

WASSERSTOFFGEWINNUNG AUS METHANOL FÜR PEM-BRENNSTOFFZELLEN

THÈSE N° 2442 (2001)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE CHIMIE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES TECHNIQUES

PAR

Konrad GEISSLER

Diplom-Chemiker, Universität Leipzig, Allemagne
et de nationalité allemande

acceptée sur proposition du jury:

Prof. A. Renken, directeur de thèse
Prof. M. Grätzel, rapporteur
Dr. R. Peters, rapporteur
Prof. A. Wokaun, rapporteur

Lausanne, EPFL
2002

"Er liess sich in seiner gummernen Sänfte zu dem zuckenden Schloss tragen und erlöste die Tochter von ihrem unsteten Geist, indem er sie kurzerhand voll Blei pumpte und an ihre güldene Kugel leimte. Grossmütig verzichtete er auf die ausgesetzte Belohnung und nahm einzig eine alte apathische Schildkröte als Dank."

(aus "Die Prinzessin auf der ruhigen Kugel", 6. Gutenachtgeschichte im VI. Epel (Samstagebuch) des "Hanebuchs" von D. Beckert und B. Wolff)

Obwohl nur ein einzelner Autor auf dem Titelblatt dieser Arbeit vermerkt ist, haben doch viele Personen zum Gelingen beigetragen. Deshalb möchte ich an dieser Stelle herzlich Dank sagen an alle, die mir durch fachliche Tips oder einfach durch ein paar freundliche Worte über die Höhen und Tiefen des Doktorandendaseins geholfen haben.

Gerade die Möglichkeit, in der meist sehr angenehmen und offenen Atmosphäre des Paul-Scherrer-Instituts diese Arbeit zu verrichten, hat mir ausserordentlich viel Spass bereitet und, soweit ich selbst dies beurteilen kann, meinen wissenschaftlichen Horizont erheblich erweitert. Wenn man dann noch ein so interessantes Thema hat, das auch nach reichlich drei Jahren Arbeit seine Faszination nicht verloren hat, kann man sich wohl glücklich schätzen.

Ich möchte deshalb besonders die Herren Prof. A. Renken und Prof. A. Wokaun erwähnen, die mir die Arbeit an diesem interessanten Thema ermöglichten und damit gemeinsam auch die wissenschaftliche Leitung der Dissertation übernommen hatten. Die Diskussionen mit ihnen waren immer sehr offen und konstruktiv und haben die Arbeit erheblich vorangebracht.

Weiterhin darf ich Herrn Dr. E. Newson herzlich danken, in dessen Gruppe "Katalytische Verfahrenstechnik" des PSI ich diese Arbeit durchführen konnte und dem ich viele interessante Anregungen und Unterstützung für die Arbeit verdanke.

Eine Erwähnung, sei es durch interessante Diskussionen und Anregungen oder für durchgeführte Messungen, verdienen (in zufälliger Reihenfolge) auf jeden Fall:

Friederike Geiger, Tilman Schildhauer, Peter Hottinger, Than-Binh Truong, Frederic Vogel, Erol Ünala, Peter Binkert, Fritz von Roth, die gesamte LEM-Besatzung, Peter Mizsey, Martin Kraus, Roland Brütsch, Alwin Frey, Albert Schuler, Jörg Wambach, Enrico Ortelli, die Gruppe Materialentwicklung, eine Reihe von fleissigen Praktikanten und Tobias Kind. - Danke!

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die autotherme Reformierung von Methanol als Möglichkeit für die Herstellung von Wasserstoff für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellensysteme. Methanol hat als flüssiger Energiespeicher im Gegensatz zu Wasserstoff eine hohe volumenbezogene Energiedichte und bietet somit Vorteile beim Einsatz in Fahrzeugen.

Die autotherme Reformierung von Methanol kann als Kombination der exothermen partiellen Oxidation (mit Luft) und der endothermen Dampfreformierung (mit Wasser) angesehen werden. Durch die ausgeglichene Wärmebilanz verbindet sie eine hohe maximale Effizienz mit der Möglichkeit, einen Reaktor nach Erreichen der Betriebstemperatur ohne externe Beheizung zu betreiben. Thermodynamische Berechnungen zeigen jedoch, dass die thermische Kontrollierbarkeit der Reaktion eine Schlüsselaufgabe darstellt, da die maximale adiabatische Temperaturerhöhung je nach Randbedingungen 635 bis 800 K betragen kann. Gleichgewichtsberechnungen ergeben, dass im chemischen Gleichgewicht vor allem der Gehalt an Kohlenmonoxid im Produktgas mit zunehmender Temperatur stark steigt, von 1.1 % bei 200 °C auf über 10 % bei 500 °C.

Für die Dampfreformierung als wichtigste wasserstoffliefernde Teilreaktion wurde ein Katalysatorscreening in einem Thermogravimeter mit FTIR-Detektion durchgeführt, dabei wurden kommerzielle Katalysatoren sowie durch Imprägnierung kommerzieller Träger hergestellte Katalysatoren mit Kupfer und Rhodium als Aktivkomponente getestet. Die besten Resultate hinsichtlich Umsatz und Selektivität wurden dabei über zwei kommerziellen Katalysatoren der Formulierung $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit 42 % bzw. 55 % CuO erzielt. Diese Katalysatoren wurden deshalb im Mikroreaktor (rund 100 mg Katalysator) über jeweils 100 h auf ihre Aktivität für die partielle Oxidation und das autotherme Reformieren von Methanol getestet. Dabei zeigte sich, dass beide Katalysatoren eine vielversprechende Aktivität für das autotherme Reformieren besitzen, wobei der Katalysator mit 55 % CuO eine leicht höhere Aktivität bei tiefen

Temperaturen und hoher Belastung sowie eine etwas geringere Deaktivierung nach 100 h Betrieb aufweist. Die höchste extrapolierte Raum-Zeit-Ausbeute betrug $27600 I_{H_2} (h g_{Kat})^{-1}$. Für die kinetischen Messungen wurde wegen der guten Verfügbarkeit der Katalysator mit 42 % CuO ausgewählt.

Die getesteten Katalysatoren wurden umfassend physikalisch-chemisch charakterisiert. Besonderes Interesse verdienen dabei die Versuche zur temperaturprogrammierten Reduktion und Oxidation des Katalysators mit 42 % CuO. Die Reduktion mit Methanol lief dabei erst bei erheblich höheren Temperaturen ($>200\text{ °C}$) ab als die Oxidation mit Sauerstoff ($>120\text{ °C}$). Die hohe Reduktionstemperatur korreliert dabei gut mit einer im Mikroreaktor beobachteten sprunghaften Erhöhung der Geschwindigkeit der Sauerstoffumsetzung.

Für die kinetische Beschreibung des autothermen Reformierens über diesem Katalysator wurde ein einfaches Modell gewählt, das die drei Teilreaktionen Totaloxidation, Dampfreformierung und umgekehrte Shift-Reaktion beinhaltet. Abschätzungen anhand von Messergebnissen zeigten, dass die Geschwindigkeit der Totaloxidation bei Temperaturen ab etwa 250 °C durch die Knudsen-Diffusion des Sauerstoffs limitiert ist. Für die Dampfreformierung und die umgekehrte Shift-Reaktion wurden kinetische Messungen durchgeführt. Die daraus abgeleiteten Modelle wurden auf polytrope, d.h. nichtisotherme und nicht adiabatische Versuche im Mikroreaktor angewendet. Die dabei auftretenden Diskrepanzen zwischen den Messwerten und den Modellierungen könnten beispielsweise durch eine Inhibierung der Dampfreformierung und der Shift-Reaktion in Anwesenheit von Sauerstoff im ersten Teil des Reaktors hervorgerufen werden.

Summary

The objective of this work was the investigation of autothermal methanol reforming as a hydrogen source for polymer electrolyte fuel cells. Since liquid methanol has a higher energy density per volume compared to hydrogen, it could be advantageous as a hydrogen storage medium for non-stationary applications.

Autothermal methanol reforming can be considered as a combination of exothermic partial oxidation (with air) and endothermic steam-reforming (with water). Due to the balanced heats of reaction, it has a high maximum efficiency. Furthermore, after reaching operation temperature, a reactor can be operated without additional heat input. Thermodynamic calculations show that thermal control of the reactor is the crucial part for reaction engineering since the adiabatic temperature rise can reach 635 to 800 K depending on boundary assumptions used. Equilibrium calculations reveal that carbon monoxide concentrations increase with temperature, e.g. from 1.1 % at 200 °C to over 10 % at 500 °C.

Screening of commercial catalysts and commercially available supports impregnated with Cu and Rh as active components was carried out for the methanol-steam reforming reaction using a thermogravimetric apparatus equipped with FTIR detection. Best results with regard to conversion and selectivity were obtained over two commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts containing 42 % and 55 % of CuO. Microreactor testing for partial oxidation and autothermal methanol reforming with 100 hour run times each showed promising autothermal reforming activity for both catalysts with slight advantages for the 55 % CuO catalyst concerning activity at low temperatures and high space velocities as well as lower deactivation. The highest extrapolated space-time yields reached 27600 I_{H2} (h g_{Cat})⁻¹ or thermal power densities of 83 kW per litre reactor volume. Due to the good availability of the material, the 42 % CuO catalyst was chosen for kinetic measurements.

