


Abbildung 49. Entwurf 3D-Modell Anlage (links) und Gesamtaufstellung in Abzugskabine (rechts).

Aus dem erstellten CAD-Modell folgte das Detail Engineering (AP D-1.8). Es wurden Fertigungszeichnungen für die beiden Anlagengestelle abgeleitet (siehe Anhang, Abbildungen A8 und A9). Das große Gestell mit einem seitlich angebrachten Schaltschrank, für den Prozessteil der Anlage. Ein kleines Gestell für die Thermostaten, den Mikro-GC, den Steuerungs-PC sowie die Brennstoffzelle. Auf der Oberseite des kleinen Gestells wurde eine Arbeitsfläche für den Bediener geschaffen auf der ein Bildschirm positioniert werden kann, falls dieser später benötigt wird.

Mit dem finalen Fließbild wurde mit der Auswahl und Bestellung der Anlagenkomponenten durch HDT begonnen. Dazu gehörte auch die Bestellung des Abscheiders im Prozessteil der Anlage. Mit den Informationen aus dem Fließbild und der Ausrüstungsliste wurde dieser in Zusammenarbeit mit dem Lieferanten konstruiert (siehe Anhang, Abbildung A10). Die notwendigen Anschlüsse wurden entsprechend der Anforderungen an den Durchsatz festgelegt, ebenso die Auslegungsdaten, die auch den Temperaturbereich für das Kühlmedium im Doppelmantel berücksichtigten. Neben dem Abscheider wurden weitere Komponenten der Anlage ausgelegt,

angefragt und bestellt. Die Vorlage für das Methanol-Wasser-Gemisch wurde als Sicherheitsbehälter ausgeführt. Durch die Ergebnisse der HAZOP war eine dauerhafte Inertgasspülung dieses Behälters notwendig geworden. Um diese umzusetzen wurde zusätzlich Anschlüsse vorgesehen und der Behälter als Sonderausführung durch den Zulieferer gefertigt. Die Komponenten der Anlage wurden final in der Ausrüstungsliste spezifiziert und bestellt. Dabei handelte es sich auch um die Heizmanschetten für die Reaktoren, den Füllstandgrenzwertschalter für den Abscheider, Messtechnik wie Druck- / Temperatursensoren und Manometer. Ebenso bearbeitet wurden die Druckminderer und die notwendigen Schwebekörperdurchflussmesser. Bei der Lieferung der Komponenten erfolgte eine Wareneingangskontrolle und eine Prüfung der beigegebenen Dokumentation. Bei Materialzeugnissen erfolgte ein Abgleich mit den Heat Codes auf dem Material. Die gelieferte Dokumentation wurde in der Gesamtdokumentation der Anlage eingearbeitet.

Neben der Bestellung von Komponenten wurde mit den Projektpartnern nach geeigneten Teilen gesucht, welche beigegeben werden konnten. Dabei wurde vom Projektpartner LIKAT eine dort vorhandene Dosierpumpe geliefert, welche in der Anlage das Methanol-Wasser-Gemisch in den Reaktor fördern sollte (vgl. AP D-2.1). Diese wurde testweise in Betrieb genommen und später in die Anlage als Pumpe integriert. Ebenso wurde in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner LIKAT ein neuer Thermostat von der Firma Lauda beschafft, welcher den Wärmetauscher und den Abscheider mit Kühlmedium versorgte.

Im Zuge der Arbeitspaketes D-1.9 wurden die bestellten Anlagengestelle geliefert und durch HDT aufgebaut. Passende Bodenplatten auf einigen Ebenen erlauben eine Positionierung von Komponenten in den Gestellen. Nach dem Eintreffen der bestellten Komponenten und deren Prüfung konnte mit dem Aufbau der eigentlichen Anlagentechnik begonnen werden. Auf der obersten Ebene im Gestell für die Anlage wurde der Vorlagebehälter für das flüssige Edukt platziert. Als Verbindungstechnologie für Rohrleitungen und Komponenten kommen in der Anlage Klemmringverschraubungen zum Einsatz. An der vom LIKAT beigegebenen Pumpe wurden die Fittings und die Verrohrung aus Kunststoff durch Komponenten aus Edelstahl ersetzt. Damit wird eine sichere und dauerhaft technisch dichte Verbindung erreicht, welche bei dem brennbaren Medium notwendig geworden war. Weiter ist die Druckfestigkeit des Materials und der Verbindungen deutlich höher als mit den bisher verbauten Verbindungselementen aus Kunststoff.

Nach der Montage der Hauptkomponenten wurde im Arbeitspaket D-1.10 die Verrohrung und Endmontage von Armaturen, Messtechnik und Gaswarntechnik vorgenommen. Auf der Druckseite der Pumpe wurden die notwendigen Rohrleitungen, Kugelhähne und auch die geplante Messtechnik installiert. Bei der Anordnung dieser wurde neben technischen Notwendigkeiten auch die praktische Bedienbarkeit der Anlage berücksichtigt. Hinzu kam eine sichere Befestigung aller Komponenten im Gestell, auch für einen späteren sicheren Transport der Anlage zum LIKAT nach Rostock. Auf der rechten Seite des Gestells wurden die Reaktoren sowie der Blowdown-Behälter montiert. Diese Komponenten wurden ebenfalls verrohrt (siehe Anhang, Abbildung A11).

Das für den Betrieb der Anlage benötigte Argon wird auf der Gestellebene unter dem Vorlagebehälter dem Prozess zugeführt. Dort wurde die geplante Gasstrecke, in der verschiedene Druckminderer und Manometer verbaut sind, installiert (siehe Anhang, Abbildung A12). Gemessen wird die Menge des eingesetzten Gases durch Schwebekörperdurchflussmesser, welche sich an der Hinterseite des Gestells befinden. Einer dieser Durchflussmesser verfügt über einen Schaltkontakt zur Überwachung der Gasmenge. Dadurch wird eine konstante und sichere Inertisierung des Vorlagebehälters im Prozess sichergestellt.

Auf der untersten Ebene im großen Gestell wurden der Abscheider, welcher die Flüssigkeit aus dem Produkt der Reaktoren kondensiert, installiert (siehe Anhang, Abbildung A13). Von dem Thermostat verlaufen installierte Rohrleitungen zum Mantel des Abscheiders, um diesen mit Kühlwasser zu versorgen. Der zugehörige Wärmetauscher, welcher vor dem Abscheider sitzt, befindet sich an der Rückwand des Gestells. Auch dieser wird mit Wasser aus dem genannten Thermostaten gekühlt. Die Rohrleitungen mit Kühlwasser wurden isoliert, wie auch der Mantel des Abscheiders.

Bei dem Aufbau der Anlage stand das Modul zur Abgasreinigung vom Projektpartner ATI noch nicht zur Verfügung. Dieses sollte nach Absprache erst später am LIKAT durch den Projektpartner integriert werden. Daher wurde auf dem Boden des Gestells der Bauraum für diese Komponente ausgespart. Die notwendigen Rohrleitungen wurden installiert.

Für die Temperierung der großen Reaktorrohre kommen vorgefertigte Heizmanschetten der Firma Horst zum Einsatz. In diesen sind unter Isoliermaterial die Heizleitungen fertig konfektioniert, ebenso die notwendigen Sensoren für die

Überwachung der Temperatur. Bei kleineren Anlagenteilen, wie bei Rohrleitungen und dem Behälter mit dem Katalysator zur CO-Entfernung, kam Heizband zum Einsatz. Dieses wurde entsprechend der benötigten Heizleistung bestellt und um die Rohrleitungen gewickelt. (siehe Anhang, Abbildungen A14 und A15).

Nach der vollständigen Verrohrung der Anlage wurden zu Beginn des Arbeitspaketes D-1.11 zunächst Drucktests an Rohrleitungen durchgeführt, welche mit Begleitheizungen umwickelt werden sollten. Grund dafür ist die Erfahrung, dass sich nach dem Umwickeln der Rohrleitungen mit Heizband eine Suche nach Leckagen, und deren Behebung, sehr aufwendig gestaltet. Dazu wurden zunächst die Anlagenteile mit Stickstoff beaufschlagt und der Druckabfall über die Zeit gemessen. Undichtigkeiten wurden durch das Nachziehen von Verbindungen beseitigt. Abschließend wurden die Rohrleitungen mit Helium beaufschlagt und deren Dichtheit mit einem empfindlichen Helium-Detektor erneut überprüft.

Der elektrische Betriebstest (Loop-Check), der Betriebstest der Steuerung, ein Testbetrieb mit Wasser zur Überprüfung der Funktionalität und eine Abnahme der Anlage erfolgte nach Auslieferung beim Projektpartner LIKAT (AP D-1.12).

Nach der Fertigstellung des mechanischen Aufbaus der Anlage in Berlin wurden die Gestelle versandfertig gemacht. Mit einem LKW erfolgte im Juni 2024 die Anlieferung bei unserem Projektpartner LIKAT in Rostock. Dort wurden die Gestelle in einen vorhandenen begehbaren Abzug eingebracht, wo auch später der geplante Anlagenbetrieb durchgeführt werden soll (siehe Abbildung 50). Durch den Projektpartner GESA erfolgte nach der Einbringung der Gestelle die Feldverdrahtung der Anlage (vgl. AP E-7). Nach dem Abschluss der Arbeiten konnte ein gemeinsamer Loop-Check der verbauten MSR-Technik durchgeführt werden. Dazu wurde zunächst der Schaltschrank und der zugehörige Steuerungs-PC in Betrieb genommen. Die einzelnen an die Steuerung angebundenen Komponenten konnten dann auf ihre Funktionsfähigkeit getestet werden. Nach der Bestätigung der elektrischen Funktionsfähigkeit der Anlage wurden die in der Verriegelungsmatrix definierten Abschaltungen getestet. Weiter konnten die verbauten Sicherheitseinrichtungen erfolgreich geprüft werden.



Abbildung 50. Aufstellung der vormontierten Gestelle im Abzug des LIKAT.

Mit dem Projektpartner LIKAT erfolgte nach dem Aufbau der Anlage ein Probetrieb mit Wasser (vgl. AP D-2.3). Dazu wurde der Vorlagebehälter gefüllt und Heizungen der Anlage auf Solltemperatur gefahren. Die Dosierpumpe wurde in Betrieb genommen und das Wasser in der vorgewählten Menge vollständig verdampft. Der produzierte Dampf konnte im Kühler und Abscheider verflüssigt werden. Der Prozess wurde dabei über die Steuerung überwacht. Dabei erfolgte eine erste Einweisung mehrere Mitarbeiter des Projektpartners.

Im Zuge der durch LIKAT durchgeführten Arbeiten zur Inbetriebnahme hat HDT das LIKAT bedarfsgerecht unterstützt und technischen Support bei der Störungssuche sowie -beseitigung geleistet (AP D-1.13). Es wurden gemeinsam mit dem Projektpartner GESA Anpassungen an der Steuerung und Verriegelungsliste durchgeführt, um die Anlage erfolgreich betreiben zu können. Weiter wurden an der

Anlagenkonfiguration technische Optimierungen vorgenommen. Beispielsweise wurde die Verrohrung des Blowdown-Systems angepasst um im Fehlerfall zuverlässig Flüssigkeiten abführen zu können. Hiermit war seitens HDT der Projektmeilenstein MS3 (Aufbau und Funktionstauglichkeit des Demonstrators) erfüllt.

Zur Bewertung der Prozessgliederung und des Scale-Up (AP D-1.14) wird an dieser Stelle auf die Austestung durch den Projektpartner LIKAT verwiesen. Die Abstimmung und Koordination (AP D-1.15) erfolgte in regelmäßigen Projektmeetings mit den Partnern über die gesamte Laufzeit des Projektes.

Teilprojekt D-2 (LIKAT): Peripherie und Betrieb des Demonstrators

Ziel des Teilprojektes D-2 war die direkte Unterstützung des Partners HDT bei Planung und Aufbau des Demonstrators, die Bereitstellung des Aufstellungsortes sowie notwendiger Peripherie und der anschließende Testbetrieb der Gesamtanlage.

Wie bereits in Teilprojekt D-1 beschrieben, wurde zunächst als Teil des Arbeitspaketes D-2.1 ein geeigneter Aufstellungsort für den Demonstrator festgelegt. Hierfür wurde eine begehbare Abzugskabine im 2022 eröffneten Transfer-Technikum „Catalysis2Scale“ ausgewählt (siehe Abbildung 51 links). Die Abzugskabine verfügte bereits über Gasentnahmestellen für Druckluft, Argon und Stickstoff, ausreichende elektrische Versorgung sowie eine Abluftfördermenge von $1250 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. In enger Zusammenarbeit mit allen Projektpartnern wurde daraufhin die Infrastruktur des Abzuges auf die versorgungs- und sicherheitstechnischen Anforderungen der Demonstrationsanlage abgestimmt und gegebenenfalls angepasst. Zunächst wurde Gaswarn- und Sicherheitssensorik in Form von jeweils einem CO-Sensor, H₂-Sensor und Methanolsensor der Firma Dräger installiert und mit der Not-Ausschaltkette verknüpft (siehe Abbildung 51 mittig). Die Auslieferung und Inbetriebnahme dieser Sensoren verzögerte sich aufgrund von Lieferschwierigkeiten bis in den Juli 2024, sodass erst ab diesem Zeitpunkt mit chemischen Arbeiten an der MEGA-Anlage begonnen werden konnte. Ebenso wurde eine Helium-Entnahmestelle zum Betrieb des Mikro-GCs hinzugefügt (siehe Abbildung 51 rechts). Eine zusätzliche Notabschaltung der Stromversorgung ohne Unterbrechung der hauseigenen Gaszufuhr wurde installiert, um einen Spülbetrieb im Havariefall zu ermöglichen. Weiterhin wurden zur Unterstützung des Teilprojektes D-1 (spezifisch AP D-1.8) eine Dosierpumpe für das Eduktgemisch bereitgestellt sowie ein neuer Thermostat der Firma Lauda beschafft, welcher für die Kondensation nicht umgesetzter Reaktanten im Abscheider vorgesehen war.



Abbildung 51. Begehbare Abzug im LIKAT-Technikum (links), Gaswarnsensorik (Mitte) und He-Entnahmestelle (rechts).

Im Zuge des Arbeitspakets D-2.1 sollte ebenfalls eine Brennstoffzelle beschafft werden. Diese wurde nach den Vorgaben der Projektpartner ATI, FAU und HDT beim Unternehmen balticFuelCells GmbH angefragt und bestellt (siehe Abbildung 52 links). Es handelt sich hierbei um ein kompaktes Tischgerät, welches aus einem Brennstoffzellen-Stack (12 Zellen), einer integrierten Wasserkühlung, einer Luft-Ansaugpumpe, einem automatisierten Entlüftungsventil sowie einer elektronischen Steuereinheit besteht. Die elektrischen Nennwerte dieser Brennstoffzelle belaufen sich auf eine Spannung von 5-11 V, eine Stromstärke von max. 18 A und eine Leistung von bis zu 120 W. Die Steuerung und Datenaufzeichnung des Gerätes geschieht über eine USB-Schnittstelle zu einem PC. Die Steuereinheit wurde separat mit einer Laborstromversorgung (12 V, max. 5 A) versorgt. Als Verbraucher wurde ein Bremswiderstand des Unternehmens SySiK GmbH bestellt (siehe Abbildung 52 rechts), welcher bei einem Widerstand von max. 1.6 Ω mit bis zu 400 W betrieben werden kann.

Die bereits im Teilprojekt A ausgiebig genutzte Mikro-GC sollte anschließend ebenfalls im begehbaren Abzug installiert werden (AP D-2.2). Diese wurde nach der Anlieferung der MEGA-Anlagengestelle auf dem zweiten Gestell aufgebaut, mit dem Demonstrator verrohrt und der PC für Messung und Überwachung neben dem Abzug aufgestellt. Die Kalibrierung wurde erneut mit diversen vorgemischten Prüfgasen verifiziert.



Abbildung 52. Brennstoffzelle von balticFuelCells GmbH (links) und Bremswiderstand (rechts).

Vor der eigentlichen Inbetriebnahme des Demonstrators mit dem dafür vorgesehenen Ru-SLP-Katalysator wurde im Zuge des AP D-2.3 mit den Partnern abgestimmt, für die Testung der Anlage an realitätsnahen Bedingungen einen „Dummy“-Katalysator zu beschaffen. Dieser sollte zur Simulation der Temperatur-, Fluss- und Druckeigenschaften der Reaktoren dienen. Anfragen bei großindustriellen Anbietern zum Erwerb eines kommerziellen Methanolreformerkatalysators waren bedauerlicherweise erfolglos. In Zusammenarbeit mit dem Unternehmen Berlin Catalysts GmbH sollten daraufhin 10 kg eines Dummy-Katalysators hergestellt werden. Hierzu wurden zunächst verschiedene Formkörper aus insgesamt 10 unterschiedlichen Trägermaterialien (α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , Sn-dotiertes γ - Al_2O_3 , Rutil- TiO_2 , Anatas- TiO_2 , monoklines ZrO_2) einem thermochemischen Belastungstest ausgesetzt, welcher bei signifikant harscheren Bedingungen (3 g Material, 300 °C, 2.25 mL min⁻¹ Flüssigkeitsdosierung mit MeOH / H₂O) durchgeführt wurde. Nach einer anschließenden Bruchfestigkeitsprüfung sowie einer Testung der vielversprechendsten Proben mit einer Beladung von 1 wt.% Ru wurde als Dummy-Katalysator 1 wt.% Ru/ ZrO_2 ausgewählt.

Nach der Lieferung des Demonstratorgestells durch den Partner HDT und dem Testbetrieb mit Wasser (siehe Teilprojekt D-1, AP D-1.12) wurde der Projektpartner ATI beim Einbau und den anfänglichen Tests der PSA (siehe Teilprojekt C, AP C-19) unterstützt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass das pneumatische Druckregelventil BPR-1.710 für unregelmäßige Gaszufuhr zum Kompressor führen könnte, wenn die Fördermenge des Kompressors nicht exakt auf die Gasentwicklung im Reaktor abgestimmt wird.

Zur schrittweisen Erprobung des Gesamtprozesses (AP D-2.4) wurden insgesamt 4980 g des Dummy-Katalysators in Reaktor 1 des Demonstrators gefüllt sowie der

Vorratsbehälter mit einer äquimolaren Mischung aus Methanol und Wasser gefüllt. Zur Überprüfung der Produktgasmenge wurde nach der Mikro-GC ein Durchflussmesser installiert. Anschließend wurde die Anlage unter Argon auf Solltemperatur (150 °C) aufgeheizt, die Argonspülung gestoppt und mit der Flüssigkeitsdosierung begonnen. Dabei wurde der im R&I-Fließbild vorgegebene Fluss von 1.5 mol h⁻¹ MeOH / H₂O eingestellt. Nach etwa 20 min konnte der Beginn einer drastischen Temperaturerhöhung (bis zu 30 °C) in der obersten Schicht des Katalysatorbetts beobachtet werden, welche sich über die Zeit durch den gesamten Reaktor fortsetzte. Da die Methanolreformierung ein endothermer Prozess ist, wurde vermutet, dass es sich hierbei um eine exotherme Adsorption von CO₂ auf dem basischen Träger (ZrO₂) handelt. Nach der Stabilisierung der Reaktionstemperaturen konnte nur ein geringer Produktgasstrom von etwa 100 mL s min⁻¹ gemessen werden. Anhand des Mikro-GC handelte es sich hierbei um eine Zersetzung des Methanols in CO und Wasserstoff, mit CO-Konzentrationen von ca. 30 %. Weiterhin war ein vertikaler Temperaturgradient sowohl im gefüllten wie auch leeren Reaktor erkennbar, wobei die Temperatur im Zentrum der Reaktoren um teils 15-20 °C höher waren als am Eingang / Ausgang der Reaktoren.

Eine Erhöhung der Flüssigkeitsdosierung und eine Verringerung des MeOH-Anteils im Edukt (auf MeOH:H₂O 1:4) zeigten nur geringe Auswirkungen auf die Produktivität und Selektivität der Reaktion. Ebenso konnte eine starke Fluktuation des Produktgasstromes festgestellt werden. Beispielsweise wurden bei einem Mittelwert von 200 mL min⁻¹ Schwankungen zwischen 60 und 350 mL min⁻¹ beobachtet. Dies konnte auf die Wärmetauscher nach den Reaktoren zurückgeführt werden, bei denen durch Kondensation vermutlich Flüssigkeitspfropfen entstanden, welche sich nach kurzer Zeit durch Aufbau von Vordruck lösten. Da das Produktgas nach dem Reaktor das pneumatische Druckregelventil BPR-1.710 unbeheizt passierte, war dort eine Kondensation der Edukte nicht ausgeschlossen. Aus diesem Grund wurde für alle weiteren Tests der Anlage das Druckregelventil überbrückt und die Methanolreformierung bei autogenem Druck durchgeführt. Weiterhin wurde an die Stelle des Druckregelventils ein 100 µm-Partikelfilter eingebaut und mit einem separaten Heizband bis zur Mündung in den Wärmetauscher auf 150 °C geheizt. Zur Vorbereitung auf eine Befüllung der Reaktoren mit dem oxidationsempfindlichen Ru-SLP-Katalysator wurde zudem eine zweite Ar-Spülleitung angebracht, bei der eine zuvor blindverschraubte Leitung in der Gasversorgung der Tankspülung (hinter

Handhahn H-1.353) direkt mit dem Probennahmeventil V-1.632 des zweiten Reaktors verrohrt wurde. Dies erlaubte eine Spülung der Reaktoren sowohl von der Pumpenseite als auch der Abscheiderseite.

