Leibniz–Institut für Katalyse e.V.
an der Universität Rostock

Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle mit Methanolreformer für portable Anwendungen - MicroPower -

Abschlussbericht

Teilprojekt:	**Katalysatoren für die Methanolreformierung**
Zuwendungsgeber:	BMBF, Leitinnovation „Mikrobrennstoffzelle“
Förderkennzeichen:	03X3511F
Bewilligungszeitraum:	01.10.2006 – 30.09.2009
Projektleiter:	Dr. Klaus Jähnisch
Wiss. Bearbeiter:	Dr. Heike Ehrich

Berlin, 10. Februar 2010

Dr. Klaus Jähnisch
Projektleiter

Prof. Matthias Beller
Direktor

INHALTSVERZEICHNIS

1 KURZE DARSTELLUNG 1

1.1 Aufgabenstellung 1

1.2 Voraussetzung für die Vorhabensdurchführung 1

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens 2

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand 4

1.4.1 HT-PEM Brennstoffzelle 4

1.4.2 Methanolreformer 5

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen 8

1.6 Systemanforderungen 9

1.7 Wissenschaftliche Arbeitsziele für das LIKAT und Lösungsansatz 10

2 DARSTELLUNG DES PROJEKTVERLAUFES 12

2.1 Herstellung von Katalysatorbeschichtungen 12

2.1.1 Katalysatorsynthese 12

2.1.1.1 Incipient-Wetness (Methode 1) 12

2.1.1.2 Imprägnieren auf dem Washcoat (Methode 2) 13

2.1.1.3 Cofällung im Batchbetrieb (Methode 3) 14

2.1.1.4 Kontinuierliche Cofällung im Mikromischer (Methode 4) 15

2.1.2 Beschichtung der mikrostrukturierten Platten 16

2.1.3 Katalysatorcharakterisierung 17

2.2 Methodik 22

2.2.1 Versuchsapparatur 22

2.2.2 Analytik 23

2.2.3 Berechnungen 23

2.3 Katalysatortestungen 25

2.3.1 Benchmarking 25

2.3.2 Katalysatorscreening 26

2.3.3 Katalysatortestungen in der Wasserdampfreformierung von Methanol 27

2.3.3.1 Einfluss der Reaktionstemperatur 27

2.3.3.2 Katalysatorstabilität 27

2.3.3.3 Selektivität der Reaktion 28

2.3.3.4 Einfluss der Verweilzeit 30
2.3.3.5 Einfluss des molaren Eduktverhältnisses 30
2.3.4 Katalysatortestungen in der oxidativen Methanolreformierung 31
2.3.4.1 Die oxidative Reaktionsführung 31
2.3.4.2 Einfluss des molaren Verhältnisses Sauerstoff/Methanol (O/C) 32
2.3.4.3 Einfluss des molaren Verhältnisses Wasser/Methanol (S/C) 33
2.3.4.4 Einfluss der Verweilzeit 34
2.3.4.5 Einfluss der Reaktionstemperatur 35
2.3.4.6 Selektivität der Reaktion 35
2.3.4.7 Katalysatorstabilität 37
2.3.4.8 Einfluss des Edelmetallgehaltes 38
2.3.4.9 Dotierung des Edelmetallkatalysators mit einem Metalloxid 40
2.3.4.10 Einfluss der Katalysatorvorbehandlung 41
2.3.4.11 Einfluss der Präparationsmethode 42
2.3.5 Zusammenfassung der Katalysatortestungen 43

2.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse 45

2.5 Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen 46

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse 48

3 ERFOLGSKONTROLLBERICHT 48

1 Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung

Die Leitinnovation „Mikrobrennstoffzelle“ des BMBF zielt auf die Energieversorgung kleiner tragbarer elektrischer Geräte wie Camcorder, Laptops oder kleine Elektrowerkzeuge. Diese bisher zumeist akkubetriebenen Geräte werden regelmäßig mit Energie aufgeladen, was besonders in netzfernen Bereichen zum Problem wird. Für Anwendungen, in denen über einen langen Zeitraum geringe Strommengen benötigt werden, sind Mikrobrennstoffzellen der ideale Energielieferant. So können viele bisher über Batteriesysteme betriebene elektrische Geräte mit einer Mikrobrennstoffzelle ausgerüstet werden.

Im Projekt „MicroPower“ wird eine Mikrobrennstoffzelle mit ca. 100 W elektrischer Leistung entwickelt, die auf der Hochtemperatur (HT) PEM-Technologie basiert und damit gegenüber Verunreinigungen im Reformat besonders beständig ist. Die Wasserstofferzeugung erfolgt über einen integrierten Mikromethanolreformer. Das entwickelte System ist eines der weltweit ersten Mikrosysteme auf Basis der HT-PEM-Technologie. Die Vorteile eines flüssigen Brennstoffes werden hier in hervorragender Weise mit der hohen Leistungsdichte der PEM-Brennstoffzelle verbunden. Die technologische Herausforderung dieses Projektes besteht in der Entwicklung neuer hocheffizienter und optimierter Materialien u.a. für den Reformerkatalysator, die Membran-Elektroden-Einheit oder den miniaturisierten HT-PEM-Stack, sowie die Anbindung neuer peripherer Komponenten an ein Mikrobrennstoffzellensystem.

Die Wasserstoffversorgung der Brennstoffzelle erfolgt in einem Reformer, der Methanol durch katalytische Wasserdampfreformierung umgesetzt. Der Komplettreformer wird vom Projektpartner IMM auf der Basis mikrostrukturierter Plattenwärmetauscher konstruiert und gebaut. Für die Reformierung von Methanol wird vom LIKAT und vom IMM in enger Kooperation ein neuer hoch leistungsfähiger Katalysator entwickelt und getestet. Die hohe Arbeitstemperatur der HT-Stacks und die hohe Selektivität der Katalysatoren machen den Verzicht der material- und kostenaufwendigen Nachreinigung des Reformats von störendem Kohlenmonoxid möglich. Da die verwendete Membran unabhängig von ihrem Wassergehalt arbeiten kann, wird im Gegensatz zur Niedertemperatur-PEM auf die Befeuchtung der Membran verzichtet. Dies erlaubt eine erhebliche Vereinfachung des Brennstoffzellensystems, was sich zum einen auf die Kosten des Systems auswirkt und zum anderen eine deutliche Miniaturisierung der Brennstoffzelle zur Folge hat. Diese neue Technologie ist ein notwendiger und zugleich exzellenter Weg zu einem nachhaltigen Energiesystem der Zukunft.

Die reformerbasierten Brennstoffzellen werden als netzunabhängige Stromversorger bzw. als Ladegeräte für portable Elektrogeräte eingesetzt. Sie sind zunächst für einen Nischenmarkt konzipiert, wo ein hoher Nutzen auch einen hohen Preis haben darf.

1.2 Voraussetzung für die Vorhabensdurchführung

Das Projekt MicroPower wurde im Zeitraum 01.10.2006 bis 30.09.2009 vom Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmenprogramm WING der Leitinnovation „Mikrobrennstoff-zelle“ gefördert. Das Projekt wurde in einem Konsortium aus 9 Partnern durchgeführt.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben ist in sechs Arbeitspakete unter der Verantwortung eines der Projektpartner gegliedert. Die Aufgaben des LIKAT sind im Teilprojekt 1 „Reformer“ integriert.

Das nachfolgende Übersichtsschema gibt die Arbeitspakete mit den Unterthemen, die für das Erreichen des Projektzieles notwendigen Zwischenergebnisse sowie den geplanten zeitlichen Ablauf des Projektes detailliert wieder.

			06	07	07	07	07	08	08	08	08	08	09	09
Nr.	Arbeitspaket	Zwischenergebnis / Ziel	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3
0	Koordination													
0.1	Technische Meetings		0.1											
0.2	Projektberichte					0.2				0.2				0.2
1	Reformer													
1.1	Katalysatorentwicklung	Getesteter neuer Kat						1.1						
1.1.1	Aufbau einer Testapparatur mit Verdampfer													
1.1.2	Katalysatorsynthese und Beschichtung der Bleche													
1.1.3	Testung der Katalysatoren													
1.2	Entwicklung von Funktionsmustern	Funktionsmuster				1.2								
1.2.1	Simulation / Auslegung / Design Funktionsmuster													
1.2.2	Realisierung Funktionsmuster													
1.2.3	Einzeltests an Funktionsmustern													
1.2.4	Realisierung geprägter Funktionsmuster													
1.3	Realisierung von Zielprototypen	Zielprotoyp								1.3				
1.3.1	Simulation / Auslegung / Design Zielprotoyp													
1.3.2	Realisierung geprägter Zielprototypen													
1.3.3	Einzeltests an Zielprototypen													
1.4	Entwicklung von Katalysatorbeschichtungstechniken	Beschichtungsverfahren												
1.4.1	Beschichtungstests													
1.4.2	Evaluierung Katalysatoraktivität an automat. beschichteten Proben													
1.5	Entwicklung von Fertigungstechniken	Neues Verfahren												
1.5.1	Entwicklung Prägeverfahren													
1.5.2	Design und Realisierung Prägewerkzeug Funktionsmuster													
1.5.3	Austesten des Prägewerkzeuges Funktionsmuster													
1.5.4	Konzeptstudie Pakettierverfahren (Funktionsmuster)													
1.5.5	Re-design und Realisierung Prägewerkzeug Zielprototyp													
1.5.6	Austesten des Prägewerkzeuges Zielprototyp													
1.5.7	Entwicklung und Realisierung des Pakettierverfahrens													
1.5.8	Konzeptstudie einer Fertigungsstrasse													
1.6	Entwicklung von Prüftechniken	Integration und Test												1.4
1.6.1	Entwicklung Prüftechniken Reformerfertigung													
1.6.2	Analyse Qualitätssicherungsmaßnahmen Reformerfertigung													
1.7	Betreuung Systemintegration													
2	MEA													
2.1	Bereitstellung der MEAs (Stand der Technik)	MEAs für Partner	2.1			2.1			2.1					
2.1.1	Abstimmung MEA design													
2.1.2	Herstellung & Charakterisierung der Membran													
2.1.3	Qualitätskontrolle													
2.1.4	MEA Assembling													
2.2	Elektrodenentwicklung: Reduzierte Dicke	Fertiger MEA-Typ 1				2.2								
2.2.1	Test neuer GDL für Anode													
2.2.2	Anpassung Elektrodenstruktur für Anode													
2.2.3	Test neuer GDL für Kathode													
2.2.4	Anpassung Elektrodenstruktur für Kathode													
2.2.5	Anpassung MEA Assembling Bedingungen													
2.3	Membranentwicklung: stabilere Membran	Fertiger MEA-Typ 2							2.3					
2.3.1	Membran Material Screening mit ex-situ Tests													
2.3.2	Variation Polymer / Feststoffgehalt													
2.3.3	Einsatz von Stützgewebe													
2.3.4	Leistungstest neuer Membranen in MEA													
2.3.5	Kombination der Materialien aus 2.2 und 2.3													
2.4	MEA-Entwicklung: Neuartige Designs	Testmuster							2.4					
2.4.1	Machbarkeitsstudie für integrierte Dichtungskonzepte													
2.4.2	Materialauswahl für Dichtungen													
2.4.3	Ex-situ Test neuer MEA Designs													
2.4.4	In-situ Test neuer MEA Designs													
2.5	Konzept für Prüf- und Fertigungstechnik	Konzept												2.5
2.5.1	Evaluierung von Prüftechniken der Membran													
2.5.2	Evaluierung von Prüftechniken der MEA (ex-situ)													
2.5.3	Statistischen Datenauswertung													
2.5.4	Erarbeitung von Qualitätskriterien													
2.6	Entwicklung und Erprobung von Prüfverfahren	Integration und Test												2.6
2.6.1	Auswahl geeigneter Prüftechniken													
2.6.2	Korrelationzwischen Messgröße und Fehler													
2.6.3	Aufbau Versuchsträger													
2.6.4	Verifizierung Prüfverfahren													

			06	07	07	07	07	08	08	08	08	08	09	09
Nr.	Arbeitspaket	Zwischenergebnis / Ziel	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3
3	Stack													
3.1	Konzeption	Designstudie	3.1											
3.1.1	Auslegung aktive Fläche, Flowfields, Manifolds, Zellzahl													
3.1.2	mechanische Konstruktion													
3.1.3	Temperierung und thermische Integration													
3.2	Bereitstellung BPP (s.d.T.)	Produktion	3.2			3.2			3.2					
3.2.1	Bereitst. gefräster Prototypen aus bestehenden Materialien													
3.2.2	Designanpassung zur Herstellung in Warmpresstechnik													
3.2.3	Beständigkeitstests Bipolarplatten													
3.3	Verbesserte BPP "Micro"	Fertiger BPP-Typ											3.3	
3.3.1	Materialentwicklung hinsichtlich reduzierter Pressdicke													
3.3.2	Bereitstellung gefräster Prototypen aus verbess. Material													
3.3.3	Versuche alternative Werkzeugtechn. U. Pressverfahren													
3.3.4	Konstruktion und Werkzeugbau													
3.3.5	Pressversuche u. Bereitst. von verbesserten "Mikro-BPP"													
3.4	Konzeption Prüftechnik für BPP	Konzept												
3.4.1	Evaluierung von Prüftechniken der Bipolarplatte													
3.4.2	Statistischen Datenauswertung													
3.4.3	Erarbeitung von Qualitätskriterien													
3.5	Entwicklung und Erprobung von Prüfverfahren	Integration und Test												3.4
3.5.1	Auswahl geeigneter Prüftechniken													
3.5.2	Korrelationzwischen Messgröße und Fehler													
3.5.3	Aufbau Versuchsträger													
3.5.4	Verifizierung Prüfverfahren													
3.6	Entwicklung eines Stack-Funktionsmusters	Prototyp 1				3.6								
3.6.1	Aufbau Testzellen unterschiedliche Flowfields													
3.6.2	Aufbau Testzellen unterschiedliche Dichtungskonzepte													
3.6.3	Überprüfung unterschiedliche Wärmeintegration													
3.6.4	Funktionstest und Charakterisierung der Testzellen													
3.7	Stack Optimierung	Prototyp 2										3.8		
3.7.1	Re-Design innere Konstruktionsebene													
3.7.2	Gewichtsoptimierung, Endplatten Verspannung													
3.7.3	Aufbau Test und Charakterisierung der Testzellen													
3.8	Evaluierung von Assemblierungsmöglichkeiten	Konzept												3.7
3.8.1	Methodenentwicklung automatisches Zellstapeln													
3.8.2	Methodenentwicklung automatisches einlegen Dichtungen													
4	Systemintegration													
4.1	Komponenten - Dimens./Optim. (ZBT & Flexiva)	Auswahl der Komponenten								4.1				
4.1.1	Analyse erforderl. Parameterbereiche, Eigenschaften													
4.1.2	Recherche (akt. Komp., elektr. BE, Prozessoren, BG)													
4.1.3	Untersuchung der therm./chem./mechan. Beständigkeit													
4.1.4	Untersuchung und Optimierung elektr. Kennwerte													
4.2	Komb. Stack / Reformer (ZBT)	System										4.2		
4.2.1	Modellbildung und Simulation Verfahrenstechnik													
4.2.2	Kopplung Prototypen Reformer & Stack													
4.2.3	betriebliche Verfahrensparameter erarbeiten													
4.2.4	Kopplung 2. Prototypen Reformer & Stack													
4.2.5	betriebliche Verfahrensparameter erarbeiten													
4.3	Entw. Steuerg./Leistungsschnittst. (Flexiva)	Funktionssicherheit									4.3			
4.3.1	Analyse und Definition der internen Steuerfunktionen													
4.3.2	Implementierung von Kennlinien und Regelfunktionen													
4.3.3	Überwachung kritischer Zustände/Grenzwerte													
4.3.4	Bedienung, Kommunikation, Datenverwaltung													
4.3.5	Leistungsschnittstelle user (Outputparameter, Sicherh.)													
4.3.6	Hardware Entwicklung, Aufbau Funktionsmuster													
4.3.7	Software Entwicklung, Aufbau Funktionsmuster													
4.4	Aufbau Prototyp/Packaging (ZBT & Flexiva)	Systemprototyp											4.4	
4.4.1	Verlustleistungsanalyse gepacktes Gesamtsystem													
4.4.2	Entwicklung/Optimierung -> Gehäuse/Isolation/Kühlung													
4.4.3	Integration Tank, Adaption optionaler externer Tank													
4.4.4	Testbetrieb/Optimierung													
5	Systemverifikation													
5.1	Lastenheft	Anforderungsprofil	5.1											
5.1.1	Einsatzbedingungen und Anforderungen													
5.1.2	Anforderungen an Subsysteme und Abstimmung trade-offs													
5.1.3	Begleitung Entwicklungsprozess aus Anwendersicht													
5.2	Produktbewertung	Testbericht												5.2
5.2.1	Aufbau													
5.2.2	Testbetrieb (nach Abstimmung mit 'MyPower')													
5.2.3	Bewertung													
5.3	Einsatzpotential	Plan												5.3
5.3.1	Abgleich Leistungs- und Anforderungsprofile													

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

1.4.1 HT-PEM Brennstoffzelle

Portable elektrische und elektronische Kleingeräte sind heutzutage zunehmend leistungsfähiger und mit immer mehr Funktionen ausgestattet. Der zunehmende Energiebedarf dieser Geräte kann durch die Batterietechnik nicht hinreichend gedeckt werden. Die Brennstoffzellentechnik erfüllt diese Aufgabe und ermöglicht dem Verbraucher einen netzunabhängigen Betrieb und damit Flexibilität ohne Lärm und Emissionen.

Konventionelle PEM-Brennstoffzellen sind zumeist an den Einsatz von reinem Wasserstoff gekoppelt mit den zugehörigen Problemen der Speicherung und des Transports des Brenngases. Direktmethanol-Brennstoffzellen setzen Methanol direkt um und arbeiten ohne Wasserstoff, weisen jedoch gegenüber der PEM-BZ eine niedrigere Leistung auf. Im Projekt MicroPower wird eine Brennstoffzelle entwickelt, die die hohe Leistungsfähigkeit der PEM-Technologie mit der guten Handhabbarkeit und der hohen Energiedichte eines flüssigen Brennstoffes verbindet. Das miniaturisierte Hochtemperatur PEM-Brennstoffzellensystem wird mit Methanol betrieben, aus dem in einem vorgeschalteten Reformer unter Zufuhr von Wasser und Luft Wasserstoff erzeugt wird.

Hochtemperatur PEM-Brennstoffzellen werden bei Temperaturen bis zu 180 °C betrieben und sind im Vergleich zu Niedertemperatur PEM-Brennstoffzellen wesentlich toleranter gegenüber Schwankungen der Temperatur und Verunreinigungen im zugeführten Gas. Der CO-Gehalt des wasserstoffreichen Brenngases kann bis zu 2 vol% betragen, ohne die Katalysatoren der Brennstoffzellenanode zu vergiften. Dadurch können die Systemtechnik, die Steuerung und die Kühlung vereinfacht werden. Diese neue Technologie ist bisher weit weniger erforscht als die Direktmethanol-Brennstoffzelle oder die Niedertemperatur PEM-Brennstoffzelle. Der US-amerikanische Hersteller Ultracell[1] ist bisher der einzige Anbieter eines mikroportablen Hochtemperatur PEM-Brennstoffzellensystems. Die Geräte werden derzeit für die US-Armee produziert und dienen der Stromversorgung von Laptops, Satellitenkommunikationssystemen oder als externe Ladegeräte. Das neueste Gerät ist das in Abbildung 1 abgebildete hoch-kompakte Gerät UltraCell XX55TM.

Abbildung 1: UltraCell XX55™ System (50 W kontinuierliche Leistung, 85 W Spitze, Gewicht 1,6 kg).

Das Projektziel ist, dass das MicroPower-System gegenüber dem UltraCell-System folgende technische Vorteile aufweisen wird:

[1] www.ultracellpower.com

- Höhere Leistungs- und Energiedichte: Durch das integrierte Reformerkonzept, die neu entwickelte Membran-Elektroden-Einheit (MEA) für Mikroanwendungen sowie eine optimierte Systemintegration wird eine höhere Effizienz angestrebt.
- Langlebigkeit: Das MicroPower-System wird durch speziell für Mikroanwendungen entwickelte Elektroden und korrosionsstabile Komposit-Bipolarplatten robuster, langlebiger und stabiler gegen Betriebswechsel.
- Kosten: Die Massenproduktionsfähigkeit der Komponenten des Brennstoffzellensystems wird durch die Entwicklung spezieller Produktions- und Qualitätssicherungstechnologien gesichert.
- Marktzugang und Verwertung: Das System wird bereits im Stadium der Forschung für die Anwendung in einem breiten Markt konzipiert. Die Fokussierung auf wesentliche, später marktrelevante Parameter wird somit garantiert.

1.4.2 Methanolreformer

Der in der Brennstoffzelle benötigte Wasserstoff wird durch Reformierung von Methanol gewonnen. Dabei wird die hohe volumetrische und gravimetrische Speicherdichte von Alkoholen genutzt. Die Methanolreformierung kann als Dampfreformierung (Glg. 1), als partielle Oxidation (Glg. 2) oder als oxidative Dampfreformierung (Glg. 3) ablaufen.

Die Dampfreformierung von Methanol ergibt den höchsten Wasserstoffgehalt im Reformat (bis zu 75 % H_2). Pro mol Methanol werden nach Gleichung (1) je drei mol Wasserstoff gebildet. Der Hauptnachteil der stark endothermen Reaktion ist die notwendige externe Energiezufuhr, die eine kurze Startzeit und eine rasche Reaktion erschweren.

$$CH_3OH\ (g) + H_2O\ (g) \rightarrow 3\ H_2 + CO_2 \qquad \Delta H_R^0 = 49\ kJ/mol \qquad (1)$$

Die exotherme Partialoxidation des Methanols (Gleichung 2) kann die notwendige Energie der Methanolreformierung liefern. Die Reaktion von Methanol mit Luftsauerstoff liefert zwei mol Wasserstoff pro mol Methanol.

$$CH_3OH\ (g) + \tfrac{1}{2}\ O_2 \rightarrow 2\ H_2 + CO_2 \qquad \Delta H_R^0 = -192\ kJ/mol \qquad (2)$$

Bei Kombination der endothermen Wasserdampfreformierung und der exothermen Partialoxidation von Methanol, bekannt als oxidative Wasserdampfreformierung von Methanol, kann sowohl eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit als auch eine hohe Wasserstoffausbeute erreicht werden. Bei Einhaltung eines Sauerstoff/Methanol-Verhältnisses von 0,2 verläuft die oxidative Wasserdampfreformierung von Methanol nach Gleichung (3) autotherm. Das Reformat enthält je nach Luftanteil jedoch nur ca. 50 % Wasserstoff.

$$5\ CH_3OH\ (g) + 4\ H_2O + \tfrac{1}{2}\ O_2 \rightarrow 14\ H_2 + 5\ CO_2 \qquad \Delta H_R^0 = 0\ kJ/mol \qquad (3)$$

Hauptproblem der Methanolreformierung ist die Entstehung von Kohlenmonoxid durch die Zersetzung von Methanol nach Gleichung (4). Für praktische Anwendungen ist eine aufwendige Reformatreinigung notwendig, da CO-Konzentrationen >10 ppm die PEM vergiften können. Bei Einsatz der Hochtemperatur-PEM-Technologie sind jedoch höhere CO-Konzentrationen zulässig, da die Toleranz gegenüber CO mit zunehmender Betriebstemperatur der Membran steigt. Das Kohlenmonoxid wird technisch in einem zweistufigen Konverter in der Wassergas-

Shiftreaktion zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt (Gleichung 5) sowie anschließend einer Feinreinigung durch Partialoxidation oder durch Methanisierung unterzogen. Die CO-Konvertierung ist exotherm, so dass das Gleichgewicht der Reaktion bei niedrigen Temperaturen zugunsten des Wasserstoffs verschoben ist.

$$CH_3OH \rightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H_R^0 = 92\ kJ/mol \qquad (4)$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \qquad \Delta H_R^0 = -41\ kJ/mol \qquad (5)$$

Geeignete miniaturisierte Methanolreformer sind derzeit auf dem Markt nicht erhältlich. Vorhandene Geräte (z.B. von Johnson-Matthey[2]) arbeiten bei hohen Reformertemperaturen und daraus resultierend mit hohen CO-Konzentrationen im Reformat (ca. 5 vol%) und sind für die Hochtemperatur PEM-Brennstoffzelle ungeeignet. Der von Casio gefertigte Kleinstreformer[3] mit einer Leistung von 2,6 W wurde für eine Niedertemperaturbrennstoffzelle konzipiert und arbeitet mit einer katalytischen Gasnachreinigung. Er ist für den angestrebten größeren Leistungsbereich nicht geeignet.

Zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten beschäftigen sich mit der Reformierung von Methanol in Mikrokanälen. Die Arbeiten sind jedoch von einer technischen Umsetzung in einem energie-autarken Reformersystem weit entfernt, die Modellreaktoren werden elektrisch beheizt. Eine Arbeit beschäftigt sich mit der Wärmekopplung von Reformer und Anodenabgas in einem mikrostrukturierten Plattenwärmetauscher[4], der jedoch mit sehr aufwendigen Mitteln gefertigt wurde.

Die Wasserdampfreformierung von Methanol wird nach dem Stand der Technik vorwiegend an kommerziell verfügbaren Cu/ZnO-Katalysatoren[5, 6] durchgeführt, die bei Reaktionstemperaturen von 250 - 300 °C eine hohe Selektivität zu Wasserstoff und CO_2 gewährleisten. Es wird generell angenommen, dass hoch disperse Kupferkristallite die Aktivkomponenten in diesem Katalysatorsystem sind. Die Aktivität der Cu/ZnO-Katalysatoren wird durch oberflächenreiches Al_2O_3 verbessert. Die Präparation dieser Dreikomponentensysteme erfolgt in der Regel durch Cofällung von CuO und ZnO auf Al_2O_3 als Träger oder gemeinsame Fällung aller drei Komponenten aus den entsprechenden Nitraten durch Zugabe von Natriumbicarbonat oder verdünnter Natronlauge[7, 8]. Die Katalysatoraktivität wird sehr stark von den Fällungs-bedingungen, insbesondere der Fällungstemperatur und dem pH-Wert, bestimmt[9]. Auch die Fällungsdauer, die Alterungszeit, und die Calcinierungstemperatur haben einen Einfluss auf die Katalysatoraktivität. Entsprechende Katalysatoren wurden bereits für die Methanolreformierung

---

[2] N. Edwards et al., “On-board hydrogen generation for transport applications : The HotSpot™ methanol processor”, J. Power Sources 71 (1998) 123.

[3] T. Terazaki et a., J. Power Sources 145 (2005) 691.

[4] P. Reuse et al., Chem. Eng. J. 101 (2004) 133.

[5] T. Shishido, Y. Yamamoto, H. Morioka, K. Takaki, K. Takehira, Appl. Catal. A: Gen. 263 (2004) 249.

[6] B. Kniep, T. Ressler, A. Rabis, F. Girgsdies, M. Baenitz, F. Steglich, R. Schlögl, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 112.

[7] Y. Kawamura, N. Ogura, T. Yahata, K. Yamamoto, T. Terazaki, T. Yamamoto, A. Igarashi, J. Chem. Eng. of Japan 38 (2005) 854.

[8] Y. Kawamura, K. Yamamoto, N. Ogura, T. Katsumata, A. Igarashi, J. Power Sources 150 (2005) 20.

[9] C. Baltes, S. Vukojevic, F. Schüth, XXXIX: Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 15.-17. März 2006, Tagungsband S. 230/231.

in Mikrokanal-Reformern eingesetzt und mit geeigneten Beschichtungstechniken auf die Mikrostrukturen aufgetragen[7,10]. In einem Reformersystem wurde bei einer Temperatur von 280 °C Wasserstoff mit einer Produktivität erzeugt, die einer elektrischen Leistung von 2,5 W entspricht[7]. Die Kupferkatalysatoren tendieren jedoch zu einer raschen Desaktivierung durch Sintern der Kupferkristallite bei Temperaturen >280 °C und die Gegenwart von Wasserdampf fördert das Sintern weiter[11]. Zudem ist die pyrophore Natur des hoch dispersen Kupfers an der Luft ein weiterer Nachteil und erschwert dessen Einsatz in Brennstoffzellensystemen mit seinen häufigen Belastungsschwankungen.

Durch Zusatz von Promotoren wie z.B. Cer zu Cu/ZnO-Katalysatoren wird die Dispersion des Kupfers auf dem Träger weiter erhöht und aktivere Katalysatoren erhalten ($Cu/ZrO_2/CeO_2$[12]). Auch Edelmetalle und andere Übergangsmetalle der 8. Nebengruppe wie Pd, Pt und Ni werden für die Methanolreformierung verwendet, auch wenn sie zumeist nicht die hohen Selektivitäten wie die Cu/ZnO-Systeme liefern. Pd/ZnO hat sich aus dieser Reihe als der aktivste und selektivste Katalysator erwiesen[13]. Die katalytisch aktive PdZn-Legierung bildet sich unter reduzierenden Bedingungen bei Temperaturen >300 °C[14] und ist gerade bei höheren Temperaturen stabiler als das Cu/ZnO-System. Der Pd/ZnO-Katalysator wurde auch für die Methanolreformierung im Mikrokanalreaktor eingesetzt[15].

Die oxidative Dampfreformierung von Methanol wurde an Methanolsynthesekatalysatoren auf Cu/Zn-Basis erprobt[16]. Die Selektivität der Reaktion war jedoch deutlich niedriger als die der reinen Wasserdampfreformierung[17] [18]. Die optimale Feedzusammensetzung wurde mit einem Sauerstoff/Methanol-Verhältnis von 0,2 - 0,3 und einem Wasser/ Methanol-Verhältnis von 1,3 – 1,6 erhalten[19] [20]. Der Cu/Zn-Katalysator zeigte bei Reaktionstemperaturen oberhalb 300 °C starke Desaktivierungserscheinungen[21].

Edelmetalle wie Pd oder Pt, geträgert auf verschiedenen Oxiden, katalysieren die Methanolzersetzung zu CO und H_2. Die Selektivität der Reaktion verschiebt sich bei Verwendung von Zinkoxid als Trägermaterial drastisch vom CO hin zur Bildung von CO_2 [22]. Die katalytisch aktive Spezie ist auch hier eine Pd/Zn-Legierung. Durch Zugabe von Cr, Fe oder Cu zum Pd/ZnO-Katalysator konnte die Wasserstoffausbeute durch Rückgang der CO-Bildung

---

[10] J. Bravo, A. Karim, T. Conant, G. P. Lopez, A. Dayte, Chem. Eng. J. 101 (2004) 113.

[11] M. Twigg, M. Spencer, Top. Catal. 22 (2003) 192.

[12] A. Mestalir, B. Frank, A. Szizybalski, H. Soerijanto, A. Deshpande, M. Niederberger, R. Schomäcker, R. Schlögl, T. Ressler, J. Catal. 230 (2005) 464.

[13] N. Isawa, N. Takezawa, Top. Catal. 22 (2003) 220.

[14] N. Isawa, S. Masuda, N. Ogawa, N. Takezawa, Appl. Catal. A 125 (1995) 145.

[15] J. D. Holladay, E. O. Jones, R. A. Dagle, G. G. Xia, C. Cao, Y. Wang, J. Power Sources 131 (2004) 69.

[16] T. J. Huang, S. W. Wang, Appl. Catal. 24 (1986) 289.

[17] S. Liu, K. Takehashi, M. Ayabe, Catal. Today 87 (2003) 247.

[18] G. Chen, S. Li, Q. Yuan, Catal. Today 120 (2007) 63.

[19] J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, J. Power Sources 106 (2002) 249.

[20] S. Velu, K. Suzuki, M. P. Kapoor, F. Ohashi, T. Osaki, Appl. Catal. A: Gen. 213 (2001) 47.

[21] C. Horny, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Chem. Eng. J. 101 (2004) 3.

[22] N. Takezawa, N. Iwasa, Catal. Today 36 (1997) 45.

gesteigert werden[23]. Auch an Cu/CeO_2-Katalysatoren wurde eine hohe Aktivität bei hoher Selektivität zum H_2 und CO_2 erhalten[24].

Die Hauptprobleme der technischen Umsetzung von Methanolreformern als Wasserstoff-lieferant für Brennstoffzellen-Anwendungen in portablen Geräten sind bisher der hohe Volumenbedarf dieser komplexen Systeme aus mehreren Reaktoren incl. Peripherie sowie die erforderliche Anlaufzeit und Anlaufenergie für den Betrieb der Reformer. Eine wesentliche Erhöhung der katalytischen Leistung von Reformerkatalysatoren bei höherer Selektivität der Reaktion würde durch Wegfall von Nachreinigungsstufen eine deutliche Reduzierung des Volumens zur Folge haben. Ein weiteres Potential für ein kompakteres System ist die Anwendung von Mikrostrukturreaktoren, die bei Verwendung von Gegenstromwärmetauschern durch verbesserten Wärmeaustausch zur Volumenverringerung beitragen können.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Projekt „MicroPower“ wurde ein neues Brennstoffzellensystem durch ein Konsortium von deutschen Forschungsinstituten und deutschen Unternehmen entwickelt. Das Konsortium umfasst alle relevanten Partner, die für die Entwicklung und Testung dieses komplexen Systems vom Grundmaterial bis zum fertigen Produkt und die Anwendung notwendig sind.

Die Kompetenzen der verschiedenen Partner in Neue Materialien, Chemie, Mikrostrukturierung und Automatisierung wurden im Projekt zusammengeführt, um einen Prototypen der Mikro-brennstoffzelle zu erarbeiten. Die Projektpartner sind:

BASF Fuel Cell GmbH, Frankfurt, vormals PEMEAS, als Projektkoordinator

LIKAT: Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, vormals ACA Berlin

IMM: Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH

b.s.u.: The Hock Group, b.s.u. GmbH, Biebertal

Magnum: MAGNUM Automatisierungstechnik GmbH, Darmstadt

ZBT: Zentrum für Brennstoffzellentechnologie GmbH, Duisburg

Schunk: Schunk Kohlenstofftechnik GmbH, Heuchelheim

Flexiva: Flexiva Automation Robotik GmbH, Chemnitz

Bosch: Robert Bosch GmbH, Stuttgart

Die Abbildung 2 zeigt die gesamte Wertschöpfungskette der Entwicklung der Mikrobrennstoffzelle mit Methanolreformer und die Zuständigkeiten in den einzelnen Arbeitspaketen. Im Arbeitspaket Reformer waren die Partner IMM, LIKAT und b.s.u. für die Entwicklung neuer Reformierkatalysatoren, die Reformerentwicklung und –fertigung verantwortlich. BASF Fuel Cell (vormals PEMEAS) und Magnum deckten die Entwicklung, Produktion und Qualitätskontrolle der Hochtemperatur-MEA ab. Für die Entwicklung und Produktion von Bipolarplatten sowie die Auslegung und Herstellung der Brennstoffzellenstacks waren ZBT, Schunk und Magnum verantwortlich. Die Systemsteuerung und -integration von Reformer und Stack wurden von Flexiva und ZBT entwickelt. Die Fa. Bosch begleitete die Entwicklungen beratend als assoziierender Partner.

---

[23] S. Liu, K. Takahashi, K. Uematsu, M. Ayabe, Appl. Catal. A: Gen. 277 (2004) 265.

[24] Y. Liu, T. Hayakawa, T. Tsunoda, K. Suzuki et al., Top. Catal. 22 (2003) 205.

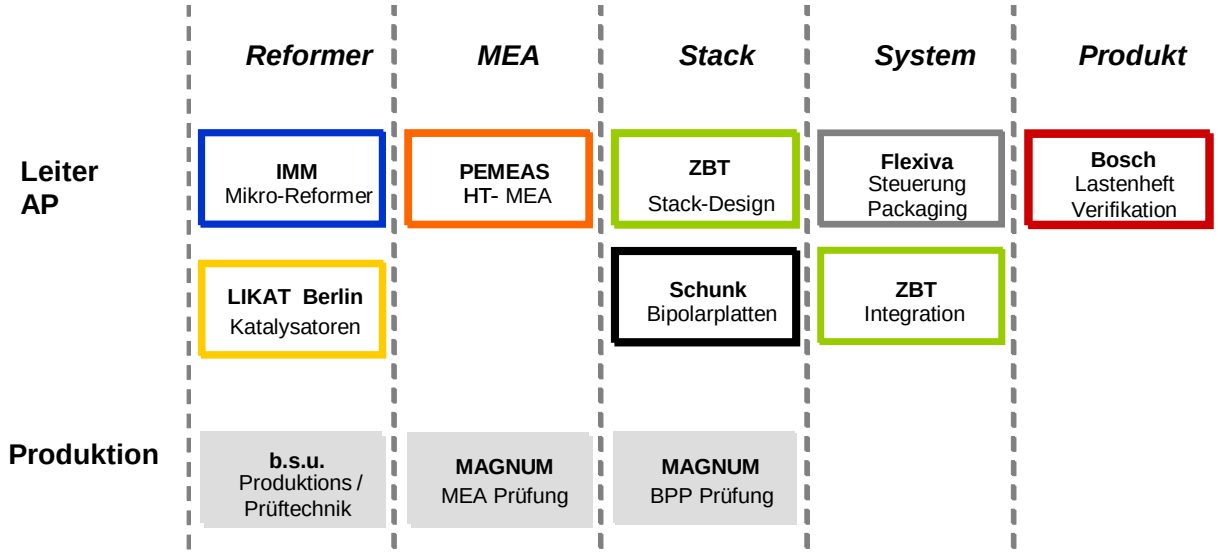

Abbildung 2. Konsortium des Projektes MicroPower und Arbeitsplan.

1.6 Systemanforderungen

Die Partner des Projektes MicroPower entwickelten ein neuartiges PEM-Brennstoffzellen-system, dessen Komponenten an die besonderen Anforderungen der Hochtemperatur PEM-Technologie angepasst sind.

In der ersten Projektphase wurde im Konsortium ein Lastenheft entwickelt, in dem die folgenden technologischen Anforderungen an die Mikrobrennstoffzelle festgelegt wurden:

- Elektrische Leistung: 130 W
- Dauerleistung im Nennlastbetrieb: 100 W über 5 h
- Verbrauch der Peripheriegeräte <30 W
- Gesamtwirkungsgrad: ca. 35 %
- Wasserstoff-Nutzungsgrad: > 75 %
- Methanol: 1,3 ml/min; Wasser: 0,8 ml/min (für Volllastbetrieb)
- Kathodenluft: <9 l/min
- Betriebstemperatur Brennstoffzelle: 160 °C
- Lebensdauer: >2000 h
- Zyklenfestigkeit (Start/Stop): >500

Der mikrostrukturierte Reformerblock besteht aus einem Verdampfer, der die Edukte in den gasförmigen Zustand überführt, aus dem mikrostrukturierten und mit dem Katalysator beschichteten Reformer, der das wasserstoffhaltige Reformat erzeugt, sowie aus dem katalytischen Nachverbrenner. Im Nachbrenner wird das Brennstoffzellenabgas verbrannt. Mit der freiwerdenden Energie werden die technischen Komponenten des Systems betrieben. Zum Starten der Reformierung wird ein Methanol-Luftgemisch in einem Startup-Brenner katalytisch verbrannt und mit den heißen Verbrennungsgasen erst der Reformerblock und dann die Brennstoffzelle auf Betriebstemperatur vorgeheizt. Das Reformersystem arbeitet mit einem integrierten Wärmetauscher, der die Abwärme des Reformers zum Aufheizen des Systems und zum Verdampfen des Feeds nutzt.

Um die o.g. Leistung der Brennstoffzelle zu erreichen, wurden die Anforderungen aus dem Lastenheft auf den Reformer übersetzt und folgende Vorgaben definiert:

- Wasserstofferzeugung durch oxidative Dampfreformierung von Methanol
- Molares Verhältnis Wasser/Methanol (S/C): 1,5
- Molares Verhältnis Sauerstoff/Methanol (O/C): 0,2
- Reaktionstemperatur: 300 - 350 °C
- CO-Gehalt des Reformats: <1,5 vol% (kurzfristig bis 5 vol%)

In ersten Versuchen zur Wasserdampfreformierung von Methanol lag die Aktivität der Testkatalysatoren weit unter der für das Erreichen der gestellten Ziele notwendigen Aktivität. So wurde zwischen den Projektpartnern festgelegt, den Wasserstoff durch autotherme Reformierung, d.h. durch oxidative Dampfreformierung von Methanol unter Luftzufuhr, zu generieren. Die oxidative Methanolreformierung hat gegenüber der Dampfreformierung den Vorteil der höheren Reaktionsenthalpie, einer schnelleren Reaktionskinetik sowie einer besseren Regelbarkeit des Systems.

1.7 Wissenschaftliche Arbeitsziele für das LIKAT und Lösungsansatz

Die Aufgabe des Leibniz-Institutes für Katalyse e.V. im Projekt war die Entwicklung von hoch aktiven Katalysatoren für die Wasserstofferzeugung aus Methanol. Um die gestellten Anforderungen zur Miniaturisierung des Brennstoffzellensystems zu erfüllen, war es notwendig, die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren gegenüber den bisher bekannten Systemen signifikant zu erhöhen. Dazu wurden sowohl neue Katalysatorformulierungen erprobt und optimiert als auch neue Beschichtungstechniken verwendet. Die folgenden Arbeitsziele wurden formuliert:

- Signifikante Erhöhung der Katalysatoraktivität
- Langzeitstabilität
- Reformatgas mit CO-Gehalt <1,5 vol% als zwingende Voraussetzung für eine Verringerung des Reformervolumens.

Bestehende Katalysatorsysteme für das Wasserdampfreformieren weisen eine noch nicht optimale Aktivität und Langzeitstabilität auf, um die Vorteile der mikrostrukturierten Plattenwärmetauscher voll nutzen zu können. Daher wurden aufbauend auf dem Stand der Technik aktivere und robustere Katalysatorbeschichtungen entwickelt, die ihre hohe Aktivität auch ohne die oftmals übliche aufwändige Vorbehandlung (Reduktion in H_2) erzielen. Basis der Untersuchungen zum Aktivitätsverhalten waren die bekannten Cu/ZnO-Katalysatoren, die als Benchmarking genutzt wurden. Durch Erprobung verschiedener oxidischer Trägermaterialien und Dotierung mit Edelmetallen wurden neue Katalysatoren entwickelt. Eine Aktivitätssteigerung neuer Katalysatoren wurde vor allem durch den Einsatz der Mikromischer-gestützten Feststoffsynthese erwartet, die zu einer höheren Dispersion der aktiven Zentren führt. Durch Anwendung verschiedener Beschichtungstechniken wurden die Katalysatormaterialien, die eine hohe thermische und mechanische Festigkeit aufwiesen, auf die mikrostrukturierten Kanäle des Reformers aufgebracht. Im Einzelnen wurden folgende Methoden zur Erhöhung der Katalysatoraktivität angewendet:

- Einsatz verschiedener Präparationstechniken für Feststoffe (Imprägnieren, Washcoating, Cofällung, Fällung in mikrostrukturierten Mischern)

- Variation der Katalysatorzusammensetzung (Dotierung bekannter Katalysatorsysteme mit Edelmetallen, z.B. Pt, Pd, in verschiedenen Konzentrationen)
- Erprobung verschiedener oxidischer Träger (z.B. Al_2O_3, ZnO/Al_2O_3, ZrO_2, CeO_2).

Die Katalysatorbeschichtungen wurden in einer geeigneten Laborapparatur getestet und im Vergleich zu bekannten kommerziellen Materialien hinsichtlich ihrer Aktivität in der Methanolreformierung, der Langzeitstabilität und dem CO-Gehalt des Reformats bewertet. Sowohl die Reaktionstemperatur (T = 200 - 400 °C) als auch die Verweilzeit wurden optimiert. In bisherigen Arbeiten des IMM wurde ein quantitativer Methanolumsatz bei hoher Produktselektivität nur bei sehr geringen Raumgeschwindigkeiten (WHSV = 10 $Ndm^3*h^{-1}*g_{Kat}^{-1}$) erhalten. Um die für die Miniaturisierung notwendige hohe Aktivität zu erreichen, sollten die o.g. Ziele bei einer Raumgeschwindigkeit von 50 $Ndm^3*h^{-1}*g_{Kat}^{-1}$ (entspricht einer Kontaktzeit W/F_{MeOH} von 4 $kg*s*mol^{-1}$) bis 100 $Ndm^3*h^{-1}*g_{Kat}^{-1}$ (W/F_{MeOH} = 2 $kg*s*mol^{-1}$) realisiert werden.

Ziel der Arbeiten war die Entwicklung eines langzeitstabilen Katalysators, der bei vollständigem Methanolumsatz eine hohe Wasserstoffausbeute liefert. Um den Energiebedarf für das Verdampfen der Edukte zu minimieren, sollten die Umsatzziele mit einem Methanol/Wasser-Gemisch, dessen Zusammensetzung nahe am stöchiometrischen Verhältnis liegt, erreicht werden.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften besonders aktiver Katalysatoren wurden mit den bekannten analytischen Standardmethoden (N_2-Sorption, XRD, TEM, u.a.) charakterisiert.

Kriterien für die Katalysatorqualität waren der Methanolumsatz, die Wasserstoffausbeute je mol eingesetzten Methanols sowie der CO-Gehalt im Produktgas. Das feuchte Reformat sollte nicht mehr als 1,5 vol % CO enthalten und organische Nebenprodukte waren zu vermeiden. Bei Annahme eines elektrischen Wirkungsgrades der Brennstoffzelle von 50 % und einem molaren Verhältnis der Edukte von S/C = 1,5 sowie O/C = 0,25 hat das IMM durch eine Simulation die Gaszusammensetzung des Reformats bilanziert. Die Tabelle 1 gibt die Reformatzusammensetzung bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C wieder. Die Berechnungen beziehen sich zum einen auf das trockene Reformat (kohlenstoffhaltige Produkte und Wasserstoff) sowie zum anderen auf das feuchte Gas (zusätzlich wurden überschüssiges Wasser und Luftstickstoff berücksichtigt).

Tabelle 1: Reformatzusammensetzung der oxidativen Wasserdampfreformierung von Methanol bei S/C = 1,5; O/C = 0,25; η_{FC} = 50 %, T = 350 °C (Quelle: IMM)

Reformat	CO	CO_2	H_2	H_2O	N_2	CH_3OH
	vol%	vol%	vol%	vol%	vol%	vol%
trocken	0,99	25,9	72,9	0	0	0,20
feucht	0,74	19,3	54,3	16,0	9,5	0,15

Aus der Bilanzierung ist ersichtlich, dass bei der oxidativen Wasserdampfreformierung von Methanol ein CO-Gehalt im Reformat von <1 vol% erreichbar ist.

2 Darstellung des Projektverlaufes

2.1 Herstellung von Katalysatorbeschichtungen

2.1.1 Katalysatorsynthese

Für erste Vergleichstestungen wurden industrielle Katalysatoren, die üblicherweise für Hydrier- und Reformierreaktionen verwendet werden, eingesetzt. Die Katalysatoren sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die Katalysatoren wurden gemörsert und auf eine Korngröße von 80 – 200 µm fraktioniert. Anschließend wurden aus den Pulvern die für die Beschichtung notwendigen Suspensionen gerührt, auf die mikrostrukturierten Reaktorplatten aufgetragen und calciniert (siehe Kap. 2.1.2).

Tabelle 2: Liste der eingesetzten industriellen Katalysatoren

Interne Bezeichnung	Hersteller und Typenbezeichnung	Chemische Zusammensetzung	Gehalt der Aktivkomponente [Gew. %]
Me-S2	Südchemie T-2130	CuO/ZnO	33 % CuO
Me-S14	Südchemie G-66 MR	CuO/ZnO	33 % CuO
Me-S13	Südchemie G-132 B	$CuO/ZnO/Al_2O_3/C$	40-45 % CuO
Me-L4	KataLeuna KL 2015-T5	$CuO/ZnO/Al_2O_3$	33-39 % CuO
Me-B1	BASF G 1-80	$NiO/SiO_2/MgO/C/Cr_2O_3$	<60 % NiO
Me-B3	BASF G 1-85	$NiO/ZrO_2/Al_2O_3/C$	60-70 % NiO

Die für die angestrebte Miniaturisierung des Mikrobrennstoffzellensystems notwendige höhere Katalysatoraktivität konnte jedoch nur mit neuen Katalysatormaterialien erreicht werden. Am LIKAT wurden eine Reihe von Metall- bzw. Edelmetall/Trägerkatalysatoren hergestellt, die sich durch ihre Zusammensetzung sowie die Herstellungsart und -bedingungen unterscheiden.