The tested catalysts were characterised using a broad variety of physical and chemical methods. Particularly interesting results were obtained by temperature programmed

reduction and oxidation of the 42 % CuO catalyst. Reduction of this catalyst with methanol was only possible at much higher temperatures (>200 °C) than the oxidation with oxygen (>120 °C). The high reduction temperature correlates well with a light-off behaviour of the oxygen conversion that was observed during microreactor runs.

For kinetic modelling of autothermal methanol reforming over the 42 % CuO catalyst, a simple model consisting of total oxidation, steam reforming, and the reverse water-gas shift reaction was chosen. Estimations from measured data showed the rate of total oxidation to be limited by Knudsen diffusion of oxygen for 0.25...0.5 mm particles. For steam reforming and reverse water-gas shift, isothermal kinetic measurements were carried out. The derived models were used in a polytropic onedimensional microreactor simulation to compare concentration and temperature profiles. At typical reactor conditions at 250 °C, methanol conversions and CO contents were overpredicted. As an explanation for the obtained deviations between simulated and measured data, a possible inhibition of steam reforming and reverse water-gas shift activity in the presence of oxygen is suggested.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Theoretischer Teil	5
2.1. Allgemeine Trends der Energienutzung.....	5
2.2. Möglichkeiten der CO ₂ - Emissionsverringierung im Strassenverkehr	7
2.3. Systemanalyse.....	9
2.4. Wasserstoff und Methanol als Energieträger	10
2.4.1. Herstellung.....	11
2.4.2. Speicherung von Wasserstoff	13
2.4.3. Sicherheitstechnischer Vergleich zwischen Wasserstoff, Methanol und Benzin.....	15
2.5. Die Brennstoffzelle als potentielles Element eines Fahrzeugantriebs	17
2.5.1. Brennstoffzellen in Fahrzeugen	19
2.5.2. Aufbau von PEM-Brennstoffzellen	20
2.6. Wasserstoff aus Methanol	21
2.6.1. Prinzipielle Optionen	21
2.6.2. Bisher beschriebene Reaktoren.....	24
2.6.3. Besonderheiten beim Betrieb von Brennstoffzellen mit Reformat	27
2.6.4. Einfluss der Reformatkomponenten auf die PEM-Brennstoffzelle	27
3. Thermodynamische Grundlagen des autothermen Reformierens	31
3.1. Feedzusammensetzung des autothermen Reaktors	31
3.2. Berechnung der maximal erreichbare Reaktortemperatur.....	35
3.3. Gleichgewichtsberechnungen.....	38
4. Experimenteller Teil	41
4.1. Thermogravimetrie mit Fourier-Transform-Infrarot-Detektion (TG-FTIR)	41
4.2. Mikroreaktoranlage	42
4.3. Weitere verwendete Geräte und Methoden	46
4.3.1. Massenspektrometrie.....	46

4.3.2. Stickstoffadsorption.....	46
4.3.3. Thermische Methoden	47
4.3.4. Titration der Kupferoberfläche mit N ₂ O	47
4.3.5. Röntgenpulverdiffraktometrie	48
4.3.6. Rasterelektronenmikroskopie / Energiedispersive Röntgenspektroskopie	48
4.3.7. Röntgenelektronenspektroskopie	48
4.3.8. Atomemissionsspektroskopie	49
4.3.9. in-situ DRIFTS-Experiment	49
5. Katalysatoren für die Wasserstoffherstellung aus Methanol.....	51
5.1. Herstellung und Charakterisierung von Katalysatoren sowie Screening der Dampfreformierungsaktivität	51
5.1.1. Katalysatorherstellung	51
5.1.2. Dampfreformierung im TG-FTIR	53
5.1.3. Auswertung und Diskussion.....	55
5.2. Mikroreaktorversuche zur partiellen Oxidation und zum autothermen Reformieren.....	59
5.2.1. Versuchsbeschreibung	59
5.2.2. Ergebnisse	60
5.3. Katalysatorcharakterisierung	64
5.3.1. ICP-AES.....	64
5.3.2. Stickstoffadsorption.....	65
5.3.3. Thermische Analyse (TPR/TPD/TPO)	66
5.3.4. Cu-Oberfläche/Dispersion.....	68
5.3.5. Oberflächenanalyse mittels XPS und EDX	70
5.3.6. Röntgenpulverdiffraktometrie	71
5.3.7. in-situ DRIFTS-Experiment	74
6. Kinetik der Wasserstoffherstellung	79
6.1. Modellbildung.....	79
6.1.1. Grundsätzliche Überlegungen	79
6.1.2. Messungen bei geringem Sauerstoffumsatz.....	82
6.1.3. Autothermes Reformieren mit D ₂ O	83
6.2. Kinetische Messungen.....	87
6.2.1. Dampfreformierung	87
6.2.2. Messungen zum Sauerstoffumsatz.....	95

6.2.3. Kinetik der umgekehrten Shift-Reaktion (Konvertierung).....	99
7. Reaktorsimulation	103
7.1. Modellbeschreibung.....	103
7.2. Simulation der nichtisothermen Messungen	106
8. Ausblick.....	115
9. Anhang.....	117
10. Abkürzungen und Formelzeichen.....	129
11. Literaturverzeichnis	131

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die immer weiter zunehmende Konzentration anthropogener Treibhausgase in der Erdatmosphäre kann schon in absehbarer Zukunft zu einer deutlichen Veränderung des Klimas führen. Im Gegensatz zu bisherigen, oft gravierenden, aber meist lokal beschränkten Folgen menschlicher Aktivität auf die Umwelt wäre diese Klimaveränderung jedoch nicht lokal beschränkt, sondern würde sich global auswirken. Als wichtige Einflussgrösse gilt das Treibhausgas Kohlendioxid, das vor allem durch die Verbrennung fossiler Energieträger wie Kohle, Öl oder Erdgas entsteht. Um diese Emissionen zu verringern, sind in den nächsten Jahren im globalen Massstab deutliche Anstrengungen notwendig, die zur Zeit hauptsächlich durch die fossilen Energieträger dominierte Energieversorgung schrittweise auf nichtfossile Quellen umzustellen.

Ein kohlenstofffreier Energieträger, dessen Anwendung in Zukunft stark an Bedeutung gewinnen könnte, ist Wasserstoff. Er kann sehr sauber in klassischen Wärmekraftmaschinen verbrannt werden; besser jedoch ist seine Verwendung in Brennstoffzellen. Dabei wird ein höherer Wirkungsgrad erzielt, gleichzeitig sind wasserstoffbetriebene Brennstoffzellen praktisch schadstofffreie Energiewandler. Voraussetzung dafür ist jedoch die Herstellung des Wasserstoffs aus erneuerbaren oder zumindest CO₂-neutralen Energiequellen. Dies kann beispielsweise über eine mit Solarstrom oder Wasserkraft betriebene Wasserelektrolyse erfolgen. Denkbar wäre auch die Nutzung von Biomasse, da dabei nur die vorher durch die Pflanze aus der Atmosphäre aufgenommene Menge Kohlenstoff als CO₂ freigesetzt wird, netto also nicht zur Erhöhung der atmosphärischen CO₂-Konzentration beigetragen wird.

Gerade im Verkehr kann die Verwendung erneuerbarer Energien spürbar zur Verringerung der CO₂-Emissionen beitragen. Da der Anteil des Verkehrs am Primärenergieverbrauch der Welt zur Zeit etwa 17 % beträgt und zu fast 100 % aus fossilen Energieträgern gedeckt wird, ausserdem die in diesem Sektor verbrauchte Energiemenge etwa doppelt so schnell wächst wie die der restlichen Sparten, sind Veränderungen in diesem Bereich besonders wichtig und wirkungsvoll. Ein möglicher

und vielversprechender Weg zur Verringerung der CO₂-Emissionen im Verkehr ist die Kombination von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) und Elektromotor.

Die Bereitstellung des benötigten Wasserstoffs für Polymerelektrolytmembran (PEM)-Brennstoffzellen in Fahrzeugantrieben ist jedoch ein zur Zeit noch nicht zufriedenstellend gelöstes Problem. Neben den verschiedenen Formen der Speicherung von Reinwasserstoff kann dieser auch an Bord des Fahrzeuges aus flüssigen Energieträgern erzeugt werden. Methanol ist eines der derzeit favorisierten Speichermedien, da es

- als flüssiger Energieträger eine hohe Speicherdichte aufweist,
- prinzipiell aus allen erneuerbaren Energieträgern hergestellt werden kann,
- relativ einfach zu Wasserstoff umgewandelt werden kann,
- da bestehende Technologien und - zumindest teilweise - auch die bestehende Infrastruktur für Herstellung, Speicherung und Verteilung flüssiger Treibstoffe genutzt werden können.