Im Folgenden wurde eine modulare Testung der Gasreinigungssysteme durchgeführt. In Vorbereitung wurde eine Flüssigkeitsdosierpumpe (baugleich mit P-1.110) am Kopf des WGS-Reaktors angeschlossen, um die Wasserdosierung für die WGS-Reaktion zu ermöglichen. Des Weiteren wurde ein Abscheider in Form einer gasdicht-verschlossenen Glasflasche am Ende der Temperierleitung installiert, um das nicht umgesetzte Wasser der WGS-Reaktion aufzufangen. Der WGS-Reaktor B-1.760 wurde daraufhin zur Befüllung ausgebaut. Es standen insgesamt 31.7 g des kommerziellen WGS-Katalysators ShiftMax™ 240 (Clariant) vom Partner FAU zur Verfügung. Zur Vermeidung von Totvolumen und der Verbesserung des Temperaturprofils des Reaktors wurde der Katalysator mechanisch mit Quarzsplitt vermischt, um ein Schüttvolumen von 125 mL zu erreichen. Anschließend wurde der WGS-Reaktor wieder ordnungsgemäß im Demonstrator verbaut, das System auf Dichtigkeit geprüft und der WGS-Katalysator über Nacht bei 180 °C in verdünntem Wasserstoff (5 % in Ar) reduziert. Dieser Wasserstoff wurde mittels eines zusätzlichen MFCs bereitgestellt, der eine Versorgung des WGS-Reaktors, der PSA oder der NT-PEMFC ermöglichte. Da in der vorliegenden Konfiguration der Anlage ein Bypass des WGS-Reaktors beim Betrieb der PSA nicht möglich war, wurde dieser in den Betriebstests der PSA auf 125 °C heruntergekühlt, um die Rückreaktion zu minimieren.

In Kooperation mit den Partnern ATI und GESA wurde die Automatisierung der PSA getestet und deren Leistungsfähigkeit geprüft. Hierzu wurden sowohl vorgemischte Prüfgase als auch mittels MFCs hergestellte Gasgemische mit bis zu 9.200 ppm CO getestet. Bei einem Gesamtfluss von 1 L_N min⁻¹ (74.85 % H₂, 24.85 % CO₂, 3.000 ppm CO) in die PSA konnten bei dauerhaftem Betrieb (Maximaldruck der Adsorber 2.46-2.69 bar, Outlet-MFC 300-350 mL_N min⁻¹) Konzentrationen von rund 400 ppm CO erreicht werden. Zu Beginn der Testung konnte kein CO₂ detektiert werden. Die Konzentration von CO₂ nahm jedoch mit der Zeit langsam zu (siehe Abbildung 53). Dies deutet auf einen langsamen Sättigungseffekt des Adsorbentmaterials hin. Dieser Effekt wurde schon im Vorfeld durch Partner ATI beobachtet (vgl. Teilprojekt C). Höhere Ausgangsflüsse führten zu unzureichenden Drücken während der Adsorptionsvorgänge.

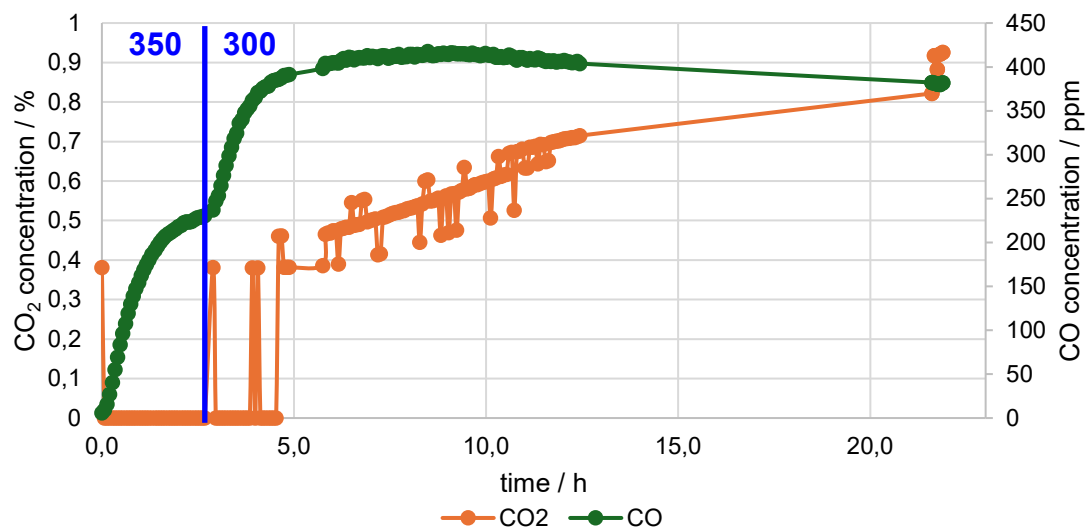


Abbildung 53. CO₂- und CO-Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit während der PSA-Tests ohne WGS mit Eingangsfluss 1000 mL_N min⁻¹. Bedingungen: Ausgangsfluss 350 mL_N min⁻¹ bzw. 300 mL_N min⁻¹ (Umschaltung blau markiert), Eingangskonzentrationen H₂ 74.85 %, CO₂ 24.85 %, CO 3.000 ppm.

Anschließend wurde der WGS-Reaktor auf seine Betriebstemperatur von 180 °C aufgeheizt und mit der Wasserdosierung (0.5 mL min⁻¹) für die chemische CO-Reinigung begonnen. Bei einem Ausgangsfluss von 350 mL_N min⁻¹ konnte die CO-Konzentration bereits auf ca. 10-11 ppm gesenkt werden (siehe Abbildung 54). Im weiteren Verlauf der Tests wurden die Parameter Ausgangsfluss und Wasserdosierung variiert. Bei Verringerung des Ausgangsflusses auf 300 bzw. 250 mL_N min⁻¹ verringerte sich entsprechend der CO-Anteil des Produktgases, da sich hierdurch ebenfalls der Maximaldruck der Adsorption erhöhte. Hierdurch konnte die CO-Konzentration des Produktgases auf unter 10 ppm verringert werden, senkte jedoch ebenfalls die Produktivität des Systems. Die Wasserdosierung musste abhängig von der Belastung des WGS-Reaktors gewählt werden, war jedoch selbst bei Verringerung von 0.5 mL min⁻¹ auf 0.3 mL min⁻¹ ausreichend für das Erreichen von < 15 ppm CO.

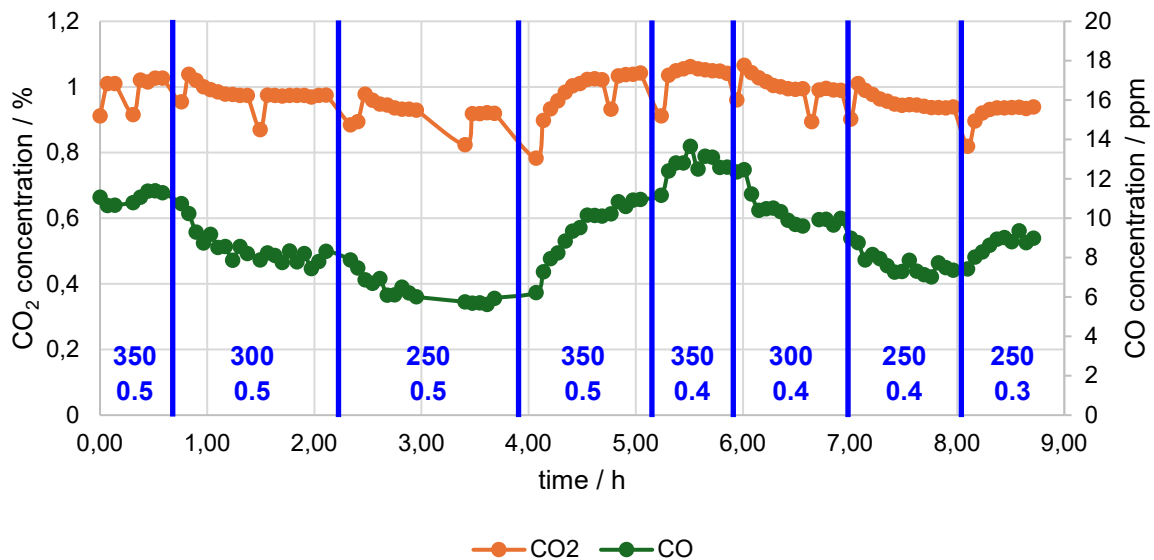


Abbildung 54. CO₂- und CO-Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit im kombinierten PSA / WGS-Betrieb mit Eingangsfluss 1000 mL_N min⁻¹ und Eingangskonzentrationen H₂ 74.85 %, CO₂ 24.85 %, CO 3.000 ppm. In den blau unterteilten Segmenten sind die jeweiligen Einstellungen für Ausgangsfluss der PSA (oberer Wert in mL_N min⁻¹) sowie der Wasserdosierung (unterer Wert in mL min⁻¹) angegeben. Schwankungen des CO₂-Wertes wurden durch die Detektion von Wasser im CO_x-Kanal verursacht, welches nach der jeweils ersten Messung zusammen mit dem CO₂ eluierte.

Nachfolgend wurde zusätzlich die CO-Eingangskonzentration variiert sowie ein Ab- und Anfahren der WGS durchgeführt (siehe Abbildung 55). Trotz der Verdreifachung der Menge an CO verblieb die Konzentration im Produktgas bei 250 mL_N min⁻¹ Ausgangsfluss und 0.3 mL min⁻¹ Wasserdosierung nah an 10 ppm. Allerdings führte eine Erhöhung des Ausgangsflusses auf 300 mL_N min⁻¹ bereits dazu, dass selbst bei Variation der Wasserdosierung 10 ppm nicht mehr erreicht werden konnten. Dies wurde durch eine zu große Belastung des WGS-Katalysators mit Kohlenstoffoxiden verursacht. Unter CO-reichen Bedingungen war der maximale Adsorptionsdruck umso mehr der entscheidende Parameter für die Leistungsfähigkeit der Gasreinigungsstrecke. Wurde die Wasserdosierung bei laufendem Betrieb der PSA ausgeschaltet, so näherte sich das System über etwa 7 h einer stabilen Konzentration von ca. 1.760 ppm CO an. Hierbei wurde jedoch der WGS-Katalysator nicht heruntergekühlt, daher wurde ein Teil dieses CO durch RWGS gebildet. Bei Wiederaufnahme der Wasserdosierung und Anfahren der WGS bei einem PSA-Ausgangsfluss von 250 mL_N min⁻¹ konnten innerhalb von 25 min Werte unterhalb von 10 ppm CO erreicht werden.

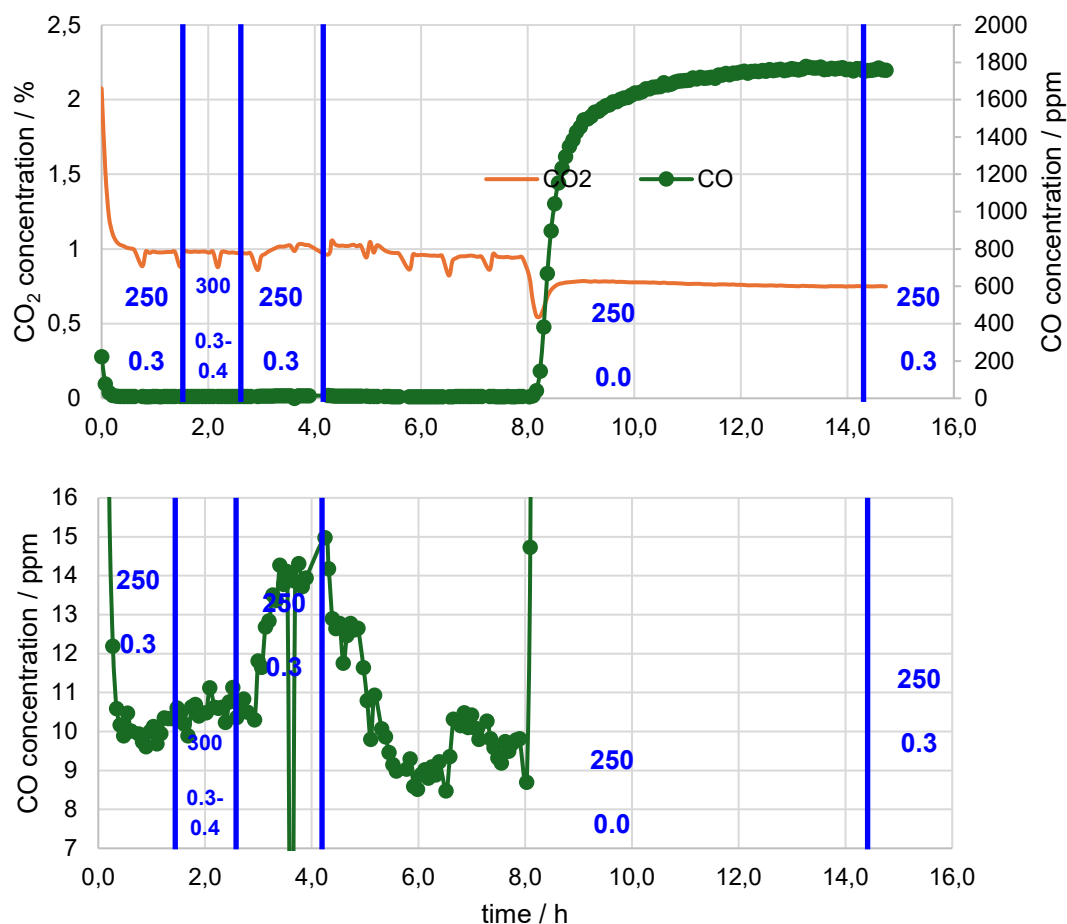


Abbildung 55. CO₂- und CO-Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit (in unterer Abbildung Vergrößerungsansicht der CO-Konzentration) im kombinierten PSA / WGS-Betrieb mit Eingangsfluss 1 L_N min⁻¹ und Eingangskonzentrationen H₂ 74.54 %, CO₂ 24.54 %, CO 9.200 ppm. In den blau unterteilten Segmenten sind die jeweiligen Einstellungen für Ausgangsfluss der PSA (oberer Wert in mL_N min⁻¹) sowie der Wasserdosierung (unterer Wert in mL min⁻¹) angegeben.

Nach Abschluss der Vortests und Erreichen des Meilensteines 3 (Aufbau und Funktionstauglichkeit des Demonstrators) wurden die Reaktoren entleert, gründlich mit Argon gespült und im Gegenstrom mit dem Ru-SLP-Katalysator befüllt. Insgesamt standen etwa 6.7 kg Katalysator zur Verfügung. Der erste Reaktor wurde vollständig mit 4 kg Katalysator gefüllt, während der zweite Reaktor zu etwa zwei Dritteln (mit 2.7 kg) beladen werden konnte. Die Reaktoren wurden daraufhin auf Gasdichtigkeit überprüft und langsam auf Reaktionstemperatur angefahren. Ab diesem Zeitpunkt begann der Dauerbetrieb der Anlage (AP D-2.5), da laut Berichten der Partner der Katalysator bei Abkühlen und / oder Inertisierung mit Argon Schaden nehmen könnte. Bei einer durchschnittlichen Temperatur von 145 °C wurde mit der Dosierung der Edukte begonnen, wobei ein Fluss von je 0.5 mol h⁻¹ MeOH und H₂O eingestellt wurde. Es wurde erwartet, dass sich aufgrund der endothermen Methanolreformierung das

Katalysatorbett abkühlte. Allerdings konnte, wie zuvor beim Dummy-Katalysator, eine signifikante Temperaturerhöhung (bis zu einem Maximum von 174 °C, siehe Anhang, Abbildung A16) beobachtet werden, welche bisher für den Ru-SLP-Katalysator nicht berichtet wurde. Parallele Analysen mittels des Mikro-GC zeigten weder CO noch CO₂ in der Gasphase, was auf eine Adsorption der Kohlenoxide deutet (siehe Abbildung 56). Diese verläuft grundsätzlich exotherm. Nach schrittweiser Erhöhung des Eduktflusses auf je 1.5 mol h⁻¹ (Abschnitt 2 in Abbildung 56) konnten noch immer keine Kohlenoxide im Produktgas detektiert werden. Der Gesamtgasfluss am Reaktorausgang fluktuierte zu dieser Zeit zwischen 0.8-1.5 L min⁻¹. Erst im Verlaufe des Nachtbetriebs (Abschnitt 3), bei dem aufgrund des begrenzten Volumens des Abscheiders auf je 0.5 mol h⁻¹ Edukte heruntergeregelt wurde, wurden erstmals CO₂ und CO im Gasstrom beobachtet. Dabei konnte eine Stabilisierung der CO₂-Konzentration auf 25 % etwa 5 h nach der ersten Detektion festgestellt werden. Am nächsten Morgen wurde der Eduktfluss wieder auf 1.5 mol h⁻¹ erhöht (Abschnitt 4), wobei die CO-Konzentration noch immer nicht stabil war. Nach einer Stabilisierungszeit von 1 h wurde erneut eine CO₂-Konzentration von 25 % erreicht, während die CO-Konzentration erst nach insgesamt 18 h nach Beginn der Detektion einen stabilen Wert von 430 ppm erreichte. Am Ende von Abschnitt 4 wurde eine Gasausbeute von durchschnittlich 443 mLs min⁻¹ gemessen, was einer Wasserstoffausbeute von 26.4 % entsprach.

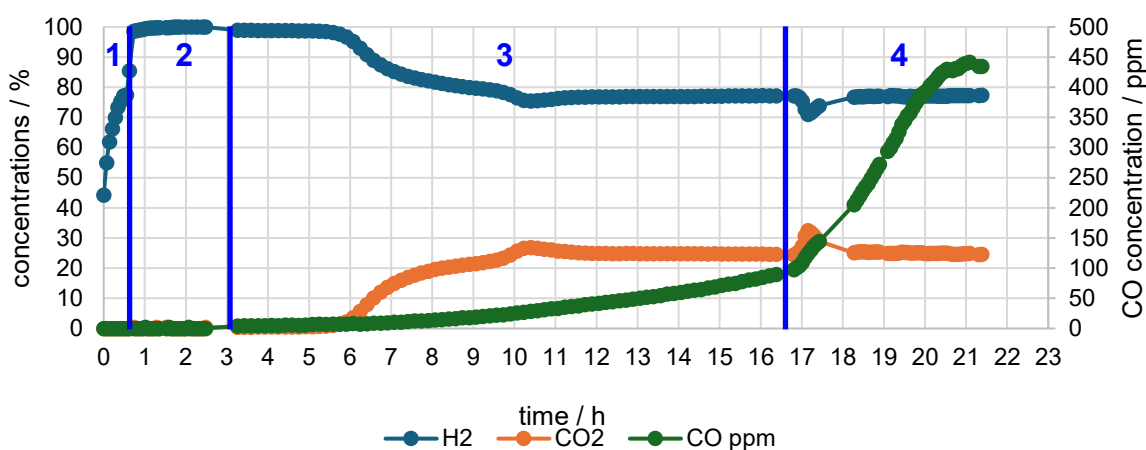


Abbildung 56. H₂-, CO₂- und CO-Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit bei Methanolreformierung über Ru-SLP ohne PSA und WGS. Reaktionsbedingungen: 6.7 kg Katalysator, 145 °C. Abschnitte (in blau unterteilt): (1) langsames Anfahren auf je 1.5 mol h⁻¹ MeOH und H₂O; (2) konstante Dosierung der Edukte; (3) Verringerung auf je 0.5 mol h⁻¹ über Nacht; (4) Erhöhung auf je 1.5 mol h⁻¹ am nächsten Tag.

In Vortests der NT-PEMFC wurde beobachtet, dass ein Wasserstofffluss von mindestens 360 mL min^{-1} nötig ist, um diese stabil zu betreiben. Dies deckt sich mit Berichten des Herstellers balticFuelCells GmbH. Um die Produktivität der Methanolreformierung zu erhöhen, wurde schrittweise der Eduktfluss erhöht. Bei Erhöhung des Flusses auf je 3.6 mol h^{-1} MeOH und H_2O benötigte das System 2 h Zeit (vgl. Abbildung 57), um einen stabilen Zustand mit 390 ppm CO und einem H_2 -Fluss von 765 mL min^{-1} (Gesamtfluss durchschnittlich 1020 mL min^{-1}).

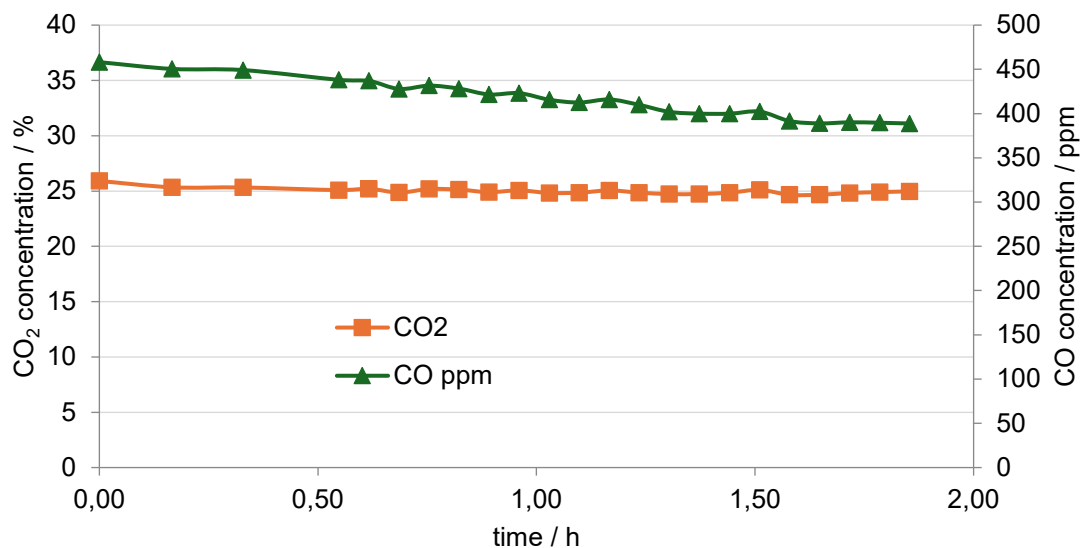


Abbildung 57. CO₂- und CO-Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit bei Methanolreformierung über Ru-SLP ohne PSA und WGS. Reaktionsbedingungen: 6.7 kg Katalysator, 150 °C, je 3.6 mol h^{-1} MeOH und H_2O .