Es kamen unterschiedliche oxidische Trägermaterialien sowie verschiedene Metalle bzw. Edelmetalle als Aktivkomponenten zum Einsatz. Sowohl die Konzentration der Aktivkomponente als auch die Synthesemethode wurden variiert. Neben den bekannten Methoden wie Incipient-Wetness oder die Washcoat-Methode wurde die temperatur- und pH-kontrollierte Cofällung des Katalysators als Batchmethode und auch als eine neue Synthesemethode in mikrostrukturierten Mischern erprobt (Methoden 1 bis 4).

Im Projekt MicroPower wurden oxidische Nanopartikel mit definierten Eigenschaften unter konstanten Bedingungen hergestellt und erstmals für Reformierreaktionen eingesetzt. Die Bezeichnung der Katalysatoren erfolgte durch Benennung der Synthesemethode und eine laufende Numerierung, z.B. Me-4/81: Methanolreformierkatalysator hergestellt nach Methode 4 (kontinuierliche Cofällung), laufende Nummer 81.

2.1.1.1 Incipient-Wetness (Methode 1)

Handelsübliche Metalloxide wurden als Trägermaterialien für die nach der Incipient-Wetness-Methode hergestellten Katalysatoren verwendet. Die benötigte Menge des Lösungsmittels wurde durch Wasseraufnahme des getrockneten Trägermaterials ermittelt. Die Aktivkomponenten lagen als Nitratsalze vor, von denen wässrige Lösungen hergestellt wurden. Die im

benötigten Volumen Wasser gelöste Menge des Nitratsalzes entsprach der Zielkonzentration im Katalysator. Das Trägermaterial wurde über Nacht bei 120 °C getrocknet und mit der wässrigen Metall- bzw. Edelmetallsalzlösung getränkt und intensiv vermischt. Nach dem Trocknen bei 80 °C erfolgte das Calcinieren im Luftstrom bei 450 °C über 4 h. Die Materialien wurden anschließend gemörsert und fraktioniert. Von einer Siebfraktion 80 – 200 µm wurde eine Suspension gerührt, die dann auf die Reformerplatten aufgetragen wurde. In Tabelle 3 sind die Katalysatoren Me-1 aufgelistet, die am LIKAT durch Incipient-Wetness (Methode 1) hergestellt wurden.

Tabelle 3: Liste der durch Incipient Wetness hergestellten Katalysatoren (Katalysatoren Me-1)

Interne Bezeichnung	Chemische Zusammensetzung	Gehalt Aktivkomponente [Gew. %]
Me-1/7	$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$	20 % $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$
Me-1/Bio11	Co/ZnO	10 % Co
Me-1/5	M/MO	1 % Edelmetall
Me-1/6	M/MO	5 % Edelmetall
Me-1/10	M/MO	10 % Edelmetall
Me-1/9	M/MO	15 % Edelmetall
Me-1/12	Pd/ZrO_2	1 % Pd

2.1.1.2 Imprägnieren auf dem Washcoat (Methode 2)

Weitere Katalysatoren wurden durch die Washcoat-Technik, beschrieben von R. Zapf (IMM)[25], hergestellt. Aus Al_2O_3-Pulver wurde eine 20 %ige Suspension gerührt und als Washcoat auf die konditionierten Reaktorplatten aufgetragen. Nach dem Trocknen bei 120 °C wurden die beschichteten Platten über 4 h im Luftstrom bei 600 °C calciniert und die Wasseraufnahme des Trägers bestimmt.

Tabelle 4: Liste der durch Imprägnieren des Washcoats hergestellten Katalysatoren (Me-2)

Interne Bezeichnung	Chemische Zusammensetzung	Gehalt Aktivkomponente [Gew. %]
Me-2/75	$M/MO/Al_2O_3$	5 % Edelmetall
Me-2/70	$M\text{-}M2/MO/Al_2O_3$	5 % Edelmetall, 2 % Metall
Me-2/71	$M\text{-}M2/MO/Al_2O_3$	3 % Edelmetall, 2 % Metall
Me-2/72	$M\text{-}M2/MO/Al_2O_3$	5 % Edelmetall, 1 % Metall

Der Washcoat wurde nacheinander mit der metallischen Komponente MO, dem Edelmetall M sowie dem Metall M2, jeweils als wässrige Nitratsalzlösung, imprägniert. Die für die gewünschte Katalysatorzusammensetzung benötigten Mengen der Salze wurden in dem zuvor bestimmten Volumen des Lösungsmittels gelöst und mit Hilfe einer Mikrolitersprize auf die mit dem Washcoat beschichteten Platten aufgetragen. Nach dem Trocknen bei 120 °C wurden die

[25] R. Zapf, C. Becker-Willinger, K. Berresheim, H. Bolz, H. Gnaser, V. Hessel, G. Kolb, P. Löb, A. K. Pannwitt, A. Ziogas, Trans I Chem E, 81 (2003) 721.

Platten über 4 h bei 450 °C im Luftstrom calciniert. Die durch die Methode 2 hergestellten Katalysatoren, bezeichnet als Me-2, sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

2.1.1.3 Cofällung im Batchbetrieb (Methode 3)

Die Aufklärung von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen hat bekanntermaßen einen entscheidenden Einfluss auf die Herstellung verbesserter Katalysatormaterialien. So gibt es zahlreiche Bemühungen, die Katalysatorstruktur gezielt bereits während der Präparation zu beeinflussen. In den letzten Jahren ist vielfach gezeigt worden, dass eine enge Partikelgrößenverteilung einen positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität hat[26]. Zusätzlich wird durch die hohe Dispersion der Aktivzentren auf dem Trägermaterial eine höhere Katalysatoraktivität erwartet.

Hochaktive Katalysatoren mit optimierten Eigenschaften konnten durch die Cofällung von Trägermaterial und Aktivkomponente bei Einhaltung exakt definierter Bedingungen hergestellt werden. Die Synthese im Batchbetrieb erfolgte in einem Becherglas, in das 20 ml bidest. Wasser vorgelegt wurden und simultan eine Mischung der Metallnitratlösungen von Trägermaterial und Aktivkomponente(n) (Komponente 1) sowie einer wässrigen Natriumcarbonatlösung als pH-kontrollierendes Agens (Komponente 2) unter ständigem Rühren zugegeben wurde (s. Versuchsanordnung in Abbildung 3). Die Vorlage wurde vor Beginn der Synthese auf 60 °C temperiert und die Dosiergeschwindigkeiten der sauren und basischen Lösungen so gewählt, dass der pH-Wert konstant im Bereich zwischen 7,5 und 8,0 blieb. Temperatur und pH-Wert wurden permanent über Sensoren kontrolliert. Der Gehalt der Aktivkomponente im Katalysator wurde durch die Konzentration der Salzlösungen bestimmt.

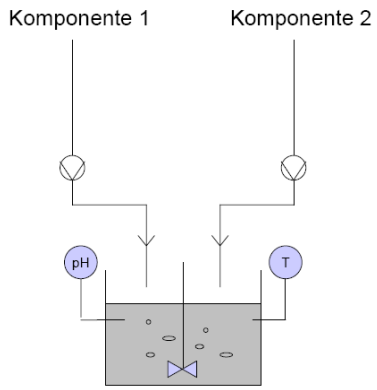

Abbildung 3: Versuchsanordnung für die Temperatur- und pH-Wert-kontrollierte Cofällung oxidischer Nanopartikel aus Metallsalzlösungen im Batchbetrieb.

Der gebildete Niederschlag war ein gemischtes Hydroxycarbonat der Metalle und wurde nach dem Altern (1 h bei 60 °C unter langsamem Rühren) filtriert und natriumfrei gewaschen. Die Trocknung erfolgte bei 80 °C über Nacht, anschließend wurde der Katalysator über 2 h im Luftstrom bei 450 °C calciniert. Aus dem fertigen Katalysator wurde wie in Methode 1 eine Suspension gerührt, auf die Reaktorplatten aufgetragen und nach dem Trocknen bei 450 °C im Luftstrom calciniert. In Tabelle 5 sind die durch Methode 3 hergestellten Katalysatoren Me-3 und ihre Zusammensetzung angegeben.

[26] P. Kurr, I. Kasatkin, F. Girgsdies, A. Trunschke, R. Schlögl, T. Ressler, Appl. Catal. A 348 (2008) 153.

Tabelle 5: Liste der durch kontinuierliche Cofällung hergestellten Katalysatoren

Interne Bezeichnung	Chemische Zusammensetzung	Gehalt Aktivkomponente [Gew. %]
Me-3/16	M/MO	7 % Edelmetall
Me-3/15	M/MO	20 % Edelmetall
Me-3/14	M-M2/MO	7 % Edelmetall, 4 % Metall
Me-3/13	M-M2/MO	20 % Edelmetall, 4 % Metall

2.1.1.4 Kontinuierliche Cofällung im Mikromischer (Methode 4)

Der Einsatz von Mikromischern zur kontiniuierlichen Katalysatorsynthese gewährleistet definierte und reproduzierbare Fällungsbedingungen bei konstanten chemischen Potentialen der beteiligten Reagenzien. Die kinetisch kontrollierte Phase von Keimbildung und Kristallwachstum erfolgt in den Mikrostrukturen unter optimal gesteuerten Randbedingungen und man nähert sich unter diesen Bedingungen dem Idealfall einer homogenen Cofällung der Nanopartikel. Dies ist eine entscheidende Voraussetzung für die Herstellung von Katalysatoren mit gezielten Eigenschaften. Insbesondere wurden hier eine engere Verteilung der Partikelgröße sowie deren kontrollierte Einstellung durch Variation der Dosiergeschwindigkeit und des pH-Wertes erwartet. Mit der Cofällung im Mikromischer wurde eine neue Methode der Katalysatorsynthese eingeführt, die zur Herstellung oxidischer Nanopartikel verwendet wird.

Die simultane Fällung der Hydroxycarbonate von Träger- und Aktivkomponente wurde analog der Methode 3 als kontinuierliche Fällung in mikrostrukturierten Bauelementen durchgeführt. Das Prinzip der Methode zeigt die Abbildung 4.

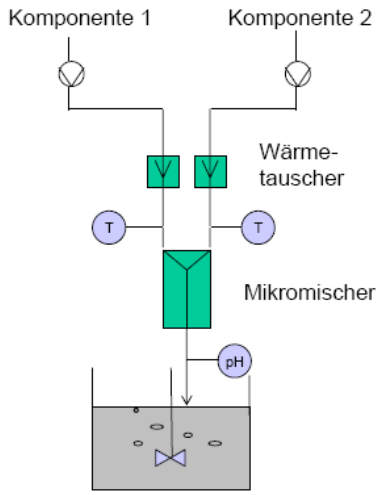

Abbildung 4: Prinzipskizze der kontinuierlichen Fällung im Mikromischer

Für die Synthese wurden Module eines Baukastensystem der Fa. Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH eingesetzt (Versuchsaufbau vgl. Abbildung 5). Das Baukastensystem erlaubte die kontinuierliche Feststofffällung bei konstanter Temperatur (60 °C) und konstanten Dosiergeschwindigkeiten der Salzlösungen. Zur Fällung wurde ein Kaskadenmischer verwendet, in dem die zu mischenden Fluidströme nach dem Split-and-Recombine Prinzip mehrfach gespalten und versetzt zusammengeführt werden, so dass eine sehr schnelle Vermischung durch Diffusion gewährleistet wird.

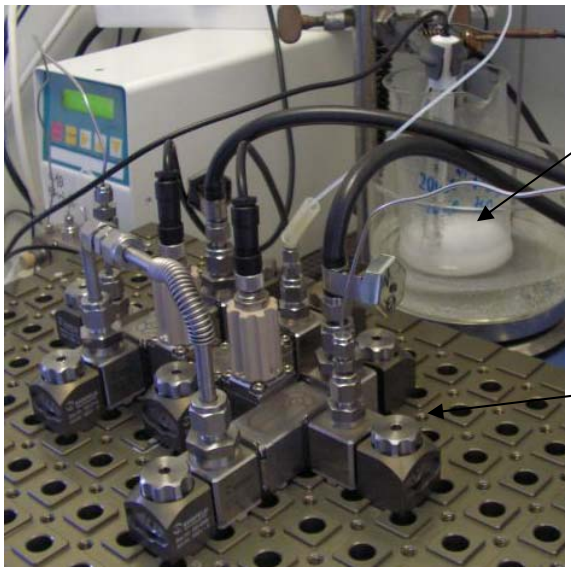

Abbildung 5: Versuchsanordnung für die kontinuierliche Cofällung oxidischer Nanopartikel im modularen Baukastensystem.

Die Metallnitratlösungen wurden mittels Dosierpumpen kontinuierlich in mikrostrukturierte Bauteile gefördert, die auf 60 °C temperiert wurden. Die notwendige Wärme wurde mittels eines Temperiermediums über Wärmetauschermodule auf die flüssigen Edukte übertragen, wobei die Isothermie des Syntheseschrittes über zwei in die Anlage integrierte Temperatursensoren überwacht wurde. Die Fällung erfolgte in einer auf 60 °C beheizten Vorlage. Die Dosiergeschwindigkeiten wurden so angepasst, dass der pH-Wert während der Fällung im Bereich zwischen 7 und 8 blieb. Nach dem Altern (1 h bei 60 °C) wurde der Niederschlag filtriert, gewaschen, getrocknet und bei 450 °C im Luftstrom calciniert.

Aus dem gemörserten und fraktionierten Katalysator wurde wiederum eine Suspension gerührt, auf die Reaktorplatten aufgetragen und nochmals über 4 h bei 450 °C calciniert. Die kontinuierlich in Mikrostrukturen gefällten Katalysatoren Me-4 sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6: Liste der durch kontinuierliche Cofällung in Mikrostrukturen hergestellten Katalysatoren

Interne Bezeichnung	Chemische Zusammensetzung	Gehalt Aktivkomponente [Gew. %]
Me-4/83	M/MO	17 % Edelmetall
Me-4/81	M/MO	7 % Edelmetall
Me-4/79	M-M2/MO	8 % Edelmetall, 4 % Metall

2.1.2 Beschichtung der mikrostrukturierten Platten

Die Katalysatoren wurden nach der Synthese gemahlen und eine Korngrößenfraktion von 80 – 200 µm ausgesiebt. Aus den Siebfraktionen wurden mit Hilfe von Polyvinylalkohol als Bindemittel stabile üblicherweise 10 %ige wässrige Suspensionen hergestellt. Die Lösungen wurden über mehrere Tage gerührt, bis eine homogene wässrige Suspension erhalten wurde.

Diese Suspension wurde manuell durch die Washcoat-Technik auf mikrostrukturierte Reaktorplatten aufgetragen (s. Abbildung 6). Die überstehende Lösung wurde abgestreift, so dass nur die Mikrokanäle mit der Katalysatorsuspension gefüllt wurden.

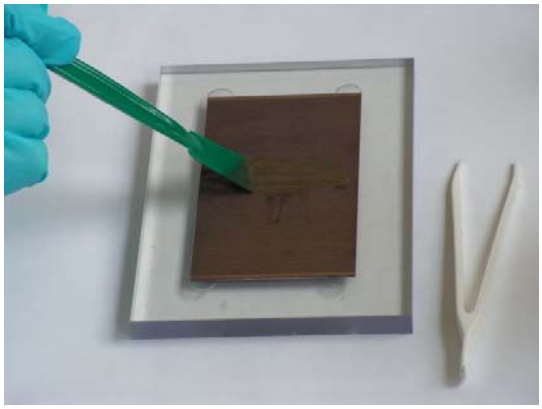

Abbildung 6: Manuelle Beschichtung eines mikrostrukturierten Reaktorbleches mit der Katalysatorsuspension**.**

Die mikrostrukturierten Reformerreaktorplatten (Abbildung 7) wurden im Rahmen des Projektes beim Partner IMM entwickelt und aus Edelstahl gefertigt. Für die Katalysatortestungen wurde jeweils ein Plattenpaar verwendet, welches als „Sandwich“ gepackt wurde und auf der Oberseite über Ein- und Auslassschlitze für das Eduktgemisch verfügt. Vor dem Beschichten wurden die Platten in iso-Propanol gewaschen, über 2 h bei 800 °C getempert und anschließend maskiert.

Die Reaktorplatten weisen die folgenden Eigenschaften auf:

- Herstellung durch nasschemisches Ätzverfahren
- 44 mikrostrukturierte Kanäle pro Blech
- Mikrokanalstruktur: 400 µm * 250 µm * 36 mm

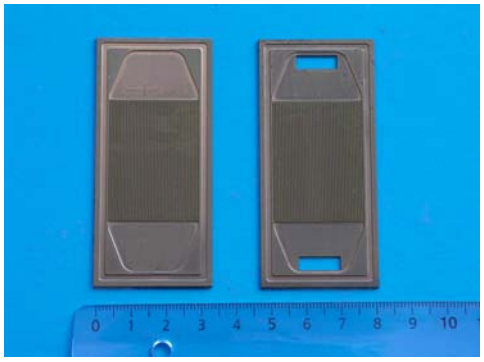

Abbildung 7: Ein Paar mikrostrukturierte Reaktorplatten mit Ein- und Auslass für das Reaktionsgas (je 44 Mikrokanäle á 400 µm * 250 µm * 36 mm) nach dem Konditionieren.

Der auf der Reaktorplatte beschichtete Katalysator wurde bei 120 °C getrocknet und 4 h bei 450 °C im Luftstrom calciniert. Die fertige Schichtdicke des Katalysators betrug ca. 20 – 30 µm.

2.1.3 Katalysatorcharakterisierung

Die am LIKAT synthetisierten Katalysatoren besitzen eine oder zwei Aktivkomponenten. Dieses Edelmetall bzw. Metall/Metalloxid ist auf einem oxidischen Trägermaterial fixiert.

Einige besonders aktive Katalysatoren wurden umfassend hinsichtlich ihrer Textur und Morphologie charakterisiert. Dazu wurden Rückstellproben der Katalysatorsuspensionen über Nacht bei 80 °C getrocknet und anschließend bei 450 °C über 4 h im Luftstrom calciniert. Folgende Methoden wurden zur Charakterisierung angewandt:

- Elementaranalyse (ICP-OES)
- Bestimmung der N_2-Sorption bei tiefen Temperaturen (Auswertung nach der BET-Methode)
- Röntgenstrukturanalyse (XRD)
- Elektronenmikroskopie (TEM)
- Optische Mikroskopie mit Zoomfunktion

Der Metallgehalt der Katalysatoren wurde durch Elementaranalyse mittels ICP-OES nach Mikrowellenaufschluss der Proben unter Druck in HF/HNO_3 durchgeführt. Die spezifische Oberfläche (ermittelt nach der BET-Methode), das Porenvolumen sowie der Porendurchmesser wurden durch Stickstoffadsorption bei 77 K bestimmt. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Katalysatoren sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengefasst.

Tabelle 7: Physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter Katalysatoren, die durch Incipient Wetness (Methode 1) und Cofällung (Methode 3) hergestellt wurden

	Me-1/10	Me-1/9	Me-3/16	Me-3/15
Herstellungsmethode	Inc. Wetness (1)	Inc. Wetness (1)	Cofällung (3)	Cofällung (3)
Edelmetallgehalt	9,6 Gew. %	14,9 Gew. %	7,2 Gew. %	19,9 Gew. %
Metallgehalt (Träger)	71 Gew. %	69 Gew. %	72 Gew. %	67 Gew. %
BET Oberfläche	22,5 g/m^2	21,8 g/m^2	39 g/m^2	47 g/m^2
Porenvolumen	0,0014 cm^3/g	0,0017 cm^3/g	0,0029 cm^3/g	0,0042 cm^3/g
Porendurchmesser	11,5 Å	11,8 Å	22,4 Å	22,9 Å

Tabelle 8: Physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter Katalysatoren, die durch kontinuierliche Cofällung (Methode 4) hergestellt wurden

	Me-4/81	Me-4/83	Me-4/79
Herstellungsmethode	Kontinuierl. Cofällung	Kontinuierl.Cofällung	Kontinuierl. Cofällung
Edelmetallgehalt	7,2 Gew. %	17,2 Gew. %	7,6 Gew. %
Metallgehalt (Dotierg.)	0	0	3,5 Gew. %
Metallgehalt (Träger)	70 Gew. %	65 Gew. %	68 Gew. %
BET Oberfläche	34 m^2/g	37 m^2/g	51 m^2/g
Porenvolumen	0,0018 cm^3/g	0,0018 cm^3/g	0,0024 cm^3/g
Porendurchmesser	21,7 Å	22,1 Å	22,3 Å

Die untersuchten aktiven Katalysatoren wiesen einen Edelmetallgehalt zwischen 7 wt.% und 20 wt.% auf. Der Katalysator Me-4/79 enthielt zusätzlich noch eine dritte metallische Komponente als Dotierung. Die Fällung der Katalysatoren als Metallhydroxycarbonate führte gegenüber der Imprägnierung fertiger Trägermaterialien mit den Metallsalzen zu Partikeln mit größerer spezifischer Oberfläche sowie größeren Poren. Die spezifische Oberfläche der durch Incipient-Wetness hergestellten Katalysatoren (Methode 1) betrug ca. 22 g/m^2 und lag damit im Bereich der Oberfläche des oxidischen Trägermaterials. Die durch Cofällung hergestellten Materialien (sowohl im Batchbetrieb nach Methode 3 als auch im kontinuierlichen Verfahren

nach Methode 4) hatten mit 35 – 50 g/m² eine deutlich größere Oberfläche als die imprägnierten Katalysatoren. Der Porendurchmesser der direkt gefällten Katalysatorpartikel war mit 22 Å ebenfalls deutlich höher als der Porendurchmesser imprägnierter Katalysatoren mit 12 Å. Das Porenvolumen der kontinuierlich gefällten Katalysatoren war geringer als das der im Batchbetrieb gefällten Materialien.

Die Identifizierung der kristallinen Phasen erfolgte durch Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD). Es wurden ausgeprägte Signale des Trägermaterials bestimmt.

Die Morphologie und Textur der Materialien wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Die Partikelgröße und die Homogenität der Verteilung der Aktivkomponente auf den Trägermaterialien wurden an Materialien, die durch Incipient-Wetness (Methode 1), Fällung im Batchbetrieb (Methode 3) sowie kontinuierliche Fällung in Mikrostrukturen (Methode 4) hergestellt wurden, bestimmt und in Abhängigkeit von der Synthesemethode verglichen. Die Bestimmung der Elementarzusammensetzung einzelner Bereiche der Materialien wurde mit Hilfe von EDX-Untersuchungen durchgeführt. Die Proben wurden vor der Charakterisierung im Luftstrom calciniert und in 10% H_2 in N_2 reduziert (über 4 h bei 400 °C)

Die Abbildung 8 zeigt TEM-Aufnahmen eines durch Incipient-Wetness hergestellten Katalysators (Me-1/9) in verschiedenen Vergrößerungen. Die Aufnahmen zeigen ein sehr uneinheitliches Bild des imprägnierten Materials. In einigen Bereichen wurde der reine Träger beobachtet (hellgraue Bereiche), in anderen wiederum das Edelmetall, das den Träger großflächig bedeckte (dunkle Bereiche). Die Verteilung der Aktivkomponente auf dem Träger war sehr inhomogen. Das Edelmetall lag zum überwiegenden Teil in Form von großen Agglomeraten vor, die den Träger fast völlig bedeckten. Nur vereinzelt waren sehr kleine Metallpartikel mit einer Größe von 2 – 5 nm auf dem Trägermaterial zu erkennen.