Zur Umwandlung des flüssigen Energieträgers Methanol in den von der Brennstoffzelle benötigten Wasserstoff ist ein chemischer Reformierungsprozess notwendig, der heterogen-katalysiert bei Temperaturen von etwa 250 °C abläuft. Die verwendeten Reaktoren werden je nach Betriebsweise endo-, auto- und exotherm betrieben. Die autotherme Reformierung hat den Vorteil, dass der Reaktor nach Erreichen eines stationären Zustandes weder Heizung noch Kühlung benötigt. Um die autotherme Fahrweise zu ermöglichen, wird Methanol mit Luftsauerstoff und Wasser umgesetzt. Dabei entsteht ein Gasgemisch, das neben dem Wasserstoff und den nicht umgesetzten Ausgangsstoffen Methanol und Wasser noch Kohlendioxid, Stickstoff und Kohlenmonoxid sowie Spuren anderer organischer Komponenten wie z.B. Dimethylether enthält. Bei der Verwendung in der PEM-Brennstoffzelle spielt vor allem die Reinheit in Bezug auf das Katalysatorgift Kohlenmonoxid eine entscheidende Rolle. In der vorliegenden Arbeit wurde die autotherme Reformierung von Methanol untersucht. Mit Hilfe thermodynamischer Basisgrößen wurden die Bedingungen für die Durchführbarkeit der Reaktion sowie mögliche Zusammensetzungen von Feed und Produkt ermittelt. Durch Screeningversuche wurde dann versucht, einen geeigneten Katalysator zu auswählen, der neben der Aktivität für die Wasserstoffbildung auch eine möglichst geringe Selektivität für die Bildung von Kohlenmonoxid besitzt. An einem kommerziellen Katalysator dieses Typs wurden danach Untersuchungen zum Reaktionsverlauf sowie kinetische Messungen vorgenommen, die zur Modellierung der

Produktzusammensetzung sowie des thermischen Verhaltens eines Reaktors unter polytropen Bedingungen verwendet wurden. Der eingesetzte Katalysator wurde umfassend physikalisch-chemisch charakterisiert.

2. Theoretischer Teil

2.1. Allgemeine Trends der Energienutzung

Die für die nächsten Jahrzehnte erwartete Zunahme des globalen Energiebedarfs kann durch die heute verwendeten Technologien nicht ohne weitreichende Auswirkungen auf die Umwelt gedeckt werden. Die IEA (*International Energy Agency*) erwartet bis zum Jahr 2010 eine Erhöhung der im Weltmasstab produzierten Primärenergieumenge um 21 % gegenüber 1997 (9521 Mtoe), bis 2020 wird sogar ein Anstieg um 44 % vorausgesagt [1]. Sollte dieser Zuwachs mit den heute verfügbaren Technologien und dem heute verwendeten Mix der verschiedenen Energieträger gewonnen werden, so ist mit einem gleich hohen Zuwachs fast aller umweltrelevanten Emissionen zu rechnen. Obwohl die Höhe der Auswirkungen und damit der Zeithorizont für eine notwendige Verminderung der einzelnen Schadstoffe teilweise noch umstritten ist, muss längerfristig mit drastischen Auflagen für die zulässigen Emissionen gerechnet werden.

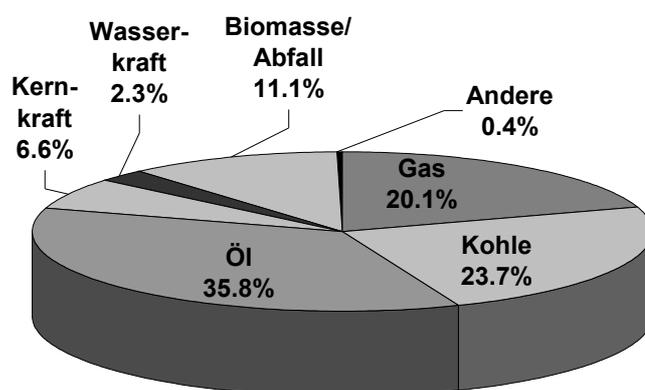


Abb. 1: Anteil der verschiedenen Energiequellen an der Primärenergieproduktion der Welt 1997 (Zahlen nach [1], Kernkraft als primäre Wärmeleistung, Wasserkraft als elektrische Leistung)

Eine besondere Bedeutung unter den Emissionen kommt dem bei der Verbrennung aller fossilen Energieträger entstehenden Kohlendioxid zu. Es ist massenmäßig die bedeutendste aller anthropogenen Emissionen; allein durch die Verbrennung von Gas, Kohle und Öl wurden 1997 ca. 23 Gt CO₂ erzeugt und in die Atmosphäre abgegeben

[1, S.44]. Die seit Beginn der industriellen Revolution im 19. Jahrhundert um rund 30 % gestiegene atmosphärische CO₂ - Konzentration wird mittlerweile als Hauptfaktor für eine mögliche Veränderung des Weltklimas durch den Treibhauseffekt betrachtet. Dieser beruht auf der Erhöhung der Temperatur der unteren Atmosphärenschichten durch die Absorption der Infrarotstrahlung, die von der durch Sonnenlicht erwärmten Erdoberfläche abgegeben wird. Da die Hauptbestandteile der Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Argon, als homoatomare Gase keine Absorption im Infrarotbereich zeigen, können starke Erhöhungen der Konzentration infrarotaktiver Spurengase wie CO₂, N₂O oder CH₄ eine erhebliche Auswirkung auf die Gesamtabsorption einer Luftschicht haben. Eine umfassende Zusammenfassung und Erklärung zu diesen Mechanismen und ihren möglichen Auswirkungen kann in [2] gefunden werden. Neueste Abschätzungen sagen für den Zeitraum von 1990 bis 2100 eine Erhöhung der durchschnittlichen globalen Oberflächentemperatur um 1.4 bis 5.8 K voraus [3].

Mit dem Kyoto-Protokoll wurde 1997 die Existenz des Problems eines möglichen globalen Klimawandels international anerkannt und der erste ernsthafte Versuch unternommen, die weltweite Reduktion eines der Hauptmaterialflüsse - den der fossilen Energieträger - zu erreichen. Die Unterzeichnerstaaten verpflichten sich darin zu weitreichenden Reduktionen (Industriestaaten) oder nur massvollen Steigerungen (Entwicklungsländer) ihrer Treibhausgasemissionen [4].

Um diese Ziele bei gleichzeitiger Ermöglichung eines Zuwachses der Energieproduktion zu erreichen, können verschiedene Wege in Betracht gezogen werden. Durch die Nutzung erneuerbarer Energien wie Sonne, Wind oder Geothermie würden praktisch CO₂-freie Quellen genutzt [5]. Auch die nachhaltige Nutzung von Biomasse ist ein netto-CO₂-neutraler Pfad, da nur die Menge CO₂ bei der Verwertung freigesetzt wird, die vorher durch die Pflanze der Atmosphäre entzogen wurde. Durch Übertragung der gewonnenen erneuerbaren Primärenergie auf Wasserstoff, beispielsweise durch Wasserelektrolyse, die mit recht guten Wirkungsgraden von 70 bis 85 % [6, S.52] erfolgen kann, wird prinzipiell ein transportier- und speicherbarer, jedoch kohlenstofffreier Energieträger zur Verfügung gestellt.

Ein weiterer Weg zur Verminderung der CO₂-Emissionen ist die Erhöhung des Wirkungsgrades bei der Nutzung und Umwandlung konventioneller Energieträger durch verbesserte Technologie, beispielsweise durch verbrauchsminimierte Kraftfahrzeugmotoren oder die Verwendung von Brennstoffzellen. Auch durch die verstärkte Nutzung von Erdgas anstelle anderer fossiler Energieträger kann die pro

produzierter Energieeinheit emittierte Menge an CO₂ verringert werden, gegenüber der Nutzung von Kohle beispielsweise um ca. 50 % [7].

Eine heute ebenfalls intensiv diskutierte Option ist die Abtrennung des gebildeten Kohlendioxids aus den Verbrennungsgasen fossiler Energieträger und seine Deponierung in sicheren und umweltverträglichen Lagerstätten, etwa in erschöpften Erdöl- oder Erdgasfeldern, in ausgebeuteten Salzlagerstätten oder in der Tiefsee. Für die Abtrennung des CO₂ aus den Verbrennungsgasen kann beispielsweise ein temperaturgesteuerter Absorptions-Desorptionprozess in Monoethanolamin-Lösung genutzt werden. Dieser Prozess ist jedoch nur für stationäre Quellen wie Kraftwerke, nicht aber für mobile Anwendungen geeignet. Voraussetzung für eine nachfolgende sichere Lagerung des CO₂ ist die dauerhafte Verhinderung einer erneuten Freisetzung in die Atmosphäre. Die möglichen Techniken werden ausführlich in [8] erläutert.

Durch die verstärkte Nutzung nuklearer Energiequellen könnte die CO₂-Problematik ebenfalls entscheidend beeinflusst werden. Aufgrund der momentan aber von der breiten Öffentlichkeit nicht akzeptierten Risiken dieser Technologie ist zumindest in den Industrieländern in den nächsten Jahren nicht mit einer massiven Ausweitung der Nutzung der Kernenergie zu rechnen.