Um die Schnellstartfähigkeit der PSA zu erhöhen, wurde diese vor dem Einbinden in den Gesamtprozess mit 2 bar Wasserstoff bedrückt. Anschließend wurden die jeweiligen Handventile betätigt, um die PSA mit dem Reaktionsgas zu versorgen, sowie der Automatikbetrieb gestartet. Zu diesem Zeitpunkt wurde eine Füllstandsmeldung des Abscheiders ausgegeben, sodass dieser entleert werden musste. Dies erwies sich allerdings bei Betrieb des Kompressors als unmöglich bzw. sogar sicherheitskritisch. Die Gasförderung des Kompressors führte zu einem lokalen Unterdruck, der beim Öffnen des Ablassventils mit der Atmosphäre innerhalb des Abzugs ausgeglichen werden konnte. Daher musste zum Entleeren die PSA gestoppt oder überbrückt werden. Bei Wiederaufnahme des PSA-Betriebs mussten stets Feineinstellungen des Ausgangs-MFCs sowie der Kompressorleistung dynamisch vorgenommen werden, da ansonsten entweder Überdruck oder Unterdruck in den

Reaktoren entstand. Letzteres führte bei einem Druck von 950 mbar zu einer vollständigen Abschaltung aller PSA-Aggregate.

Da die Wassergas-Shift-Reaktion reversibel ist, wurde der WGS-Reaktor zur Testung der PSA bei der minimal zulässigen Temperatur von 120 °C belassen. Nachdem die PSA bei einer Kompressorleistung von 65 % und einem Ausgangsfluss von 340 mL_N min⁻¹ stabil betrieben werden konnte, wurden mit dem Mikro-GC die Konzentrationen der Gase nach der PSA aufgezeichnet (siehe Abbildung 58). Ohne WGS konnten Konzentrationen von 46 ppm CO und 0.81 % CO₂ erzielt werden (Abschnitt 1). Beim anschließenden Aufheizen des WGS-Reaktors auf 180 °C wird durch die signifikante Erhöhung des CO-Wertes (und der entsprechenden Verringerung von CO₂) die Relevanz der RWGS deutlich (siehe Abschnitt 2). Als nächstes wurde die Wasserdosierung (Abschnitt 3, 0.35 mL min⁻¹) gestartet, wodurch die CO-Konzentration auf 10 ppm reduziert werden konnte. Bei schrittweiser Erhöhung des Wasserflusses auf 0.4 (Abschnitt 4) bzw. 0.5 mL min⁻¹ (Abschnitt 5) konnte die CO-Konzentration auf etwa 6 ppm gesenkt werden. An diesem Punkt wurde die Gasdosierung zur NT-PEMFC gestartet. Währenddessen wurden keine Daten mit dem Mikro-GC aufgenommen, um keine Flussschwankungen durch Befüllen der evakuierten Probenschleife zu verursachen. Allerdings reichte der an der PSA eingestellte Fluss von 340 mL_N min⁻¹ für einen stabilen Betrieb der Brennstoffzelle nicht aus; nach etwa 2 min sank die Stackspannung unter den kritischen Wert von 5 V und das Gerät schaltete automatisch ab. Allerdings war es möglich, mit 100 mL min⁻¹ zusätzlichem Wasserstoff aus einem MFC die NT-PEMFC zu betreiben. Anschließende GC-Messungen zeigten weiterhin CO-Konzentrationen weit unter 10 ppm (Abschnitt 6).

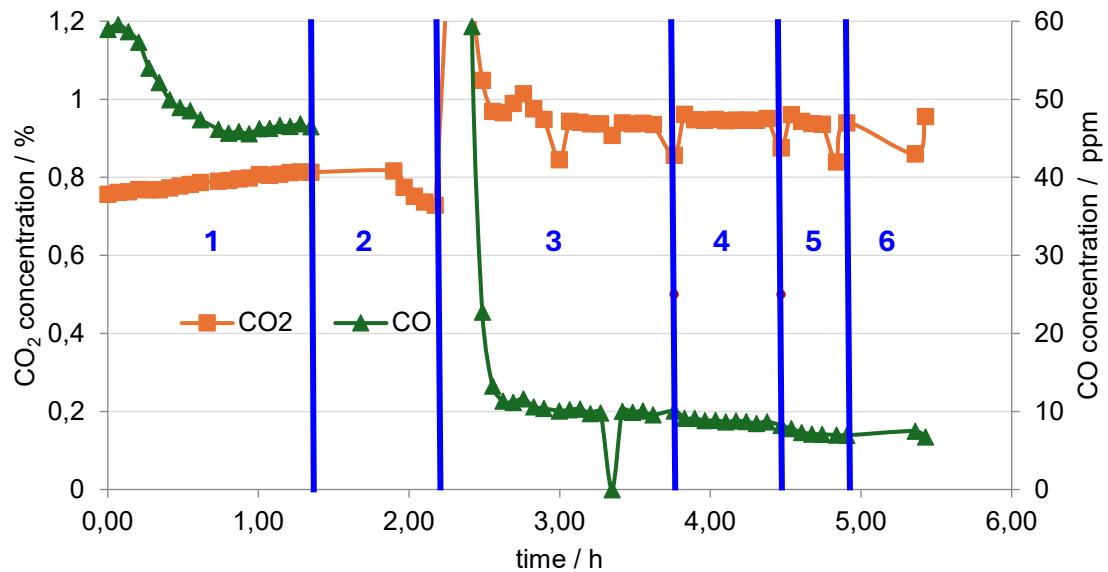


Abbildung 58. CO₂- und CO-Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit bei Methanolreformierung über Ru-SLP mit PSA und WGS. Reaktionsbedingungen: 6.7 kg Katalysator, 150 °C, je 3.6 mol h⁻¹ MeOH und H₂O, Kompressorleistung 65 %, PSA-Ausgangsfluss 340 mL_N min⁻¹. Abschnitte (in blau unterteilt): (1) PSA-Betrieb mit WGS-Reaktor bei 120 °C; (2) Erhöhung der WGS-Temperatur auf 180 °C ohne Wasserdosierung; (3) Wasserdosierung 0.35 mL min⁻¹; (4) Wasserdosierung 0.4 mL min⁻¹; (5) Wasserdosierung 0.5 mL min⁻¹; (6) Betrieb der NT-PEMFC.

Als nächstes sollte nun die Produktivität des Gesamtsystems weiter gesteigert werden. Die Eduktdosierung wurde schrittweise auf 7 mL min⁻¹ (je 7.35 mol h⁻¹ Methanol und Wasser) erhöht. Hierbei mussten die Sollwerte der Reaktorheizungen signifikant angepasst werden, um ein Unterschreiten von 120 °C Innentemperatur zu vermeiden. Bei anschließender Optimierung der Reaktortemperatursollwerte auf maximal 150 °C Innentemperatur konnte die produzierte Menge an Wasserstoff auf bis zu 85 L_N h⁻¹ gesteigert werden (siehe Abbildung 59). Dies entsprach einer H₂-Raumzeitausbeute von 209.8 mL_N kg_{Kat}⁻¹ min⁻¹.

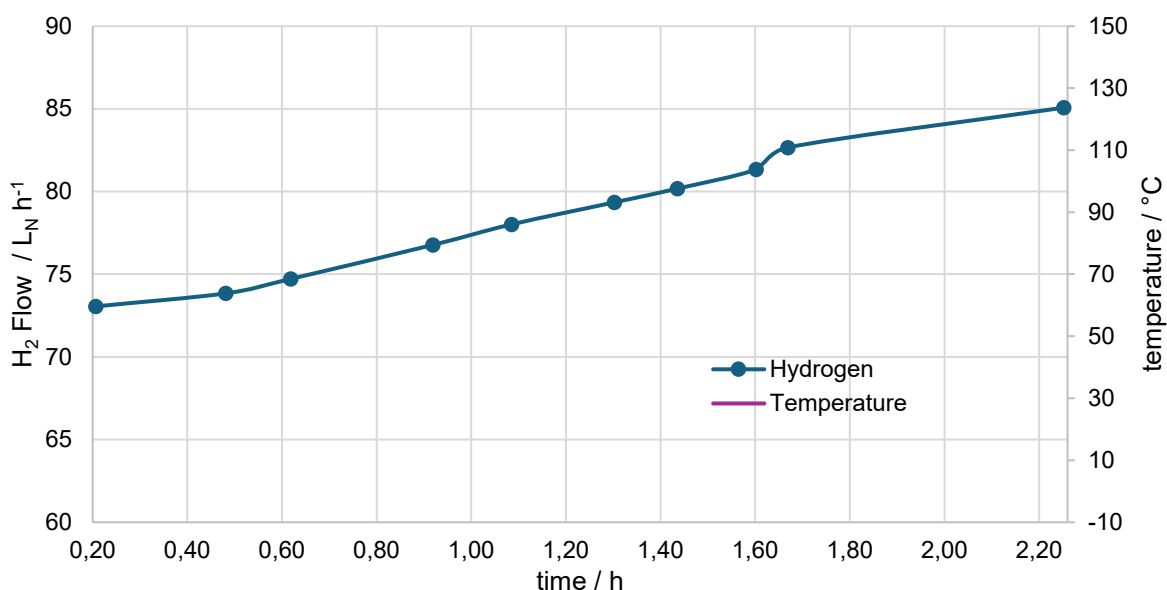


Abbildung 59. Wasserstoffproduktivität und durchschnittliche Reaktorinnentemperatur bei der Methanolreformierung über Ru-SLP ohne PSA und WGS. Reaktionsbedingungen: 6.7 kg Katalysator, je 7.35 mol h⁻¹ MeOH und H₂O.

Nachdem die CO₂-Konzentration des Produktgases stabil blieb (siehe Abbildung 60, Abschnitt 1), wurden PSA und WGS in Betrieb genommen. Hierbei konnten der PSA-MFC auf 1 L_N min⁻¹ und die Wasserdosierung auf 0.5 mL min⁻¹ eingestellt werden. Die Zyklen der PSA führten auf Reaktorseite zu Druckschwankungen von ±50 mbar, welche durch die rückdruckabhängige Fördermenge des PSA-Kompressors verursacht wurden. Durch die hohe Flussbelastung des WGS-Reaktors wurden Konzentrationen über 20 ppm CO und etwa 1 % CO₂ erreicht (Abschnitt 2). Unter den vorliegenden Reformierbedingungen war eine Verringerung des PSA-Flusses nicht möglich, da dies zu einer Druckerhöhung in den Adsorbern (über 3.8 bar) führen würde. Bei einer Verringerung der Kompressorleistung käme es hingegen zu einem Druckaufbau in den Reaktoren, der wiederum zu einer Verlangsamung der Reaktion und einer Temperaturerhöhung geführt hätte. Weiterhin wurde schon in Vortests festgestellt, dass eine Erhöhung des Wasserflusses für die WGS über 0.5 mL min⁻¹ die Reaktion hemmte. Eine zusätzliche Limitierung der Anlage wurde beim Thermostaten beobachtet, dessen Temperatur sich mit der Zeit stetig über den Sollwert von 12 °C erhöhte. Dies wurde durch die höhere erforderliche Kühlleistung bei der signifikant höheren Eduktdosierung im Vergleich zum R&I-Fließbild (vgl. Abbildung 48) verursacht.

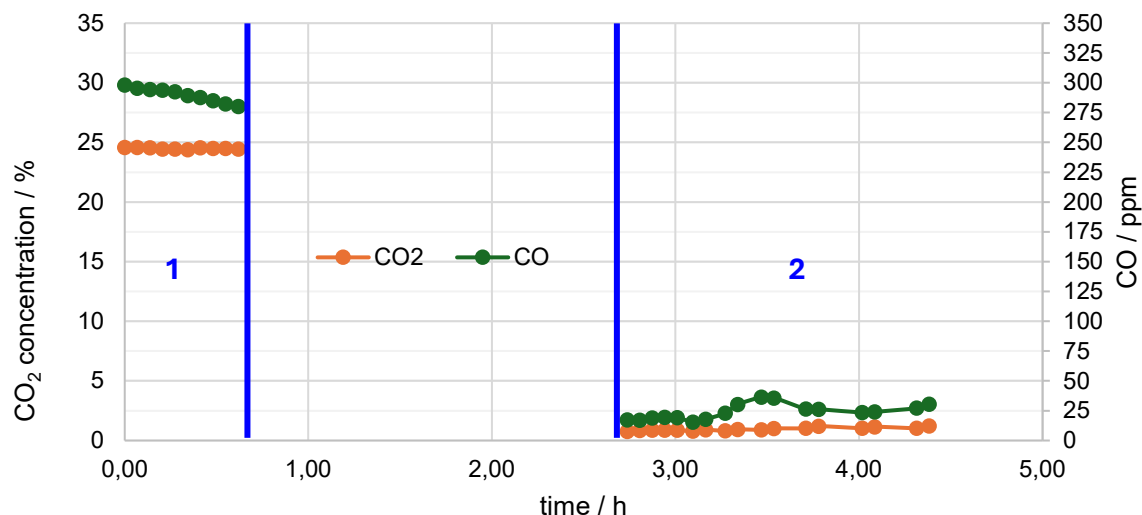


Abbildung 60. CO₂- und CO-Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit bei Methanolreformierung über Ru-SLP ohne (Abschnitt 1) und mit (Abschnitt 2) PSA und WGS. Reaktionsbedingungen: 6.7 kg Katalysator, 150 °C, je 7.35 mol h⁻¹ MeOH und H₂O, Kompressorleistung 65 %, PSA-Ausgangsfluss 1 L_N min⁻¹.

Für den Betrieb der Brennstoffzelle sollten nun Prozessparameter gefunden werden, bei denen eine ausreichende Menge an Wasserstoff mit möglichst niedriger CO-Konzentration produziert werden konnte. Hierfür würde die Eduktdosierung auf 5.5 mL min⁻¹ (je 5.75 mol h⁻¹ Methanol und Wasser) verringert. Das System benötigte nach der Verringerung des Flusses etwa 3 h, um einen stabilen Zustand zu erreichen (siehe Abbildung 61). Hierbei wurde ein H₂-Fluss von 1118.34 mL_N min⁻¹ (67.1 L_N h⁻¹) erreicht, was einer Ausbeute von 19 % und einer H₂-Raumzeitausbeute von 165 mL_N kg_{Kat}⁻¹ min⁻¹ entsprach (siehe Abbildung 62). Während dieses Betriebs erhöhte sich die Temperatur des Thermostaten auf 13.5 °C.

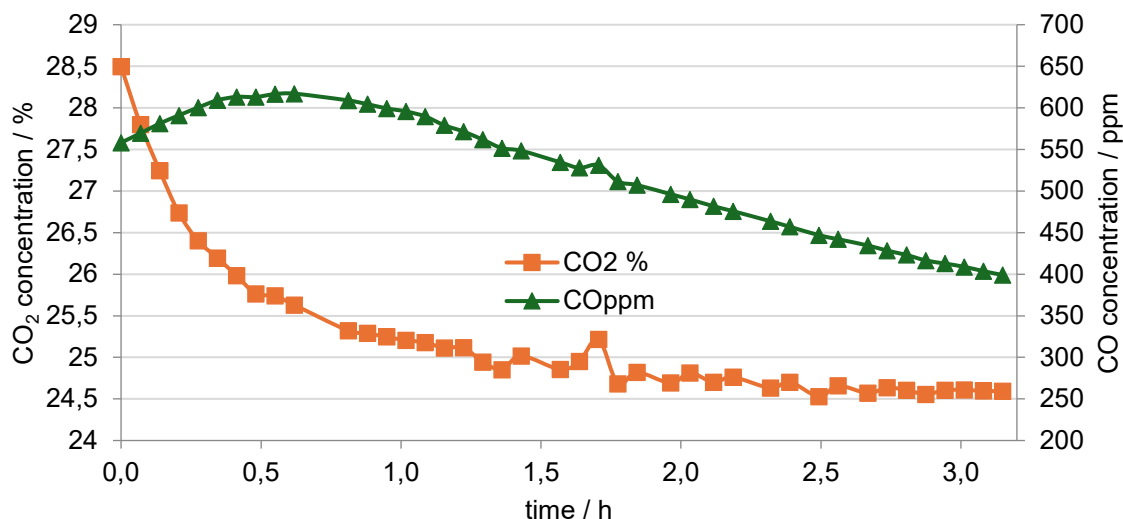


Abbildung 61. Änderung der CO₂- und CO-Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit nach Änderung des Eduktflusses bei der Methanolreformierung über Ru-SLP ohne PSA und WGS. Reaktionsbedingungen: 6.7 kg Katalysator, 150 °C, je 5.75 mol h⁻¹ MeOH und H₂O.

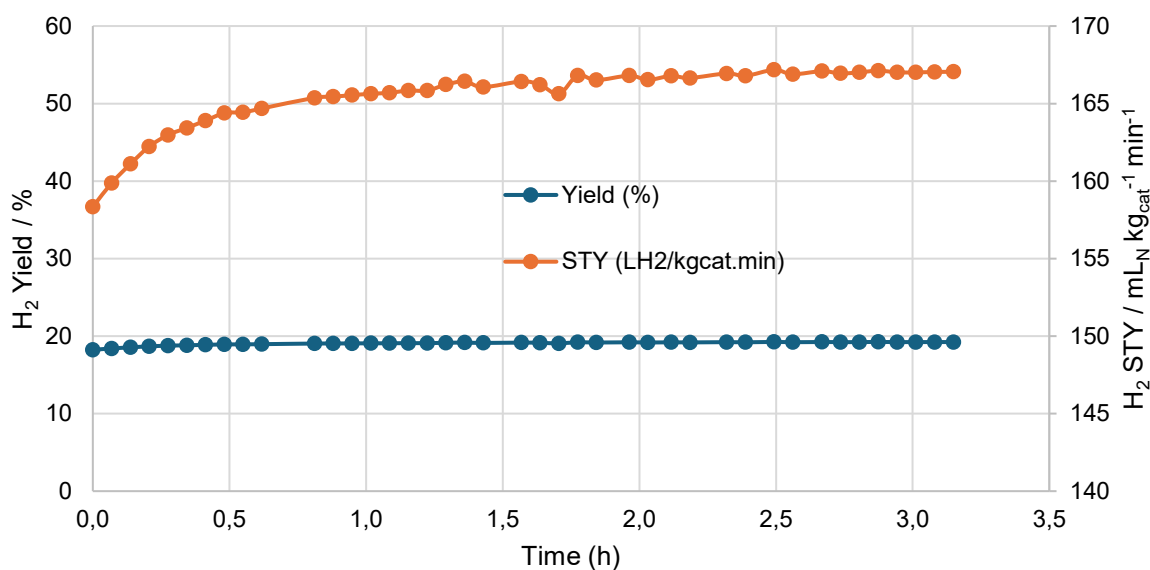


Abbildung 62. Änderung der H₂-Ausbeute und -Raumzeitausbeute in Abhängigkeit der Zeit nach Änderung des Eduktflusses bei der Methanolreformierung über Ru-SLP ohne PSA und WGS. Reaktionsbedingungen: 6.7 kg Katalysator, 150 °C, je 5.75 mol h⁻¹ MeOH und H₂O.

Anschließend wurden die PSA angeschaltet und mit der Wasserdosierung für die WGS begonnen, welche auf das zuvor ermittelte Maximum von 0.5 mL min⁻¹ eingestellt wurde. Der PSA-MFC wurde auf rund 0.5 L_N min⁻¹ eingestellt, wobei gelegentlich auf kleinere Druckschwankungen im System reagiert werden musste. Nach 3 h Betrieb konnten CO-Konzentrationen unter 20 ppm erzielt werden, Werte unter 10 ppm wurden aber unter diesen Bedingungen nicht erreicht (siehe Abbildung 63). Es wurde

vermutet, dass die Adsorbentien im letzten Experiment aufgrund der erhöhten Thermostatentemperatur mit Methanol und / oder Wasser kontaminiert wurden. Dies senkte die Adsorptionskapazität des Systems, was wiederum die Kohlenoxid-Belastung des WGS-Reaktors erhöhte.

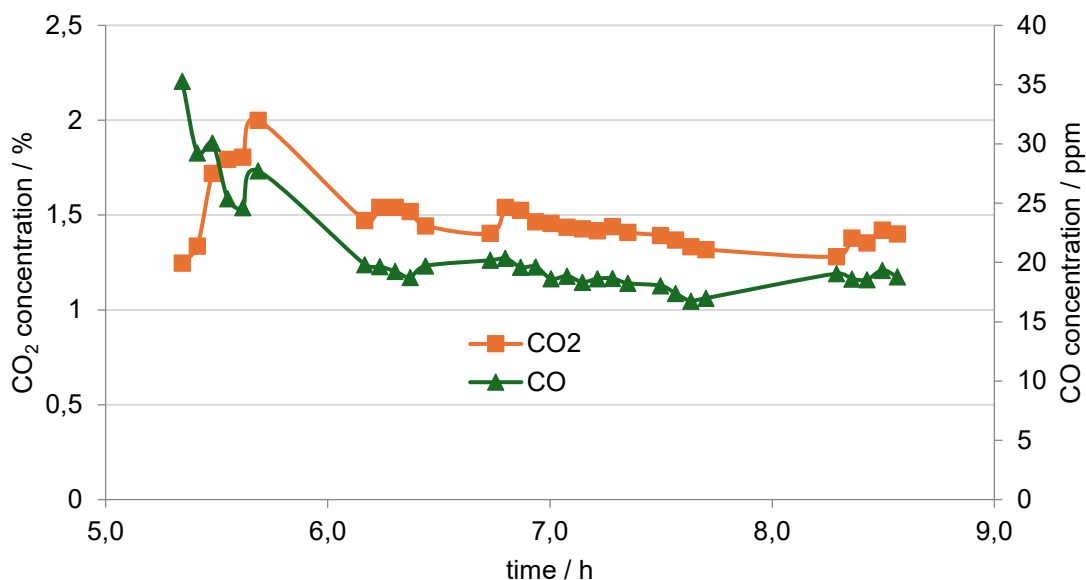


Abbildung 63. CO₂- und CO-Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit bei Methanolreformierung über Ru-SLP mit PSA und WGS in Vorbereitung des Brennstoffzellentests. Reaktionsbedingungen: 6.7 kg Katalysator, 150 °C, je 5.75 mol h⁻¹ MeOH und H₂O, Kompressorleistung 65 %, PSA-Ausgangsfluss 500 mL_N min⁻¹, Wasserdosierung 0.5 mL min⁻¹.