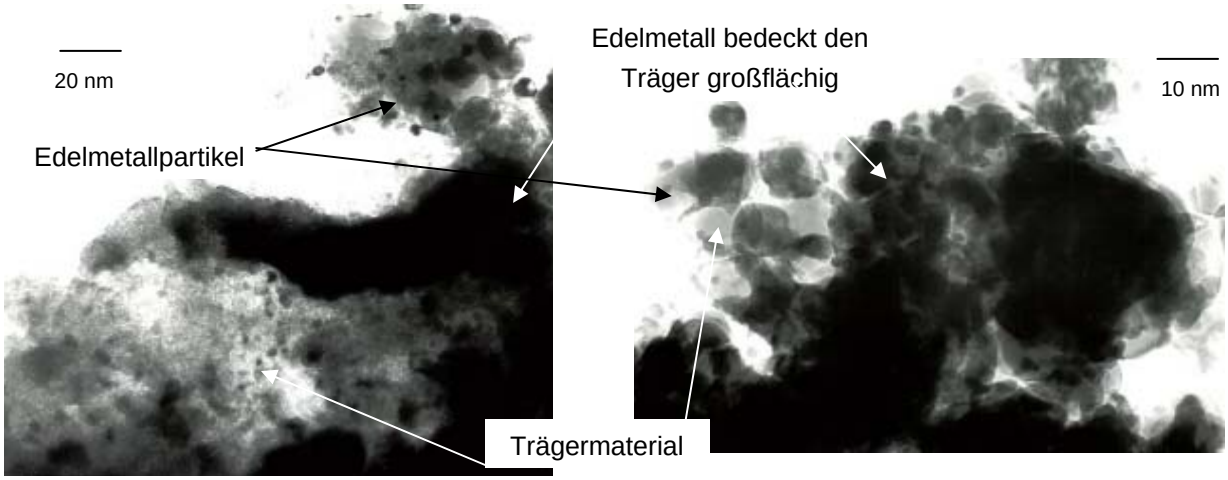

Abbildung 8: TEM-Aufnahmen des Katalysators Me-1/9 mit 15 wt.% Edelmetall.

Aufnahmen von direkt im Batchbetrieb aus den Metallnitratlösungen gefällten Katalysatoren zeigt die Abbildung 9. Die linke Abbildung zeigt den Katalysator Me-3/15 mit 20 wt.% Edelmetall, die rechte Abbildung den Katalysator Me-3/16 mit 7 wt. % Edelmetall. Die Verteilung der Aktivkomponente auf dem oxidischen Träger war bei den im Batch gefällten Katalysatoren weitaus homogener als bei den imprägnierten Katalysatoren. Das Edelmetall lag diskret deponiert in einzelnen Clustern über die gesamte Trägeroberfläche verteilt vor.

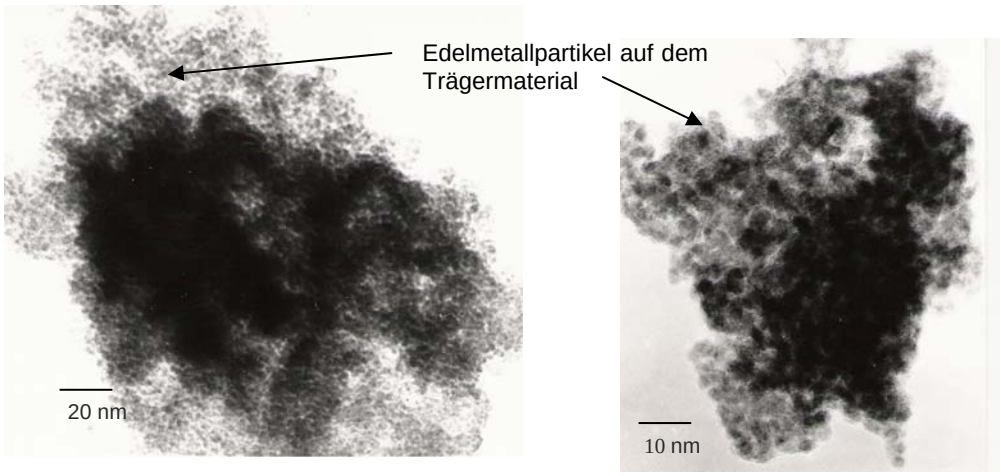

Abbildung 9: TEM-Aufnahmen der im Batchbetrieb gefällten Katalysatoren Me-3/15 (links) und Me-3/16 (rechts).

Die Übersichtsaufnahme eines kontinuierlich im Mikromischer gefällten Katalysators zeigt die Abbildung 10. Die Probe Me-4/83 mit einem Edelmetallgehalt von 17 wt.% wurde nach intensiver Vermischung zweier Metallsalzlösungen im Mikromischer isotherm bei pH 7 – 8 gefällt. In Abbildung 11 sind vergrößerte Ausschnitte dieser Katalysatorprobe dargestellt. Die Abbildungen zeigen, dass die Edelmetallkomponente in den kontinuierlich gefällten Katalysatoren über die gesamte Oberfläche gleichmäßig verteilt und mit hoher Dispersität vorlag. Die Partikel wiesen keine scharfen Konturen auf, sondern waren zu vielen kleinen Edelmetallclustern agglomeriert. Das Trägermaterial diente als Unterlage der Edelmetallcluster, die in vielen Fällen an die Trägeroberfläche angedockt vorlagen. Die Partikelgröße der Aktivkomponente betrug <10 nm, wobei deren Bestimmung aufgrund der Morphologie der Edelmetallpartikel mit seinen wenig ausgeprägten Ecken und Kanten und seinem planaren Habitus deutlich erschwert war. Die Partikel des Trägers waren um ein Vielfaches größer als die der Aktivkomponente. EDX-Untersuchungen der auf dem Träger befindlichen edelmetallhaltigen Cluster ergaben einen hohen Edelmetallgehalt von 3 mol Edelmetall zu 1 mol Trägermetall.

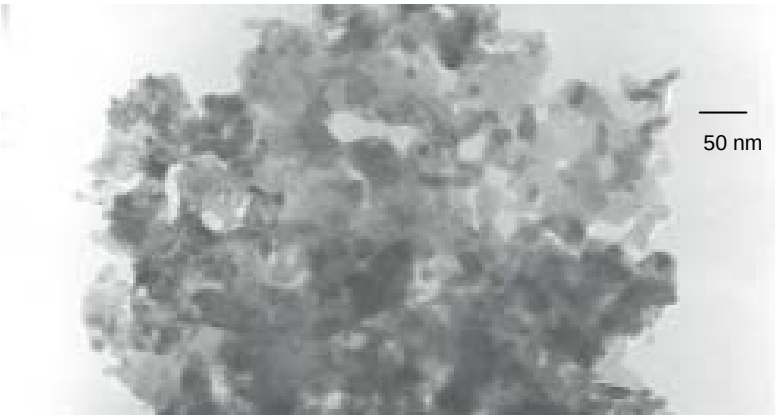

Abbildung 10: TEM-Übersichtsaufnahme des kontinuierlich gefällten Katalysators Me-4/83 mit 17 wt.% Edelmetall.

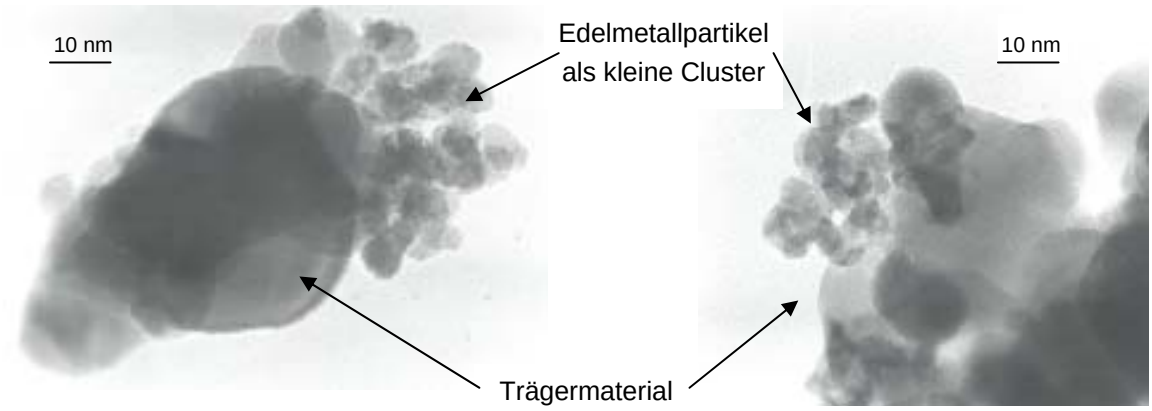

Abbildung 11*:* TEM-Aufnahme (Detail) des kontinuierlich gefällten Katalysators Me-4/83.

Der Vergleich der Morphologie der imprägnierten Katalysatoren (Methode 1) mit den deutlich aktiveren durch Cofällung hergestellten Katalysatoren (Methoden 3 und 4) zeigte, dass durch direkte Fällung der Materialien unter definierten Bedingungen eine weitaus homogenere Verteilung des Edelmetalls auf dem Trägermaterial erreicht wurde. Das Imprägnieren von fertigen Trägermaterialien mit einer Edelmetallsalzlösung durch die Incipient-Wetness Methode ergab Katalysatoren, in denen die Edelmetallkomponente den Träger vorwiegend sehr großflächig bedeckte und nur in wenigen Bereichen disperser Edelmetallpartikel auf dem Trägermaterial zu finden waren. Dagegen lag die Edelmetallkomponente in den kontinuierlich aus den intensiv vermischten Metallsalzlösungen gefällten Katalysatoren weitgehend homogen verteilt in Form kleiner Cluster auf dem Träger vor.

Die Bestimmung der Elementzusammensetzung reduzierter Proben ergab, dass die Aktivkomponente in metallischer Form vorlag.

Die Homogenität sowie die Dicke der Katalysatorschicht auf der mikrostrukturierten Reaktorplatte wurden durch optische Mikroskopie mit Zoomfunktion bestimmt. In Abbildung 12 ist der Katalysator Me-1/9 in 5-facher Vergrößerung (links) bzw. in 10-facher Vergrößerung (rechts) dargestellt. Die Aufnahmen zeigen eine weitgehend homogene und oberflächenreiche Katalysatorschicht im Mikrokanal.

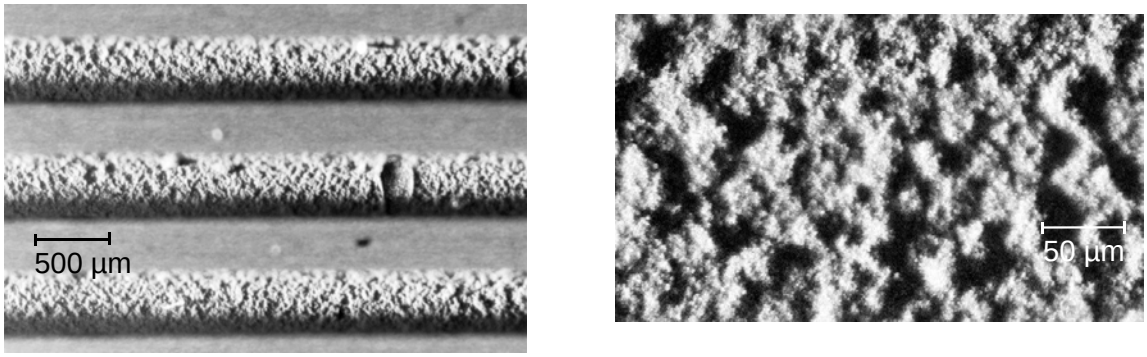

Abbildung 12: Optische Aufnahmen der Mikrokanäle beschichtet mit dem Katalysator Me-1/9.

Durch Aufsägen einer beschichteten Reaktorplatte konnte die innere Struktur der Katalysatorschicht im Mikrokanal durch optische Mikroskopie bestimmt werden. Die Schichtdicke betrug ca. 20 µm und hatte die Form einer Sinuskurve.

2.2 Methodik

2.2.1 Versuchsapparatur

Für die Testreihen zur Dampfreformierung von Methanol wurde eine Labortestapparatur entsprechend den Erfordernissen umgerüstet. Für die Untersuchungen wurde ein mikrostrukturierter Testreaktor, der am IMM konstruiert und gefertigt wurde, verwendet. Die wechselbaren Platten des Reaktors wurden mit den Katalysatorsuspensionen beschichtet. Die Abbildung 13 zeigt die Prinzipskizze der Testapparatur.

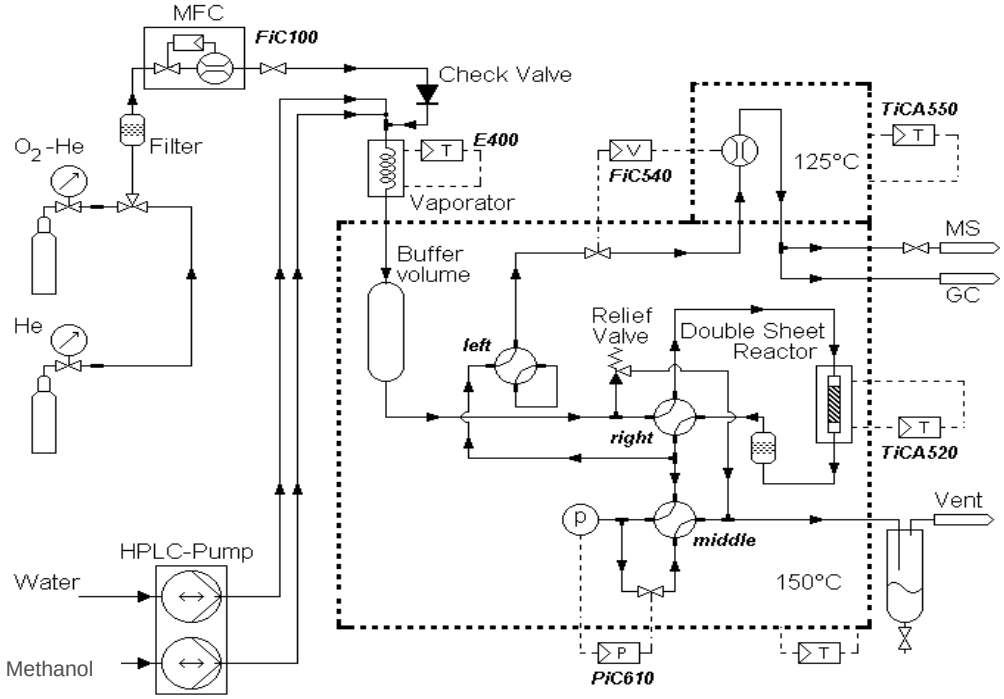

Abbildung 13: Schematischer Aufbau der Labortestapparatur zur Reformierung von Methanol.

Abbildung 14: Beheizter Thermostat mit Reaktor, Ventilschaltungen, Puffergefäß, Rohrleitungen und Peripherie.

Die Edukte Methanol und Wasser wurden über HPLC-Pumpen im gewünschten molaren Verhältnis in einen bei 150 °C betriebenen Verdampfer (Fa. Bronkhorst) gefördert. Im Verdampfer wurden die Edukte mit Helium bzw. im Fall der autothermen Reaktion mit 20 vol% Sauerstoff/Helium vermischt und über eine Ventilschaltung in den Mikrostrukturreaktor transportiert. Dieser befand sich gemeinsam mit einem Volumenpuffergefäß, den Gasleitungen

und den Ventilschaltungen in einem auf 150 °C beheizten Thermostaten (Abbildung 14), um der Kondensation des Eduktgemisches vorzubeugen. Die Gasströme wurden über Massendurchflussregler gesteuert. Der Produktgasstrom wurde über einen Abströmregler der Analytik zugeführt.

In einigen Vorversuchen wurden die Parameter für eine optimale Verdampfung eines Wasser/Methanol-Gemisches zur kontinuierlichen und pulsationsarmen Zuführung des Gemisches zum Testreaktor ermittelt.

2.2.2 Analytik

Die Zusammensetzung des wasserstoffreichen Reformates wurde on-line mit Hilfe eines Massenspektrometers und zweier Gaschromatographen bestimmt. Ein GC mit FID diente der Quantifizierung der niederen Kohlenstoffverbindungen, ein anderer GC mit WLD war für die Permanentgasanalytik verantwortlich. Dieser zweite GC wurde im Projekt installiert und eine Methode zur quantitativen Bestimmung des durch die Reformierung erzeugten Wasserstoffs entwickelt. Es wurden verschiedene Trennsäulen und Trennbedingungen getestet, um die Permanentgase qualitativ zu trennen.

Während die GC-Analytik on-line im 20-Minuten-Takt erfolgte, wurde die Gaszusammensetzung mit dem Massenspektrometer permanent analysiert und diente damit zugleich der Überwachung des Reaktionsgeschehens. Eine Quantifizierung des Wasserstoffanteils war durch das beigestellte MS nicht möglich, da auf Grund der vielen Fragmente im Spektrogramm eine Abschätzung des Wasserstoffanteils nur sehr schwer möglich war.

Bei der Reformierung von Methanol wurden die Spezies Methanol, Wasser, Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid durch Gaschromatographie nachgewiesen und quantitativ bestimmt. Weiterhin wurden Methan, Ethan, Ethen, Formaldehyd, Ameisensäure und Aceton als Nebenprodukte nachgewiesen, deren Konzentrationen im Produktgas in allen Versuchen deutlich unter 0,1 vol% lagen. Im Bericht werden diese Nebenprodukte daher vernachlässigt.

2.2.3 Berechnungen

Die Katalysatorleistung wurde anhand des Methanolumsatzes bei der Dampfreformierung bzw. der oxidativen Reformierung ermittelt. Der Methanolumsatz ist definiert als Quotient aus den molaren Flussraten des verbrauchten Methanols und des eingesetzten Methanols nach Gleichung (6).

$$X_{MeOH} = \frac{F_{MeOH,\,in} - F_{MeOH,\,out}}{F_{MeOH,\,in}} * 100 \qquad (6)$$

Zur Bewertung der Katalysatoraktivität wurde der Methanolumsatz bei vergleichbaren Verweilzeiten bestimmt. Als Maß für die Verweilzeit diente das Verhältnis von Katalysatormasse W zum molaren Methanolfluss F (W/F), auch modifizierte Verweilzeit genannt, siehe Gleichung (7), und wurde in kg*s*mol^{-1} angegeben.

$$W/F = \frac{weight}{flow} = \frac{m_{Kat}}{F_{MeOH}} \qquad (7)$$

Das molare Verhältnis der Edukte wurde als Steam/Carbon-Verhältnis (S/C) bzw. als Oxygen/Carbon-Verhältnis (O/C) nach den Gleichungen (8) und (9) angegeben.

$$S/C = \frac{\text{Mol } H_2O}{\text{Mol C}} \tag{8}$$

$$O/C = \frac{1/2 \text{ Mol } O_2}{\text{Mol C}} \tag{9}$$

Die Selektivität der Reaktion wurde durch Bestimmung der Zusammensetzung des trockenen, stickstoff- und sauerstofffreien Produktgases ermittelt. Nach Gleichung (1) besteht das Produktgas im Falle vollständigen Methanolumsatzes und 100 %iger Selektivität zu CO_2 aus 75 vol % H_2 und 25 vol % CO_2. Bei der Dampfreformierung von Methanol findet jedoch auch eine Zersetzung des Methanols zu CO und Wasserstoff nach Gleichung 4) statt, die die Wasserstoffausbeute mindert. Das Kohlenmonoxid ist als Gift des Anodenkatalysators der Brennstoffzelle im System unerwünscht. Im Bericht wird der CO-Gehalt des trockenen Produktgases (Stoffmengenanteil nach Gleichung (10)) als Maß für die Selektivität der Reaktion angegeben.

$$X_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{H2} + n_{CO2} + n_{CO} + n_{CxHy}} \tag{10}$$

Für den Betrieb der Brennstoffzelle ist die Zusammensetzung des aus dem Reformer austretenden Gasgemisches entscheidend. Das Gasgemisch enthält neben dem trockenen Produktgas und ggf. nicht umgesetzten Methanol auch überschüssiges Wasser, überschüssigen Sauerstoff und Stickstoff aus der Luftzufuhr für die oxidative Wasserdampfreformierung. Im Idealfall einer vollständigen Umsetzung des Methanols mit Wasser und Luftsauerstoff enthält das Reformat bis zu 54 vol % H_2 und 19 vol % CO_2. In der Abbildung 15 ist die vom IMM durch Simulation errechnete Reformat-Zusammensetzung aus der oxidativen Wasserdampfreformierung von Methanol dargestellt (T = 350 °C; S/C = 1,5; O/C = 0,25).

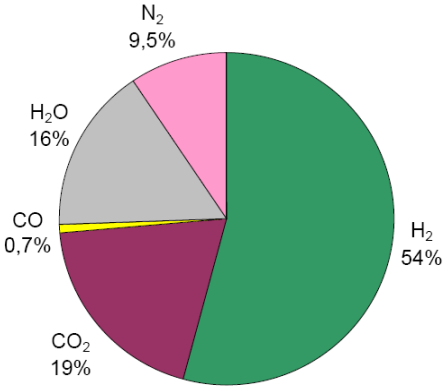

Abbildung 15: Reformatzusammensetzung der oxidativen Wasserdampfreformierung von Methanol nach einer Simualtionsrechnung des IMM.

Die Wasserstoffausbeute der Reaktion wurde als Quotient aus der molaren Flussrate des erzeugten Wasserstoffs und des eingesetzten Methanols bestimmt (Gleichung 11). Die theoretische Wasserstoffausbeute der Dampfreformierung von Methanol nach Gleichung (1) beträgt 3.

$$Y_{H2} = \frac{F_{H2,\,out}}{F_{MeOH,\,in}} \tag{11}$$

2.3 Katalysatortestungen

2.3.1 Benchmarking

Ein handelsüblicher Kupfer-Zink-Katalysator der Fa. Südchemie, der typischerweise für Hydrierungen genutzt wird, diente im Projekt als Benchmark, um die Aktivität neu synthetisierter Katalysatoren für die Methanolreformierung gegenüber bekannten Systemen zu bewerten. Die Zusammensetzung des Katalysators ist in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9: Typenbezeichnung und Zusammensetzung des Benchmark-Katalysators

Interne Bezeichnung	Me-S2
Typenbezeichnung des Herstellers	T-2130, Südchemie AG
Zusammensetzung	CuO: 33 wt.-%
	ZnO: 66 wt.-%

Der Katalysator wurde für die Wasserdampfreformierung von Methanol bei Eduktverhältnissen S/C von 1,5 und 2,3 getestet. Der Methanolumsatz sowie die Selektivität der Dampfreformierung von Methanol wurden in der Testapparatur bei verschiedenen Reaktionstemperaturen bestimmt. Die Testungen ergaben einen Methanolumsatz von 85 % bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C und eine Wasserstoffausbeute von 2,5 mol/mol Methanol (S/C = 1,5; W/F = 0,92 $kg*s*mol^{-1}$). Das trockene Produktgas enthielt 74 vol % Wasserstoff und 1,4 vol% des unerwünschten Kohlenmonoxids, s. Tabelle 10.

Tabelle 10: Benchmark zur Reformierung von Methanol (O/C = 0; W/F = 0,92 $kg_{Kat}*s*mol^{-1}$)

Katalysator		Eduktverhältnis S/C	Temperatur	Umsatz Methanol	Produktgaszusammensetzung			Wasserstoffausbeute
	Komponenten	(mol/mol)	(°C)	(%)	H_2 (%)	CO_2 (%)	CO (%)	(mol H_2 / mol MeOH)
Me-S2	CuO/ZnO	1,5	300	48	75	24	1,1	1,4
		1,5	**350**	**85**	**74**	**24**	**1,4**	**2,5**
		2,3	300	57	75	25	0,5	1,7
		2,3	**350**	**88**	**75**	**24**	**0,8**	**2,5**

Der Benchmark-Katalysator Me-S2 (CuO/ZnO) zeigte bei Temperaturen >300 °C eine deutliche Desaktivierung, die vermutlich auf die pyrophoren Eigenschaften von hoch dispersem Kupfer zurückzuführen ist. Die Abbildung 16 zeigt den zeitlichen Verlauf des Methanolumsatzes bei Reaktionstemperaturen von 300 °C und 350 °C.