2.2. Möglichkeiten der CO₂- Emissionsverringierung im Strassenverkehr

Die oben ausgeführten Überlegungen gelten prinzipiell für alle Sparten der Energienutzung, gerade im Verkehrssektor kann jedoch eine Umstellung auf umweltfreundliche Technologien grosse Wirkung haben, da der Verkehrssektor

- den am schnellsten wachsenden Bereich der Energienutzung darstellt und vor allem in den Schwellenländern mit einer erheblichen Zunahme der Fahrzeugdichte zu rechnen ist,
- fast vollständig durch fossile Energieträger gespeist wird,
- durch die Dominanz von relativ ineffizienten Verbrennungsmotoren geprägt ist,
- durch den zunehmenden Individualverkehr sehr viele nichtstationäre Emissionsquellen aufweist, deren Abgase im Vergleich zu stationären Grossanlagen nicht effektiv genug gereinigt werden können.

Die durch den Verkehr allein in Deutschland emittierten Mengen an Schadstoffen sind beispielhaft in Tabelle 1 gezeigt.

	1990	1994		1990	1994
Kohlenmonoxid (kt)	6 739	4 136	Stickstoffoxide (kt)	1 489	1 282
<i>Pkw</i>	5 604	3 313	<i>Pkw</i>	776	534
<i>Nutzfahrzeuge</i>	567	397	<i>Nutzfahrzeuge</i>	398	463
NMVOC ¹⁾ (kt)	1 482	742	Dieselerusspartikel (kt)	67	64
<i>Pkw</i>	1 206	547	<i>Pkw</i>	9	10
<i>Nutzfahrzeuge</i>	130	91	<i>Nutzfahrzeuge</i>	27	30
Kohlendioxid (Mt)	171	180	Schwefeldioxid (kt)	106	63
<i>Pkw</i>	105	106	<i>Pkw</i>	25	17
<i>Nutzfahrzeuge</i>	39	48	<i>Nutzfahrzeuge</i>	46	32
Benzol (kt)	68	31			

Tabelle 1: Jährliche Emissionen des Verkehrs in Deutschland. Quelle: [9] ¹⁾ NMVOC: Flüchtige Kohlenwasserstoffe (ohne Methan)

Durch den Einsatz von brennstoffzellenbetriebenen Fahrzeugen könnten die meisten dieser Emissionen deutlich gesenkt werden. Brennstoffzellen haben gegenüber dem Verbrennungsmotor deutliche Vorteile:

- Sie unterliegen nicht wie klassische Wärmekraftmaschinen der Limitierung des Carnot-Wirkungsgrades.
- Bei Betrieb mit Wasserstoff sind sie praktisch emissionsfrei.
- Die Kopplung mit dem Elektromotor ermöglicht eine sehr geräuscharme Antriebseinheit.

Da die Speicherung des von der Brennstoffzelle benötigten Wasserstoffs an Bord von Fahrzeugen noch nicht zufriedenstellend gelöst ist und seine Distribution den Aufbau einer komplett neuen Infrastruktur erfordern würde, bietet sich aus heutiger Sicht die Herstellung des Wasserstoffs "on-board" durch Reformierung flüssiger Energieträger zumindest als Übergangslösung an. Dabei könnten vor allem Methanol oder Benzin als Reformierfeed eingesetzt werden. Die Nutzung von Methanol eröffnet dabei auch die Möglichkeit, auf erneuerbare Energiequellen zurückzugreifen, da Methanol prinzipiell über Synthesegas aus Biomasse gewonnen werden kann [10].

Bei Verwendung von fossilen Treibstoffen ergibt sich bei gleichem oder besserem Systemwirkungsgrad ("well-to-wheel efficiency") des Reformier-Brennstoffzellen-Konzepts gegenüber dem Verbrennungsmotor ein Vorteil durch die geringeren Schadstoff- und Lärmemissionen. Dies kann durch Systemanalysen abgeschätzt werden.

2.3. Systemanalyse

Der "well-to-wheel"-Wirkungsgrad moderner Benzinmotoren liegt heute bei etwa 16 - 18 %, der eines sehr guten Dieselmotors bei rund 22 % [11]. Dieser Gesamtwirkungsgrad kann jeweils in einen *well-to-tank*- Wirkungsgrad (d.h. Treibstoffwirkungsgrad) und in einen *tank-to-wheel*-Wirkungsgrad (d.h. Fahrzeugwirkungsgrad) aufgespalten werden. Ein Benzinmotor hat bei einem Treibstoffwirkungsgrad von 90 % in etwa einen Fahrzeugwirkungsgrad von 18-20 %. Der Treibstoffwirkungsgrad für Methanol liegt bei 67-71 % wenn es aus Erdgas hergestellt wird. Damit muss der Fahrzeugwirkungsgrad eines mit Methanol betriebenen Reformer-Brennstoffzellenfahrzeuges mindestens 25-27 % betragen, um mit dem Gesamtwirkungsgrad des Benzinfahrzeugs konkurrieren zu können. Eine nichtdynamische Systemanalyse, die am PSI durchgeführt wurde [12], zeigt, dass für ein Brennstoffzellenfahrzeug mit autothermem Methanolreformer ein Fahrzeugwirkungsgrad von 27-30 % erreicht werden könnte. In der Literatur wird für die Kopplung anderer Reformer-Optionen mit der Brennstoffzelle ein Fahrzeugwirkungsgrad im Bereich von 25-34 % genannt [13, 14].

In Abb. 2 ist die Abfolge der Einzelschritte zwischen Methanoltank und der an die Räder abgegebenen mechanischen Energie grafisch dargestellt. Die Werte auf der rechten Seite geben die Effizienzen der Einzelschritte an, auf der linken Seite ist der kumulative Systemwirkungsgrad bezogen auf den unteren Heizwert von Methanol angegeben. Bei der autothermen Reformierung und Gasreinigung durch Selektivoxidation werden bloss 4 % des Energieinhaltes des Methanols als Wärmeverluste abgegeben. Die Hauptverluste an Energieeffizienz erfolgen dann in der Brennstoffzelle. Die Verwendung von Reformat erlaubt hier nämlich nur den Betrieb im *once-through*-Modus, nichtumgesetzter Wasserstoff kann also im Gegensatz zum Betrieb mit Reinwasserstoff nicht recycelt werden. Bei der Rechnung wurde deshalb ein Wasserstoffumsatz an der Anode von 83 % angenommen. Dieser umgesetzte Anteil Wasserstoff wird jedoch wiederum nur zu 50 % in elektrische Energie umgewandelt. Um die Nebenaggregate (Kompressoren, Pumpen) zu betreiben, müssen nochmals 20 % der produzierten elektrischen Energie aufgewandt werden. Somit stehen nur noch etwa 33 % des Energieinhaltes des Methanolfeeds als Elektroenergie für den Motor zur Verfügung. Dieser hat einen Wirkungsgrad von etwa 90 %, für den Gesamtfahrzeugwirkungsgrad ergibt sich damit ein Wert von 27 bis 30 %.

Aus dieser Betrachtung folgt, dass die Kopplung von autothermer Reformierung und PEM-Brennstoffzelle eine sinnvolle Option zum Verbrennungsmotor darstellt. Die angegebenen Zahlen zeigen jedoch auch, dass das grösste Verbesserungspotenzial des Gesamtprozesses im Bereich der Brennstoffzelle liegt. Eine Verbesserung des Energiewandlungswirkungsgrades sowie eine Verringerung des Wasserstoffschlupfes in der Brennstoffzelle würden eine erhebliche Erhöhung des Fahrzeugwirkungsgrades nach sich ziehen. Da die Zunahme des Gesamtwirkungsgrades gegenüber einem Verbrennungsmotor jedoch nur etwa 10 % beträgt, kann davon ausgegangen werden, dass der klare Vorteil der Brennstoffzellen-Reformer-Fahrzeuge der ersten Generation in der Reduktion von Schadstoff- und Geräuschemissionen liegen wird.

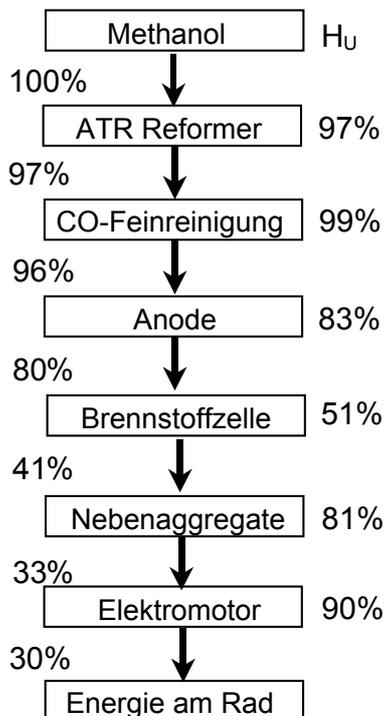


Abb. 2: Ergebnisse der Systemanalyse für die Kombination aus autothermem Reformieren, selektiver CO-Oxidation (PROX) zur Feinreinigung und einer PEM-Brennstoffzelle. Die Werte rechts geben die Effizienzen der Einzelschritte an, der jeweilige Wert auf der linken Seite ist der kumulative Systemwirkungsgrad bezogen auf den unteren Heizwert H_U von Methanol.