Schließlich wurde die Brennstoffzelle mit dem gereinigten Produktgas in Betrieb genommen. Diese ließ sich erfolgreich starten und wurde nach der Warmlaufphase über 60 min mit Wasserstoff aus der MEGA-Demonstrationsanlage versorgt. Während des Betriebs musste der PSA-MFC mehrfach leicht angepasst werden, um die Druckverhältnisse im Reaktor stabil zu halten. Es fiel auf, dass Adsorberbehälter 1 der PSA bei Neubefüllung zu höheren Druckveränderungen in den Reaktoren führte. Die Spannungs- und Stromwerte der NT-PEMFC korrelierten direkt mit der dosierten Menge an Wasserstoff (siehe Abbildung 64). Insgesamt konnte ein stabiler Betrieb der Brennstoffzelle gewährleistet werden. Im Vergleich zu Wasserstoff der Reinheit 5.0 (siehe Anhang, Abbildung A17) war die Leistung der NT-PEMFC mit dem gereinigten Produktgas quasi identisch und belief sich auf etwa 40 W bei 0.5 L_N min⁻¹ Wasserstoff.

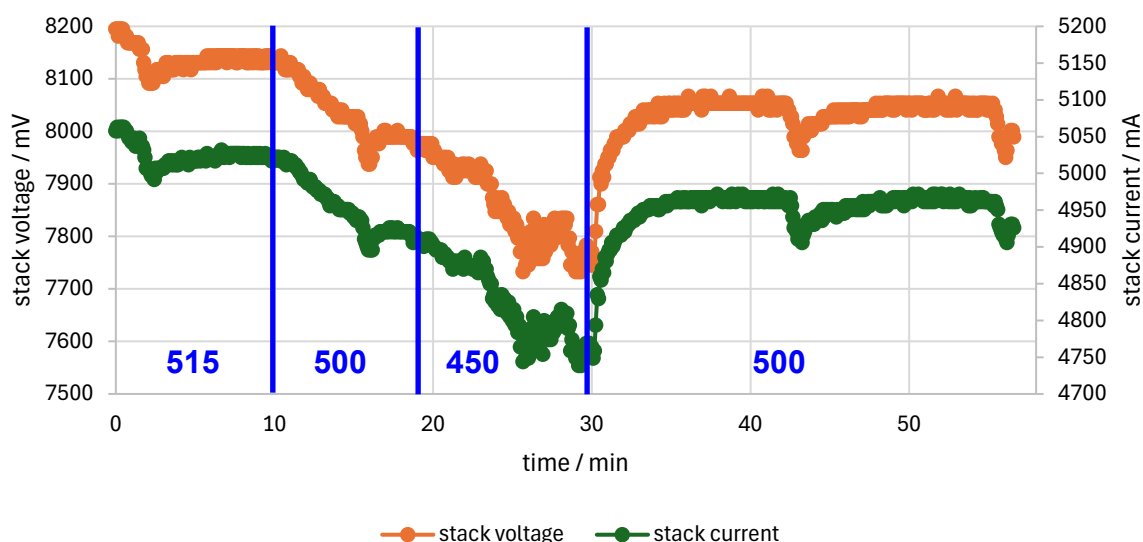


Abbildung 64. Spannungs- und Stromstärkenverläufe des Betriebs der NT-PEMFC mit Wasserstoff aus dem MEGA-Demonstrator. Reaktionsbedingungen: 150 °C, je 5.75 mol h⁻¹ MeOH und H₂O, Kompressorleistung 65 %. In den blau unterteilten Segmenten sind die jeweiligen Einstellungen für Ausgangsfluss der PSA (Wert in mL_N min⁻¹) angegeben. Die Fluktuationen wurden durch die verbaute integrierte Wasserkühlen verursacht, welche bei über 52 °C den Brennstoffzellenstack auf etwa 48 °C herunterkühlte.

Zur möglichen Regeneration der PSA wurden die Adsorberbehälter und der Gasspeicher für etwa 72 h evakuiert. Währenddessen wurde die Methanolreformierung erneut auf ein Minimum reduziert (0.5 mL min⁻¹ Eduktfluss). Anschließend wurde das Experiment unter den vorherigen Bedingungen wiederholt. Hierbei zeigte der Ru-SLP-Katalysator beinahe identische Aktivität bei 5.5 mL min⁻¹ Eduktfluss (vgl. Abbildungen 61 und 62). Eines der Magnetventile der PSA stellte sich bei einer neuen Inbetriebnahme als defekt heraus, sodass für die übrigen Experimente die Langzeitstabilität des Katalysators und die weitere Untersuchung der Methanolreformierung im Vordergrund stand.

Um ein Langzeitexperiment ohne Änderung der Reaktionsbedingungen zu ermöglichen, wurde der Eduktfluss auf je 1 mol h⁻¹ MeOH und H₂O reduziert eingestellt. Dies erlaubte einen Betrieb der Anlage über Nacht, ohne den Füllstandsmelder des Abscheiders auszulösen. Weiterhin wurde die Reaktionstemperatur in beiden Reaktoren auf 155 °C angehoben, um die H₂-Produktivität ohne Beschädigung des Katalysators zu erhöhen. Die CO₂-Konzentration war bereits nach kurzer Zeit stabil, während die CO-Konzentration über 20 h Reaktionszeit auf ca. 440 ppm anstieg (siehe Abbildung 65). Die Gasproduktivität des Systems sank leicht über Zeit (siehe Abbildung 66), konnte allerdings durch das

Auffüllen des Eduktbehälters nach 140 h mit frischem MeOH / H₂O-Gemisch wieder angehoben werden. Ein zweiter Befüllschritt (nach 160 h) bis zur maximalen Kapazität des Behälters führte zum Erreichen der ursprünglichen Produktivität. Der Grund für dieses Verhalten konnte über einen Vergleich der Dichten des frischen Gemisches und einer Probe des Restinhalts des Behälters vor dem Befüllen bestimmt werden. Der Vorratstank zeigte zu diesem Zeitpunkt eine messbar geringere Konzentration an Methanol. Die beobachtete langsame Verringerung der Gasentwicklung konnte daher auf eine Senkung des MeOH-H₂O-Verhältnisses im Vorratsbehälter durch Verdampfen und Austrag des Methanols über die Ar-Spülung zurückgeführt werden. Über einen Zeitraum von 180 h konnte insgesamt keine Desaktivierung des Ru-SLP festgestellt werden.

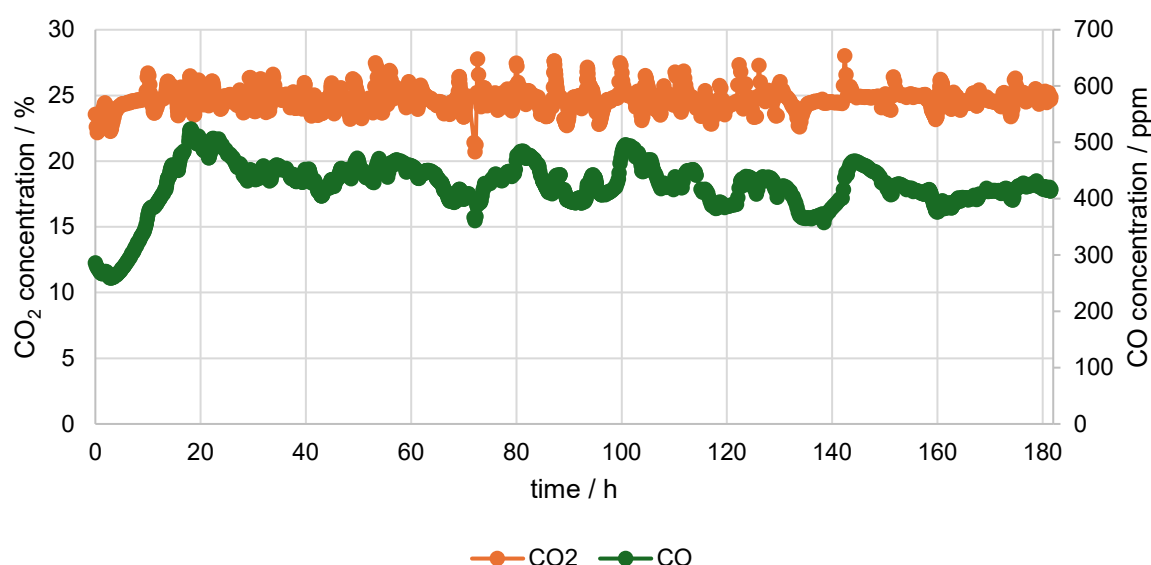


Abbildung 65. CO₂- und CO-Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit während der Langzeituntersuchung der Methanolreformierung über Ru-SLP ohne PSA und WGS. Reaktionsbedingungen: 6.7 kg Katalysator, 155 °C, je 1 mol h⁻¹ MeOH und H₂O.

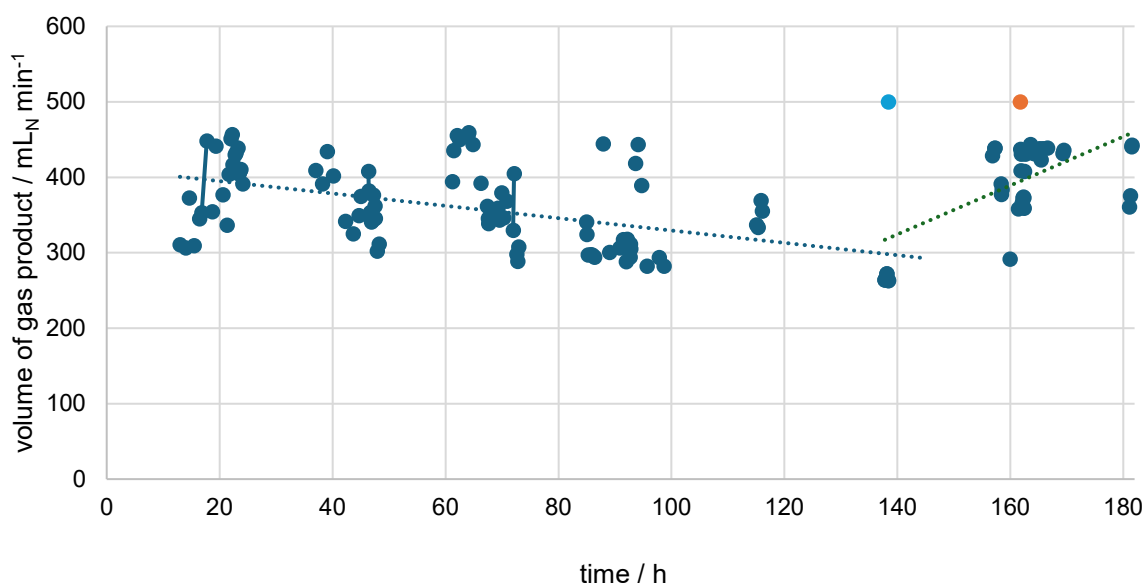


Abbildung 66. Produktgasvolumenstrom in Abhängigkeit der Zeit während der Langzeituntersuchung der Methanolreformierung über Ru-SLP ohne PSA und WGS. Reaktionsbedingungen: 6.7 kg Katalysator, 155 °C, je 1 mol h⁻¹ MeOH und H₂O. Die hellblauen und orangenen Punkte markieren jeweils die Befüllungen des Eduktbehälters.

Anhand der guten Langzeitstabilität des Ru-SLP-Katalysators wurde das Experiment zur höchsten H₂-Produktivität wiederholt. Bei einem Eduktfluss von 7 mL min⁻¹ (je 7.35 mol h⁻¹ MeOH und H₂O) und Reaktortemperaturen von max. 155 °C konnte eine Wasserstoffentwicklung von bis zu 84.1 L_N h⁻¹ beobachtet werden, was einer Raumzeitausbeute von 207.4 mL_N kg_{Kat}⁻¹ min⁻¹ entsprach (siehe Abbildung 67). Diese Werte liegen sehr nahe an den Ergebnissen des letzten Versuchs (vgl. Abbildung 59), allerdings war hier die durchschnittliche Reaktortemperatur geringfügig höher. Etwa 1 h nach Sollwerteinstellung des Eduktflusses stabilisierte sich die CO₂-Konzentration des Produktgases (siehe Abbildung 68), während die CO-Konzentration erst nach 10 h bei einem Wert von 390 ppm verblieb. Die zuvor erreichten Konzentrationen an CO können nicht direkt mit diesem Experiment verglichen werden, da die Einstellung einer stabilen CO-Konzentration beim ersten Versuch nicht erfolgt war (vgl. Abbildung 60). Dennoch konnte gezeigt werden, dass der Ru-SLP-Katalysator sehr stabil gegenüber zahlreichen Parameteränderungen war.

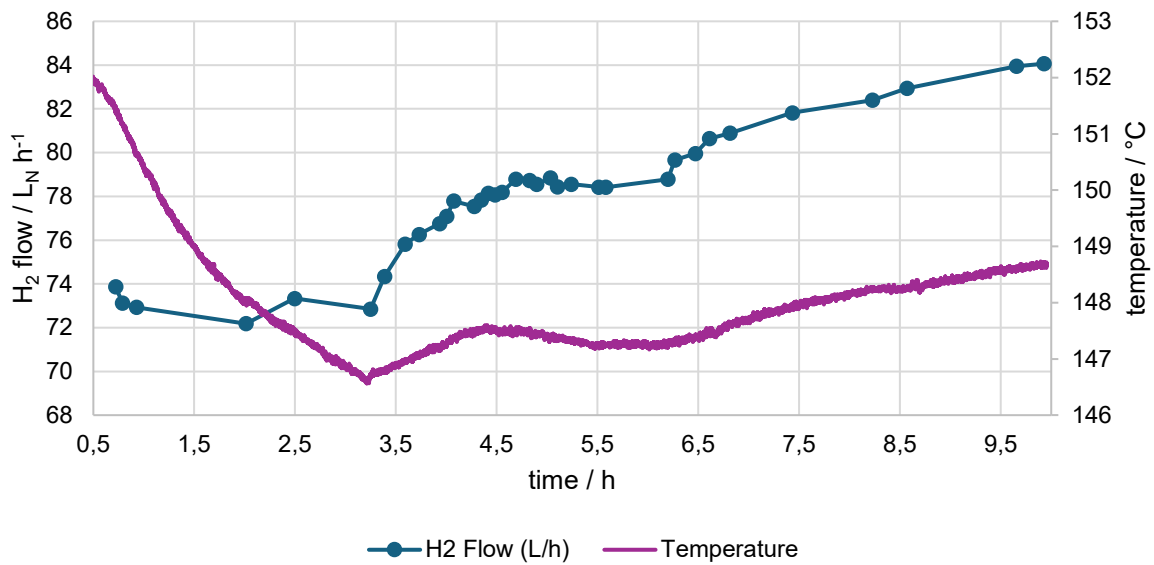


Abbildung 67. Wasserstoffproduktivität und durchschnittliche Reaktorinnentemperatur beim zweiten Versuch der Methanolreformierung über Ru-SLP ohne PSA und WGS. Reaktionsbedingungen: 6.7 kg Katalysator, je 7.35 mol h^{-1} MeOH und H_2O .

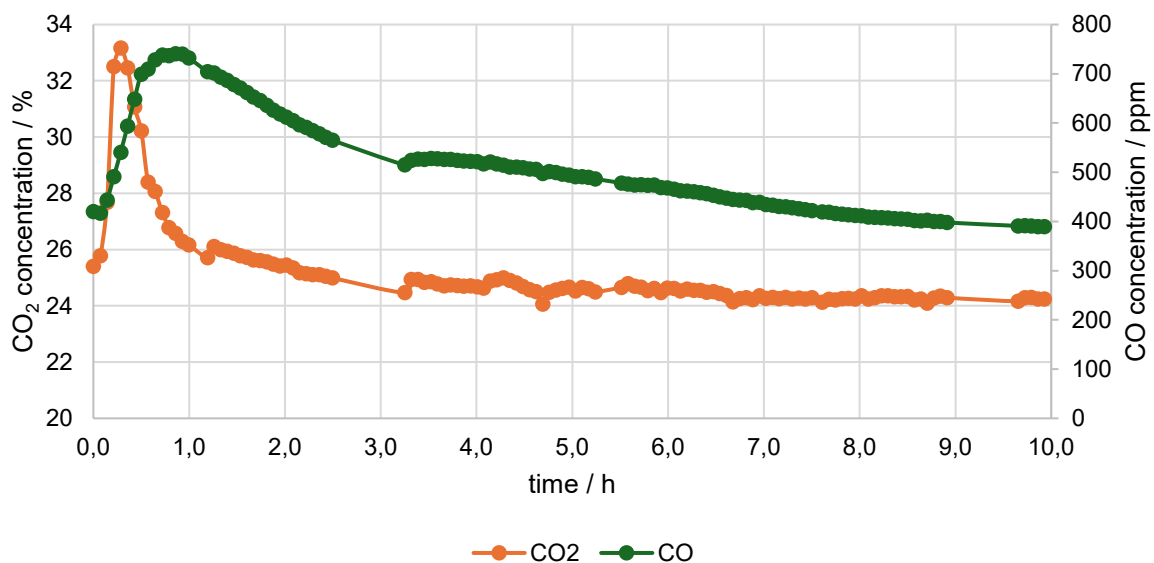


Abbildung 68. Änderung der CO_2 - und CO-Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit nach Änderung des Eduktflusses bei der Methanolreformierung über Ru-SLP ohne PSA und WGS. Reaktionsbedingungen: 6.7 kg Katalysator, je 7.35 mol h^{-1} MeOH und H_2O .

Abschließend kann die MEGA-Demonstrationsanlage insgesamt als erfolgreich beurteilt werden (vgl. AP D-2.5) und ihre Leistungsfähigkeit hinreichend gezeigt werden. Dosierpumpe, Reaktoren, Heizungen sowie der Abscheider und der Katalysator waren ursprünglich für wesentlich geringere Ströme ausgelegt worden, dennoch bestand die einzige Limitierung der Anlage in der Kühlleistung des Abscheiders. Dies äußerte sich bei einer Dosierung von 7 mL min^{-1} in einer stetigen

Erhöhung der Temperatur des Kühlkreislafs des Thermostaten (siehe Anhang, Abbildung A18). Weiterhin war die Effektivität der Wassergas-Shift-Reaktion durch die Menge an WGS-Katalysator, mit dem der Zweitreaktor befüllt werden konnte, und der daraus resultierenden Obergrenze der Wasserdosierung bei hohen Flussraten limitiert. So konnten bei hoher Belastung des Gesamtsystems statt < 10 ppm CO lediglich < 20 ppm erzielt werden. Nichtsdestotrotz konnte mit diesem Produktgas die NT-PEMFC erfolgreich betrieben werden und zeigte gegenüber Wasserstoff der Reinheit 5.0 keinerlei Leistungsminderung. Weiterhin wurden die Erwartungen zur Katalysatorstabilität übertroffen. Der Ru-SLP-Katalysator ist zu diesem Zeitpunkt seit über 300 h in Betrieb, ohne signifikant an Aktivität zu verlieren.

II.1.5 Teilprojekt E (GESA): Steuerungs- und Regelsysteme

Das Projekt-Ziel der GESA Automations GmbH war die Entwicklung von Steuerungs- und Regelsystemen für die Funktionseinheiten der MEGA-Demonstrationsanlage, den Methanolreformer mit einer chemischen CO-Entfernung und den Druckwechsel-Adsorber zur CO₂- Abtrennung und Entfernung von CO.

Zunächst bestand die Aufgabe der GESA in der Unterstützung der Projektpartner bei der Festlegung der Anforderungen der zu entwickelnden Funktionseinheiten (Methanolreformer, CO₂- Abtrennung und CO-Entfernung) hinsichtlich Steuerung und Regelung sowie spezifisch in der Erstellung des Lastenheftes (AP E-1).

Im Rahmen der Bearbeitung dieses Projektes nahmen Mitarbeiter der GESA an Projektgesprächen teil. Außerdem unterstützten sie bei der Entwicklung von Aggregate- und Messstellenlisten, der Definition der Regelungen, Steuerungen und Verriegelungen sowie bei der Erstellung von R&I Schemata. Die GESA prüfte die Sicherheitsbetrachtungen der Projektpartner und traf gemeinsam mit den Partnern Festlegungen zur Betriebsdatenerfassung und dem Alarming. Zuletzt wurden in diesem Arbeitspaket auch die zu erreichende Zielparameter besprochen und festgehalten.

Weiterhin lag es im Aufgabenbereich der GESA, ein modulbezogenes Mess-, Steuerungs- und Regelungs (MSR)-Konzept für die Projektpartner ATI und HDT (AP E-2) sowie ein übergeordnetes Steuerungskonzept für die einzelnen Funktionseinheiten (E-3) zu erstellen. Ersteres bestand in der Auswahl des Steuerungssystems für den Demonstrator und des Systems zur Datenaufzeichnung. Weiterhin waren die Projektpartner bei der Auswahl der Messtechnik, angepasst an die Prozessbedingungen, zu unterstützen. Es galt die Sicherheitstechnik abzustimmen und in die Steuerung einzubinden sowie die MSR-Listen zu überarbeiten. Arbeitspaket E-3 hatte den Fokus auf die Festlegung der Netzwerkstruktur und Remotezugänge und die Spezifizierung der Anforderungen an die modulübergreifenden Regelungs- / Steueraufgaben. Zusätzlich waren die benötigten Verriegelungen zu ermitteln. Als Bedienschnittstelle (Human-Machine-Interface – HMI) galt es, eine webbasierte Visualisierungsoberfläche auszuwählen. Zu den Ergebnissen dieser Arbeitspakete (APs) wird zusätzlich auf die Ausführungen der jeweiligen Teilprojekte und Zwischenberichte verwiesen.