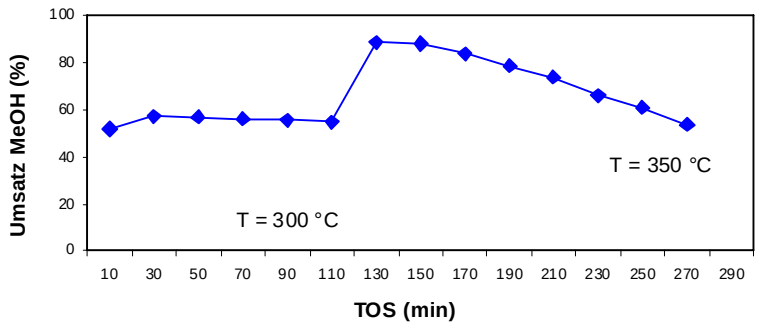

Abbildung 16: Methanolumsatz bei 300 °C und 350 °C am Benchmark-Katalysator Me-S2 über 280 min Reaktionsdauer (S/C = 2,3; W/F = 0,92 kg*s*mol^{-1}).

2.3.2 Katalysatorscreening

Im Katalysatorscreening wurden verschiedene industriell verfügbare sowie im Labor durch Incipient-Wetness synthetisierte Katalysatoren getestet, um den Einfluss von Trägermaterial und Aktivkomponenten auf die Katalysatoraktivität und die Selektivität der Reaktion zu testen. Die Reaktionen wurden bei einem Eduktverhältnis S/C = 2,3 und modifizierten Verweilzeiten von ca. 1 kg_{Kat}*s*mol^{-1} durchgeführt. In Tabelle 11 sind die Methanolumsätze, die Produktgas-zusammensetzungen (bezogen auf das trockene Produktgas) sowie die Wasserstoffausbeuten pro mol eingesetzten Methanols bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C angegeben.

Tabelle 11: Katalysatorscreening für die Methanolreformierung (S/C = 2,3; O/C = 0; W/F = 0,85 – 1,1 kg_{Kat}*s*mol^{-1})

Katalysator		Temperatur	Umsatz Methanol	Produktgaszusammen-setzung			Wasserstoff-ausbeute
Bezeichnung	Komponenten	(°C)	(%)	H_2 (%)	CO_2 (%)	CO (%)	(mol H_2 / mol MeOH)
Me-L4	**$CuO/ZnO/Al_2O_3$**	**350**	**99**	**75**	**24**	**1,0**	**2,9**
Me-S14	CuO/ZnO	350	15	72	20	5	0,4
Me-S13	$CuO/ZnO/Al_2O_3$	350	42	75	24	0,7	1,3
Me-Bio11	Co/ZnO	350	17	69	6,1	25	0,4
Me-B1	$NiO/SiO_2/MgO/C$	350	46	66	0,4	33	0,9
Me-B3	$NiO/ZrO_2/Al_2O_3/C$	350	0,2	74	21	5	0
Me-7	$CeO_2/ZrO_2/Al_2O_3$	350	0,1	71	12	18	0
Me-1/6	**M/MO**	**350**	**89**	**75**	**24**	**1,3**	**2,6**
Me-12	Pd/ZrO_2	350	16	67	1,5	31	0,3

Die getesteten Materialien zeigten bei der Reformierung von Methanol sehr unterschiedliche Aktivitäten. Die Methanolumsätze lagen zwischen 0,1% und 99 % (T = 350 °C, W/F ca. 1 kg*s*mol^{-1}). Das Produktgas enthielt CO-Konzentrationen im Bereich von 0,7 vol% bis zu 33 vol%, bezogen auf das trockene Gas. Die höchsten Aktivitäten wurden am industriellen Katalysator Me-L4 ($CuO/ZnO/Al_2O_3$, Kata Leuna KL 2015-T5) mit 99 % Methanolumsatz und

2,9 mol/mol Wasserstoffausbeute sowie am Katalysator Me-1/6 (Edelmetallkatalysator auf oxidischem Trägermaterial, Synthese im LIKAT durch Incipient Wetness, Methode 1) mit 89 % Umsatz und 2,6 mol/mol Wasserstoffausbeute ermittelt. Die Reaktion führte sehr selektiv zu H_2 und CO_2. Bei der Wasserdampfreformierung von Methanol wurde an diesen beiden Katalysatoren ein Produktgas mit nur ca. 1 vol % CO erhalten. Die Aktivität und Selektivität dieser Materialien lag damit im Bereich des Benchmark-Katalysators.

Nach dem Screening von Katalysatoren verschiedener Zusammensetzung wurden die beiden aktivsten Katalysatoren Me-L4 (CuO/ZnO) und Me-1/6 (M/MO) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet. Der hoch aktive und sehr selektive Katalysator Me-1/6 wurde innerhalb des Projektes durch Anwendung verschiedener Synthesemethoden, durch Variation im Gehalt der Aktivkomponente M sowie durch Dotierung mit einer zweiten metallischen Komponente M2 modifiziert. Der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Katalysatoraktivität wurde an verschiedenen Modifikationen des Katalysatortyps M/MO untersucht.

2.3.3 Katalysatortestungen in der Wasserdampfreformierung von Methanol

2.3.3.1 Einfluss der Reaktionstemperatur

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Katalysatoraktivität in der Wasserdampf-reformierung von Methanol sowie auf die Selektivität der Reaktion wurde am Benchmark-Katalysator Me-S2 (CuO/ZnO), am Katalysator Me-L4 ($CuO/ZnO/Al_2O_3$) sowie an den Katalysatoren Me-1/6 und Me-1/9 (Typ M/MO) untersucht.

In Abbildung 17 sind die Methanolumsätze für ein Eduktverhältnis S/C = 2,3 im Temperaturbereich 280 °C bis 350 °C dargestellt. Die katalytische Aktivität nahm mit zunehmender Reaktionstemperatur zu. Der Methanolumsatz am $CuO/ZnO/Al_2O_3$-Katalysator Me-L4 stieg von 70 % bei 280 °C auf 95 % bei 320 °C. Bei 350 °C war Methanol nahezu quantitativ umgesetzt. Am Katalysator Me-1/6 wurde dagegen bei 350 °C ein Umsatz von 89 % erhalten. Am CuO/ZnO-Katalysator Me-S2 (Benchmark) betrug der Methanolumsatz 40 % bei 280 °C und stieg auf 88 % bei 350 °C.

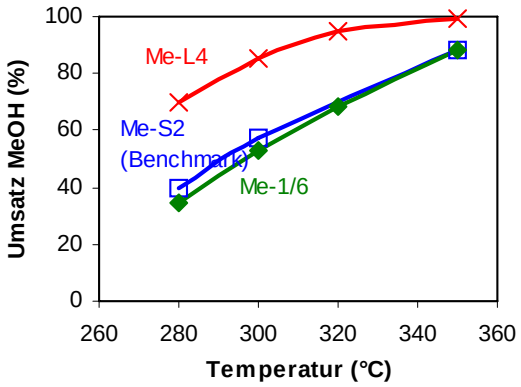

Abbildung 17: Methanolumsatz an den Katalysatoren Me-S2, Me-L4 und Me-1/6 in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (S/C = 2,3; W/F = 0,9 – 1,1 $kg*s*mol^{-1}$).

2.3.3.2 Katalysatorstabilität

Die Katalysatoren, die im Reformer der Brennstoffzelle eingesetzt werden, müssen eine hohe Langzeitstabilität aufweisen. In Laboruntersuchungen am LIKAT erfolgten erste Stabilitäts-untersuchungen der Materialien.

Die Abbildung 18 zeigt den zeitlichen Verlauf des Methanolumsatzes an den Katalysatoren bei Reaktionstemperaturen von 300 °C und 350 °C. Die Untersuchungen am Katalysator Me-1/6 ergaben eine sehr hohe Stabilität über 6 h Reaktionsdauer. Der Methanolumsatz lag bei 350 °C Reaktionstemperatur über einen Zeitraum von 200 min konstant bei 88 - 89 %. Der Katalysator Me-L4 zeigte dagegen eine leichte Desaktivierung, die jedoch weniger drastisch als am Benchmark-Katalysator Me-S2 war (vgl. Abb. 16). Der Methanolumsatz bei 350 °C nahm von anfangs 100 % innerhalb von 4 Stunden auf 97 % ab.

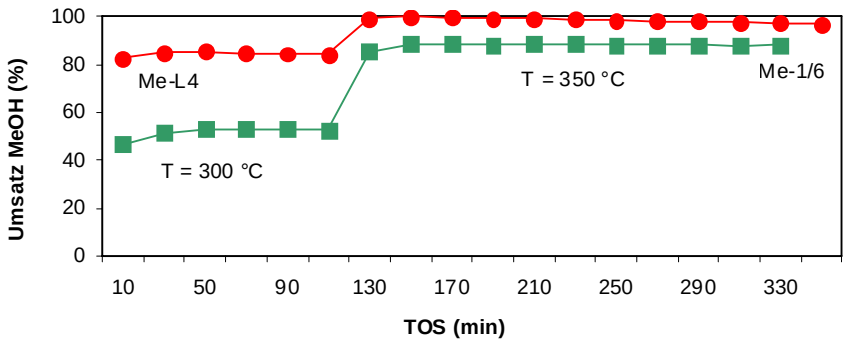

Abbildung 18: Methanolumsatz bei 300 °C und 350 °C an den Katalysatoren Me-L4 und Me-1/6 über 350 min Reaktionsdauer (S/C = 2,3; W/F = 0,8 - 1,1 kg*s*mol^{-1}).

2.3.3.3 Selektivität der Reaktion

Als Produkte der Dampfreformierung von Methanol wurden hauptsächlich Wasserstoff und CO_2 ermittelt, als Nebenprodukt entstand Kohlenmonoxid. Die Gleichgewichtslage der Wassergas-Shiftreaktion (Gleichung 5) hat bei der Reformierung von Kohlenwasserstoff-Verbindungen einen entscheidenden Einfluss auf den Gehalt des CO im Produktgas. In Tabelle 12 sind der Methanolumsatz, die Produktgaszusammensetzung sowie die Wasserstoffausbeute der Reaktion am Katalysator Me-L4 zusammengefasst.

Tabelle 12: Methanolreformierung am Katalysator Me-L4 (S/C = 2,3; W/F = 0,9 kg_{Kat}*s*mol^{-1})

Katalysator		Temperatur	Umsatz Methanol	Produktgaszusammen-setzung			Wasserstoff-ausbeute
Bezeichnung	Komponenten	(°C)	(%)	H_2 (%)	CO_2 (%)	CO (%)	(mol H_2 / mol MeOH)
Me-L4	$CuO/ZnO/Al_2O_3$	280	70	75	25	0,2	2,1
		300	85	75	25	0,3	2,6
		320	95	75	25	0,5	2,8
		350	99	75	24	1,0	2,9

Der Cu/ZnO-Katalysator Me-L4 zeigte eine sehr hohe Selektivität. Bei 95 % Methanolumsatz (T = 320 °C) betrug der Anteil an unerwünschtem Kohlenmonoxid im trockenen Produktgas 0,5 vol%. Auf Grund der Thermodynamik der leicht exothermen Wassergas-Shiftreaktion stieg der CO-Gehalt des Produktgases mit steigender Temperatur auf 1,0 vol% bei 350 °C an. Die Wasserstoffausbeute der Dampfreformierung von Methanol am Katalysator Me-L4 nahm von

2,1 mol/mol bei 70 % Methanolumsatz (T = 280 °C) auf 2,9 mol pro mol eingesetzten Methanols bei einer Temperatur von 350 °C und 99 % Methanolumsatz zu.

Die Zusammensetzung des trockenen Produktgases nach Reaktion am Cu/ZnO-Katalysator Me-L4 bei 350 °C (vgl. Tabelle 12) entsprach einer Zusammensetzung des feuchten Reformats (incl. Wasserüberschuss) von 56 vol% H_2, 25 vol% Wasser, 18 vol % CO_2 und 0,6 vol % CO, siehe Abbildung 19.

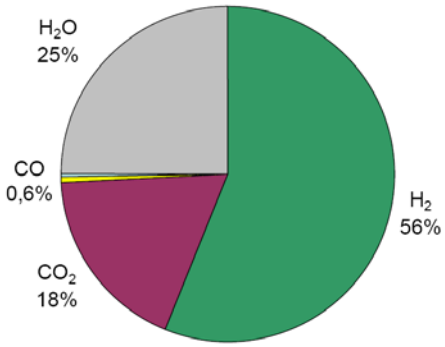

Abbildung 19: Zusammensetzung des feuchten Reformates bei 99 % Methanolumsatz am Katalysator Me-L4 (T = 350 °C, S/C = 2,3; W/F = 0,9 kg*s*mol^{-1}).

Die Ergebnisse der Untersuchungen des am LIKAT präparierten M/MO-Katalysators Me-1/9 sind in Tabelle 13 dargestellt. Am Katalysator Me-1/9 wurde Methanol bei einer Temperatur von 350 °C zu 94 % umgesetzt (S/C = 2,3, W/F = 2,4 kg*s*mol^{-1}). Die Selektivität der Reaktion nahm mit steigendem Umsatz bei Temperaturerhöhung zu. Das Produktgas enthielt bei einem Umsatz von 49 % einen Kohlenmonoxid-Anteil von 2,1 vol%. Der Anteil des CO nahm bei Umsatzsteigerung (X = 94 %) auf 1,5 vol% ab. Die Wasserstoffausbeute der Dampfreformierung betrug bei 94 % Umsatz 2,8 mol/mol eingesetzten Methanols.

Tabelle 13: Methanolreformierung am Katalysator Me-1/9 (S/C = 2,3; W/F = 2,4 kg_{Kat}*s*mol^{-1})

Katalysator		Temperatur	Umsatz Methanol	Produktgaszusammensetzung			Wasserstoffausbeute
Bezeichnung	Komponenten	(°C)	(%)	H_2 (%)	CO_2 (%)	CO (%)	(mol H_2 / mol MeOH)
Me-1/9	M/MO	280	49	75	23	2,1	1,4
		300	66	75	24	1,9	2,0
		320	79	75	24	1,6	2,3
		350	94	75	24	1,5	2,8

Der Gehalt des Kohlenmonoxids im Produktgas nahm mit steigender Reaktionstemperatur und damit steigendem Methanolumsatz ab. Die Abbildung 20 zeigt eine stetige Abnahme der CO-Konzentration für die Reaktion am Katalysator Me-1/9 von ca. 3 vol % bei 20 % Umsatz auf 1,5 vol% bei 94 % Methanolumsatz.

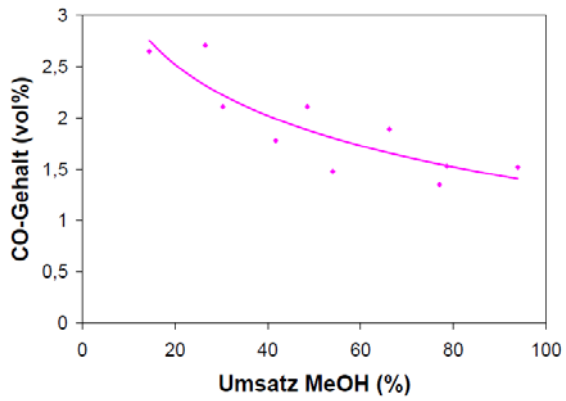

Abbildung 20: Abhängigkeit der CO-Konzentration im trockenen Produktgas vom Methanolumsatz am Katalysator Me-1/9 (T = 250 – 350 °C; S/C = 2,3; W/F = 1,0 – 2,4 kg*s*mol^{-1}).

Der Katalysator Me-L4, ein industrieller $CuO/ZnO/Al_2O_3$-Katalysator, zeigte in der Dampfreformierung von Methanol eine sehr hohe Aktivität sowie ebenso eine sehr hohe Selektivität zu den Zielprodukten Wasserstoff und Kohlendioxid. Der Anteil des unerwünschten Kohlenmonoxids im trockenen Produktgas betrug bei vollständigem Methanolumsatz 1 vol%. Jedoch desaktivierte der Katalysator bei Reaktionstemperaturen >300 °C rasch. Dagegen zeigten edelmetallhaltige Katalysatoren vom Typ M/MO (Me-1/6 und Me-1/9) eine weitaus höhere Langzeitstabilität, wenn auch bei geringer Aktivität und höherem Anteil des nicht erwünschten Kohlenmonoxids im Reformat. In folgenden Untersuchungen ist die Katalysatoraktivität des M/MO-Katalysators zu erhöhen.

2.3.3.4 Einfluss der Verweilzeit

Die Abhängigkeit des Methanolumsatzes von der Verweilzeit wurde am Katalysator Me-1/9 im Temperaturbereich zwischen 250 – 350 °C untersucht. Als Maß diente die modifizierte Verweilzeit W/F (vgl. Gleichung 7). Die Abbildung 21 zeigt eine deutliche Umsatzsteigerung mit zunehmender modifizierter Verweilzeit. Während bei einer Verweilzeit von 1,0 kg*s*mol^{-1} bei 350 °C der Methanol zu 77 % umgesetzt wurde, betrug der Umsatz bei W/F = 2,4 kg*s*mol^{-1} bereits 94 %.

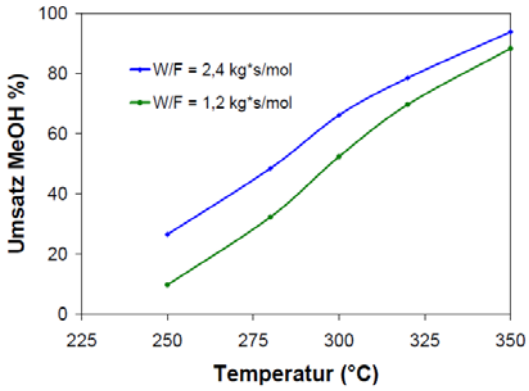

Abbildung 21: Abhängigkeit des Methanolumsatzes am Katalysator Me-1/9 von der Reaktionstemperatur bei verschiedenen modifizierten Verweilzeiten W/F (S/C = 2,3).

2.3.3.5 Einfluss des molaren Eduktverhältnisses

Die Edukte Methanol und Wasser werden bei der Methanolreformierung im molaren Verhältnis 1 : 1 umgesetzt (vgl. Gleichung 1). Bei Wasserüberschuss kann der Methanolumsatz erhöht werden, da das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Produkte verschoben wird. Gleichzeitig sinkt jedoch die Energieeffizienz des Brennstoffzellensystems dramatisch, um so

höher der Wasseranteil im System ist, da mehr Energie für das Verdampfen des Eduktgemisches benötigt wird. Für eine günstige Energiebilanz des Systems sollte der Wasserüberschuss einen Wert von S/C = 1,5 nicht überschreiten.

In Tabelle 14 sind die Methanolumsätze am Cu/ZnO-Katalysator Me-L4 und die CO-Gehalte des Produktgases für Wasser/Methanol-Verhältnisse S/C = 1,5 und S/C = 2,3 bei konstantem Methanolfluss im Temperaturbereich 280 – 350 °C aufgelistet. Die hohen Methanolumsätze (X = 85 % bei 300 °C und X = 99 % bei 350 °C) bei 2,3-fachem Wasserüberschuss konnten nach Reduzierung des Wasserüberschusses auf S/C = 1,5 nicht aufrecht erhalten werden. Der Methanolumsatz betrug 74 % bei 300 °C und erreichte bei 350 °C Reaktionstemperatur 97 %. Mit steigendem Wasseranteil im Edukt nahm bei etwa gleichem Methanolumsatz der CO-Gehalt des Produktgases leicht ab.

Tabelle 14: Methanolreformierung am Katalysator Me-L4 bei Eduktverhältnissen S/C von 1,5 und 2,3 (W/F = 0,85 kg*s*mol^{-1})

Temperatur	Methanolumsatz (%)		CO-Gehalt im Produktgas (vol%)	
(°C)	S/C = 1,5	S/C = 2,3	S/C = 1,5	S/C = 2,3
280	53	70	0,3	0,2
300	74	85	0,4	0,3
320	88	95	0,6	0,5
350	97	99	1,3	1,0

Nach internen Abstimmungen unter den Projektpartnern wurde als Bedingung der zu entwickelnden Brennstoffzelle ein 1,5-facher molarer Wasserüberschuss festgelegt. Dieses Molverhältnis S/C wurde auch für die nachfolgenden Untersuchungen als Standardbedingung eingehalten.

2.3.4 Katalysatortestungen in der oxidativen Methanolreformierung

2.3.4.1 Die oxidative Reaktionsführung

Die Wasserdampfreformierung von Methanol (Gleichung 1) ist eine endotherme Reaktion, für die eine stetige Energiezufuhr notwendig ist. Diese Energie kann die exotherme Partialoxidation von Methanol (Gleichung 2) liefern. Wird die Reformierung von Methanol unter Zufuhr von Luftsauerstoff durchgeführt, so verläuft die Reaktion bei Einhaltung eines molaren Sauerstoff/ Methanol-Verhältnisses von 0,2 autotherm (Gleichung 3). Die oxidative Methanolreformierung bietet die Möglichkeit einer deutlichen Reduzierung der Katalysatormenge sowie der Reaktionstemperatur und schafft damit die Voraussetzung für die angestrebte Verringerung des Volumens des Reformer/Brennstoffzellensystems.

Das Hauptanliegen weiterer Untersuchungen war daher die Erhöhung der katalytischen Aktivität. Es wurden Untersuchungen zur oxidativen Methanolreformierung am Katalysatortyp M/MO bei gezielter Katalysatormodifizierung durchgeführt. Der Einfluss der Reaktions-bedingungen sowie der Katalysatorzusammensetzung auf die oxidative Methanolreformierung wurde an den Modifikationen Me-2/68, Me-2/70, Me-2/72, Me-2/75, Me-3/15, Me-3/16, Me-4/81 und Me-4/83 des Katalysatortyps M/MO untersucht.

In Abbildung 22 sind die Methanolumsätze der Wasserdampfreformierung von Methanol und der oxidativen Methanolreformierung am Katalysator Me-3/15 vergleichend dargestellt.

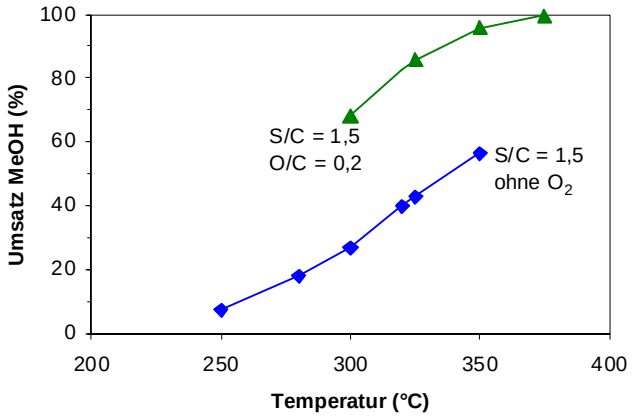

Abbildung 22: Vergleich des Methanolumsatzes am Katalysator Me-3/15 mit und ohne Sauerstoffzufuhr in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (S/C = 1,5; W/F ca. 2 kg*s*mol^{-1}).

Die oxidative Reaktionsführung ergab deutlich höhere Methanolumsätze. Bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C betrug der Methanolumsatz der reinen Dampfreformierung 56 %, während bei der oxidativen Reformierung (molares Verhältnis O/C = 0,2) Methanol nahezu quantitativ umgesetzt wurde (X = 97 %).

2.3.4.2 Einfluss des molaren Verhältnisses Sauerstoff/Methanol (O/C)

Der Einfluss des Sauerstoff/Methanol-Verhältnisses auf die oxidative Dampfreformierung von Methanol wurde im Bereich O/C = 0,1 - 0,4 untersucht. In Tabelle 15 sind der Methanolumsatz, die Produktgaszusammensetzung sowie die Wasserstoffausbeute pro mol Methanol am Katalysator Me-3/16 bei 350 °C für verschiedene molare Sauerstoff/Methanol-Verhältnisse zusammengestellt.