2.4. Wasserstoff und Methanol als Energieträger

Die Energieträger Methanol und Wasserstoff unterscheiden sich deutlich in ihren Eigenschaften von dem heute überwiegend verwendeten Kraftstoff Fahrzeugbenzin. Beispielsweise verlangt der bei Normaltemperatur gasförmige Energieträger

Wasserstoff eine völlig andere Speicher- und Verteilungstechnologie als die flüssigen Energieträger Methanol und Benzin. Auch in sicherheitstechnischer Hinsicht ergeben sich Konsequenzen bei der Nutzung neuer Kraftstoffe. Das folgende Kapitel soll kurz die Vor- und Nachteile sowie die Konsequenzen aufzeigen, die sich aus der Umstellung auf den jeweiligen Energieträger ergeben würden.

2.4.1. Herstellung

Die Umstellung auf einen neuen Energieträger bedingt, dass die Technologie zu seiner Herstellung beherrschbar und wirtschaftlich ist. Dies kann für den gegenwärtig hauptsächlich verwendeten Kraftstoff Benzin als gegeben angenommen werden. Sowohl bei Methanol als auch bei Wasserstoff handelt es sich um Massenchemikalien [15], die heute allgemein schon im Grossmassstab in der Industrie Verwendung finden, ihre Herstellung ist technisch kein Problem. Die Weltmethanolproduktion betrug 1999 beispielsweise 26.8 Millionen Tonnen, davon wurden jedoch nur 623,000 t direkt als Treibstoff verwendet [16].

Wasserstoff

Wasserstoff wird heute hauptsächlich aus Erdgas durch Dampfreformierung [17] und in zunehmenden Masse durch autothermes Reformieren hergestellt [18-20]. Dampfreformierreaktoren werden von aussen durch Brenner beheizt, autotherm betriebene Reaktoren arbeiten mit einer direkten Zugabe von Luft oder Sauerstoff in das Reaktionsgemisch.

Allgemein kommen für die Umsetzung von Methan oder höheren Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen von 800-1000 °C vor allem Nickel-Katalysatoren zum Einsatz [21]. Nach dem Entschwefeln über ZnO wird das eingesetzte Erdgas zusammen mit Wasserdampf bei etwa 600 °C über einen pre-Reformer zur Umwandlung der enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe geleitet, um danach im eigentlichen Reformer zu CO und H₂ umgesetzt zu werden. Das entstandene Gemisch kann dann über zwei Shift-Stufen bei verschiedenen Temperaturniveaus mit Wasser zu einem wasserstoffreicheren CO₂/H₂-Gemisch umgesetzt werden. Nach Abtrennen des CO₂ erhält man Wasserstoff in guter Reinheit. Die Effizienz einer grosstechnischen Wasserstoffanlage liegt bei etwa 65...73 %, unter Berücksichtigung der Wärmeproduktion bei 82..86 % [22].

Aufgrund der abnehmenden Öl- und Gasvorräte wird verstärkt versucht, Wasserstoff auch aus geringwertigeren Abfallprodukten der Erdöldestillation zu gewinnen, beispielsweise durch partielle Oxidation [23]. Durch Einsatz von Biomasse kann Wasserstoff auch aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden [24], dabei lassen sich prinzipiell die gleichen Reaktionen wie bei Einsatz fossiler Energieträger nutzen. Eine etwas andere Variante ist die mikrobielle Umsetzung der Biomasse in Faulprozessen zu Methan, das dann wie Erdgas verwendet oder weiterverarbeitet werden kann [25].

Die Wasserelektrolyse erlaubt prinzipiell, jede erneuerbare Quelle elektrischer Energie für die Gewinnung von Wasserstoff zu nutzen. Denkbar ist beispielsweise die Nutzung von Solarstrom im Sonnengürtel der Erde oder von Wasserkraft. Das Ende der 80er Jahre geplante Euro-Quebec-Programm sollte überschüssigen Strom aus kanadischen Wasserkraftwerken in Wasserstoff umwandeln, der dann in Tankschiffen nach Europa transportiert werden sollte [6]. Im Rahmen des deutsch-saudischen HYSOLAR-Programms wurde eine Kombination aus Photovoltaik und Wasserelektrolyse in der Grösse 350 kW betrieben [26].

Methanol

Methanol wird grosstechnisch aus Synthesegas (Mischung aus CO und H₂) hergestellt, wobei geringe Mengen von CO₂ im Edukt die Reaktionsgeschwindigkeit stark erhöhen. Es werden allgemein Katalysatoren vom Typ Cu/ZnO/Al₂O₃ verwendet, die Temperaturen liegen üblicherweise bei etwa 250 °C [27]. Die Effizienz der Methanolherstellung bezogen auf den unteren Heizwert liegt je nach Verfahren der vorgelagerten Wasserstoffherstellung bei 62...70 % [22]. Ein vielversprechender Ansatz ist die Entwicklung homogener Prozesse, die bei niedrigen Temperaturen (< 150 °C) über Ni-Katalysatoren ablaufen, wobei unter Laborbedingungen schon über 95 % CO-Umsatz erreicht wurden [28].

Die Herstellung von Methanol aus einer Mischung von CO₂ und H₂ wird in der Literatur intensiv diskutiert, zumeist werden ebenfalls Cu-Katalysatoren vorgeschlagen [29-32].

Versuche, Methan direkt oder über Zwischenstufen wie Chlormethan oder Methylsulfat zu Methanol zu oxidieren, scheiterten bisher an zu geringen Ausbeuten bzw. Umsätzen oder an der aufwendigen Aufarbeitung der Nebenprodukte [33-37]. Die photokatalytische Herstellung von Methanol aus Methan in Flüssigphase an La/WO₃ ist ein interessanter Ansatz, die erzielten Umsätze und Ausbeuten sind jedoch gering, auch wegen der geringen Löslichkeit von CH₄ im verwendeten Medium (Wasser) [38].

Die Herkunft des verwendeten Synthesegases ist entscheidend dafür, ob Methanol als erneuerbarer oder fossiler Energieträger angesehen werden kann. Die Vergasung von Biomasse [10] ermöglicht es, Synthesegas und damit Methanol aus nachwachsenden Rohstoffen herzustellen. Interessant ist auch der Ansatz, Methanol aus erneuerbarem Wasserstoff und CO₂ herzustellen [39-41]. Dazu kann CO₂ aus Kraftwerksabgasen abgetrennt oder aus der Luft gewonnen werden. Eine Versuchsanlage, die nach letzterem Prinzip arbeitet, existiert bereits [42, S. 51].

2.4.2. Speicherung von Wasserstoff

Die Speicherung von Reinwasserstoff an Bord von Fahrzeugen stellt zur Zeit ein noch nicht befriedigend gelöstes Problem dar. Obwohl Wasserstoff eine sehr hohe massebezogene Energiedichte aufweist (120 MJ kg⁻¹), ist der volumenbezogene Energieinhalt bei Normalbedingungen extrem gering (11 kJ l⁻¹). Durch Kompression und den Transport in Druckbehältern lässt sich dieser Wert erhöhen, technisch machbar sind mittlerweile Behälter aus Verbundwerkstoffen für Drücke von bis zu 400 bar. Durch die geringe Dichte des gespeicherten Wasserstoffs wird die Gesamtmasse praktisch durch die Masse des Druckbehälters bestimmt, der Anteil des Wasserstoffs am Gesamtgewicht beträgt bei 400 bar etwa 10 %. Die für die Kompression aufzubringende Energie beträgt bei diesem Druck zwischen 10 und 15 % des Brennwertes [43, S.158].

Eine weitere Option ist die Speicherung in flüssiger Form (Kryowasserstoff) bei einer Temperatur von 20 K. Die Dichte des flüssigen Wasserstoffs beträgt etwa 70 g l⁻¹, durch die aufwendige Isolation der Behälter wird jedoch eine etwas geringere Speicherdichte erreicht. Nachteilig sind die hohe Energiemenge von etwa 30 % des Brennwertes, die zur Verflüssigung des Wasserstoffs aufgebracht werden muss, sowie Abdampfverluste von etwa 1 % des Behälterinhalts pro Tag. Durch den Bau druckfester Kryotanks kann dieser Nachteil etwas kompensiert werden, da diese Speicher im Kurzzeitbetrieb als Druckbehälter und nur bei Bedarf grosser Energiemengen als Kryogefäss fungieren [44].

Die Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden ist aufgrund der geringen Speicherdichten von 1 bis 2 % bei Tieftemperaturhydriden bzw. der benötigten hohen Temperaturen zur Freisetzung des Wasserstoffs (300 °C) bei Verwendung von Hochtemperaturhydriden für mobile Anwendungen weniger geeignet [6]. Die Wasserstoffspeicherung in Kohlenstoff-Nanoröhrchen wird zur Zeit zwar intensiv

untersucht, verlässliche Daten über die erreichten Speicherdichten bzw. die mögliche Massenherstellung der Fasern gibt es bis jetzt jedoch noch nicht [45].