Anhand der Ergebnisse aus den vorherigen Arbeitspaketen sollte als nächstes die Steuerung der Demonstrationsanlagen etabliert werden (AP E-4). Ziel dieses AP war die Erstellung von Fertigungsunterlagen für den Schaltschrankbau, die Programmierung der SPS- und Visualisierungstypicals sowie die Programmierung modulbezogener Schrittketten. Zusätzlich waren Regelungen, Verriegelungen, Betriebsdatenerfassung und Alarming programmtechnisch umzusetzen. Abschließend sollte eine Bedienoberfläche für die Module bzw. die Gesamtanlage entstehen.

Begonnen wurde mit der Entwicklung des MSR-Konzepts für den Druckwechseladsorbers (DWA) des Partners ATI. Nach Ausarbeitung des Automatikbetriebs von bzw. mit ATI wurde dieser in eine Structured Text (ST)-Schrittkette umgesetzt und eine Visualisierung erstellt. Letztere wurde teilweise in die Visualisierung der Gesamtanlage inkludiert. Nur die Einstellungen befinden sich noch auf einer separaten Visu-Ansicht und sind über eine Schaltfläche auf der Hauptvisualisierung erreichbar (siehe Abbildung 69).

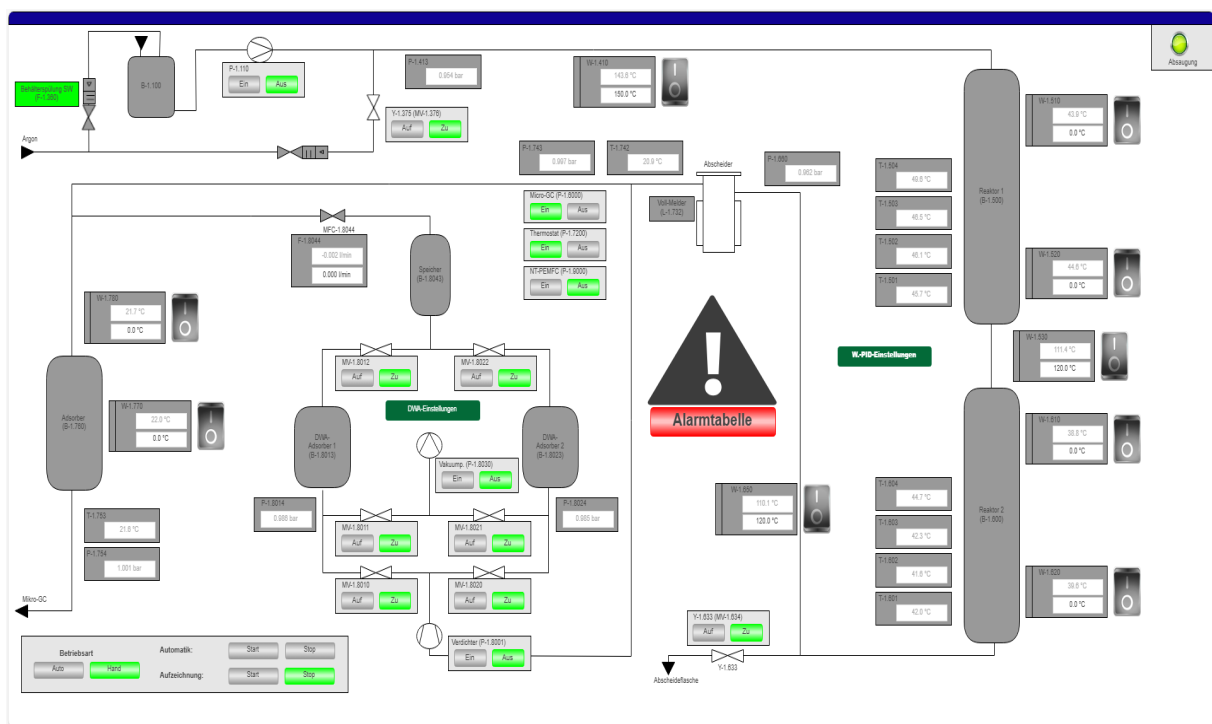


Abbildung 69. Haupt-Visualisierung bzw. Bedienoberfläche des MEGA-Demonstrators.

Im Verlauf des Projektes kristallisierte sich heraus, dass der Anlagenteil von ATI kein gleichwertiges Modul neben dem von HDT darstellt, sondern stattdessen als Funktionsmodul in die Gesamtanlage zu integrieren ist. Daher, zugunsten der Simplizität und geringerem Hardware- / Entwicklungsaufwand, wurde entschieden vom Einsatz moduleigener Steuerungen abzusehen.

Das Ergebnis des Systemkonzepts ist in Abbildung 70 dargestellt. Den Knotenpunkt bildet ein Router, welcher ein lokales Netzwerk (auch Wireless) aufspannt. Für die Steuerung ist eine auf dem Raspberry Pi (Modul 4) basierende SPS-Hardware, „Revolution Pi“ (kurz „RevPi“), im Einsatz. Die Wahl dieser Hardware der Firma Kunbus ist zum einen durch Lieferengpässe bei alternativen Anbietern zu Projektbeginn, zum anderen durch Programmierbarkeit mit der im Unternehmen bekannten Programmierumgebung CODESYS begründet. Weiterhin sollte damit der potenzielle Umstieg auf eine deutlich kleinere Raspberry Pi-Variante und damit eine Verkleinerung der Gesamtanlage erleichtert werden. Als CPU dienen der Steuerung zwei RevPi Core SE (Master, Slave), jeweils mit einem Linux ARM 64bit Betriebssystem. Der Slave hat die Aufgabe, 8 Eingangssignale aus der Anlage einzulesen und an den Master weiterzuleiten. Letzterer sammelt alle restlichen Eingänge ein, verarbeitet diese im SPS-Programm und steuert die Ausgänge. Insgesamt kommen dafür neben den beiden CPUs 3 Digital-Eingangs- / Ausgangsbaugruppen und 9 Analog-Eingangs- / Ausgangsbaugruppen zum Einsatz (siehe Abbildung 72). Die Master-CPU stellt außerdem eine Web-Visualisierung zur Bedienung der Anlage bereit (vgl. Abbildung 69), zeichnet Prozessdaten auf und speichert diese auf einem USB-Stick, im CSV-Format, ab. Über ein digitales Endgerät (bspw. PC, Smartphone) / Human Machine Interface (HMI) mit Internet-Browser und Zugang zum Netzwerk kann ein Nutzer die gehostete Visualisierung aufrufen und die Anlage bedienen. Die geloggten Prozessdaten können ebenfalls über das Netzwerk vom externen Speicher abgerufen sowie mit jedem CSV-fähigen Programm (bspw. Excel, Matlab) geöffnet und analysiert werden. Schließlich besitzt der Router eine VPN-Verbindung zum Server der GESA, was eine Unterstützung und Software-Wartung aus der Ferne ermöglicht.

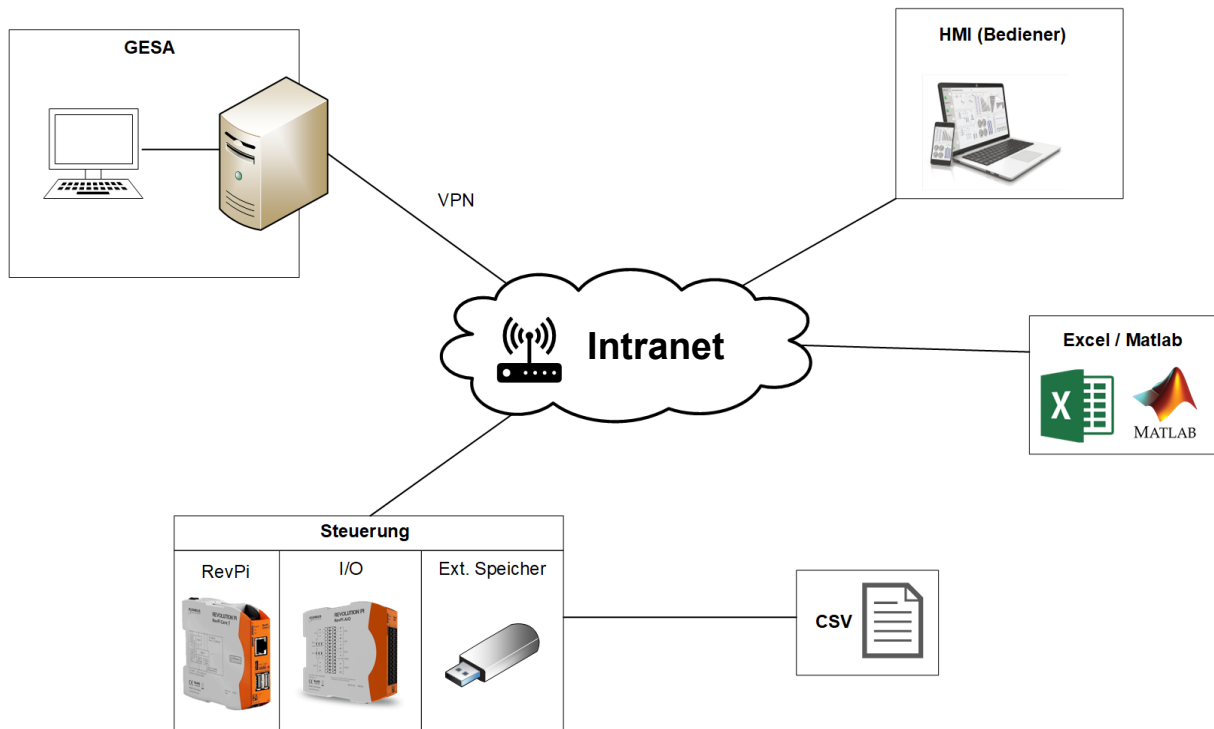


Abbildung 70. Steuerungssystemkonzept der MEGA-Demonstrationsanlage.

Um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten, wurden verschiedene Verriegelungen und Abschaltbedingungen in Absprache mit den Projektpartnern festgelegt und umgesetzt. Diese sind mit dem Freigabe-Bit jedes Aggregates verbunden.

Freigabe

Jedes Aggregat besitzt ein Freigabe- / Interlock-Bit. Für alle Ventile entscheidet dieses über die Ansteuerbarkeit (TRUE => ansteuerbar) Für die folgenden Aggregate steuert das Bit die Spannungsversorgung (TRUE = Spannung EIN):

- die Dosierpumpe (P-1.110),
- den DWA-Verdichter (P-1.8001),
- die DWA-Vakuumpumpe (P-1.8030),
- der Thermostat (P-1.6000),
- den Mikro-GC (P-1.7200),
- die Brennstoffzelle (P-1.9000) und
- alle Heizungen

Für alle Aggregate gilt eine Abhängigkeit zur Betriebsart, welche im Folgenden beschrieben werden. Im Not-Halt sind alle Freigaben entzogen. Im Anlagenhalt bleiben

lediglich die Spülventile (MV-1.376, -1.634), der Mikro-GC und der Thermostat freigegeben. Für den Automatikbetrieb gelten folgende Freigabebedingungen für die verschiedenen Aggregate:

- Dosierpumpe (P-1.110)
 - Behälterspülung 15 min lang aktiv gewesen
 - Behälterspülung < 5 min ausgefallen
 - Heizungen 1 bis 7 auf Mindest-Solltemperatur (120 °C)
 - Keine Störung (LS-Schalter nicht ausgelöst)
- DWA-Verdichter (P-1.8001)
 - DWA-Druck (P-1.8014 / P-1.8024) < 3.8 bar
 - DWA im Normalbetrieb und
 - Druckhöchstwert (2 bar) für < 3 min nicht erreicht und
 - Druckminimalwert (0.8 bar) für < 3 min nicht erreicht
 - Druck vor DWA (P-1.743) > 0.95 bar
 - Heizungen 1 bis 7 u. innerhalb Reaktoren auf Mindest-Solltemperatur (120 °C)
- DWA-Vakuumpumpe (P-1.8030)
 - DWA im Normalbetrieb und
 - Druckhöchstwert (2 bar) für < 3 min nicht erreicht und
 - Druckminimalwert (0.8 bar) für < 3 min nicht erreicht
 - Druck vor DWA (P-1.743) > 0.95 bar

Für alle Heizungen sowie den Mikro-GC, den Thermostat und die Brennstoffzelle gilt eine direkte Kopplung der zugehörigen Freigabe an den Zustand des jeweiligen LS-Schalters (Bsp. W-1.770 LS-Schalter AUS → keine Freigabe von W-1.770).

Bereit-Zustand

Nach dem Einschalten der Anlage (und Aktivierung des Automatikbetriebs) geht diese in einen Bereit-Zustand über, welcher wie folgt definiert ist: Alle Ventile sind geschlossen, die Anlagenspülung wird beendet (Y-1.375 und Y-1.533 schließen), die

Pumpe P-1.110 sowie die Brennstoffzelle erhalten einen Ausschaltbefehl und Mikro-GC sowie Thermostat einen Einschaltbefehl.

Betriebsarten

Der Bediener hat über die Web-Visualisierung der Anlage die Möglichkeit, entweder den Hand- oder den Automatikbetrieb zu aktivieren. Letzterer ist standardmäßig eingestellt. Insgesamt existieren folgende Betriebsarten, respektive Systemzustände:

1. Not-AUS
2. Anlagenhalt
3. Handbetrieb
4. Automatikbetrieb

Verdichter (P-1.8001), Vakuumpumpe (P-1.8030), Brennstoffzelle (PU-1.9000), Mikro-GC (PU-1.6000), Thermostat (PU-1.7200) und die Pumpe (P-1.110) bekommen durch einen Einschaltbefehl ihre Spannungsversorgung. Die ersten beiden laufen dadurch unmittelbar auf die eingestellte Drehzahl hoch und PU-1.9000 ist funktionsbereit. Für die anderen Geräte besteht die Notwendigkeit der Einstellung und des Starts durch den Bediener (sowohl im Hand- als auch im Automatikbetrieb). Die Heizungen werden auf den in der Visualisierung angegebenen Sollwert geregelt, wobei dessen Default-Wert gleich 0 °C ist. Die Visualisierung der Betriebsart erfolgt über die beiden zugehörigen (Um-)Schaltflächen in der Bedienoberfläche. Hand- und Automatikbetrieb sind durch Grünfärbung des zugehörigen Bedienelements zu erkennen. Bei Not-AUS oder Anlagenhalt sind beide Taster grau.

Not-AUS

Dieser Systemzustand ist durch das Spannungsfrei-Schalten und den Freigabeentzug der gesamten Anlage definiert. Folgende Auslösemechanismen existieren:

- Elektrischer Not-AUS-Taster (an Schaltschrank und begehbare Absaugung, rechts)
- Kontakt von Gaswarnzentrale

Der Zustand bleibt solange aktiv, bis alle auslösenden Fehler behoben und das Not-AUS vom Bediener mittels des Tasters im Schaltschrank zurückgesetzt wurde. Danach wechselt die Anlage vorerst in den Zustand Anlagenhalt und nach dessen Abschluss in den Bereit-Zustand.

Anlagenhalt

Der Anlagenhalt ist definiert durch das Abschalten (Freigabeentzug) aller Aggregate, bis auf die Spülventile, den Mikro-GC und den Thermostat. Außerdem erfolgt ein Spülen der Anlage (ohne DWA) mit Inertgas. Die Dauer dieses Schrittes, bis die Anlage wieder in den Bereit-Zustand wechselt, beträgt 1 h. Der Spülvorgang kann durch Anfrage und Bestätigung der Handbedienung abgebrochen werden. Von dieser Option Gebrauch machen sollte der Bediener nur, wenn er ein vollzeitliches Spülen der Anlage mit Sicherheit als unnötig einschätzen kann, oder wenn er mit per Handbedienung, in ausreichendem Maß, nachspült. Die Anlage kehrt dann in den Bereit-Zustand zurück und wechselt in die angeforderte Betriebsart. Unter folgenden Bedingungen gelangt die Anlage in den Zustand „Anlagenhalt“:

- Not-Halt-Sicherheitsschaltgerät 2 ausgelöst (Temperatur einer Heizung $\geq 200\text{ °C}$)
- Software-Maximum-Temperaturabschaltung (Temperatur einer Heizung $\geq 195\text{ °C}$)
- Kondensationsschutz-Temperaturabschaltung (Temperatur einer Heizung oder der Reaktorinnentemperatur nach Überschreiten von Mindest-Sollwert [120 °C] wieder $< 110\text{ °C}$)
- Ausfall Absaugung (für mindestens 15 s)
- mindestens eine Druckmessung (ausgenommen in DWA) $> 4\text{ bar}$
- nach 30 min Füllstandsmeldung Abscheider B-1.730
- Temperaturdifferenz zwischen Sensoren für eine Heizung $> 10\text{ min lang } > 10\text{ K}$
- Kommunikationsabbruch zu PLC2

Handbetrieb

Beim Handbetrieb können alle Aggregate ein- bzw. auf- und aus- bzw. zugeschalten werden, wobei die Umsetzung (das Schreiben des jeweiligen Schaltbefehls auf den Ausgang), wie im Automatikbetrieb, den Interlock- / Freigabebedingungen unterliegt. Für die Heizungen (W-1.410, ...510, ...520, ...530, ...610, ...620, ...650, ...770, ...780) gilt, dass ein händiges Einschalten dem Starten des Sollwertreglers entspricht und nicht etwa dem unbegrenzten (Hoch-)Heizen.

Automatikbetrieb

Im Automatikbetrieb führt die Anlage selbstständig ihren Bestimmungsprozess durch, gemäß dem implementierten Programmablauf (vgl. Abbildung 71) und in Abhängigkeit der spezifizierten Prozessparameter.

Die Anlage startet vom Bereit-Zustand in den Automatikbetrieb, wenn

- die Anlagenspülung beendet wurde **und**
- der Automatikbetrieb ausgewählt ist **und**
- der Bediener den zugehörigen Start-Taster betätigt.

Der Automatikbetrieb beginnt mit dem Hochlauf der Anlage. Im ersten Schritt erfolgt dabei das Regeln aller Heizungen auf den eingestellten Sollwert. Dieser muss größer als die Mindest-Solltemperatur von 120 °C sein, welche sich aus der verfahrenstechnisch vorgegebenen kritischen Abschalttemperatur von 110 °C, plus einem Puffer von 10 K, ergibt. Hintergrund ist der Schutz vor Kondensation innerhalb der Anlage. Sobald alle Heizungen und die Reaktorinnenräume dieses Temperaturniveau erreicht haben, wird das Einschalten der Pumpe P-1.110 ermöglicht (Hochlauf-Schritt 2). Sobald die Solltemperatur von allen Heizungen sowie den Reaktorinnenräumen erreicht ist und hinter dem Abscheider B-1.730 (an P-1.743) der Mindest-Einschaltdruck für den Druckwechseladsorber (DWA) ansteht, erfolgt im dritten Hochlauf-Schritt der Start des DWA-Moduls. Nachdem dieses seine eigenen Hochlaufschritte beendet und in den Normalbetrieb übergegangen ist, befindet sich die Gesamtanlage mit dem Einschalten der Brennstoffzelle in Schritt 4. Mit Erreichen von Schritt 5 erfolgt der Übergang in den Normalbetrieb der Gesamtanlage: Die Dosierpumpe läuft entsprechend der Einstellung des Bedieners und die Heizungen werden entsprechend dem Sollwert sowie der Hysterese (über die Visualisierung spezifiziert) geregelt. Der DWA fährt entsprechend seiner Schrittkette (mit Verdichter und Vakuumpumpe auf Nenndrehzahl).

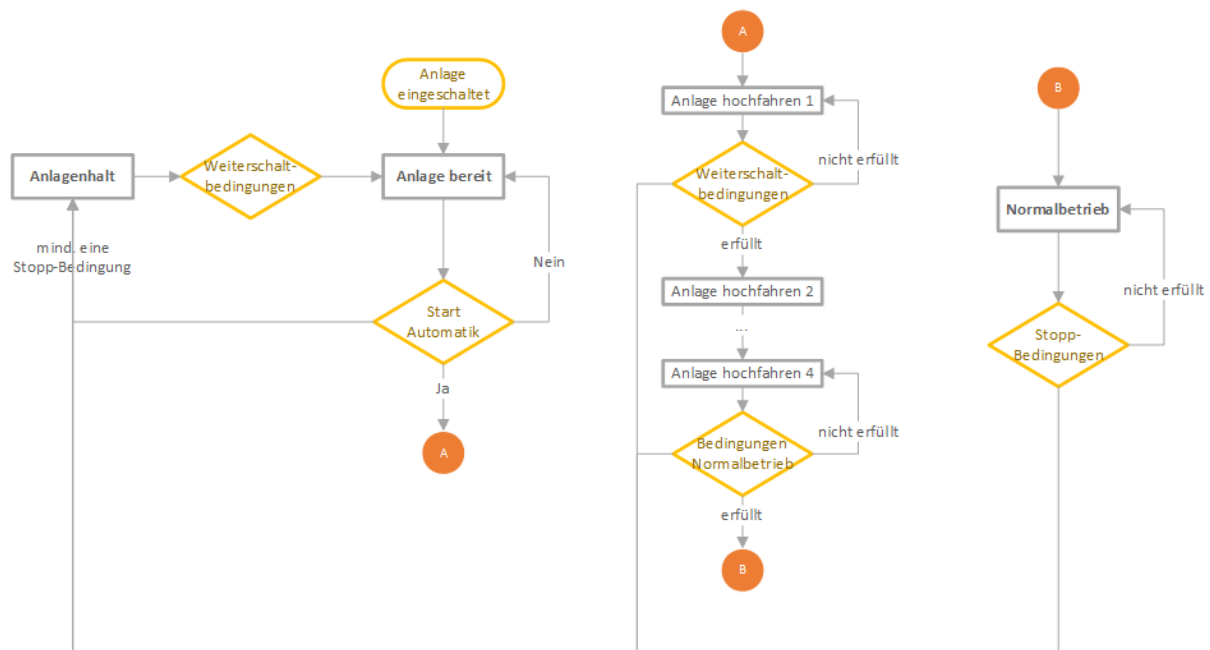


Abbildung 71. Programmablaufplan (PAP) der MEGA-Demonstrationsanlage.