Tabelle 15: Oxidative Methanolreformierung am Katalysator Me-3/16 bei verschiedenen Sauerstoff/Methanol-Verhältnissen O/C (T = 350 °C; S/C = 1,5; W/F = 2,2 kg*s*mol^{-1})

O/C	Methanolumsatz	Produktgaszusammensetzung			H_2-Ausbeute
	(%)	H_2 (vol%)	CO_2 (vol%)	CO (vol%)	(mol/mol)
0,1	89	74	24	1,4	2,6
0,2	92	74	23	2,2	2,7
0,4	94	74	23	2,6	2,7

Der Methanolumsatz nahm mit steigendem Sauerstoffanteil im Eduktstrom zu. Bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C wurden Methanol/Wasser-Gemische bei molaren Eduktverhältnissen von O/C = 0,2 und S/C = 1,5 am Katalysator Me-3/16 zu 92 % umgesetzt. Eine Erhöhung des Sauerstoffanteils auf O/C = 0,4 führte zu einer Steigerung des Methanolumsatzes auf 94 %. Ursache hierfür ist eine Verschiebung des Gleichgewichtes der Partialoxidation von Methanol (Gleichung 2) auf die Seite der Reaktionsprodukte. Ein geringerer Sauerstoffanteil (O/C = 0,1) führte zu geringerem Umsatz (X = 89 %).

Die starke Erhöhung der Aktivität bei Betriebsführung mit Sauerstoffzusatz führte jedoch zu einer verstärkten Bildung von unerwünschtem Kohlenmonoxid, s. Tabelle 14. Der CO-Gehalt

des trockenen Produktgases stieg von 1,4 vol% bei einem molaren O/C-Verhältnis von 0,1 auf 2,6 vol% für das Verhältnis O/C = 0,4.

2.3.4.3 Einfluss des molaren Verhältnisses Wasser/Methanol (S/C)

Bei der Wasserdampfreformierung von Methanol werden nach Gleichung (1) Methanol und Wasser im molaren Verhältnis 1 : 1 umgesetzt. Die Abbildung 23 zeigt den Einfluss des molaren Verhältnisses Wasser/Methanol (S/C) auf den Methanolumsatz sowie die Produktgaszusammensetzung am Beispiel des Katalysators Me-3/16. Mit Zunahme des Wasseranteils im Edukt nahm der Methanolumsatz bei 350 °C von 90 % bei S/C = 1,3 auf 94 % bei S/C = 1,7 zu. Ein Überschuss an Wasser hat einen höheren Umsatz des unterschüssigen Reaktanten zur Folge.

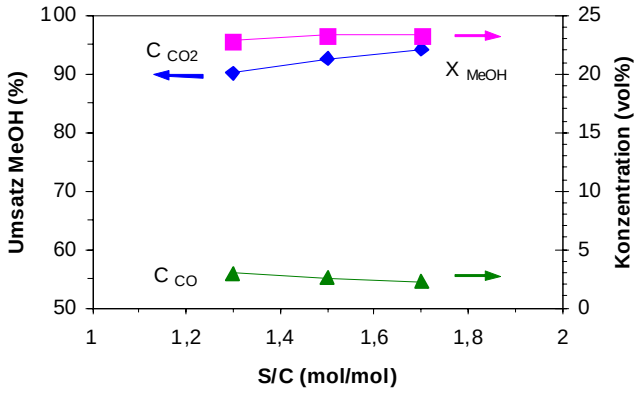

Abbildung 23: Methanolumsatz sowie CO- und CO_2-Gehalt im Produktgas in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis Wasser/Methanol (T = 350 °C; O/C = 0,2; Katalysator Me-3/16; W/F=2,2 kg*s*mol^{-1}).

Der Wasseranteil im Edukt beeinflusst auch die Selektivität der Reaktion, da durch Wasserüberschuss die Gleichgewichtslage der Wassergas-Shiftreaktion (Glg. 5) verschoben wird. Die Umwandlung des unerwünschten CO in Wasserstoff und CO_2 wird bei Wasserüberschuss befördert. Die Zunahme der Selektivität der Reaktion am Katalysator Me-3/16 mit Zunahme des molaren Verhältnisses S/C werden in Abbildung 23 und Tabelle 16 gezeigt. Während der CO-Gehalt im Produktgas bei S/C = 1,3 bei 2,7 vol% lag, wurden bei höherem Wasseranteil (S/C = 1,7) und höherem Methanolumsatz nur 1,9 vol% CO im Produktgas gefunden. Die Wasserstoffausbeute konnte von 2,6 mol/mol (S/C = 1,3) auf 2,8 mol H_2/mol Methanol (S/C = 1,7) gesteigert werden.

Tabelle 16: Oxidative Methanolreformierung am Katalysator Me-3/16 bei verschiedenen Wasser/Methanol-Verhältnissen (T = 350 °C; O/C = 0,2; W/F = 2,2 kg*s*mol^{-1})

S/C	Methanolumsatz	Produktgaszusammensetzung			H_2-Ausbeute
	(%)	H_2 (vol%)	CO_2 (vol%)	CO (vol%)	(mol/mol)
1,3	90	74	23,6	2,7	2,6
1,5	92	74	23,4	2,2	2,7
1,7	94	74	23,2	1,9	2,8

2.3.4.4 Einfluss der Verweilzeit

Die Vorteile mikrostrukturierter Systeme liegen vor allen im hohen Oberfläche zu Volumen-Verhältnis. Dadurch werden bereits geringe Katalysatormengen, auf die mikrostrukturierten Reformerplatten aufgetragen, sehr effizient genutzt und hohe Substratumsätze auch bei niedrigen Verweilzeiten erreicht. Es wurden Versuche mit gleicher Katalysatormenge und sukzessiver Erhöhung vom Volumenstrom des Eduktgemisches durchgeführt.

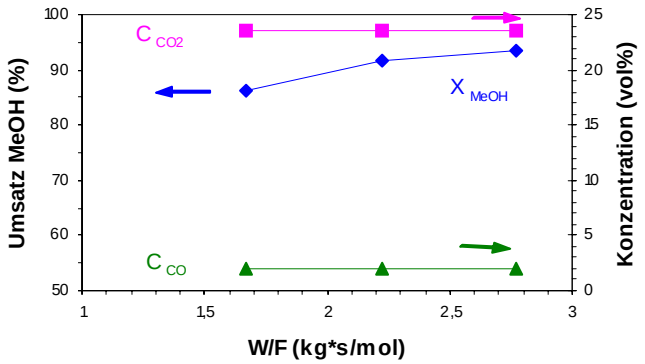

Abbildung 24: Methanolumsatz sowie CO- und CO_2-Konzentration im Produktgas in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit (T = 350 °C; S/C = 1,5; O/C = 0,2; Katalysator Me-3/16).

In Abbildung 24 sind die Methanolumsätze und die Gehalte an CO und CO_2 im trockenen Produktgas am Katalysator Me-3/16 für modifizierte Verweilzeiten von 1,7 bis 2,8 kg*s*mol^{-1} dargestellt. Der Methanolumsatz nahm mit steigender Verweilzeit am Katalysator zu. Während bei geringer Verweilzeit und hohem Methanolfluss (W/F = 1,7 kg*s*mol^{-1}) nur 86 % Methanol umgesetzt wurden, lag der Umsatz bei geringerem Methanolfluss (W/F = 2,8 kg*s* mol^{-1}) bei 93 %. Die Produktzusammensetzung zeigte keinen Einfluss der Verweilzeit. Neben 74 vol% H_2 und 23,5 vol% CO_2 wurden 1,9 – 2,0 vol% CO erhalten, vgl. Abbildung 24.

Die Abbildung 25 zeigt den Einfluss der modifizierten Verweilzeit auf den Methanolumsatz am 17 wt% Edelmetall-Katalysator Me-4/83 (Herstellung durch kontinuierliche Fällung im Mikromischer) für verschiedene Reaktionstemperaturen. Bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C wurde Methanol bei einer modifizierten Verweilzeit von 0,9 kg*s*mol^{-1} zu 96 % umgesetzt und bei einer Verweilzeit von 1,4 kg*s*mol^{-1} wurde Methanol bei gleicher Reaktionstemperatur zu >99 % umgesetzt.

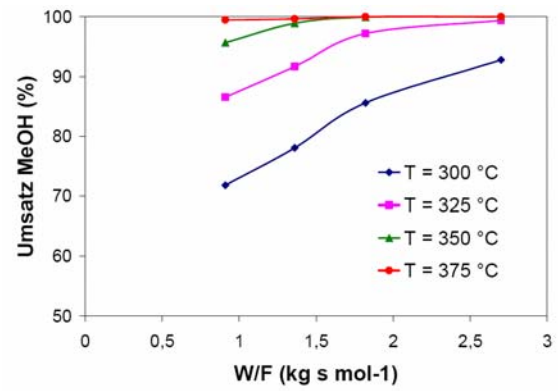

Abbildung 25: Methanolumsatz in Abhängigkeit von der Kontaktzeit W/F bei Reaktionstemperaturen von 300°C bis 375°C (S/C = 1,5; O/C = 0,2; Katalysator Me-4/83).

Eine Katalysatormenge von 1,4 kg des durch kontinuierliche Cofällung hergestellten Edelmetallkatalysators Me-4/83 genügte für die vollständige Umsetzung von 1 mol Methanol pro Sekunde, bzw. eine Menge von 0,39 g Katalysator war ausreichend für die vollständige Umsetzung von 1 mol Methanol pro Stunde.

2.3.4.5 Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Temperaturabhängigkeit der Katalysatoraktivität wurde im Temperaturbereich zwischen 300 °C und 375 °C untersucht. Die Abbildung 26 zeigt die Methanolumsätze am Katalysator Me-4/83 bei modifizierten Verweilzeiten von 0,9 bis 1,8 kg*s*mol^{-1}. Der Umsatz nahm erwartungsgemäß mit steigender Reaktionstemperatur zu. Bei einer Verweilzeit W/F = 1,4 kg* s*mol^{-1} stieg der Methanolumsatz von 78 % bei 300 °C auf 92 % bei 320 °C. Bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C wurde Methanol zu 99 % umgesetzt.

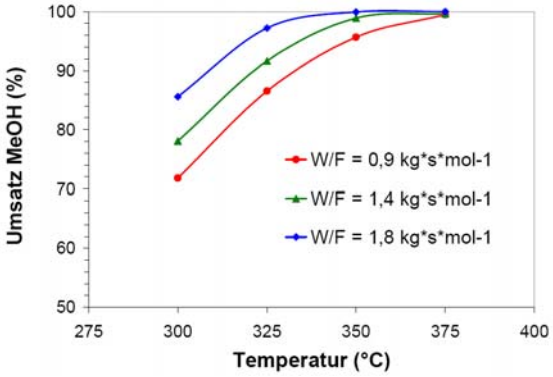

Abbildung 26: Methanolumsatz in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (S/C = 1,5; O/C = 0,2; Katalysator Me-4/83, W/F= 0,9 – 1,8 kg*s* mol^{-1}).

Die Tabelle 17 zeigt neben den Methanolumsätzen am Katalysator Me-4/83 die Zusammensetzung des Produktgases sowie die Wasserstoffausbeuten bei einer modifizierten Verweilzeit von 1,8 kg*s*mol^{-1}. Die Wasserstoffausbeute nahm mit steigender Reaktionstemperatur von 2,5 mol/mol (T = 300 °C und 86 % Umsatz) auf die maximale mögliche Wasserstoffausbeute von 3,0 mol/mol (T = 350 °C und vollständiger Methanolumsatz) zu.

Tabelle 17: Oxidative Methanolreformierung am Katalysator Me-4/83 (S/C = 1,5; O/C = 0,2; W/F= 1,8 kg*s*mol^{-1})

Temperatur	Methanolumsatz	Produktgaszusammensetzung			H_2-Ausbeute
(°C)	(%)	H_2 (vol%)	CO_2 (vol%)	CO (vol%)	(mol/mol)
300	86	74	23	2,5	2,5
325	97	75	24	1,4	2,9
350	99	75	24	1,2	3,0
375	100	75	24	1,3	3,0

Die Selektivität der Reaktion stieg mit Zunahme des Umsatzes bei steigender Reaktionstemperatur. Der CO-Gehalt des trockenen Produktgases nahm von 2,6 vol% bei X = 86 % auf 1,2 vol bei X = 99 % ab.

2.3.4.6 Selektivität der Reaktion

Die Selektivität einer Reaktion ist vom Umsatz abhängig. Die Abbildung 27 zeigt die Produktgaszusammensetzung der oxidativen Dampfreformierung von Methanol in Abhängigkeit vom Umsatz am kontinuierlich gefällten Katalysator Me-4/83.

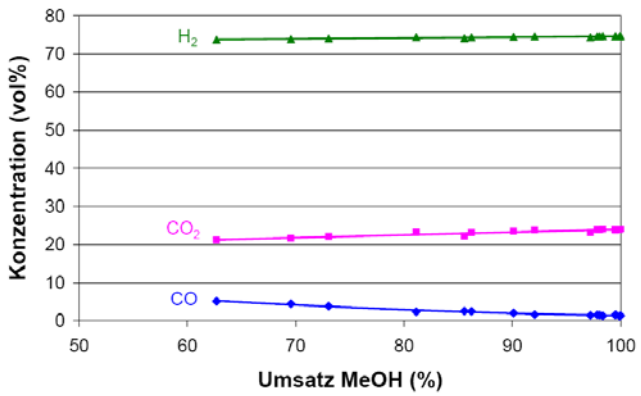

Abbildung 27: Zusammensetzung des trockenen Produktgases bei der Methanolreformierung am Katalysator Me-4/83 in Abhängigkeit vom Methanolumsatz (T = 300 – 375 °C; S/C = 1,5; O/C = 0,2; W/F = 0,9 – 1,8 kg*s*mol^{-1}).

Bei der Reaktion wurden als Produkte ausschließlich Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid detektiert. Die Wasserstoffkonzentration betrug 74 – 75 vol% und zeigte einen leichten Anstieg mit steigendem Methanolumsatz. Der Gehalt an CO_2 nahm mit steigendem Methanolumsatz kontinuierlich von 21 vol% bei 63 % Methanolumsatz auf 24 vol% bei quantitativem Umsatz zu. Der Anteil des nicht erwünschten CO im trockenen Produktgas nahm mit steigendem Methanolumsatz stetig ab. Bei 63 % Methanolumsatz betrug der CO-Gehalt 5 vol% und erreichte bei Methanolumsätzen >90 % Werte unter 2 vol%. Der CO-Gehalt konnte bei vollständigem Umsatz auf 1,2 vol % gesenkt werden. Die höchste Selektivität zu CO_2 und H_2 wurde stets bei quantitativem Methanolumsatz und tiefer Reaktionstemperatur erhalten.

Eine Zunahme der Selektivität einer Reaktion mit steigendem Umsatz deutet auf eine Folgereaktion zum eigentlichen Zielprodukt hin. In einem ersten Schritt der Reaktion wird Methanol in einer endothermen Reaktion zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff zersetzt (Gleichung 4). In der anschließenden Wassergas-Shiftreaktion wird dann das Kohlenmonoxid mit Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff (Gleichung 5) umgesetzt.

Bei einem Methanolumsatz >98 % und weiterer Temperaturerhöhung wurde ein Anstieg des CO-Gehaltes im Produktgas beobachtet. In der Abbildung 28 ist die Abhängigkeit des Methanolumsatzes am Katalysator Me-4/83 und des CO-Gehaltes im Produktgas von der Reaktionstemperatur dargestellt.

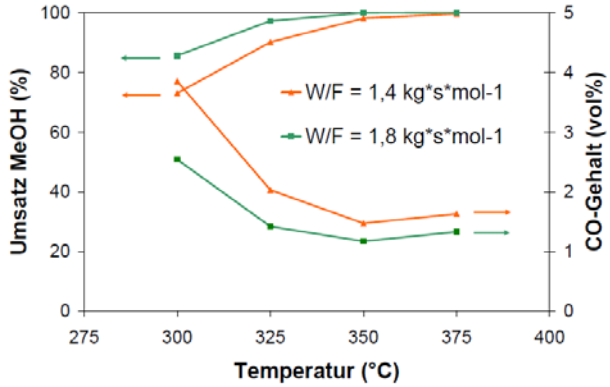

Abbildung 28: Methanolumsatz und CO-Gehalt im Produktgas in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (Katalysator Me-4/83; S/C = 1,5; O/C = 0,2).

Methanol wurde bei einer modifizierten Verweilzeit von 1,8 kg*s*mol^{-1} ab einer Reaktionstemperatur von 350 °C vollständig umgesetzt. Der CO-Gehalt im Produktgas betrug 1,2 vol%. Eine weitere Temperaturerhöhung bis auf 375 °C bewirkte bei gleichbleibendem Methanolumsatz eine Zunahme des CO-Gehaltes auf 1,3 vol%. Der Anstieg ist mit der Verschiebung der Gleichgewichtslage der Wassergas-Shift-Reaktion mit steigender Reaktionstemperatur zu begründen. Das Gleichgewicht zwischen CO und CO_2 wird bei der leicht exothermen Reaktion mit Temperaturzunahme auf die Seite des CO verschoben.

Die Zusammensetzung des trockenen Produktgases der Reaktion am Katalysator Me-4/83 bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C und vollständigem Methanolumsatz entspricht einer Reformatzusammensetzung (feuchtes Produktgas, mit Luftstickstoff) von 52 vol % Wasserstoff, 18 vol% Kohlendioxid, 0,8 vol% Kohlenmonoxid sowie jeweils 14 vol% Wasser und Stickstoff, siehe Abbildung 29. Diese Reformatzusammensetzung entspricht den Anforderungen, die im Projekt an das Brenngas der HT-PEM-Brennstoffzelle gestellt wurden.

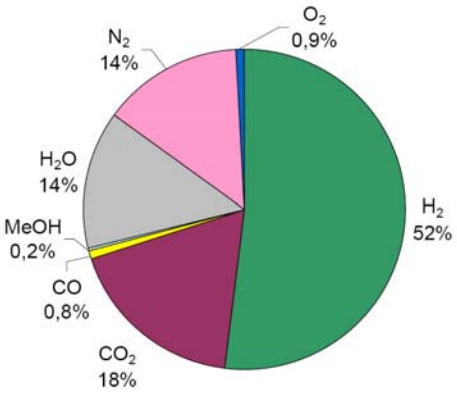

Abbildung 29: Zusammensetzung des feuchten Reformates bei 99 % Methanolumsatz am Katalysator Me-4/83 (T = 350 °C; S/C = 1,5; O/C = 0,2).

2.3.4.7 Katalysatorstabilität

Die Anforderungen an den Reformerkatalysator sind sowohl eine hohe Langzeitstabilität, als auch eine hohe Zyklenfestigkeit. Bei Lastwechsel oder Unterbrechung der Reaktion muss der Katalysator ohne Aktivitätsverlust arbeitsbereit sein.

Der Aktivitätsverlust des imprägnierten Katalysators Me-2/68 wurde über 5 Zyklen á 6 h Reaktionsdauer ohne zwischenzeitliche Reaktivierung des Katalysators getestet. Zwischen den Zyklen wurde die Eduktzufuhr gestoppt und die Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur abgesenkt. Vor dem fünften Zyklus wurde der Katalysator durch Oxidation in Luft bei 400 °C sowie Reduktion bei 400 °C in 10 % H_2 in N_2 reaktiviert. In Abbildung 30 sind die Methanolumsätze und die CO-Gehalte im trockenen Produktgas für die Reaktionen am Katalysator Me-2/68 bei 350 °C dargestellt.

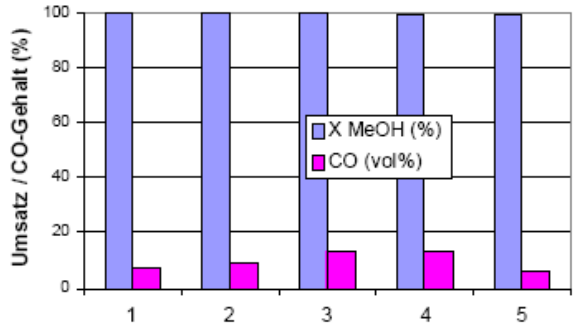

Abbildung 30: Methanolumsatz sowie CO-Gehalt im Produktgas über fünf Zyklen (S/C = 1,5; O/C = 0,2; T = 350 °C; W/F = 2,6 kg*s*mol^{-1}; Katalysator Me-2/68).

Die Katalysatoraktivität blieb über mehrere Zyklen stabil. Der Methanolumsatz betrug während der ersten drei Zyklen konstant 100 %, beim vierten Zyklus noch 99 %. Der Kohlenmonoxid-Gehalt des Produktgases stieg während der Versuche jedoch kontinuierlich von 7 vol % auf 13 vol% im vierten Reaktionszyklus. Vermutlich haben sich hochmolekulare Kohlenwasserstoff-Verbindungen auf dem Katalysator kumuliert, die zu einer zunehmenden Verkokung des Katalysators und damit zur verstärkten CO-Bildung führten. Vor dem fünften Zyklus wurde der Katalysator im Luftstrom bei 400 °C reoxidiert, wodurch die hochmolekularen Produkte vom

Katalysator abgebrannt wurden. Der Katalysator erreichte wieder seine anfängliche Aktivität bei hoher Selektivität. Der CO-Gehalt betrug im fünften Zyklus 6 vol% und war damit sogar noch geringer als im ersten Zyklus.

Der Katalysator Me-4/83 wurde über insgesamt 10 Zyklen á 6 h Reaktionsdauer unter verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet. Nach jeder Messung wurde der Katalysator bei 400 °C im Sauerstoffstrom oxidativ aufgearbeitet. Die Abbildung 31 zeigt die Methanolumsätze bei 350 °C unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Eduktverhältnis S/C, O/C, Verweilzeit). Versuche unter identischen Reaktionsbedingungen (Zyklus 1, 2, 6 und 10) wurden durch rote Balken markiert.

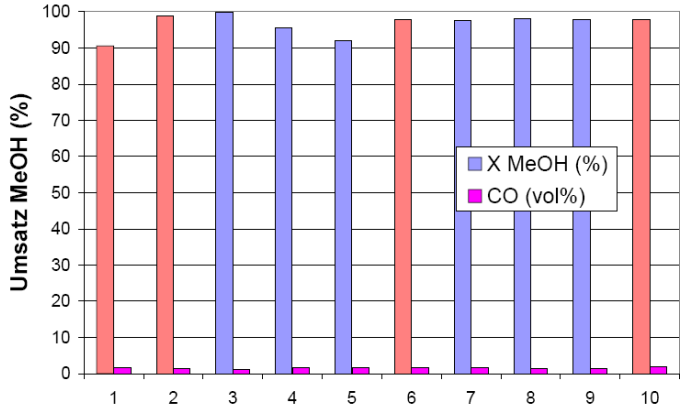

Abbildung 31: Methanolumsatz am Katalysator Me-4/83 über 10 Reaktionszyklen (T = 350 °C; S/C = 1,3 – 1,7; O/C = 0,2 - 0,25; W/F = 0,9 – 1,8 kg*s*mol^{-1}).

Der Katalysator behielt seine sehr hohe Aktivität über insgesamt 60 h bei. Im ersten Reaktionszyklus wurde Methanol zu 91 % umgesetzt. Erst im zweiten Zyklus wurde die erwartete hohe katalytische Aktivität erhalten und das Methanol unter identischen Versuchsbedingungen zu 99 % umgesetzt. Im sechsten sowie im zehnten Zyklus betrug der Methanolumsatz noch 98 %. Die Selektivität der Reaktion nahm mit steigender Anzahl der Reaktionszyklen nur geringfügig ab. Der CO-Gehalt des trockenen Produktgases betrug im ersten Zyklus 1,6 vol%, im zweiten 1,3 vol%, im sechsten Zyklus 1,5 vol% und 1,8 vol% im zehnten Reaktionszyklus und lag damit über 10 Reaktionszyklen mit ca. 60 h Reaktionszeit stets im Bereich von 1 – 2 vol% CO.

Der Katalysator vom Typ M/MO zeigte in verschiedenen Testungen sowohl eine hohe Stabilität als auch eine gute Zyklenfestigkeit. Durch oxidative Reaktivierung im Sauerstoffstrom (Luftsauerstoff) konnten Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche durch höhermolekulare Nebenprodukte beseitigt werden und die hohe Katalysatoraktivität aus anfänglichen Messungen wieder hergestellt werden. Eine Aktivierung des Katalysators unter reduzierenden Bedingungen (H_2-Strom) war nicht erforderlich. Die katalytisch aktive Phase des Katalysators wurde unter Reaktionsbedingungen durch den entstehenden Wasserstoff in-situ gebildet.