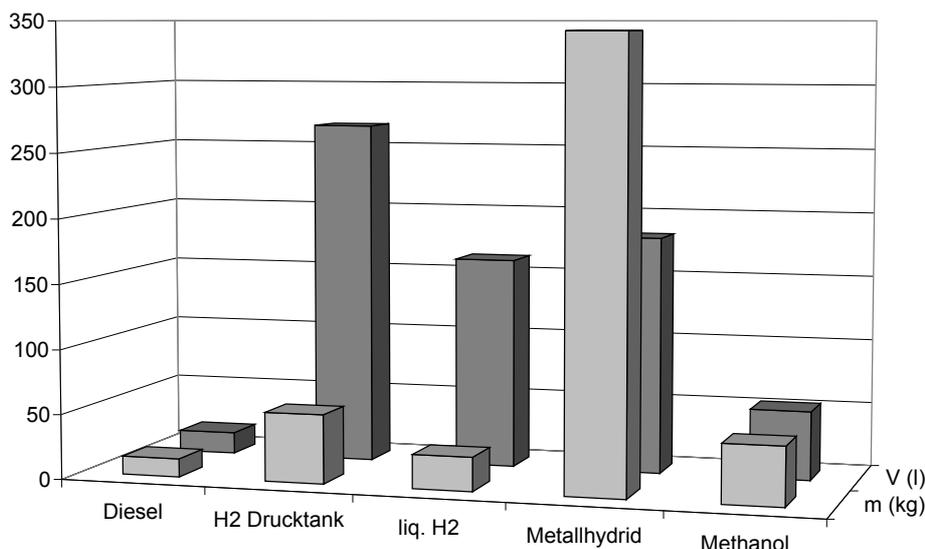


Abb. 3: Vergleich der Behältermassen und -volumina für Diesel, Wasserstoff im Drucktank (200 bar, Stahlverbundbehälter), Kryowasserstoff, FeTiH₂ und Methanol (bei Umwandlung zu Wasserstoff durch autothermes Reformieren, Grösse einschliesslich Wassertank) bei Bereitstellung einer dem unteren Heizwert von 15 l Dieseldieselkraftstoff äquivalenten Energiemenge

Die indirekte Speicherung von Wasserstoff in Methanol und die nachfolgende Gewinnung an Bord des Fahrzeuges durch autothermes Reformieren (siehe Abschnitt 2.6.1) verlangt gegenüber einem Dieseltank eine vergrösserte Speichereinheit. Dabei muss beachtet werden, dass neben dem Methanol auch die für die Reaktion notwendige Menge Wasser mitgeführt werden muss. Trotzdem ist aus Abb. 3 ersichtlich, dass die Speicherung von Methanol als einzige der betrachteten Optionen eine dem Dieseltank vergleichbare Speicherdichte bietet.

Die Umstellung der bisher auf Kohlenwasserstoffe (Benzin, Diesel) ausgerichteten Tankstellen-Infrastruktur auf Methanol kann nach einer Studie der American Methanol Foundation relativ kostengünstig erfolgen [46]. Für eine bestehende Tankstelle ergäben sich je nach Szenarium Kosten zwischen etwa 20 000 US\$ bei Umrüstung eines bestehenden Tanks und 70 000 US\$ bei Ersatz eines bestehenden Tanks. Bei zusätzlicher Installation eines neuen unterirdischen Tanks sowie der zugehörigen Zapfsäule würden etwa 60 000 US\$ benötigt.

2.4.3. Sicherheitstechnischer Vergleich zwischen Wasserstoff, Methanol und Benzin

Um einen Energieträger in der Massenanwendung einführen zu können, müssen eine Reihe sicherheitstechnischer Voraussetzungen erfüllt sein, da bei der Handhabung sowie bei möglichen Unfällen mit einem Austritt in die Umwelt gerechnet werden muss. Wasserstoff wird beispielsweise in der Öffentlichkeit als hochexplosives Gas wahrgenommen, Methanol ist als giftig bekannt - beide Substanzen können also nicht als sicherheitstechnisch unproblematisch bezeichnet werden. Die Gegenüberstellung mit dem heute üblichen und allgemein akzeptierten Energieträger Benzin zeigt jedoch, dass bei beiden von einem vergleichbaren oder sogar geringeren Risiko ausgegangen werden kann. Einige für diese Betrachtung relevante Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Der toxikologische Vergleich zwischen den drei Energieträgern ergibt für Wasserstoff keine bekannte Toxizität. Methanol ist sowohl akut als auch chronisch toxisch. Eine orale Dosis von 80 bis 150 ml wird als letal angesehen, eine dauerhafte Referenzdosis von 0.5 mg kg^{-1} pro Tag wird dagegen als unproblematisch angesehen [47]. Methanol hat keine bekannte Karzinogenität oder Mutagenität.

Benzin stellt durch seinen Benzolgehalt (zulässig bis zu 5 %) toxikologisch vor allem ein Krebsrisiko dar. Die akute Toxizität, beispielsweise durch Verschlucken, ist hingegen gering. Eine Mutagenität bzw. Teratogenität konnte nicht nachgewiesen werden [48]. Die früher zur Erhöhung der Klopffestigkeit üblichen Zusätze giftiger Bleiorganika werden heute praktisch nicht mehr verwendet.

Methanol- und Benzinkonzentrationen in den verschiedenen Umweltkompartimenten verhalten sich sehr unterschiedlich: Methanol ist durch seine Mischbarkeit mit Wasser und den niedrigen k_{OW} -Wert sehr mobil und wird beispielsweise aus der Luft durch Regenwasser ausgewaschen. Andererseits werden Methanolkontaminationen im Boden und im Oberflächenwasser auch sehr effektiv und schnell durch Bakterien abgebaut [49].

Benzin ist aufgrund seiner chemischen Eigenschaften sowie seiner schlechten Löslichkeit in wässrigen Medien relativ schwer biologisch abbaubar. Benzinkontaminationen des Bodens führen durch die hohe Mobilität oft sehr rasch zu einer Kontamination des Grundwassers. Dies wird auch in der höheren Wassergefährdungsklasse im Vergleich zu Methanol widerspiegelt [48].

	H ₂	MeOH	Benzin
Siedetemperatur (°C)	-253	65	25-215
Dampfdruck 20°C (mbar)	gasförmig	128	450-700
Schmelztemperatur (°C)	-259	-98	< -20
Zündtemperatur (°C)	585	455	280-462
Flammpunkt (°C)	-240	11	-46
Explosionsgrenzen (%)	4/75.6	5.5/31	1.1/7.0
Dichte (g/ml)	0.00007	0.79	0.720-0.785
LD 50 (Ratte) mg/g	-	5628	>5000
MAK (g/m ³)	-	200/270	300
Karzinogenität	nicht	kein Hinweis	wahrscheinlich
lg K _{OW}	-	-0.77	2.0-7.0
Wasserlöslichkeit	nicht relevant	vollständig mischbar	50-200 mg/l
Wassergefährdungsklasse	-	1	3
Biologischer Abbau	-	sehr gut	schwieriger
Schwefelgehalt	0	0	< 0.1%

Tabelle 2: Auswahl relevanter Daten für die sicherheitstechnische und toxikologische Bewertung von Wasserstoff, Methanol und Benzin

Da alle drei betrachteten Stoffe sowohl brennbar sind als auch mit Luft explosive Gemische bilden, ist ein Vergleich der durch sie ausgehenden Brand- und Explosionsgefahr etwas schwieriger. Die durch den jeweiligen Stoff ausgehende Explosionsgefahr wird mehrere Faktoren beeinflusst, u.a.:

- Flüchtigkeit der Substanz, da nur der jeweilige Dampf explosiv ist,
- Explosionsgrenzen, innerhalb deren ein Dampf-Luft-Gemisch explosiv ist,
- Zündenergie,
- Dichte des Dampfes relativ zu Luft als Voraussetzung für lokale Anreicherung und Erreichen der Explosionsgrenze.

Die Brandgefahr wird ebenfalls durch eine Anzahl verschiedener Faktoren beeinflusst, wie

- Zündgrenzen
- Zündtemperatur
- Zündenergie
- Wärmeentwicklung im Brandfall.

Die Flüchtigkeit von Wasserstoff als Gas ist nicht definiert, die von Benzin ist etwa doppelt so hoch wie diejenige von Methanol. Benzin hat die niedrigsten unteren Zünd- und Explosionsgrenzen, erreicht aber relativ schnell wieder die oberen Grenzen und verlässt damit den Zündbereich. Durch die hohe Dampfdichte und den geringen Diffusionskoeffizienten akkumuliert sich Benzin effektiver an Austrittsstellen als Methanol, Wasserstoff akkumuliert sich hingegen vor allem in schlechtventilierten Räumen. Die Zündenergien von Methanol und Benzin sind vergleichbar, diejenige von Wasserstoff liegt deutlich tiefer. Andererseits weist Wasserstoff die höchste Zündtemperatur auf. Im Fall eines Feuers wird durch Wasserstoff und Methanol eindeutig weniger Strahlungswärme abgegeben als durch eine Benzinflamme, so dass umliegende Materialien weniger schnell Feuer fangen.