Heizungen

Die Heizungen sind zum einen bezüglich Ihrer Solltemperatur einstellbar. Deren Eingabe erfolgt auf der Haupt-Visualisierungsseite im jeweiligen Eingabefeld. Außerdem sind die Konstanten des zugrundeliegenden PID-Reglers, sowie die Periodendauer der nachgelagerten Pulsweitenmodulation (PWM) für jede Heizung auf einer eigenen Visu-Ansicht einstellbar, welche über eine Schaltfläche auf der Haupt-Visualisierungsseite erreichbar ist.

Aufzeichnung von Prozessdaten

Die Aufzeichnung von Prozessdaten (kurz: Logging) ist in 4 Gruppen unterteilt:

- Messdaten (mit 1 Hz)
 - Temperaturen
 - Nicht-Temperaturen (bspw. Drücke)
- Schalt-Statistiken (mit 0.5 Hz)
 - Heizungen (EIN/AUS, Sollwert)
 - Nicht-Heizungen (z.B. Pumpe EIN/AUS) und Sollwerte.

Über die Bedienoberfläche ist es möglich, das Logging im Handbetrieb, Anlagenhalt oder Not-AUS zu starten und zu unterbrechen. Im Automatikbetrieb erfolgt ein automatischer Start mit dessen Aktivierung.

Alarming

Um den Bediener im Fehlerfall zu benachrichtigen, ist auf der Haupt-Visualisierung ein Achtungszeichen und darunter eine Schaltfläche installiert, welche erscheinen, sobald mindestens 1 Vor- oder Hauptalarm ausgelöst wurde. Die Schaltfläche führt zu einer separaten Visualisierung einer Alarmtabelle, inklusive Zeitstempel, kurzer Erklärung und Typangabe (Voralarm = „Warning“, Hauptalarm = „Error“) zu jedem Eintrag. Über darunter befindliche Bedienflächen sind alle oder eine einzelne ausgewählte Meldung quittierbar. Veraltete Meldungen verschwinden damit aus der Liste. Nach wie vor anstehende Fehler bleiben bzw. tauchen sofort erneut in der Liste auf.

Parallel zur beschriebenen Entwicklung der Steuerung erfolgte die Erstellung der Schaltschrankunterlagen (bspw. Stromlaufplan) für den Anlagenteil von HDT. Für den DWA wurde von ATI eine Schnittstelle in Form einer Klemmleiste definiert.

Das darauffolgende Arbeitspaket E-5 bestand in der Fertigung des Steuerungsschranks, der Installation von Steuerungs- und Visualisierungssoftware, dem Vorabtest mit den Projektpartnern und der Revision von Planungsunterlagen. Anschließend wurde der Steuerschrank am Aufstellungsort der Demonstratoranlage (LIKAT) eingebracht, die Kabelwege ausgebaut und Kabel von der Steuerung zur entsprechenden Sensorik und Aktorik verlesen. Schließlich wurden die Messgeräte und Aktoren angeschlossen. Die Fertigung des Steuerschranks erfolgte parallel zur Programmierung. Nach Fertigstellung wurde dieser ausgeliefert und neben dem begehbaren Abzug der MEGA-Anlage aufgestellt. Es folgte die Verdrahtung beider Teile sowie die Installation der Steuerungs- und Visualisierungssoftware (AP E-6). Davor wurde ein Vorab-Funktionstests des DWA, bei ATI, durchgeführt. Soweit notwendig wurden Planungsunterlagen revidiert.



Abbildung 72. Steuerschrank (links), Master- u. Slave-CPU mit I/O-Baugruppen (rechts).

Nach erfolgreicher Aufstellung und Verdrahtung erfolgte der Loopcheck sowie ein Betriebstest der Steuerung, die Programmierung der Sicherheitstechnik, eine Kaltinbetriebnahme und die Inbetriebnahme mit Produkt (AP E-7). Ein zweiter Funktionstest des DWA erfolgte im Rahmen von E-7 nach Einbindung in die Gesamtanlage. Die Funktionsprüfung des HDT-Anlagenteils erfolgte beim LIKAT. Beides geschah in Zusammenarbeit mit dem jeweiligen Projektpartner und Vertretern des LIKAT. Dabei konnten die Sicherheits- / Abschaltbedingungen getestet und feinjustiert werden. Nach erfolgreicher Kaltinbetriebnahme der Gesamtanlage gelang auch ein Testdurchlauf mit Wasser. Im Anschluss erfolgte die Warminbetriebnahme der Anlage (mit Gemisch aus MeOH und H₂O), zuerst im Handbetrieb und im Anschluss auch automatisch gesteuert.

Schließlich wurde der Versuchsbetrieb gestartet (AP E-8), bei dem die Aufgabe der GESA in der Unterstützung der Projektpartner, ggf. der Optimierung von Steuerungen und Regelungen nach den ersten Versuchen, Anpassung von Prozessparametern (soweit nicht durch Bediener möglich) und ggf. der Störungsbeseitigung bestand. Nach erfolgreicher Durchführung der Inbetriebnahme wurden einige Änderungs- / Erweiterungswünsche seitens LIKAT geäußert, beispielsweise Zugänglichkeit von weiteren Prozessparametern über das HMI. Nach deren Umsetzung begleitete die GESA den Versuchsbetrieb auf Abruf / Bereitschaft, ebenfalls aus der Ferne. Bei einem Störfall, der ungeplanten automatischen Anlagen-Abschaltung, übernahm die GESA die Suche der Fehlerursache und konnte diese mittels der geloggten Daten

erfolgreich auf die Lüftung des begehbaren Abzuges eingrenzen. Es fiel auf, dass diese nach etwa 48 h ohne Eingabe automatisch in einen Standby-Modus wechselte, wodurch die Bedingung des kontinuierlichen Lüfterbetriebs im Anlagensteuerungsprogramm nicht mehr erfüllt war. Da die begehbare Absaugung nicht Teil der Anlagensteuerung und somit außerhalb des Handlungsspielraums der GESA lag, löste LIKAT dieses Problem bilateral mit den institutseigenen Mitarbeitern der Gebäudetechnik. Ansonsten lief der Versuchsbetrieb steuerungstechnisch reibungslos, ohne zusätzlichen Handlungsbedarf.

Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes wurde in Kooperation mit allen Projektpartnern eine Demonstratoranlage für die Methanolreformierung mit innovativer Reinigung des entstehenden Wasserstoffs konzipiert, konstruiert und in Betrieb genommen. Die Dampfreformierung des Methanols geschah über einem neuentwickelten Ru-SLP-Katalysator, welcher für diesen Zweck in den Multikilogramm-Maßstab aufskaliert wurde. Die Aufreinigung des Produktgases aus den insgesamt zwei Reaktoren wurde mittels einer Kopplung eines kompakten Druckwechseladsorptionsmoduls und einem Zweitreaktor für die Wassergas-Shift-Reaktion realisiert. Die Steuerungs- und Regelsysteme für die Funktionseinheiten des Demonstrators konnten erfolgreich umgesetzt werden. Als SPS-Hardware kam eine auf dem Raspberry Pi basierende Variante zum Einsatz, wodurch beispielsweise eine zukünftige Miniaturisierung der Anlage erleichtert wird. Aufgrund diverser unkalkulierbarer Verzögerungen, verursacht durch iterative Planungsprozesse, Lieferengpässe und die Corona-Pandemie, wurde der eigentliche Testbetrieb des Demonstrators erst nach Ende der ursprünglichen Projektlaufzeit durchgeführt. Nach einigen technischen Anpassungen des Demonstrators sowie der Testung mittels eines Dummy-Katalysators wurde der SLP-Katalysator unter verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet. Dabei konnten Wasserstoffproduktivitäten am Reaktorausgang von bis zu 90 L h^{-1} erreicht werden. Weiterhin konnte eine Aufreinigung des Wasserstoffs unter geeigneten Bedingungen auf weit unter 10 ppm CO realisiert werden. Die NT-PEM-Brennstoffzelle wurde erfolgreich mit dem aufgereinigten Wasserstoff aus dem Demonstrator betrieben. Der Katalysator hielt einem dauerhaften Betrieb unter wechselnden Bedingungen von über 300 h stand, ohne signifikant an Aktivität zu verlieren.

Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Zeitschriftenartikel

- Kempf, H. A.; Both, N. F.; Stein, C. A. M.; Spannenberg, A.; Junge, K.; Junge, H.; Beller, M. Synthesis of Guanamine-Based Ruthenium Pincer Complexes and Their Application in Catalytic (De)Hydrogenation Reactions. *Organometallics* **2024**, 43 (20), 2450-2457.
- Kempf, H. A.; Junge, H.; Beller, M. Comparison of Low Temperature Methanol Aqueous Phase Reforming Catalysts—Definition of Standardized Reaction Conditions and Considerations toward Applications. *ACS Catal.* **2024**, 14, 18116-18123.
- Kempf, H. A.; López Robledo, G.; Spannenberg, A.; Junge, K.; Jiao, H.; Junge, H.; Beller, M. Synthesis of Ru-PNPC Pincer Complexes and Applications in Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation Reactions. *ChemCatChem* **2025**, 17 (3), e202401481.

Konferenzbeiträge

- H. Kempf, H. Junge, M. Beller, 3rd ComBioCat Symposium 2022, Rostock, 8th - 9th June 2022, Development of the ruthenium catalyzed methanol reformation. (Poster)
- Hendrik Kempf, Henrik Junge, Matthias Beller, 56. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 15-17th March 2023, Standardization of Reaction Conditions for the Aqueous Phase Methanol Reformation. (Poster)
- H. A. Kempf, N. F. Both, C. A. M. Stein, A. Spannenberg, K. Junge, H. Junge, M. Beller, ISHC 2024, Triest, 21-26th July 2024, Synthesis of Guanamine-Based Ruthenium Pincer Complexes and Their Application in Catalytic (De)hydrogenation Reactions. (Poster)
- H. Junge, S. Wohlrab, 31. Energie-Symposium „Nutzung regenerativer Energiequellen und Wasserstofftechnik“, Stralsund, 13th-15th November 2024, MEthanol reformer with innovative GAs purification for H₂ supply to an LT PEMFC (MEGA). (Vortrag)

Folgende Beiträge werden auf Basis der Projektergebnisse veröffentlicht:

- eine Veröffentlichung in Fachzeitschriften der Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie (HZwei) durch Partner ATI
- eine Veröffentlichung in Fachzeitschriften für Katalyseprozesse und / oder chemisches Ingenieurwesen durch alle Partner

Anhang

Tabelle A1. Teilprojekte und Arbeitspakete der Projektpartner in Kurzform; Fortsetzung auf den folgenden Seiten.

Teilprojekt A: Katalysatorentwicklung für Methanolreformierung und chemische Verminderung des CO-Gehalts mittels PROX (Variante 2)			
	Teilprojekt A-1 (LIKAT)		Teilprojekt A-2 (LIKAT)
A-1.1	Beschaffung, Installation und Testung des Mikro-GC	A-2.1	Einrichtung Testapparatur im Labormaßstab
A-1.2	Kalibrierung des Mikro-GC	A-2.2	Erarbeitung von Analysemethoden für die CO-Spurenanalytik
A-1.3	Durchführung der Gasanalytik für Projektpartner	A-2.3	Modifikation kommerzieller PROX-Katalysatoren
A-1.4	Katalysatorsynthese (1. Generation) für Langzeitversuch	A-2.4	Herstellung von Katalysatoren, Screening
A-1.5	Synthese der Katalysatoren der 2. Generation: Liganden- und Komplexsynthese	A-2.5	Herstellung von monodispersen Katalysatoren
A-1.6	Testung Katalysatoren der 2. Generation	A-2.6	Herstellung von bimetallischen, monodispersen Katalysatoren
A-1.7	Stabilitätsuntersuchungen Katalysatoren der 2. Generation	A-2.7	Basisaustestung von hergestellten Katalysatoren
A-1.8	Upscaling der Katalysatorsynthese 2. Generation	A-2.8	Tiefgehende Austestung von hergestellten Katalysatoren
A-1.9	Synthese von Katalysatoren für die Demonstrationsanlage	A-2.9	Optimierung der Katalysatoren
A-1.10	Katalysatorsynthese 3. Generation (SAC)	A-2.10	Aufskalierung der Katalysatoren
A-1.11	Analytische Charakterisierung	A-2.11	Charakterisierung der frischen Katalysatoren
A-1.12	Testung der Katalysatoren der 3. Generation	A-2.12	Charakterisierung der gebrauchten Katalysatoren
A-1.13	Stabilitätsuntersuchungen Katalysatoren der 3. Generation		
A-1.14	Upscaling der Katalysatorsynthese 3. Generation		
A-1.15	Analytik gebrauchter Katalysatoren		

Teilprojekt B: Methanolreformer (MSR) und chemische Verminderung des CO-Gehaltes mittels WGS (Variante 1)			
	Teilprojekt B-1 (FAU)		Teilprojekt B-2 (FAU)
B-1.1	Umbau der MSR-Anlage	B-2.1	Umbau der WGS-Anlage
B-1.2	Installation kontinuierlicher MeOH-Abscheider	B-2.2	MeOH-Einfluss auf WGS – Ru-SILP Pellets
B-1.3	Installation MeOH-Kanal	B-2.3	Optimierung WGS mit Ru-SILP – Ansatz A
B-1.4	Stabilität MSR mit Pt-SCILL	B-2.4	Dynamik WGS mit Ru-SILP – Ansatz A
B-1.5	Optimierung MSR mit Pt-SCILL	B-2.5	Optimierung WGS mit Ru-SILP – Ansatz B
B-1.6	Dynamik MSR mit Pt-SCILL	B-2.6	Dynamik WGS mit Ru-SILP – Ansatz B
B-1.7	Stabilität MSR mit Ru-SLP	B-2.7	Kopplung WGS mit Membran – MeOH-Einfluss
B-1.8	Optimierung MSR mit Ru-SLP	B-2.8	Kopplung WGS mit Membran – Optimierung
B-1.9	Dynamik MSR mit Ru-SLP	B-2.9	Kopplung WGS mit Membran – Dynamik
	Teilprojekt B-3 (Unterauftrag RWTH Aachen)		Teilprojekt B-4 (FAU)
		B-4.1	Kopplung von MSR und WGS – Anlagen
		B-4.2	Kopplung von MSR und WGS – Katalyse
		B-4.3	Optimierung der gekoppelten MSR-WGS
		B-4.4	Stabilität der gekoppelten MSR-WGS
		B-4.5	Dynamik der gekoppelten MSR-WGS

Teilprojekt C: Physikalische CO₂- und CO-Reinigung (Variante 3) mittels PSA (ATI)			
C-1	Evaluierung von Adsorbentien	C-11	Auswertung der Versuche an der Laboranlage
C-2	Entwicklung von neuen Konzepten/Konfigurationen zur PSA	C-12	Maschinenbauliche Konstruktion zur Fluidtechnik für den Demonstrator zur CO- und CO ₂ -Reinigung
C-3	Erste Berechnungen und Simulation zu PSA-Prozessen der neuartigen Verfahren	C-13	Implementierung von Steuer- und Regelalgorithmen für den Demonstrator zur CO- und CO ₂ -Reinigung
C-4	Weitere Berechnungen und Simulationen zu PSA-Prozessen der neuartigen Verfahren unter besonderer Berücksichtigung gerätetechnischer Variationen	C-14	Auslegung und Bau eines Adsorberbehälters für den Demonstrators
C-5	Maschinenbauliche Konstruktion zur Fluidtechnik für eine Laboranlage für die CO- und CO ₂ -Reinigung	C-15	Bau des Demonstrators für die CO- und CO ₂ -Reinigung
C-6	Steuer- und Regelalgorithmen für eine Laboranlage für die CO- und CO ₂ -Reinigung	C-16	Test des Demonstrators
C-7	Auslegung und Bau von Adsorberbehältern	C-17	Erarbeitung von Erprobungsprogrammen für den Demonstrator
C-8	Bau der Laboranlage für die CO- und CO ₂ -Reinigung	C-18	Erprobung des Demonstrators
C-9	Erarbeitung von Versuchsprogrammen für die Laboranlage	C-19	Integration des Demonstrators zur CO- und CO ₂ -Reinigung in die Gesamtanlage
C-10	Versuche an der Laboranlage	C-20	Begleitung und Mitwirkung bei der Erprobung der Gesamtanlage

Teilprojekt D: Reaktor-Design und Demonstrator			
	Teilprojekt D-1 (HDT)		Teilprojekt D-2 (LIKAT)
D-1.1	Reaktorauslegung und -konstruktion	D-2.1	Konzeptionierung und Aufbau Peripherie Demonstrator, Sicherheitsbetrachtung
D-1.2	Reaktionskinetik	D-2.2	Begleitende Analytik
D-1.3	Reaktorbau und Inbetriebnahme	D-2.3	Inbetriebnahme Demonstrator
D-1.4	Spezifikation, Lastenheft	D-2.4	Versuchsbetrieb und Optimierung Prozesseinstellungen
D-1.5	Konzeption Gesamtanlage, Verfahrensfließbild, R&I-Fließbild	D-2.5	Dauerbetrieb und Gesamtbeurteilung
D-1.6	Gefährdungsbeurteilung und Sicherheitsbetrachtung		
D-1.7	Basic engineering		
D-1.8	Detail engineering		
D-1.9	Mech. Aufbau der Anlage, Gestellbau, Montage Hauptkomponenten		
D-1.10	Mech. Aufbau der Anlage, Verrohrung, Endmontage		
D-1.11	IBN und Testbetrieb Gesamtanlage		
D-1.12	Aufbau und Inbetriebnahmeunterstützung Miniplant bei LIKAT		
D-1.13	Unterstützung Versuchsbetrieb und Optimierung Prozesseinstellungen		
D-1.14	Scale-up und Rückmeldung zu Prozessgliederung		
D-1.15	Projektkoordination / Abstimmung mit Partnern		

Teilprojekt E: Steuerungs- und Regelsysteme (GESA)			
E-1	Lastenheft	E-5.3	Funktionstest
E-2.1	MSR-Konzept ATI	E-6.1	Aufbau Demonstrator ATI
E-2.2	MSR-Konzept HDT	E-6.2	Aufbau Demonstrator HDT
E-3	MSR-Konzept Übergeordnete Steuerung	E-7.1	Loopcheck und Drehrichtungsprobe HDT
E-4.1	Entwicklung modulare Hardwareplattform	E-7.2	Programmierung Sicherheitstechnik, MU, FU HDT
E-4.2	Entwicklung Steuerungssoftware	E-7.3	Kaltinbetriebnahme HDT
E-4.3	Entwicklung Userinterface	E-7.4	Begleitung Inbetriebnahme ATI
E-5.1	Aufbau Steuerungsmodule	E-7.5	Inbetriebnahme übergeordnete Steuerung
E-5.2	Adaption Engineering	E-8	Versuchsbetrieb

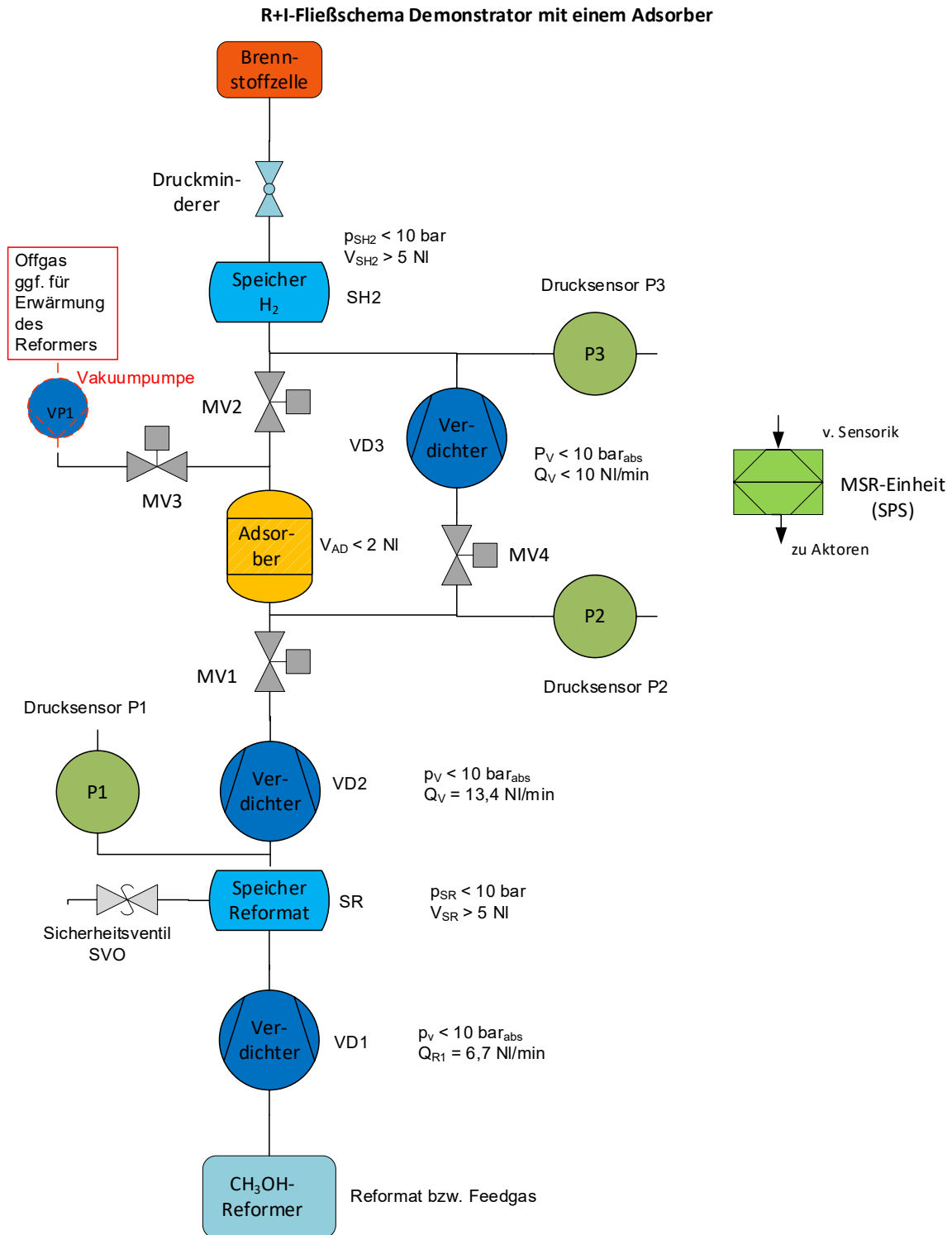


Abbildung A1. Fluidschema der Variante 1: Druckwechseladsorption mit einem Adsorbersystem.