2.3.4.8 Einfluss des Edelmetallgehaltes

Der Einfluss des Aktivkomponentenanteils im Katalysator auf den Methanolumsatz wurde für Reaktionen an den im Batchbetrieb gefällten Katalysatoren Me-3/16 (7 wt% Edelmetall) und Me-3/15 (20 wt% Edelmetall) sowie an den kontinuierlich im Mikromischer gefällten Katalysatoren Me-4/81 (7 wt% Edelmetall) und Me-4/83 (17 wt% Edelmetall) untersucht.

Die Abbildung 32 zeigt den Methanolumsatz an den im Batch gefällten Katalysatoren bei gleicher Verweilzeit im Temperaturbereich zwischen 300 °C und 375 °C. Die Erhöhung der

Konzentration der Aktivkomponente im Katalysator führte zu einer deutlichen Steigerung der Katalysatoraktivität. Der Methanolumsatz am Katalysator Me-3/16 (7 wt% Edelmetall) betrug bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C 47 % und stieg auf 87 % bei 350 °C. An dem Katalysator Me-3/15 mit 20 wt% Edelmetallkonzentration wurde Methanol bei 300 °C zu 68 % und bei 350 °C bereits zu 97 % umgesetzt. Der Umsatz war bei ca. 375 °C vollständig.

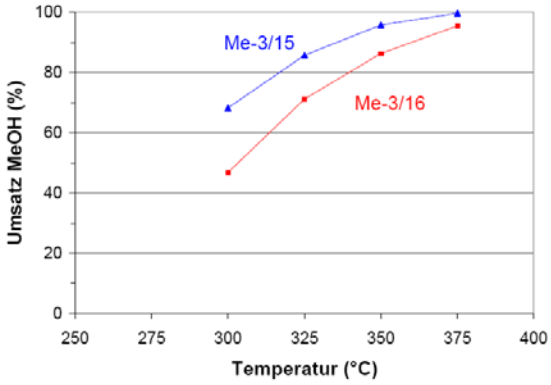

Abbildung 32: Abhängigkeit des Methanolumsatzes von der Reaktionstemperatur für die Katalysatoren Me-3/15 und Me-3/16 (S/C = 1,5; O/C = 0,2; W/F = 2,2 kg* s*mol^{-1}).

In Abbildung 33 ist der Methanolumsatz zweier kontinuierlich gefällter Katalysatoren für modifizierte Verweilzeiten von 0,9 – 2,8 kg*s*mol^{-1} bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C dargestellt. Methanol wurde am Katalysator Me-4/81 (7 wt% Edelmetall) bei 350 °C und W/F = 1,4 kg*s*mol^{-1} zu 88 % umgesetzt. Mit Erhöhung des Edelmetallgehaltes im Katalysator auf 17 wt% (Me-4/81) nahm der Methanolumsatz unter gleichen Reaktionsbedingungen auf 99 % zu.

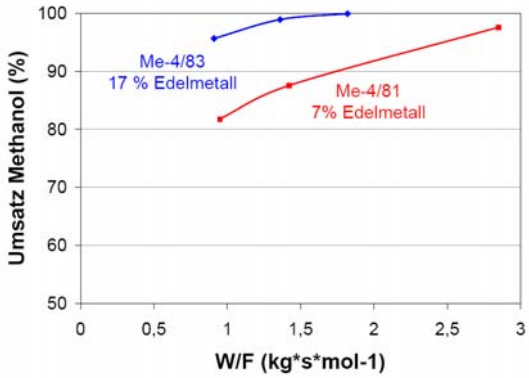

Abbildung 33: Abhängigkeit des Methanolumsatzes von der Kontaktzeit für die Katalysatoren Me-4/81 und Me-4/83 (S/C = 1,5; O/C = 0,2; T = 350 °C).

Die CO-Konzentrationen im Produktgas bei Reaktion an den kontinuierlich gefällten Katalysatoren Me-4/81 und Me-4/83 ist in Abbildung 34 als Funktion des Methanolumsatzes dargestellt. Die Abbildung zeigt deutlich, dass die Selektivität der Reaktion vorrangig vom Methanolumsatz bestimmt wird, während die Edelmetallkonzentration einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Selektivität hat. Die Selektivität der Reaktion nahm mit steigendem Edelmetallgehalt leicht zu. Am Katalysator Me-4/83 mit 20 wt% Edelmetall konnte bei Methanolumsätzen <90 % ein geringerer CO-Gehalt im Produktgas als am Katalysator Me-4/81 mit 7 wt% Edelmetall erhalten werden. Die Unterschiede im Bereich von Umsätzen >90 % lagen im Fehlerbereich der Methode.

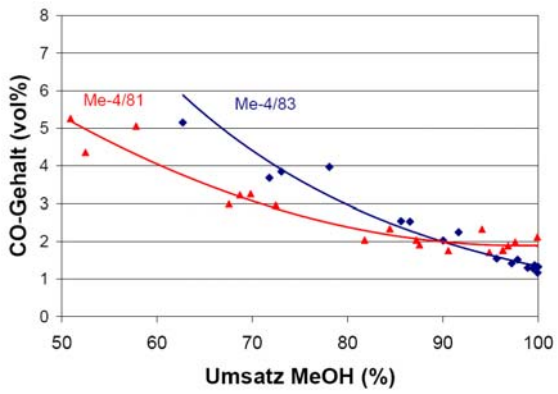

Abbildung 34: CO-Gehalt des Produktgases in Abhängigkeit vom Methanolumsatz (Katalysator Me-4/81 und Me-4/83; S/C = 1,5; O/C = 0,2; W/F = 0,9 – 2,0 kg*s*mol^{-1}; T = 300 - 375 °C).

Die Erhöhung des Umsatzes der oxidativen Methanolreformierung als auch die leichte Selektivitätszunahme mit steigender Konzentration der Aktivkomponente im Katalysator lässt die Vermutung zu, dass die Edelmetallkomponente im Katalysator sowohl für die anfängliche Methanolzersetzung (Gleichung 4) als auch für die Wassergas-Shiftreaktion als Folgereaktion (Gleichung 5) ein guter Katalysator ist. Die katalytische Wirkung ist vermutlich auf die Bildung bimetallischer Phasen zwischen Edelmetall und Trägermaterial zurückzuführen, die die für die Wasserstoffbildung notwendige Reduzierbarkeit des Edelmetalls erhöht.

2.3.4.9 Dotierung des Edelmetallkatalysators mit einem Metalloxid

Durch Zusatz von Promotoren kann die Katalysatoraktivität oftmals entscheidend erhöht werden. Der Katalysator vom Typ M/MO wurde daher mit einer weiteren metallischen Komponente dotiert. Die Katalysatoren wurden durch sukzessives Imprägnieren von Washcoats mit Nitratlösungen des Edelmetalls und des metallischen Promotors nach Methode 2 hergestellt. Die Konzentration der Edelmetallkomponente betrug einheitlich 5 wt%. Der Katalysator Me-2/75 enthielt keinen Promotor, der Katalysator Me-2/72 wies einen Promotorgehalt von 1 wt% auf, der Katalysator Me-2/70 enthielt 2 wt% des metallischen Promotors.

Tabelle 18: Oxidative Methanolreformierung am Katalysator mit und ohne Promotorzusatz (T = 350 °C, S/C = 1,5; O/C = 0,2; W/F= 1,3 – 1,5 kg*s*mol^{-1})

Katalysator	Edelmetall	Promotor	Umsatz	Produktgaszusammensetzung			H_2-Ausbeute
	(wt%)	(wt%)	(% MeOH)	H_2 (vol%)	CO_2 (vol%)	CO (vol%)	(mol/mol)
Me-2/75	5	-	87	74	22	3,6	2,5
Me-2/72	5	1	99	74	21	5,9	2,7
Me-2/70	5	2	100	73	19	7,5	2,8

In Tabelle 18 sind der Methanolumsatz der oxidativen Methanolreformierung an den Katalysatoren Me-2/75, Me-2/72 und Me-2/70, der CO-Gehalt im Produktgas sowie die Wasserstoffausbeute in mol pro mol eingesetztes Methanol angegeben. Durch Zusatz des metallischen Promotors wurde die Katalysatoraktivität deutlich gesteigert. Der Methanolumsatz am Katalysator M/MO stieg von 87 % ohne Promotorzusatz auf 99 % bei Zusatz von 1 wt% Promotor an. Jedoch stieg auch der Kohlenmonoxidgehalt von 3,6 vol% auf 5,9 vol%. Bei Zusatz von 2 wt% des Promotors nahm der CO-Gehalt auf 7,5 vol% zu.

Die Abhängigkeit der Selektivität der Reaktion vom Methanolumsatz am Katalysator vom Typ M/MO (Me-2/75 ohne Promotor) sowie am dotierten Katalysator M-M2/MO (Me-2/70 mit 2 wt% Promotor) ist in Abbildung 35 dargestellt. Am dotierten Katalysator wurden höhere Methanolumsätze erhalten, der CO-Gehalt des trockenen Produktgases lag bei gleichem Methanolumsatz jedoch deutlich über denen für Reaktionen an nicht dotierten Katalysatoren.

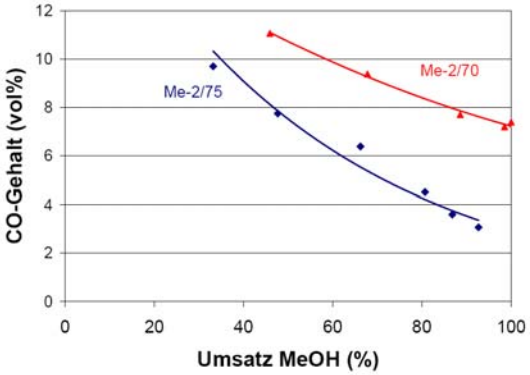

Abbildung 35: CO-Gehalt des Produktgases in Abhängigkeit vom Methanolumsatz an den Katalysatoren Me-2/75 und Me-2/70 (T = 275 - 375 °C; S/C = 1,5; O/C = 0,2; W/F = 0,8 – 1,5 kg*s*mol^{-1}).

Der metallische Promotor ist offensichtlich ein guter Katalysator der Methanolzersetzung, jedoch nicht für die folgende Wassergas-Shiftreaktion, welche für eine hohe Selektivität der Reaktion verantwortlich ist.

2.3.4.10 Einfluss der Katalysatorvorbehandlung

Katalytisch aktive Materialien werden zumeist durch Calcinieren im Luftstrom bei hohen Temperaturen und nachfolgender Reduktion in verdünntem Wasserstoff aktiviert. Durch das Calcinieren werden zum einen Metallhydroxide, Metallnitrate o.ä. in die entsprechende oxidische Form des Metalls überführt. Zum anderen werden organische Hilfsmittel aus der Katalysatorpräparation (z.B. Binder, Geliermittel) durch Sauerstoffzufuhr abgebrannt. Beim Reduzieren wird aus dem Edelmetalloxid das katalytisch aktive Edelmetall gebildet. Durch diesen Prozess entstehen aus Metalloxidclustern die katalytisch wirksamen, auf dem Trägermaterial fein verteilten, Metallpartikel mit definierter Partikelgröße.

Für Untersuchungen zum Einfluss der Vorbehandlungsschritte wurden Katalysatoren der Serie Me-2 verwendet, die durch Imprägnieren des Washcoats mit der Edelmetallsalzlösung hergestellt wurden. Um die Wirksamkeit der einzelnen Präparationsschritte zu untersuchen, wurden die Katalysatoren in drei Etappen vorbehandelt:

1. Der mit der Edelmetallsalzlösung imprägnierte Washcoat wurde über 4 h bei 120 °C getrocknet.
2. Der imprägnierte Washcoat wurde nach dem Trocknen (Schritt 1) über 4 h bei 450 °C im Luftstrom (Aufheizrate 100 K/h) calciniert.
3. Der imprägnierte Washcoat wurde getrocknet (Schritt 1), calciniert (Schritt 2) und über weitere 2 h bei 400 °C in einem Gemisch aus 10% Wasserstoff in N_2 reduziert.

Die Tabelle 19 zeigt die Umsätze der oxidativen Methanolreformierung bei 350 °C sowie den CO-Gehalt und die Wasserstoffausbeute für die verschieden vorbehandelten Katalysatoren der Serie Me-2. Die Methanolumsätze betrugen bei 350° C Reaktionstemperatur >99 %. Der CO-Gehalt der Produktgase lag bei 6 - 7 vol%. Die Differenzen in der Aktivität sowie der Produktgaszusammensetzung lagen im Fehlerbereich der Methode. Es wurde eine Wasserstoffausbeute von 2,8 mol pro mol eingesetztes Methanol erhalten.

Tabelle 19: Oxidative Methanolreformierung an unterschiedlich vorbehandelte Katalysatoren (T = 350 °C; S/C = 1,5; O/C = 0,2; W/F = 1,3 kg*s*mol^{-1}).

Katalysator	Vorbehandlung	Methanolumsatz (%)	CO-Gehalt (vol%)	H_2-Ausbeute (mol/mol)
Me-2/68	Trocknen	100	7,5	2,8
Me-2/70	Trocknen, calcinieren	100	7,5	2,8
Me-2/68	Trocknen, calcinieren, reduzieren	99	5,9	2,8

Unseren Untersuchungen zufolge haben weder das Calcinieren des Edelmetallsalzes noch das Reduzieren vor Beginn der Methanolreformierung einen signifikanten Einfluss auf die Katalysatoraktivität. Bei der oxidativen Methanolreformierung wurde dem Reaktor Sauerstoff zugegeben und der Katalysator somit bei Betriebstemperaturen in-situ aktiviert. Aus dem gebildeten Edelmetalloxid wurde nachfolgend ebenfalls in-situ mit dem während der Reformierung entstehenden Wasserstoff das katalytisch aktive Edelmetall gebildet.

Für die praktische Anwendbarkeit des Reformerkatalysators ist dies ein außerordentlich wichtiges Kriterium. Der Katalysator kann somit ohne aufwendige Vorbehandlung eingesetzt werden. Die katalytisch aktiven Phasen werden innerhalb des Prozesses der oxidativen Methanolreformierung gebildet.

2.3.4.11 Einfluss der Präparationsmethode

Im Projekt wurde eine Reihe von Katalysatoren, bestehend aus einem Edelmetall M als Aktivkomponente auf einem oxidischen Trägermaterial MO, durch vier verschiedene Synthesemethoden hergestellt. Es wurden die folgenden Methoden angewandt:

- Incipient-Wetness-Methode (Methode 1)
- Imprägnieren eines Washcoats (Methode 2)
- Cofällung im Batchbetrieb (Methode 3)
- Kontinuierliche Cofällung in Mikrostrukturen (Methode 4).

Die Abbildung 36 zeigt die Methanolumsätze von Katalysatoren, die nach den Methoden 3 und 4 hergestellt wurden, bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit W/F. Es werden die Aktivitäten von Katalysatoren mit vergleichbarem Edelmetallgehalt (Me-4/83 mit 17 wt% bzw. Me-3/15 mit 20 wt%) gegenübergestellt.

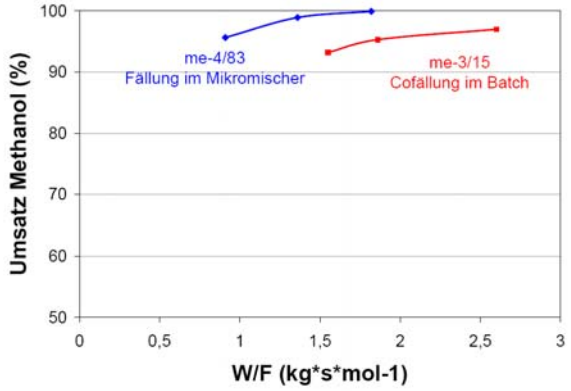

Abbildung 36: Methanolumsatz an den Katalysatoren Me-3/15 und Me-4/83 in Abhängigkeit von der modifizierten Verweizeit (T = 350 °C; S/C = 1,5; O/C = 0,2).

Die kontinuierlich unter definierten Bedingungen in mikrostrukturierten Mischern gefällten Katalysatoren wiesen die höhere Aktivität in der oxidativen Dampfreformierung von Methanol auf. Methanol wurde bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C und einer modifizierten Verweilzeit von 1 kg*s*mol^{-1} am Katalysator Me-4/83 zu >95 % umgesetzt. Ein vollständiger Methanolumsatz (>99,9 %) wurde ab einer Verweilzeit von 1,8 kg*s*mol^{-1} erreicht.

In der Abbildung 37 ist die Selektivität der Reaktion an dem im Batchbetrieb gefällten Katalysator Me-3/15 sowie an dem kontinuierlich gefällten Katalysator Me-4/83 in Abhängigkeit vom Methanolumsatz dargestellt. Die Reformierung am kontinuierlich gefällten Katalysator führte zu einem geringeren CO-Gehalt im Produktgas als bei Reaktion an dem im Batch gefällten Katalysator. Bei vollständigem Methanolumsatz wurden am Katalysator Me-4/83 bis zu 1,2 vol% CO erhalten, während am Katalysator Me-3/15 ca. 3 vol% CO im Produktgas nachgewiesen wurden.

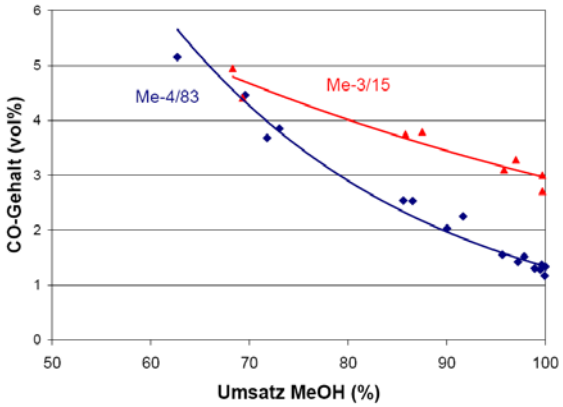

Abbildung 37: CO-Gehalt des Produktgases in Abhängigkeit vom Methanolumsatz an den Katalysatoren Me-3/15 und Me-4/83 (T = 275 – 375 °C; S/C = 1,5; O/C = 0,2; W/F = 0,9 - 2,6 kg*s*mol^{-1}).

Die Wasserstoffausbeute der oxidativen Methanolreformierung am kontinuierlich gefällten Katalysator Me-4/83 mit 17 wt% Edelmetall entsprach der theoretisch möglichen Menge von 3,0 mol/mol eingesetztes Methanol. Damit wurde ein Katalysator entwickelt, der eine hohe Aktivität mit hoher Selektivität verbindet.

2.3.5 Zusammenfassung der Katalysatortestungen

Im Projekt „MicroPower“ wurde am LIKAT ein **aktiver und stabiler Katalysator für den Methanolreformer des neuen Mikrobrennstoffzellensystems** entwickelt. Aus verschiedenen industriellen Katalysatoren sowie am LIKAT synthetisierten Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung wurden im Projekt homogene Suspensionen hergestellt, als mechanisch und thermisch stabile Beschichtung auf mikrostrukturierte Reaktorplatten des IMM aufgetragen sowie anschließend aktiviert. Durch optische Mikroskopie wurde nachgewiesen, dass die erzeugte Beschichtung homogen verteilt und sehr oberflächenreich ist. Die Katalysatorschicht in den Mikrokanälen hatte eine Dicke von ca. 20 µm und die Form einer Sinuskurve.

Die Testreihen zum Katalysatorscreening in der Methanolreformierung ergaben, dass Katalysatoren der Zusammensetzung M/MO (ein Edelmetallkatalysator geträgert auf einem Metalloxid) hoch aktiv und vor allem deutlich stabiler sind als die üblicherweise zur Methanolreformierung verwendeten Katalysatoren auf CuO/ZnO-Basis.

Die Katalysatoren vom Typ M/MO zeigten sowohl in der Wasserdampfreformierung von Methanol als auch in der oxidativen Wasserdampfreformierung eine hohe Aktivität. Bei oxidativer Methanolreformierung wurde ein vollständiger Methanolumsatz bei geringerer

Reaktionstemperatur erhalten, während die reine Wasserdampfreformierung die höhere Selektivität ergab. **Ein durch kontinuierliche Cofällung in Mikrostrukturen hergestellter Katalysator mit 17 wt% Edelmetallgehalt war der aktivste Katalysator, der Methanol durch oxidative Wasserdampfreformierung bei 350 °C und einer modifizierten Verweilzeit von 1,4 kg*s*mol^{-1} vollständig umsetzte.** Die Reaktionen führten in hoher Selektivität zu einem wasserstoffreichen Reformatgas mit geringem CO-Gehalt (Zusammensetzung des trockenen Produktgases <2 vol % CO, entspricht <1 vol% CO im feuchten Reformat), so dass eine aufwändige Nachreinigung des Reformats vor Eintritt in die Brennstoffzelle nicht erforderlich ist.

Im Projekt wurde eine neue Methode zur Synthese der Reformerkatalysatoren vom Typ M/MO durch kontinuierliche Cofällung von oxidischen Nanopartikeln in Mikrostrukturen installiert. Bei der Fällung in mikrostrukturierten Mischern wurden definierte und reproduzierbare Bedingungen (pH-Wert, Temperatur, Fällgeschwindigkeit) exakt eingehalten und dadurch Materialien mit gezielten Eigenschaften erhalten. Durch Einstellung der Fällbedingungen war es möglich, Nanomaterialien in gewünschter Partikelgröße sowie enger Partikelgrößenverteilung zu erhalten. Die TEM-Aufnahmen von Katalysatoren zeigten, dass die durch kontinuierliche Synthese in Mikrostrukturen hergestellten Materialien gegenüber den konventionell hergestellten Katalysatoren eine sehr viel homogenere Verteilung der Edelmetallkomponente auf dem oxidischen Träger ergaben. Während bei imprägnierten Materialien das Edelmetall sehr inhomogen auf dem Träger verteilt vorlag und diesen in Form großer Agglomerate teilweise bedeckte, lag das Edelmetall in den kontinuierlich im Mikroreaktor gefällten Katalysatoren in einzelnen Clustern mit hoher Dispersität über die gesamte Trägeroberfläche verteilt vor. Dabei diente das Trägermaterial als Unterlage der vielen kleinen Edelmetallcluster. Die Partikelgröße der Edelmetallteilchen betrug <10 nm. Die kontinuierliche Katalysatorsynthese in Mikrostrukturen ergab deutlich aktivere Katalysatoren als herkömmliche Synthesemethoden wie Incipient Wetness, Imprägnieren oder die Fällung im Batchverfahren.

Methanol konnte am M/MO-Katalysator mit Wasserdampf bei einer Temperatur von 350 °C zu 94 % umgesetzt werden (Kontaktzeit W/F = 2,4 kg*s*mol^{-1}). Bei einer Kontaktzeit W/F von 1,0 kg*s*mol^{-1} lag der Umsatz der Methanolreformierung am M/MO-Katalysator bei 77 %. Durch oxidative Reaktionsführung nahm der Methanolumsatz deutlich zu und Methanol wurde am M/MO-Katalysator bei 350 °C mit hoher Selektivität quantitativ umgesetzt (Kontaktzeit W/F = 1,4 kg*s*mol^{-1}). Die Wasserstoffausbeute betrug bis zu 3 mol pro mol eingesetzten Methanols. Es wurde der Einfluss folgender Parameter auf Umsatz und Selektivität der Methanolreformierung ermittelt:

- Der Methanolumsatz nahm mit steigendem Sauerstoffanteil (Eduktverhältnis O/C) zu. Dagegen nahm die Selektivität der Reaktion mit Erhöhung des Sauerstoffanteils drastisch ab. Mit Erhöhung des Wasserüberschusses (Eduktverhältnis S/C) nahmen sowohl der Methanolumsatz als auch die Selektivität der Reaktion zu.
- Der Methanolumsatz nahm sowohl mit steigender Reaktionstemperatur als auch mit Erhöhung der Verweilzeit am Katalysator zu.
- Die Selektivität der Reaktion nahm mit steigendem Umsatz zu. Bei der oxidativen Methanolreformierung wurde ein Reformat bestehend aus Wasserstoff und Kohlendioxid gebildet. Der Gehalt des die Brennstoffzelle schädigenden Kohlenmonoxids im trockenen Produktgas betrug bei quantitativem Methanolumsatz nur noch 1,3 vol%. Dies entspricht einem Gehalt im feuchten Reformat von 0,8 vol%.