Adamson [50] beurteilt daher die durch Methanol und Wasserstoff ausgehende Brand- und Explosionsgefahr in gut durchlüfteten Räumen geringer als die von Benzin ausgehende. In geschlossenen Räumen besteht jedoch ein höheres Risiko bei Verwendung von Wasserstoff durch den sehr weiten Explosionsbereich. Die EPA stuft das Brandrisiko eines methanolbetriebenen Fahrzeugs ebenfalls niedriger ein als dasjenige eines Benzinfahrzeugs [49].

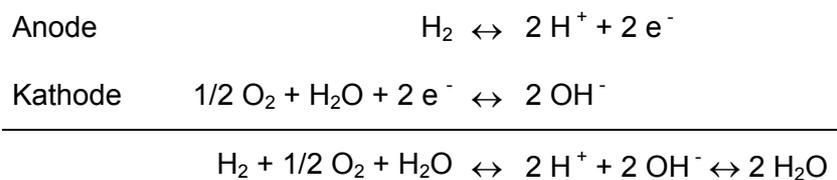
Ein zusätzlich zu nennender, wichtiger Aspekt ist die Mischbarkeit von Methanol mit Wasser, da somit ein einmal ausgebrochener Methanolbrand mit einfacheren Mitteln gelöscht werden kann als ein Benzinbrand.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Methanol und Wasserstoff aus sicherheitstechnischer Sicht im Vergleich zu dem heute verwendeten Benzin generell keine höheren Risiken aufweisen. In Teilbereichen, wie beispielsweise der Feuergefahr, kann durch eine Umstellung auf Methanol bzw. Wasserstoff sogar eine höhere Sicherheitsstufe erreicht werden.

2.5. Die Brennstoffzelle als potentiell Element eines Fahrzeugantriebs

Brennstoffzellen, obwohl schon seit über 150 Jahren bekannt, wurden lange als eine interessante Randerscheinung betrachtet, die jedoch ausser in Nischenanwendungen selten zum Einsatz kam. Als Erfinder der Brennstoffzelle gilt der Engländer Sir William Grove (1811-1896), der 1839 als erster die Wirkungsweise einer Gaszelle zur

Erzeugung elektrischer Spannungen beschrieb [51]. Eine umfassende Abhandlung über die Geschichte der Entwicklung der Brennstoffzelle kann in [52] gefunden werden. Im Unterschied zu herkömmlichen galvanischen Elementen, die Metalle oder Metalloxide als intrinsischen Energiespeicher enthalten, ist die Brennstoffzelle nur ein Energiewandler, dem feste (z.B. Kohlenstoff), flüssige (z.B. Alkohole) oder gasförmige (z.B. Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Ammoniak) *nichtmetallische* Substanzen von aussen kontinuierlich zugeführt werden. Als Oxidationsmittel wird zumeist Sauerstoff oder Luft eingesetzt. Für die Wasserstoffbrennstoffzelle, auch als Knallgaszelle bezeichnet, kann die Elektrodenreaktion folgendermassen formuliert werden:



Die Bruttoreaktion entspricht offensichtlich der Verbrennung von Wasserstoff. Aufgrund der Gewinnung der Reaktionsenthalpie auf elektrochemischem Weg kann man von einer "kalten Verbrennung" sprechen. Dies deutet auch schon auf das Hauptargument für die Nutzung von Brennstoffzellen hin: im Gegensatz zu den klassischen Wärmekraftmaschinen sind sie aufgrund der nicht-thermischen Umsetzung nicht durch den maximalen Carnot-Wirkungsgrad limitiert. Der theoretisch maximal mögliche Wirkungsgrad η^{\max} einer Brennstoffzelle bezogen auf den unteren Heizwert ergibt sich nach Gleichung (2.1) aus dem Verhältnis zwischen der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ und der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$.

$$\eta^{\max} = \frac{\Delta_R G^\ominus(\text{H}_2\text{O}, g)}{\Delta_R H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, g)} \quad (2.1)$$

Für die Knallgaszelle kann aus tabellierten Werten [53] somit ein maximaler Wirkungsgrad von 94.5 % bei Normalbedingungen berechnet werden. Der reale Wirkungsgrad als Funktion der gewonnenen elektrischen Energie W_{el} ist lastabhängig, bei Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (siehe Abschnitt 2.5.2) wird mit einem Wirkungsgrad des Zellstacks von etwa 50 % gerechnet, je nach Lastsituation können bis zu 80 % erreicht werden [54]. Das Gesamtsystem des mit Flüssigwasserstoff betriebenen Nekar IV - Versuchsfahrzeugs (Daimler-Chrysler) hat inklusive Nebenaggregate im neuen europäischen Fahrzyklus einen Fahrzeugwirkungsgrad von

37.7 %. Im Vergleich dazu erreicht ein moderner Diesel ca. 22 %, ein Benzinfahrzeug ca. 16 bis 18 % Wirkungsgrad in diesem Zyklus [11].

2.5.1. Brennstoffzellen in Fahrzeugen

Die Verwendung von Brennstoffzellen in Fahrzeugantrieben zur Verbesserung des Wirkungsgrades ist eine Option, die von den meisten Fahrzeugherstellern heute in der Forschung verfolgt wird, wobei beispielsweise Daimler-Chrysler die ersten Serienfahrzeuge mit Brennstoffzellenantrieb für das Jahr 2004 angekündigt hat [55].

	Elektrolyt	Katalysator	Luft- betrieb	Arbeits- temperatur
Alkalische Brennstoffzelle (AFC)	KOH	Ni, Ag	nein	60...120 °C
Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEM-FC)	protonenleitende Kunststoffmembran	Pt, Pt-Ru	ja	60...90 °C
Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC)	H ₃ PO ₄	Pt	ja	160...220 °C
Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)	Carbonatschmelze (Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃)	Ni	ja	600...650 °C
Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)	Y-dotiertes ZrO ₂	Ni	ja	850...1000 °C

Tabelle 3: Eigenschaften der verschiedenen Brennstoffzellentypen

Unter den verschiedenen Brennstoffzellentypen [56] hat die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEM-FC, auch als *Proton-Exchange Membrane Fuel Cell* bezeichnet) die günstigsten Eigenschaften, um für einen Fahrzeugantrieb eingesetzt zu werden. Vorteile ergeben sich z.B. aus der niedrigen Betriebstemperatur, die sich günstig auf die Kaltstarteigenschaften auswirkt, aus der Verwendung eines nichtkorrosiven Elektrolyten und der Möglichkeit des Betriebs mit Luft. Ein Vergleich der Eigenschaften der unterschiedlichen Brennstoffzellentypen ist in Tabelle 3 gezeigt. Für die Zukunft wird mit einer intensiven Weiterentwicklung bei der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) gerechnet. Diese Brennstoffzelle ist sehr ähnlich der wasserstoffbetriebenen Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle. Die heute damit erreichbaren Leistungsdichten liegen jedoch erheblich unter den mit Wasserstoff möglichen Werten [57]. Der Einsatz der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle in Fahrzeugen würde den Einbau

Die Elektroden für die PEM-FC sind porös, oft kommt dafür ein Graphitgeflecht zum Einsatz. Durch die poröse Struktur wird die Gaszufuhr zum Elektrokatalysator ermöglicht, d.h. anodenseitig wird Wasserstoff und kathodenseitig Luft zugeführt. Ausserdem werden Wasser, Wärme und Strom abgeführt.

Zur Zusammenschaltung mehrerer Einzelzellen zu einem Stack werden diese durch Bipolarplatten getrennt. Die Bipolarplatten sind so konstruiert, dass sie die Elektroden elektrisch leitend verbinden, womit eine Reihenschaltung der einzelnen Zellen erfolgt. Weiterhin enthalten sie die Zu- und Ableitungen der Reaktanden und Produkte, sowie die Kanäle für das Kühlmedium (Wasser oder Luft). Ausserdem übernehmen sie die Aufgabe, die einzelnen Gas- und Kühlmedienkammern gegeneinander sowie gegenüber der Umgebung abzudichten. Modernen Bipolarplatten sind oft mit einem Flussfeld (siehe Abschnitt 2.6.3) in den Gasräumen ausgestattet.

2.6. Wasserstoff aus Methanol

2.6.1. Prinzipielle Optionen

Zur Herstellung von Wasserstoff aus Methanol bieten sich mehrere Wege an. Dabei unterscheiden sich die einzelnen Verfahren vor allem durch ihre Wärmetönung und die Höhe der möglichen Wasserstoffausbeute bezogen auf die eingesetzte Methanolmenge. Allen Verfahren ist gemein, dass sie katalytisch bei Temperaturen um 250 °C durchgeführt werden können.

Die einfachste Möglichkeit der Gewinnung von Wasserstoff aus Methanol stellt die Zersetzung des Methanolmoleküls nach Gleichung (2.2) dar.