Tabelle A2. Übersicht zu den Steuer- und Regelalgorithmen der PSA-Laboranlage (AP C-6).

Lfd. Nr.	Funktionen	Steuer- und Regelalgorithmen					
		Aktive Aktoren	Aktive Sensoren	MV	Bedingungen f. Start/Stopp	Ermittlungen / Berechnungen	
				Start Stopp		Zeiten	Volumina
F1	Bestimmung freies Gasvolumen V_{fAD} im Adsorber AD1	MV6, DMR2	DMR2, P1, P2	MV6	-	-	-
				MV6	$p_{AD} = z. B. 5 \text{ bar}$	t_{fAD}	V_{fAD}
F2	Druckaufbau (DA)	MV6, DMR2	DMR2, P1, P2	MV6	$Q_{DA} = z. B. 5 \text{ NI/min}$	-	-
				MV6	$p_{DA} = z. B. 2 \text{ bar}$	t_{DA}	-
F3	Adsorbieren (AD) ggf. mit zusätzlicher H_2 -Freisetzung	MV1, MV2	DMR2, DM1, P1, P2, P3, GA CO_2	MV1, MV2	$Q_{Prod} = 5 \text{ NI/min}$	-	-
				MV1, MV2	$t_{AD} = z. B. 3 \text{ min}$ ggf. MV2 verzögert stoppen mit $t_{VH2} = z. B. 10 \text{ s}$	-	V_{Prod} V_{Feed}
F4	Desorbieren (DE) über Fuß von AD1	MV4	DM2, P1, P2	MV4	-	-	-
				MV4	$p_{DE} = 1,1 \text{ bar}$	t_{DE}	V_{Off}
F5	DE über Fuß von AD1 mit Evakuieren	MV4	DM2, P1, P2	MV4	¹⁾	-	-
				MV4	$p_{DE} = 0,1 \text{ bis } 0,05 \text{ bar}$	t_{DE}	V_{Off}
F6	DE über Kopf von AD1	MV3	DM2, P1, P2	MV3	-	-	-
				MV3	$p_{DE} = 1,1 \text{ bar}$	t_{DE}	V_{Off}
F7	DE nacheinander über Fuß und Kopf von AD1	MV3, MV4	DM2, P1, P2	MV4	-	-	-
				MV4	$t_{DE1} = z. B. 1 \text{ min } ^{2)}$	-	-
				MV3	-	-	-

				MV3	$p_{DE} = 1,1 \text{ bar}$	t_{DEges}	V_{Off}
F8	DE nacheinander über Kopf und Fuß von AD1	MV3, MV4	DM2, P1, P2	MV3	-	-	-
				MV3	$t_{DE1} = \text{z. B. } 1 \text{ min } ^2)$	-	-
				MV4	-	-	-
				MV4	$p_{DE} = 1,1 \text{ bar}$	t_{DEges}	V_{Off}
F9	DE gleichzeitig über Kopf und Fuß von AD1	MV3, MV4	DM2, P1, P2	MV3, MV4	-	-	-
				MV3, MV4	$p_{DE} = 1,1 \text{ bar}$	t_{DE}	V_{Off}
F10	S über Kopf von AD1	MV4, MV5	DM2, P1, P2, DMR2	MV4, MV5	$p_s = \text{z. B. } 2 \text{ bar}$ $Q_s = 5 \text{ NI/min}$	-	-
				MV4, MV5	$p_{DE} = 1,1 \text{ bar}$ $t_s = \text{z. B. } 30 \text{ s}$	t_{DE}	V_s, V_{Off}
F11	S über Fuß von AD1	MV4, MV3, MV6	DM2, P1, P2, DMR2	MV4, MV3, MV6	$p_s = \text{z. B. } 2 \text{ bar}$ $Q_s = 5 \text{ NI/min}$	-	-
				MV4, MV3, MV6	$p_{DE} = 1,1 \text{ bar}$ $t_s = \text{z. B. } 30 \text{ s}$	t_{DE}	V_s, V_{Off}

¹⁾ t_{DE1} – Die Vakuumpumpe VP 1 ist ständig eingeschaltet oder wird bei Erreichen eines Desorptionsdruck von $p_{DE} = 1,1 \text{ bar}$ eingeschaltet.

²⁾ t_{DE1} – Zeit der ersten Phase der Desorption

Es sollen folgende Kombinationen von Funktionen innerhalb eines Zyklus ablaufen:

- a) Kombiversuch A: F2, F3, F5; b) Kombiversuch B: F2, F4, F5; c) Kombiversuch C: F2, f3, VP6; d) Kombiversuch D: F2, F4, F6; e) Kombiversuch E: F2, F3, F7;
f) Kombiversuch F: F2, F3, F8; g) Kombiversuch G: F2, F3, F9; h) Kombiversuch H: F2, F3, F10; i) Kombiversuch I: F2, F3, F11

Es sollen nacheinander automatisch mehrere Zyklen abgearbeitet werden können. Je nach den Versuchsergebnissen sind auch noch weitere Kombination von Funktionen möglich.

Tabelle A3. Steuerung der Magnetventile des PSA-Demonstrators.

Lfd. Nr.	Aktivitäten	Zeit Aktivitäten / s	Zeit akkumulativ / s	MV1.1	MV1.2	MV1.3	MV2.1	MV2.2	MV2.3	Bemerkungen
	Start									Vorbereitung Brennstoffzellenbetrieb bzw. Anfahren des DWAS
1	Druckaufbau DWAS1	t_{ADSt} ca. 60	60	1	1	0	0	0	0	HV1 auf, HV2 u. HV3 zu Druckaufbau von $p_{ADmin} = 1,3 \text{ bar}_{abs}$ auf $p_{AD1} = 3 \text{ bar}_{abs}$ t_{ADSt} muss experimentell ermittelt werden.
2	Druckaufbau DWAS2	t_{DA} 5	65	1	1	0	0	1	0	HV1 auf, HV2 zu, HV3 auf → Abblasen
	Übergang zum Normalbetrieb DWAS1, Normalbetrieb 1. Zyklus DWAS2									
3	Desorption DWAS1 Adsorptionsphase 1 DWAS2	t_{DE} 175 t_{AD1} 175	240	0	0	1	1	1	0	HV1 auf, HV2 zu, HV3 auf → Abblasen Während der Adsorptionsphase 1 eines DWAS befindet sich das andere DWAS in der Desorption. Diese Zeit der Adsorptionsphase 1 t_{AD1} ist der längste Abschnitt der Adsorption. 2. Variante: Schalten der Magnetventile am Anfang der Adsorption/Desorption in Abhängigkeit des Erreichens von $p_{AD0} = 2 \text{ bar}_{abs}$
4	Adsorptionsphase 2 DWAS2 Druckaufbau DWAS1	t_{AD2} 5 t_{DA} 5	245	0	1	0	1	1	0	HV1 auf, HV2 zu, HV3 auf → Abblasen Die Adsorptionsphase 2 eines DWAS erfolgt während des Druckaufbaus des anderen DWAS. Diese Zeit der Adsorptionsphase 2 t_{AD2} ist der kürzere Abschnitt der Adsorption. $t_{AD2} = t_{DA}$, Die gesamt Adsorptionszeit t_{AD} ergibt sich zu $t_{AD} = t_{AD1} + t_{AD2}$

Normalbetrieb 1. Zyklus DWAS2 u. 1. Zyklus DWAS1										
6	Desorption DWAS2 Adsorptionsphase 1 DWAS1	t _{DE} 175 t _{AD1} 175	420	1	1	0	0	0	1	Hier sind die Verhältnisse analog zu den oben dargestellten. 2. Variante: Schalten der Magnetventile am Anfang der Adsorption/Desorption in Abhängigkeit des Erreichens von $p_{AD0} = 2 \text{ bar}_{abs}$
7	Adsorptionsphase 2 DWAS1 Druckaufbau DWAS2	t _{AD2} 5 t _{DA} 5	425	1	1	0	0	1	0	Hier sind die Verhältnisse analog zu den oben dargestellten.
Normalbetrieb 2. Zyklus DWAS2 u. 1. Zyklus DWAS1										
8	Desorption DWAS1 Adsorptionsphase 1 DWAS2	t _{DE} 175 t _{AD1} 175	600	0	0	1	1	1	0	Hier sind die Verhältnisse analog zu den oben dargestellten. 2. Variante: Schalten der Magnetventile am Anfang der Adsorption/Desorption in Abhängigkeit des Erreichens von $p_{AD0} = 2 \text{ bar}_{abs}$
9	Adsorptionsphase 2 DWAS2 Druckaufbau DWAS1	t _{AD2} 5 t _{DA} 5	605	0	1	0	1	1	0	Hier sind die Verhältnisse analog zu den oben dargestellten.

	Normalbetrieb 2. Zyklus DWAS2 u. 2. Zyklus DWAS1									Brennstoffzellenbetrieb Normalbetrieb DWAS bzw.
10	Desorption DWAS2 Adsorptionsphase 1 DWAS1	t _{DE} 175 t _{AD1} 175	780	1	1	0	0	0	1	HV1 auf, HV2 auf, HV3 zu → Brennstoffzellenbetrieb, da ausreichende Reinheit erwartet wird. Hier sind die Verhältnisse analog zu den oben dargestellten. 2. Variante: Schalten der Magnetventile am Anfang der Adsorption/Desorption in Abhängigkeit des Erreichens von p_{AD0} = 2 bar_{abs}
11	Adsorptionsphase 2 DWAS1 Druckaufbau DWAS2	t _{AD2} 5 t _{DA} 5	785	1	1	0	0	1	0	HV1 auf, HV2 auf, HV3 zu → Brennstoffzellenbetrieb, da ausreichende Reinheit erwartet wird. Hier sind die Verhältnisse analog zu den oben dargestellten.

0 – zu, inaktiv; 1 – auf, aktiv

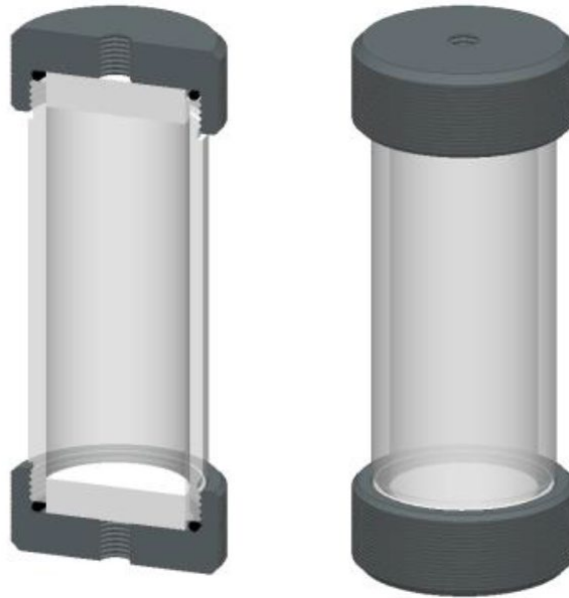


Abbildung A2. CAD Modell der Adsorberbehälter IAH 334A. Anschluss G1/4“, H = 285 mm, D = 82 mm, V = 679 mL; Material PMMA + Aluminium (Deckel); Druckfestigkeit 3.8 bar.



Abbildung A3. Flanschverbindung DIN11864-2 Form A.

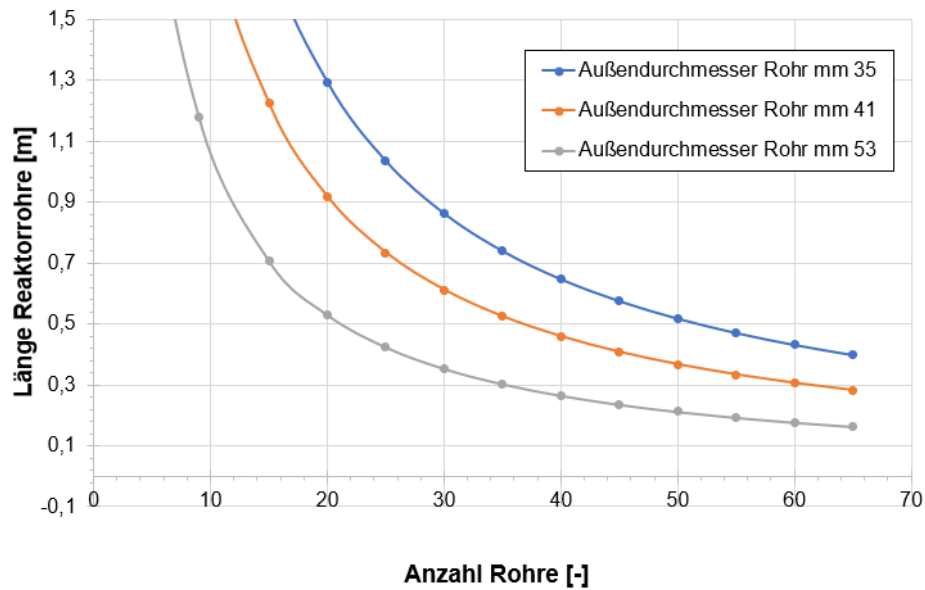


Abbildung A4. Reaktorlänge bei Anzahl Rohre und Außendurchmesser.

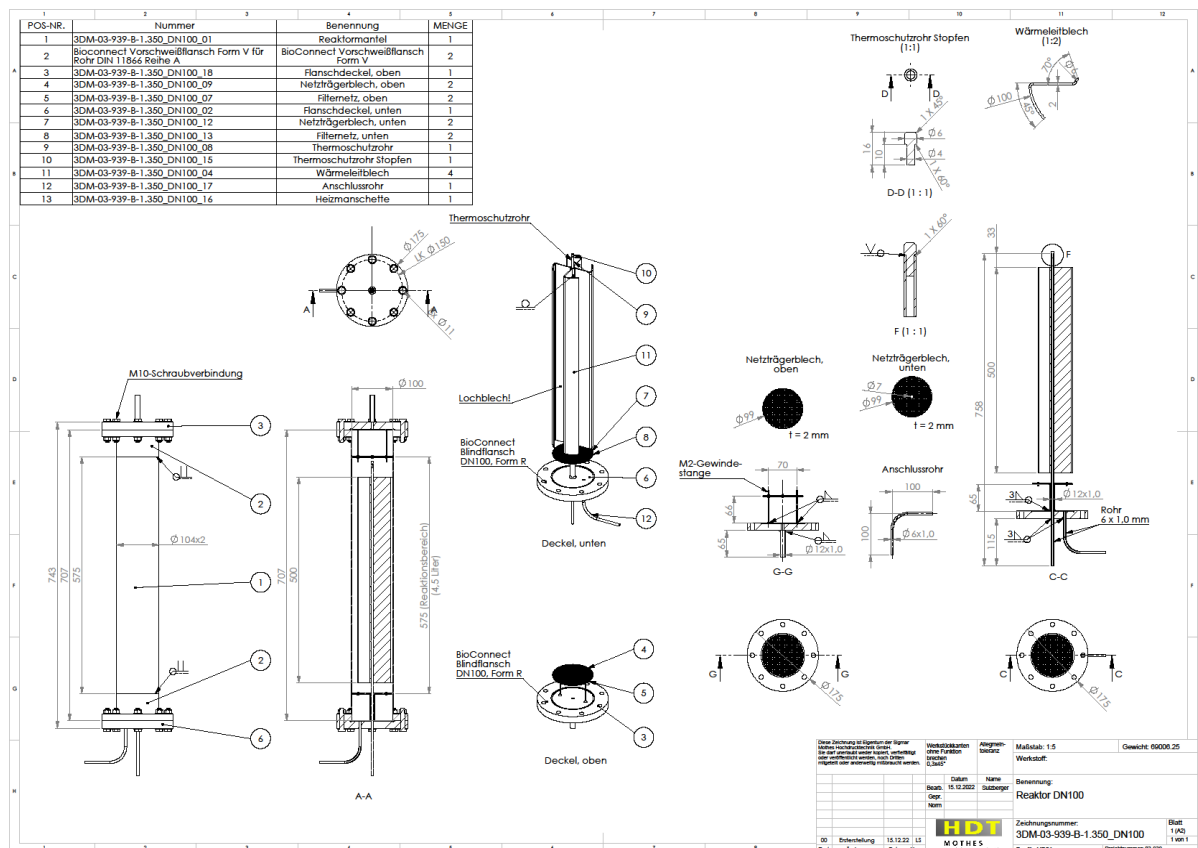


Abbildung A5. Konstruktionszeichnung Reaktor DN100.



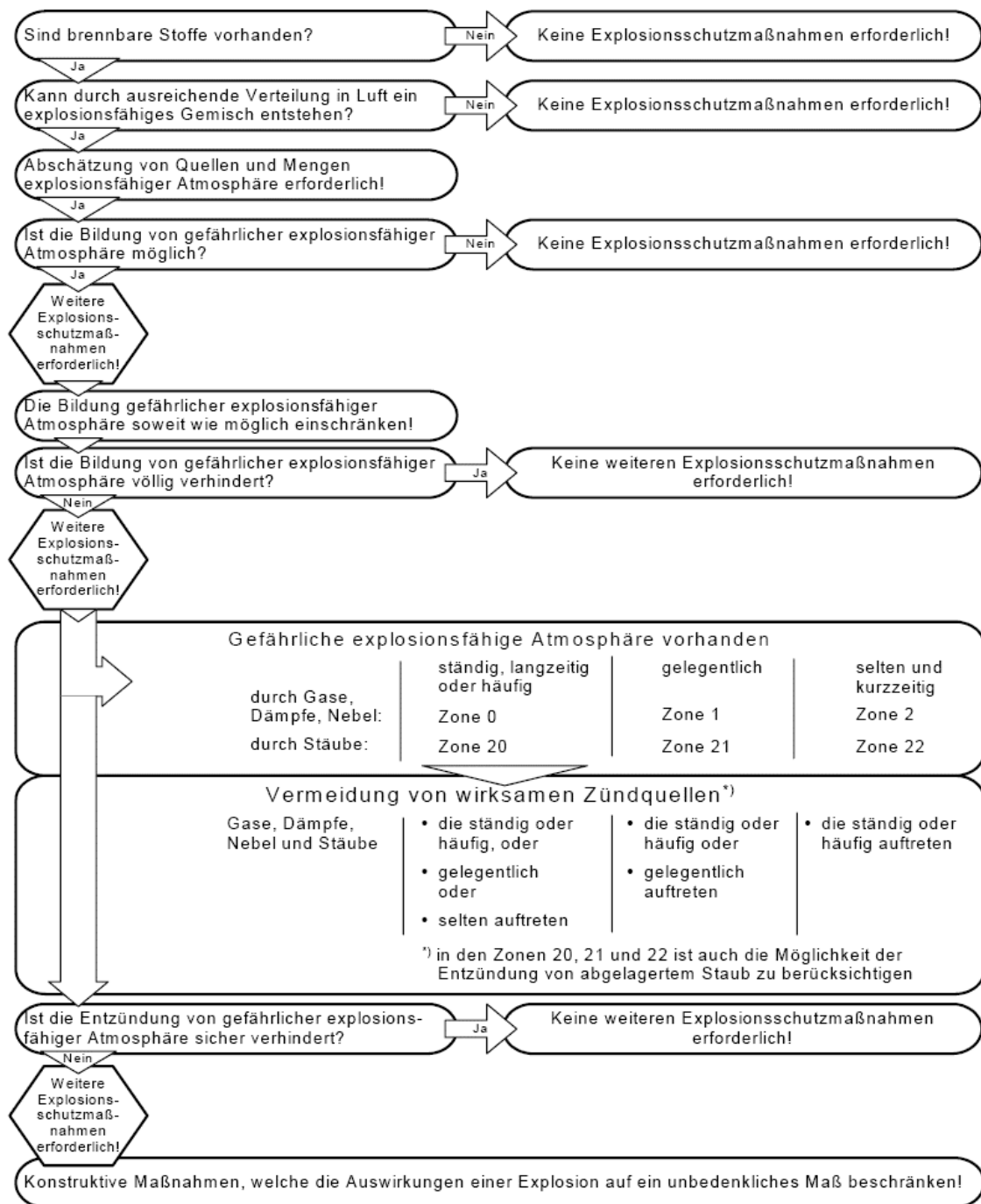


Abbildung A7. Beurteilung der Explosionsschutzmaßnahmen nach TRBS 2152.

Tabelle A4. Bewertung nach TRBS 2152.