- Mit Temperaturerhöhung bei vollständigem Methanolumsatz stieg der Anteil des unerwünschten Kohlenmonoxids im Produktgas.
- Der Katalysator zeichnete sich durch eine hohe Stabilität aus. Die Katalysatoraktivität nahm über einem Zeitraum von 60 h lediglich um 1 % ab, der CO-Gehalt des trockenen Produktgases lag über die gesamte Reaktionszeit im Bereich von 1-2 vol%. Der Katalysator behielt über 10 Zyklen im Lastwechselmodus seine hohe Aktivität und Selektivität bei.
- Die Präparationsmethode beeinflusste die Katalysatoraktivität. Die kontinuierliche Cofällung der Materialien unter definierten Bedingungen im mikrostrukturierten Mischer ergab gegenüber konventionellen Methoden aktivere Katalysatoren.
- Mit Zunahme der Konzentration der Aktivkomponente M im M/MO-Katalysator nahm die Katalysatoraktivität deutlich zu, während die Selektivität der Reaktion vergleichsweise geringfügig beeinflusst wurde. Bei Dotierung des M/MO-Katalysators mit einer metallischen Komponente stieg die Katalysatoraktivität deutlich an, jedoch nahm die Selektivität der Reaktion drastisch ab.
- Der Reformerkatalysator ist ohne aufwendige Vorbehandlung einsetzbar. Die katalytisch aktive Phase wurde in-situ durch den während der Reaktion entstehenden Wasserstoff gebildet. Eine Aktivierung des Katalysators unter reduzierenden Bedingungen war nicht erforderlich. Durch Luftzufuhr konnten kumulierte hochmolekulare Kohlenstoff-verbindungen auf dem Katalysator abgebrannt werden.

Nach Abschluss der Katalysatorentwicklung wurden Reformerreaktorplatten des IMM mit Suspensionen der kontinuierlich in Mikrostrukturen hergestellten M/MO-Katalysatoren Me-4/81 und Me-4/83 beschichtet und nach der Aktivierung dem Projektpartner IMM zur Testung übergeben. Probleme bereitete die Maßstabsübertragung des Katalysatorsystems von Laborbedingungen auf die Bedingungen in der Reformertestapparatur des Projektpartners IMM. Hier konnten die guten Katalysatorleistungen noch nicht unter Dauerlast reproduziert werden.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Im Teilprojekt „Methanolreformer“ des Verbundprojektes wurde ein hoch aktiver und zugleich außerordentlich selektiver Katalysator für die Reformierung von Methanol entwickelt. Für die Herstellung dieses Katalysators wurde eine neue Synthesemethode am LIKAT installiert. Der Katalysator wurde kontinuierlich in Mikrostrukturen unter konstanten und reproduzierbaren Reaktionsbedingungen gefällt wird. Dies ermöglichte die Herstellung von Nanopartikeln mit enger Porengrößenverteilung und sehr homogener Verteilung der Aktivkomponente auf dem Trägermaterial.

In Labortestungen wurde ein Wasser/Methanolgemisch an dem edelmetallhaltigen Katalysator unter Zufuhr von Sauerstoff bei einer modifizierten Verweilzeit W/F von 1,0 $kg*s*mol^{-1}$ und einer Reaktionstemperatur von 350 °C zu >95 % umgesetzt. Die Wasserstoffausbeute betrug bis zu 3,0 mol/mol eingesetzten Methanols. Die Reaktion erfolgte hoch selektiv zu Wasserstoff und CO_2. Das erzeugte feuchte Reformat enthielt einen Wasserstoffgehalt von 52 vol% und einen Kohlendioxid-Gehalt von 18 vol%. Der Anteil des die Brennstoffzelle schädigenden Kohlenmonoxids konnte bis auf 0,8 vol% im feuchten Reformat zurückgedrängt werden. Der Katalysator zeigte eine gute Stabilität und Zyklenfestigkeit. Damit entspricht der entwickelte

Katalysator den Anforderungen, die in Projekt an das Brenngas der HT-PEM-Brennstoffzelle gestellt wurden.

Die im Projekt verwendeten Hochtemperatur-MEAs weisen bei Betriebstemperaturen bis zu 180 °C CO-Toleranzen bis zu 1,8 vol% auf. Die Brennstoffzelle wird mit einem wasserstoff-reichen Brenngas aus dem Reformer versorgt, ohne dass das Reformat zuvor durch Reinigungsstufen aufgearbeitet werden muss. Die gute Reformerleistung wurde durch einen hoch aktiven und selektiven Katalysator erhalten. Mit diesem Ergebnis konnte im Projekt MicroPower die Brennstoffzelle sehr viel Platz sparender ausgelegt werden und zum anderen wurde Energie für den Betrieb von Shiftreaktoren eingespart, was das Gerät wesentlich effizienter macht.

Durch die Untersuchungen zum Einfluss von Reaktionsbedingungen sowie der Katalysatorzusammensetzung auf die Aktivität und die Selektivität der Reaktion wurde am LIKAT ein Beitrag zum Verständnis des Reaktionsmechanismus und zum Einfluss der Katalysatorkomponenten auf die einzelnen Teilreaktionen der Methanolreformierung geleistet.

- Die Wasserdampfreformierung von Methanol verläuft im Wesentlichen in zwei Stufen: der endothermen Zersetzung von Methanol zu Kohlenmonoxid und Wasser, gefolgt von der Wassergas-Shiftreaktion, bei der das Kohlenmonoxid mit Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgewandelt wird.
- Die Edelmetallkomponente im Katalysator ist sowohl ein Katalysator der Methanolzersetzung als auch der Wassergas-Shiftreaktion. Die katalytische Wirkung ist vermutlich auf die Bildung bimetallischer Phasen zwischen Edelmetall und Träger zurückzuführen, die die für die Wasserstoffbildung notwendige Reduzierbarkeit des Edelmetalls erhöht.
- Durch Zusatz von Sauerstoff wird die Energiebilanz der Reaktion deutlich verbessert, die oxidative Methanolreformierung verläuft bei einem molaren Eduktverhältnis O/C = 0,2 autotherm. Jedoch sinkt die Selektivität der Reaktion mit steigendem Sauerstoffanteil.
- Durch Wasserüberschuss (molares Verhältnis der Edukte S/C > 1) kann nicht nur der Methanolumsatz erhöht werden, sondern auch die Selektivität der Reaktion. Das Gleichgewicht der Wassergas-Shiftreaktion wird durch Wasserzugabe verschoben, so dass verstärkt Wasserstoff und Kohlendioxid gebildet werden.

2.5 Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Laufzeit des Projektes „MicroPower“ wurden bei der Fa. Smart Fuel Cell AG, Deutschland, sowie der US-amerikanischen Firma Jadoo Power Systems Entwicklungen auf dem Gebiet kleiner Brennstoffzellen im unteren Leistungsbereich realisiert .

Die Fa. Smart Fuel Cell AG entwickelte die EFOY-Produkte, die seit 2006 mit Preisen ab ca. 2000 € vertrieben werden. In Jahr 2009 wurde die bestehende Produktpalette im Leistungsbereich von 600 bis 1600 W/Tag um die 2200 W Brennstoffzelle (Abbildung 39) mit bis zu 90 W Nennleistung erweitert[27]. Die Produkte erfüllen damit Bedürfnisse für die autarke Stromversorgung im Freizeitbereich wie z.B. in Wohnmobilen, Caravans. Die Brennstoffzelle

[27] www.efoy.com

nutzt Methanol als Brennstoff und arbeitet auf Basis der Direkt-Methanoltechnologie. Nachteil ist der geringe Wirkungsgrad der DMFC-Technologie von ca. 40 %, verursacht durch den Methanol-Crossover, d.h. die Permeation von Methanol aus dem Anodenraum durch die Membran zur Katode, das damit für die energetische Nutzung verloren ist.

Abbildung 38: Brennstoffzelle EFOY 2200 der Fa. Smart Fuel Cells, Deutschland, Quelle: SFC[28].

Die Fa. Jadoo entwickelte ein Brennstoffzellensystem im Leistungsbereich 50 – 500 W basierend auf der PEM-Technologie[28], das seit 2007 auf dem Markt ist und als Stromlieferant im Freizeitbereich seine Anwendung findet. Gegenüber den bei z.B. Fernsehkameras üblichen kompakten Batterienblöcken liefert das System die doppelte Leistung bei halbem Gewicht. Die Brennstoffzelle wird mit Wasserstoff aus einem Metallhydridspeicher betrieben und sichert eine schnelle Leistungsbereitschaft und einen raschen Wechsel der Brennstoffkartusche. Jadoo bietet eine Komplettlösung bestehend aus Brennstoffzelle (N-Gen™ Fuel Cell), Speicherkartusche (N-Stor™ Fuel Canisters) und Nachfüllstation für den Wasserstoffspeicher (Refill Station), siehe Abbildung 39. Nachteile dieser sauberen und sicheren Technologie ist das für normale Kunden schwer zu handhabende Nachfüllen der Kartuschen unter Nutzung einer Wasserstoffflasche, sowie die geringe massenspezifische Speicherdichte der Metallhydride und die lange Ladezeit des Speichers infolge der schlechten Reaktionskinetik.

Abbildung 39: Kommerzielle Produktfamilie der Fa. Jadoo Power Systems, California: Brennstoffzellensystem (links), Wasserstoffspeicher (Mitte), Nachfüllstation (rechts), Quelle: Jadoo Power Systems[29].

[28] www.sfc.com

[29] www.jadoopower.com

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die Ergebnisse des LIKAT aus dem Teilprojekt „Reformer“ wurden in den folgenden Beiträgen veröffentlicht:

H. Ehrich, K. Jähnisch
„Mikrostrukturreaktoren für die kontinuierliche Herstellung von Edelmetallkatalysatoren für die Methanolreformierung“
43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 10.-12. März 2010.

H. Ehrich, G. Kolb
„Wasserstofferzeugung aus Alkoholen im Mikroreaktor“
Tandemvortrag auf dem 23. Treffen der Arbeitsgruppe „Biogene Gase - Brennstoffzellen“ der Fördergesellschaft Erneuerbare Energien e.V. (FEE), Freiburg/Breisgau, 07. Dezember 2009.

R.Bender, S. Bornbaum, J. Burfeind, H. Ehrich, C. Henschel, G. Kolb, J. Kowitz, I. Kundler, Z. Lemes, J. Roser
„MicroPower: Reformed Methanol High Temperature PEM Fuel Cell System“
Vortrag auf der MiNaT-Messe, Stuttgart, 7. Oktober 2008.

H. Ehrich
„Nutzung von Katalyse und Mikroverfahrenstechnik zur Wasserstofferzeugung für PEM-Brennstoffzellen“
Vortrag auf dem 18. Treffen der Arbeitsgruppe „Biogene Gase - Brennstoffzellen“ der Fördergesellschaft Erneuerbare Energien e.V. (FEE), Hermsdorf/Thür., 28. April 2008.

H. Ehrich
„Katalyse und Mikroverfahrenstechnik für eine nachhaltige Entwicklung“
Vortrag auf dem 7. Technologieabend der IHK zu Rostock aus der Reihe “Technologieabende – Wissen schafft Wirtschaft“, Rostock, 02. Dezember 2007.

3 Erfolgskontrollbericht

Siehe Anlage

Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle mit Methanolreformer für portable Anwendungen - MicroPower -

Erfolgskontrollbericht

Teilprojekt:	**Katalysatoren für die Methanolreformierung**
Zuwendungsgeber:	BMBF, Leitinnovation „Mikrobrennstoffzelle“
Förderkennzeichen:	03X3511F
Bewilligungszeitraum:	01.10.2006 – 30.09.2009

Projektleiter:	Dr. Klaus Jähnisch
Wiss. Bearbeiter:	Dr. Heike Ehrich

Berlin, 10. Februar 2010

1 Beitrag der Ergebnisse zu den förderpolitischen Zielen des Programms

Das Projekt „MicroPower“ wurde von 2006 bis 2009 vom Bundesministerium für Bildung und Forschung innerhalb der Leitinnovation Mikrobrennstoffzelle im Rahmenprogramm "Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft - WING" gefördert und vom Projektträger Jülich betreut. Die Leitinnovation Mikrobrennstoffzelle des BMBF zielt auf die Energieversorgung kleiner tragbarer elektrischer Geräte wie Camcorder, Laptops oder kleine Elektrowerkzeuge. Diese bisher zumeist akkubetriebenen Geräte werden regelmäßig mit Energie aufgeladen, was besonders in netzfernen Bereichen zum Problem wird. Für Anwendungen, in denen über einen langen Zeitraum geringe Strommengen benötigt werden, sind Mikrobrennstoffzellen der ideale Energielieferant. So können viele bisher über Batteriesysteme betriebene elektrische Geräte mit einer Mikrobrennstoffzelle ausgerüstet werden.

Das entwickelte Mikrobrennstoffzellensystem erforderte die Bündelung von Kompetenzen auf den Gebieten der Materialentwicklung, der Fertigung miniaturisierter Systeme und der erforderlichen Systemintegration, um so einen Qualitätssprung in der Entwicklung neuer Technologien für eine innovative Energieerzeugung zu erreichen. Für die Mikrobrennstoffzellen ergaben sich dabei, ausgehend von der bestehenden Brennstoffzellen-Technologie mit mehreren kW elektrischer Leistung, neue technische Anforderungen, damit die Materialien mit miniaturisierten Komponenten kompatibel sind. Durch den Einsatz neuer und optimierter Materialien sowie die Einbringung funktionaler Schichten und gezielter Strukturierung wurde die Leistungsfähigkeit der Mikrobrennstoffzellen optimiert.

Im Projekt „MicroPower“ wurde eine Mikrobrennstoffzelle mit ca. 100 W elektrischer Leistung entwickelt, die auf der Hochtemperatur (HT) PEM-Technologie basiert und damit gegenüber Verunreinigungen im Reformat besonders beständig ist. Die Wasserstoffversorgung der Brennstoffzelle erfolgt in einem integrierten Mikroreformer auf Basis von Methanol. Die Vorteile eines flüssigen Brennstoffes wurden so in hervorragender Weise mit der hohen Leistungsdichte der PEM-Brennstoffzelle verbunden. Für die Reformierung von Methanol wurden vom LIKAT und vom IMM in enger Kooperation neue hoch leistungsfähige Katalysatoren entwickelt und getestet. Die hohe Arbeitstemperatur der HT-Stacks und die hohe Selektivität der Katalysatoren machten den Verzicht der material- und kostenaufwendigen Nachreinigung des Reformats von störendem Kohlenmonoxid möglich. Dies erlaubte eine erhebliche Vereinfachung des Brennstoffzellensystems, was sich zum einen auf die Kosten des Systems auswirkte und zum anderen eine deutliche Miniaturisierung der Brennstoffzelle zur Folge hatte. Diese neue Technologie ist ein notwendiger und zugleich exzellenter Weg zu einem nachhaltigen Energiesystem der Zukunft.

2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens

Im Teilprojekt „Methanolreformer“ des Verbundprojektes wurde ein hoch aktiver und zugleich außerordentlich selektiver Katalysator für die Reformierung von Methanol entwickelt, der leistungsfähiger als ein Industriestandard war.

Für die Herstellung dieses Katalysators wurde eine neue Synthesemethode am LIKAT installiert. Der Katalysator wurde kontinuierlich in Mikrostrukturen unter konstanten und reproduzierbaren Reaktionsbedingungen gefällt. Dies ermöglichte die Herstellung von

Nanopartikeln mit enger Partikelgrößenverteilung und sehr homogener Verteilung der Aktivkomponente auf dem Trägermaterial. Diese neue Katalysatorformulierung hatte eine höhere Leistungsdichte als herkömmlich synthetisierte Materialien, was Basis für eine Miniaturisierung des Systems war.

In Labortestungen wurde ein Wasser/Methanolgemisch an dem edelmetallhaltigen Katalysator unter Zufuhr von Sauerstoff bei einer modifizierten Verweilzeit W/F von 1,0 $kg*s*mol^{-1}$ und einer Reaktionstemperatur von 350 °C zu >95 % umgesetzt. Die Wasserstoffausbeute betrug bis zu 3,0 mol/mol eingesetzten Methanols. Die Reaktion erfolgte hoch selektiv zu Wasserstoff und CO_2. Das erzeugte feuchte Reformat enthielt einen Wasserstoffgehalt von 52 vol% und einen Kohlendioxid-Gehalt von 18 vol%. Der Anteil des die Brennstoffzelle schädigenden Kohlenmonoxids konnte bis auf 0,8 vol% im feuchten Reformat zurückgedrängt werden. Der Katalysator zeigte eine gute Stabilität und Zyklenfestigkeit. Damit entspricht der entwickelte Katalysator den Anforderungen, die in Projekt an das Brenngas der HT-PEM-Brennstoffzelle gestellt wurden.

Die im Projekt verwendeten Hochtemperatur-MEAs weisen bei Betriebstemperaturen bis zu 180 °C CO-Toleranzen bis zu 1,8 vol% auf. Die Brennstoffzelle wird mit einem wasserstoffreichen Brenngas aus dem Reformer versorgt, ohne dass das Reformat zuvor durch Reinigungsstufen aufgearbeitet werden muss. Die gute Reformerleistung wurde durch einen hoch aktiven und selektiven Katalysator erhalten. Mit diesem Ergebnis konnte im Projekt MicroPower die Brennstoffzelle sehr viel Platz sparender ausgelegt werden und zum anderen wurde Energie für den Betrieb von Shiftreaktoren eingespart, was das Gerät wesentlich effizienter macht.

Die Untersuchungen am LIKAT zum Einfluss von Reaktionsbedingungen sowie der Katalysatorzusammensetzung auf die Aktivität und die Selektivität der Reaktion lieferten einen Beitrag zum Verständnis des Reaktionsmechanismus und zum Einfluss der Katalysatorkomponenten auf die einzelnen Teilreaktionen der Methanolreformierung:

- Die Wasserdampfreformierung von Methanol verläuft im Wesentlichen in zwei Stufen: der endothermen Zersetzung von Methanol zu Kohlenmonoxid und Wasser, gefolgt von der Wassergas-Shiftreaktion, bei der das Kohlenmonoxid mit Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgewandelt wird.
- Die Edelmetallkomponente im Katalysator ist sowohl ein Katalysator der Methanolzersetzung als auch der Wassergas-Shiftreaktion. Die katalytische Wirkung ist vermutlich auf die Bildung bimetallischer Phasen zwischen Edelmetall und Träger zurückzuführen, die die für die Wasserstoffbildung notwendige Reduzierbarkeit des Edelmetalls erhöht.
- Durch Zusatz von Sauerstoff wird die Energiebilanz des Systems deutlich verbessert, die oxidative Methanolreformierung verläuft bei einem molaren Eduktverhältnis O/C = 0,2 autotherm. Jedoch sinkt die Selektivität der Reaktion mit steigendem Sauerstoffanteil, der CO-Gehalt des Reformates steigt.
- Durch Wasserüberschuss (molares Verhältnis der Edukte S/C > 1) kann nicht nur der Methanolumsatz erhöht werden, sondern auch die Selektivität der Reaktion. Das Gleichgewicht der Wassergas-Shiftreaktion wird durch Wasserzugabe verschoben, so dass verstärkt Wasserstoff und Kohlendioxid gebildet werden.

Nach Abschluss der Katalysatorentwicklung wurden Reformerreaktorplatten des IMM mit Suspensionen der kontinuierlich in Mikrostrukturen hergestellten Katalysatoren beschichtet und nach der Aktivierung dem Projektpartner IMM zur Testung übergeben. Die Maßstabsübertragung des Katalysatorsystems von Laborbedingungen auf die Bedingungen in der Reformertestapparatur des Projektpartners IMM ist noch nicht gelöst. Hier konnten die guten Katalysatorleistungen unter Dauerlast noch nicht reproduziert werden.

3 Stellungnahme zur Verwertung der Ergebnisse

3.1 Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen

Seitens des LIKAT wurden keine Schutzrechte bzgl. der im Projekt „MicroPower“ gewonnenen Ergebnisse angemeldet.

3.2 Wissenschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

In dem dreijährigen Projekt wurde das Labor-Funktionsmuster eines effizienten und robusten Mikrobrennstoffzellensystems bestehend aus Methanolreformer und HT-PEM-Stack entwickelt. So wurden die Vorteile des flüssigen Energieträgers mit einer geringen Komplexität des Systems des Mikrobrennstoffzellenstacks verbunden. Der für die Brennstoffzelle benötigte Wasserstoff wurde durch Wasserdampfreformierung oder alternativ durch oxidative Dampfreformierung von Methanol am Katalysator erzeugt, wodurch die hohe Aktivität in der Wasserstofferzeugung mit einer hohen Selektivität der Reaktion kombiniert wurde.

In dem Projekt wurden vorhandenen Kompetenzen in Mikrostrukturierung, Automatisierungstechnologie, Materialien und Chemie zusammengeführt, um erstmalig diese neue Technologie auf nationaler Ebene bis zum Prototypen zu führen. Die besonderen Herausforderungen der Mikrobrennstoffzellen wie häufige Lastwechsel, Miniaturisierung oder wechselnde Umgebungsbedingungen, haben jedoch zu einer Verzögerung des zeitlichen Ablaufes des Gesamtprojektes geführt. Das entwickelte Brennstoffzellensystem ist jedoch noch kein Prototyp eines autarken Stromversorgungssystems, sondern ein funktionierendes Laborsystem, in das die hervorragenden Entwicklungsergebnisse der einzelnen Projektpartner zum Methanolreformer, zum HT-PEM-Stack sowie der Systemintegration eingeflossen sind.

Das entwickelte System weist hinsichtlich der Gesamtwärmebilanz, der verfügbaren Systemleistung, der Katalysatorstabilität sowie der integrativen Verschaltung der Bauteile noch Reserven auf, die von den einzelnen Projektpartnern teilweise in Folgeprojekten angegangen werden.

3.3 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Im Projekt wurde am LIKAT eine neue Methode zur Synthese der Reformerkatalysatoren durch kontinuierliche Cofällung von oxidischen Nanopartikeln in Mikrostrukturen installiert, die deutlich aktivere Katalysatoren als herkömmliche Synthesemethoden ergab. Bei der Fällung in mikrostrukturierten Mischern wurden definierte und reproduzierbare Bedingungen (pH-Wert, Temperatur, Fällgeschwindigkeit) exakt eingehalten und dadurch Materialien mit gezielten Partikeleigenschaften erhalten. Durch Katalysatorcharakterisierung wurde eine sehr homogene

Verteilung der Edelmetallkomponente in diskreten hoch dispersen Clustern auf dem oxidischen Trägermaterial nachgewiesen.

Die im Projekt gewonnenen Erfahrungen auf dem Gebiet neuer Katalysatorsynthesemethoden werden Grundlage für weitere wissenschaftliche Aktivitäten des LIKAT sein. Die enge Zusammenarbeit des LIKAT mit dem Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH (IMM) hat die Entwicklung neue Katalysatormaterialien vorangebracht. Weiterhin wurde im Projektverlauf eine Zusammenarbeit des LIKAT und des Zentrum für Brennstoffzellentechnologie GmbH (ZBT) auf dem Gebiet der Reformierung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen verabredet, die derzeit in Vorbereitung ist. Das LIKAT wird hier seine umfangreichen Erfahrungen in der Synthese und Testung von katalytisch aktiven Materialien und seine sehr gute technische Ausrüstung zur Katalysatorcharakterisierung einbringen.

4 Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

entfällt

5 Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Die vom LIKAT in Rahmen des BMBF-Projektes „MicroPower“ im Teilprojekt „Reformer“ erarbeiten Ergebnisse wurden in wissenschaftlichen Vorträgen und Präsentationen auf Tagungen für mögliche Nutzer zugängig gemacht.

6 Einhaltung der Kosten- und Zeitplanung

Sowohl der Kosten- als auch der Zeitplan des Vorhabens wurden eingehalten.