Frage	Antwort	Bemerkung
Sind brennbare Stoffe vorhanden?	ja	Methanol Wasserstoff Kohlenmonoxid
Kann durch ausreichende Verteilung in Luft ein explosionsfähiges Gemisch entstehen?	ja	Der Flammpunkt des Lösungsmittels Methanol liegt bei 9 °C und somit nicht ausreichend von der Umgebungs- bzw. Verarbeitungstemperatur entfernt. Die Umgebungstemperatur der Halle wird ca. 20 °C betragen. Es sind in den beiden Reaktoren und angrenzenden Rohrleitungen Temperaturen von bis zu 200 °C möglich. Lösemittelhaltige Dämpfe und Gase können explosionsfähiges Gemisch bilden.
Abschätzung von Quellen und Mengen explosionsfähiger Atmosphäre erforderlich!	ja	Vorlangebehälter ca.10 Liter Wasser-Methanol-Gemisch Reaktor 1 ca. 5 Liter Reaktor 2 ca. 5 Liter Abscheider ca. 1 Liter Sonstige Rohrleitungen ca. 2 Liter
Ist die Bildung von gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre möglich?	ja	Betriebsbedingt kann es beim Befüllen, Entleeren und der Probenahme zur Bildung von gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre kommen. Nicht alle Anlagenteile sind „dauerhaft technisch dicht“. Leckagen sind möglich.

		Durch Fehlhandhabung kann es zur Leckage von Flüssigkeit und zur Verdampfung von Lösemitteln kommen. Weiter können Gase austreten. Weitere Maßnahmen notwendig.
Die Bildung von gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre soweit wie möglich einschränken.	-	Die Bildung von gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre kann nicht völlig verhindert werden. Bei Befüll-, Entleervorgängen, sowie Fehlhandhabung kann es zur Bildung von gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre kommen.
Ist die Bildung von gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre völlig verhindert?	nein	Es sind weitere Explosionsschutzmaßnahmen erforderlich. D. h. es werden Ex-Zonen außerhalb der Rohrleitungen festgelegt.

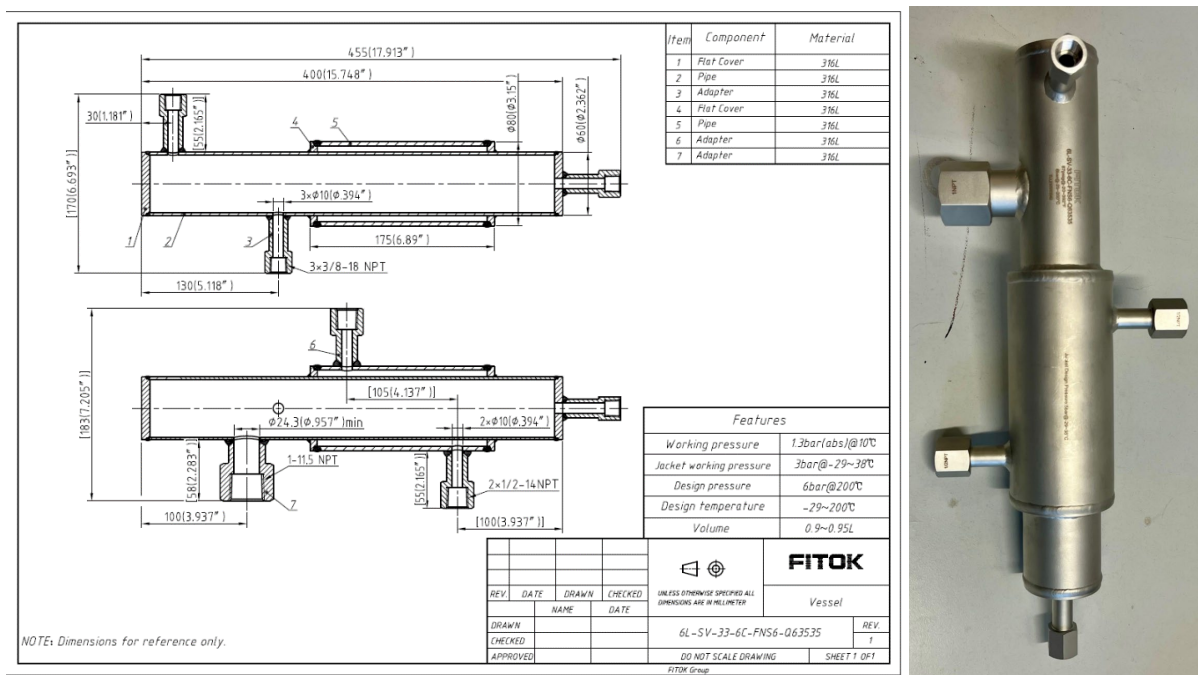


Abbildung A10. Zeichnung Konstruktion Abscheider (links) und Abscheider vor Einbau (rechts).

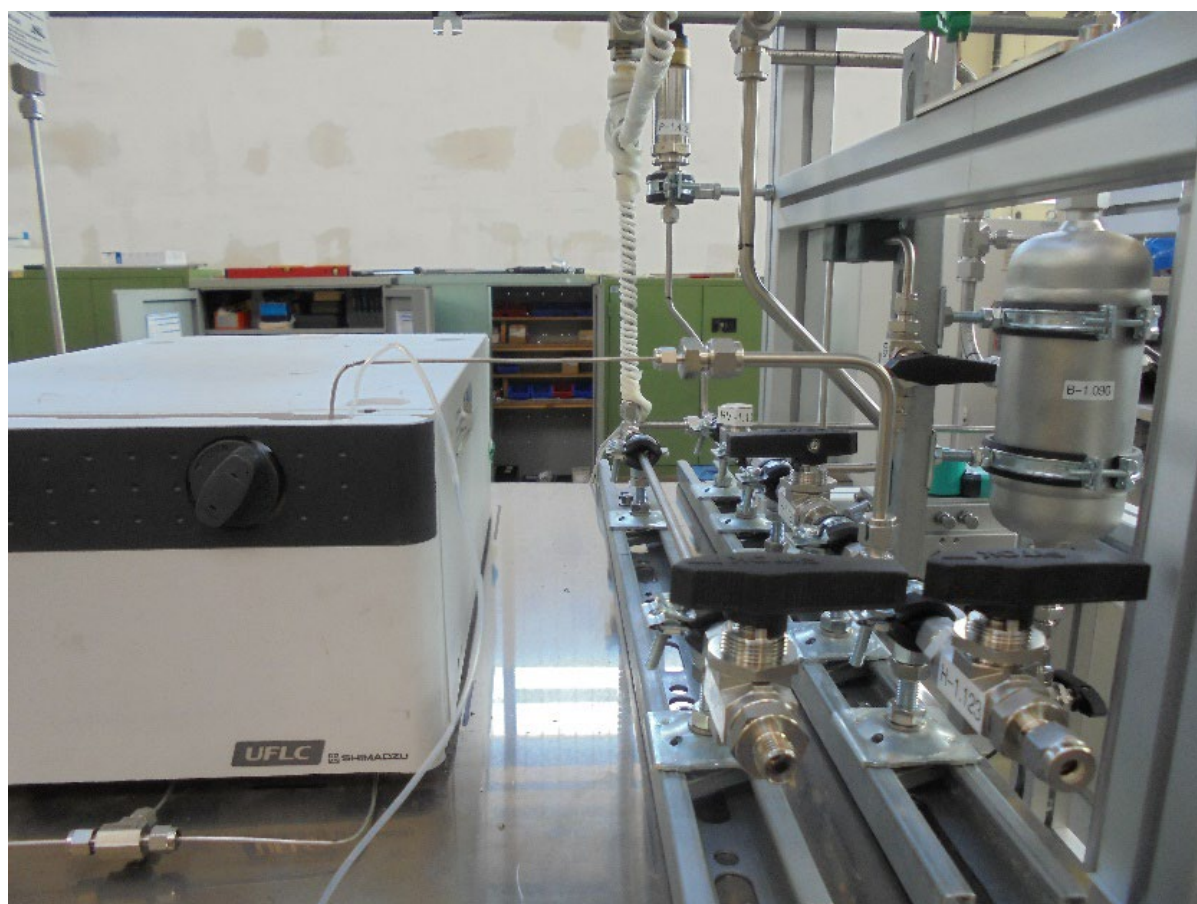


Abbildung A11. Verrohrung Druckseite Pumpe und Blowdown-Behälter B-1.090.

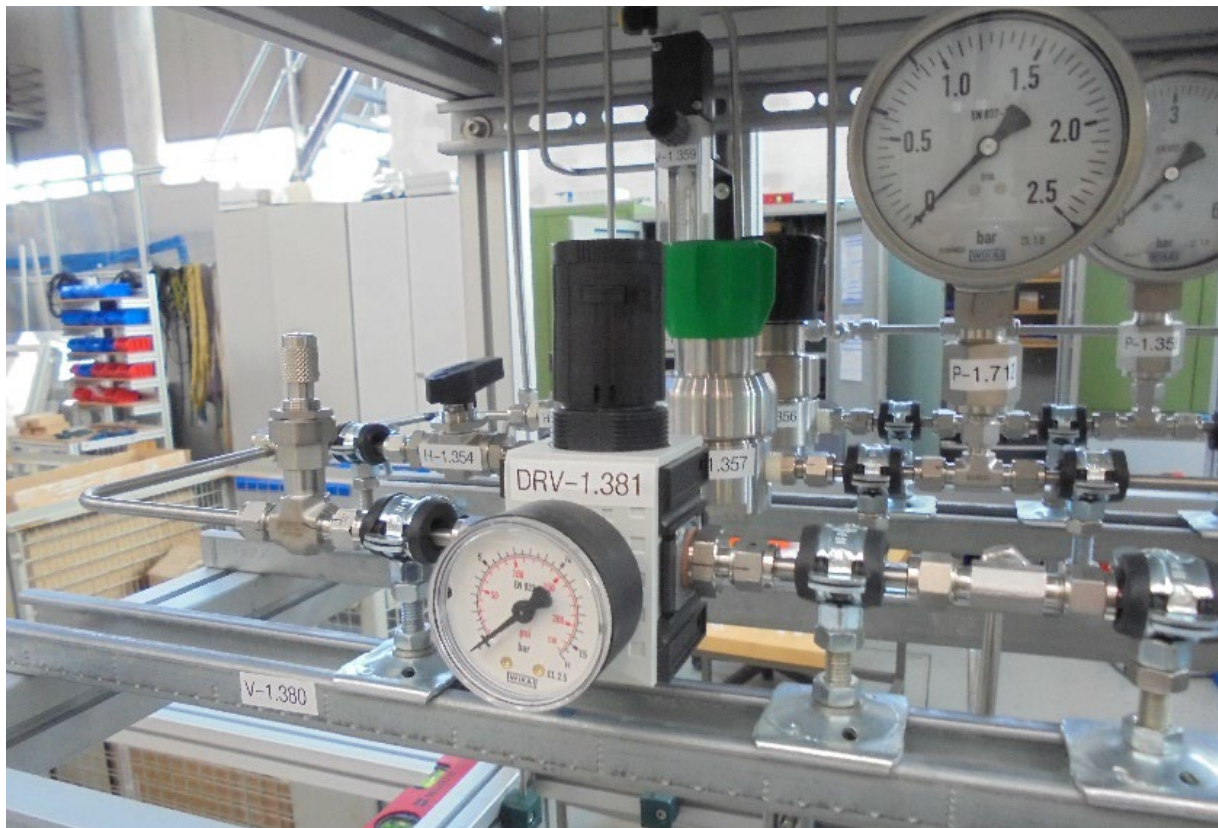


Abbildung A12. Inertgasstrecke mit Druckminderer und Manometer.



Abbildung A13. Abscheider mit Füllstandgrenzwertschalter.



Abbildung A14. Rohrleitungen mit gewickelter Begleitheizung.

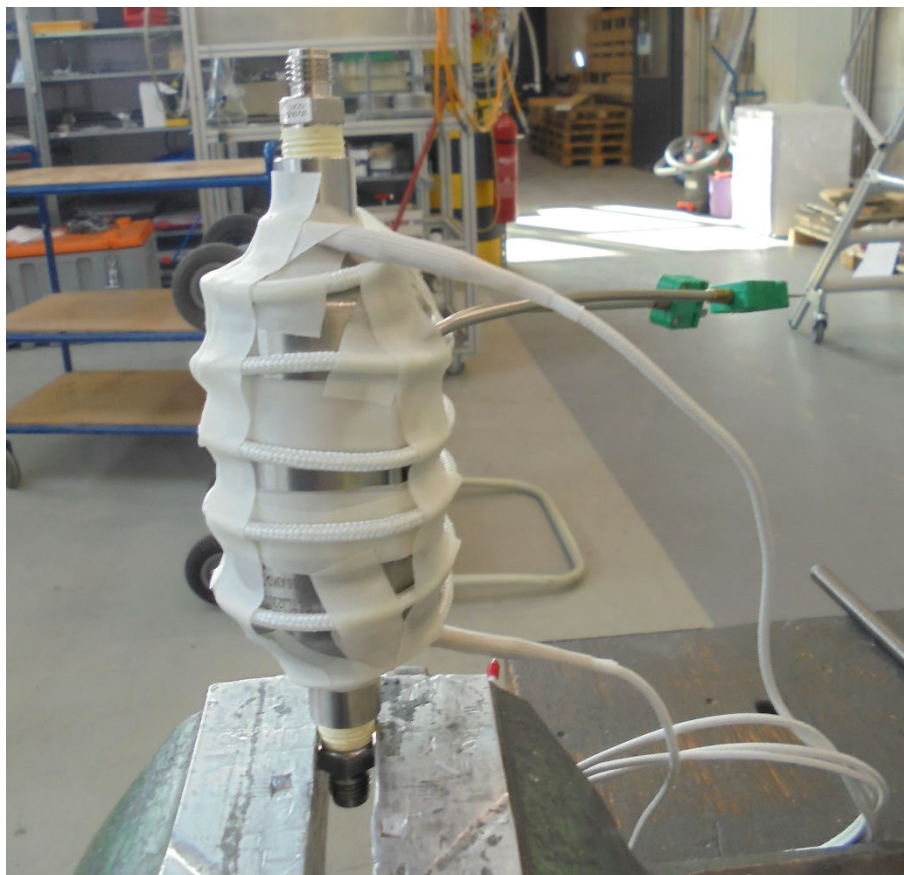


Abbildung A15. Reaktor zur CO-Entfernung mit Heizband.

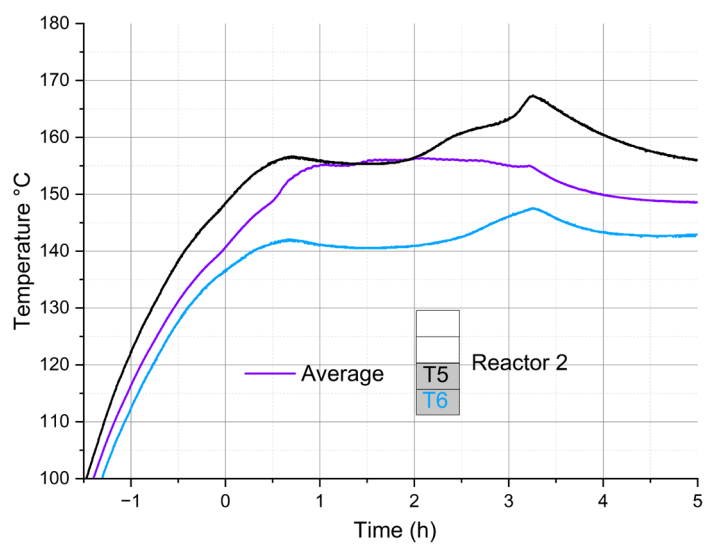
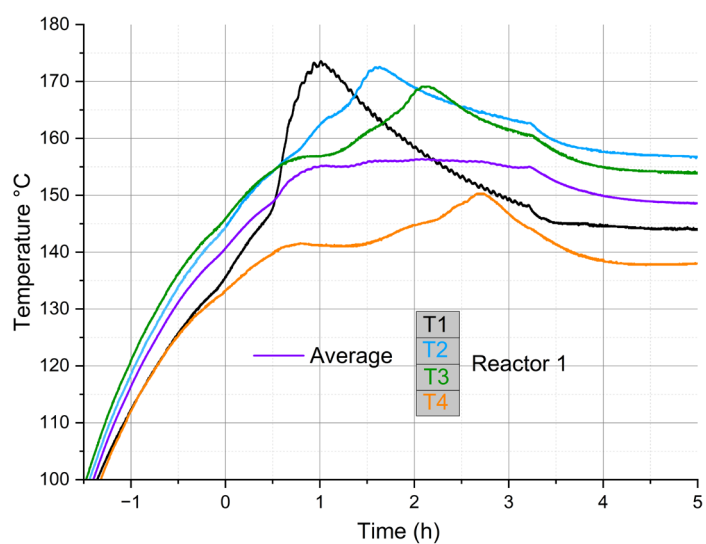
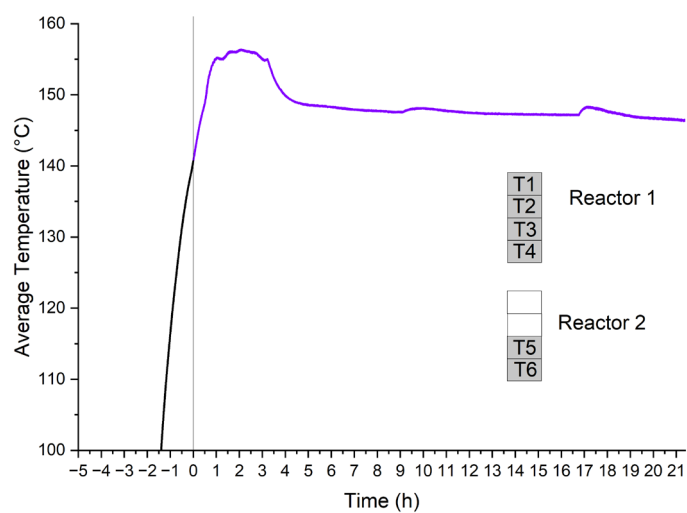


Abbildung A16. Durchschnittstemperatur der Reaktoren ohne Einbezug des Totvolumens im zweiten Reaktor. Der Zeitpunkt 0 markiert den Beginn der Reaktion, während negative Zeitangaben den Aufheizvorgang unter Argon darstellen.

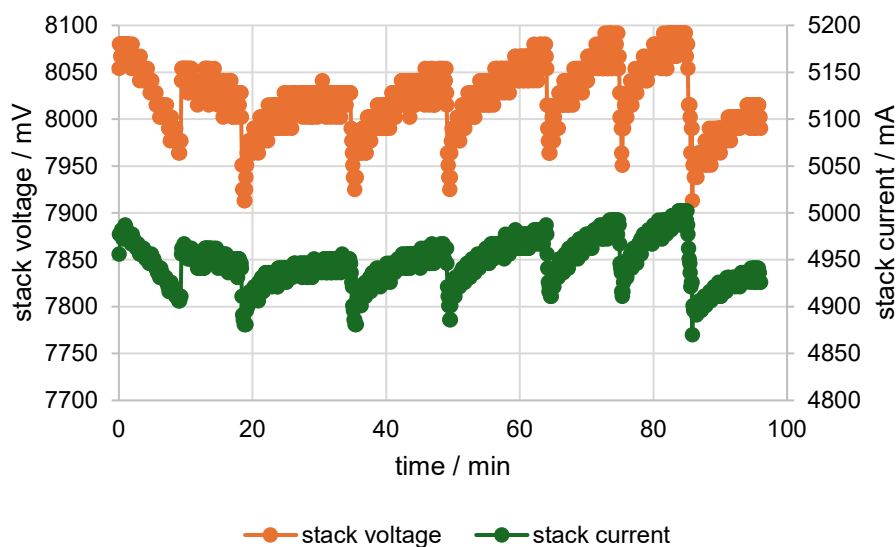


Abbildung A17. Spannungs- und Stromstärkenverläufe der NT-PEMFC bei dauerhaftem Betrieb mit 500 mL_N min⁻¹ Wasserstoff (Reinheit 5.0). Die Fluktuationen wurden durch die verbaute integrierte Wasserkühlung verursacht, welche bei über 52 °C den Brennstoffzellenstack auf etwa 48 °C herunterkühlte.

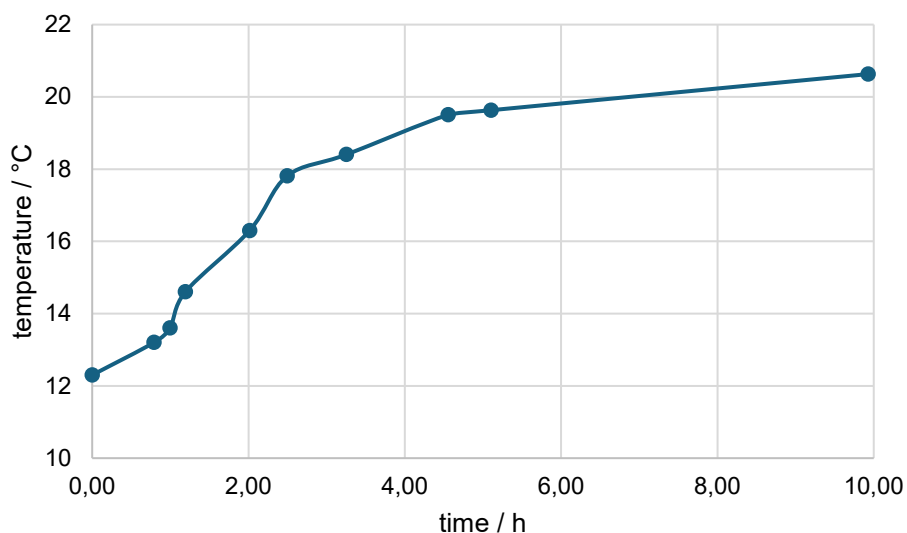


Abbildung A18. Temperatur des Abscheiders (und des Thermostaten) während des Betriebs des MEGA-Demonstrators mit 7 mL min⁻¹ Edukt (je 7.35 mol h⁻¹ MeOH und H₂O).