Die Reaktion ist schwach endotherm, bei vollständigem Umsatz wird ein Gemisch aus zwei Teilen Wasserstoff und einem Teil Kohlenmonoxid erhalten. Diese grosse Menge an Kohlenmonoxid im Produktgas macht die Zersetzungsreaktion energetisch unattraktiv (Brennwert des CO) und das Produktgas ungeeignet für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen, da der Elektrokatalysator der Anodenseite schon durch geringe Mengen Kohlenmonoxid vergiftet wird. Aktive Katalysatorkomponenten für diese

Reaktion sind vor allem Edelmetalle (Rh, Pd) und Kupfer auf verschiedenen Trägern [59, 60].

Die im Moment verbreitetste Lösung zur Wasserstoffherstellung aus Methanol ist die Dampfreformierung (2.3), bei der Methanol mit Wasserdampf umgesetzt wird.



Diese Reaktion liefert maximal drei Moleküle Wasserstoff pro eingesetztem Methanolkemol, im Idealfall erhält man also ein Produkt mit 75 % Wasserstoffgehalt. Dieser Wert wird in realen Reaktoren auch fast erreicht, da die Reaktion nur schwach gleichgewichtslimitiert ist. Als Nebenprodukt der Reaktion tritt vor allem Kohlenmonoxid auf, abhängig von der Temperatur meist im Bereich von 1 bis 5 % [61].

Die Dampfreformierungsreaktion wird zumeist an kupferhaltigen Katalysatoren bei etwa 280 °C durchgeführt, wobei Cu/ZnO-Systeme mit unterschiedlichen Promotoren und Stabilisatoren bis heute die gängigsten Katalysatoren mit hoher CO₂- Selektivität sind [62-72]. Eine relativ neue Entwicklung stellen Pd-Zn-Legierungen dar [73], die im Gegensatz zu bisher untersuchten Katalysatoren auf Edelmetallbasis [74, 75] eine geringe Zersetzungsaktivität haben, d.h. selektiv die Methanol-Dampfreformierung katalysieren.

Die Endothermie der Reaktion bedingt, dass ein Dampfreformierungsreaktor permanent beheizt werden muss. Dazu kann an Bord eines Brennstoffzellenfahrzeuges beispielsweise der von der Brennstoffzelle nichtumgesetzte Wasserstoff oder zusätzliches Methanol in einem katalytischen Brenner umgesetzt werden [76]. Da in der Aufstartphase sowie beim Durchfahren von Lastwechselsituationen oft kein oder nicht genügend Wasserstoff zur Beheizung des Reaktors zur Verfügung steht, wird erwartet, dass ein Dampfreformierungsreaktor keine alltagstaugliche Lösung darstellt. Bei Verwendung eines klassischen Festbettreaktors mit Katalysatorschüttung ist die thermische Trägheit des Systems ausserdem sehr hoch, so dass Kaltstartzeiten im Minutenbereich in Kauf genommen werden müssen.

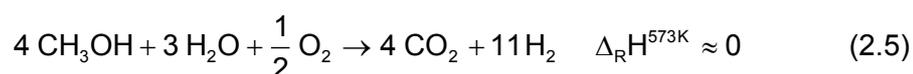
Bei Verwendung der partiellen Oxidationsreaktion (2.4) können die bei der Dampfreformierung genannten Probleme teilweise umgangen werden, da es sich um eine exotherme Reaktion handelt.



Aufgrund der bei der Reaktion mit Sauerstoff freiwerdenden Wärme heizt sich ein Reaktor selbst, auch die Aufwärmphase kann auf unter eine Minute verkürzt werden

[77], da sich der Reformer nach Erreichen der Starttemperatur der Reaktion selbständig aufwärmt. Nachteile der Reaktion sind der geringe Wasserstoffgehalt im Produktgas (maximal 40 % bei Verwendung von Luft) sowie der geringe Wirkungsgrad, der durch die Wärmeproduktion der exothermen Reaktion bedingt ist. Bei einer Massstabsvergrößerung kann die Reaktionswärme zu nicht kontrollierbaren Temperaturspitzen im Reaktor führen. Damit besteht die Gefahr von Materialproblemen an Reaktor und Katalysator, ausserdem steigt mit höherer Temperatur die Neigung zur CO-Bildung. Bei sehr niedrigen Temperaturen (200 °C) wird in der Literatur die Möglichkeit der praktisch CO-freien Wasserstoffproduktion über den Weg der partiellen Oxidationsreaktion an Cu/ZnO/Al₂O₃ beschrieben [78, 79]. Die partielle Oxidation an Pd-Katalysatoren erfolgt offensichtlich, abhängig vom Support, mit unterschiedlichen Selektivitäten zwischen CO- und CO₂-Bildung. So wurde über Pd/ZnO eine erheblich höhere CO₂-Selektivität erzielt als mit Pd/ZrO₂. Dies wird auf die Bildung von Pd/Zn-Legierungen an der Oberfläche des Katalysators zurückgeführt [80, 81].

Eine Kombination der Methanol-Dampfreformierung (2.3) mit der partiellen Oxidation (2.4) wurde erstmals durch Huang [82, 83] beschrieben. Durch Linearkombination beider Reaktionsgleichungen lässt sich eine Bruttoreaktion mit $\Delta_R H = 0$ finden, die auch als autothermes Methanolreformieren bezeichnet wird. Bei 300 °C entspricht die Stöchiometrie der Gleichung (2.5).



Die neutrale Gesamtwärmetönung macht diese Reaktion selbsterhaltend, d.h. ein Reaktor muss bei Vernachlässigung von Wärmeverlusten über die Reaktorwand und der Änderung der Gaswärmekapazität weder zusätzlich geheizt noch gekühlt werden. Der maximale Wasserstoffgehalt im Produkt von 65 % bei Verwendung von Luft ist deutlich höher als bei der partiellen Oxidation, jedoch geringer als bei der Dampfreformierung.

Zum Durchfahren von Lastwechselsituationen oder zum Erzielen kürzerer Aufwärmzeiten kann die Stöchiometrie der Reaktanden dem jeweiligen Wärmebedarf des Reaktors angepasst werden. So kann beispielsweise durch vermehrte Sauerstoffzugabe die exotherme Teilreaktion gefördert und damit die Aufwärmzeit des Katalysatorbetts verkürzt werden. Da diese Wärme direkt am Katalysator frei wird, liegen - im Gegensatz zur Reaktion in einem von aussen geheizten Reaktor - wesentlich günstigere Wärmeübertragungsbedingungen vor.

Die ausgeglichene Wärmebilanz der Gesamtreaktion hat jedoch nicht notwendigerweise eine gleichmässige Temperaturverteilung im Reaktor zur Folge. Da die endotherme und die exotherme Teilreaktion am gleichen Katalysator, jedoch nicht mit gleichen Geschwindigkeiten von Wärmeproduktion und Wärmeverbrauch ablaufen, erhält man auch bei dieser Reaktion ein uneinheitliches Temperaturprofil mit einer Temperaturspitze am Reaktor Anfang. Die bei der partiellen Oxidation genannten Probleme können somit auch bei dieser Reaktion auftreten und werden vor allem beim Übergang auf grössere Reaktoren beobachtet. Da die Reaktionswärme der schnellen exothermen Oxidation jedoch im Reaktor verbleiben muss, um die Energie für die endotherme Dampfreformierung zu liefern, stellt eine mögliche Kühlung des Reaktors im Hot-spot-Bereich keine befriedigende Lösung dar.

Zur besseren Verteilung der Reaktionswärme in zwei verschiedenen Reaktionszonen eines autothermen Methanolreformers schlägt Ma [84] mehrere Reaktorkonzepte vor. Dabei werden sowohl zylindrische und kugelförmige Anordnungen der beiden Katalysatorschüttungen vorgeschlagen. Prinzipiell können mit diesen Lösungen Verbesserungen des thermischen Verhaltens gegenüber einem adiabatischen Rohrreaktor erwartet werden. Bei genauer Betrachtung der in der Publikation gezeigten Simulationen zeigt sich jedoch, dass die darin verwendeten Ansätze teilweise nicht konsistent sind, so dass keine Schlussfolgerungen aus den Resultaten übernommen werden sollten.

2.6.2. Bisher beschriebene Reaktoren

Da Methanol unter Energieaufwendung aus Wasserstoff hergestellt wird, stiess die Umkehrung der Bildungsreaktion bis zur Mitte der 80er Jahre auf kein besonderes Interesse. Einzig für industrielle Wasserstoff-Kleinverbraucher, deren Wasserstoffbedarf für den wirtschaftlichen Betrieb eines Methan-Steam-Reformers zu gering war ($50 \dots 1000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$), wurden stationäre Methanol-Dampfreformier-Anlagen gebaut [66, 85]. In der Folge der aufkommenden Diskussion um mögliche Brennstoffzellenantriebe für Fahrzeuge wurde dann aber auch über die on-board-Reformierung von Methanol nachgedacht, wobei die ersten Reformer jeweils als Dampfreformer ausgelegt waren. Umfassende Untersuchungen dazu wurden beispielsweise am Forschungszentrum Jülich [61, 67, 86] und an der Universität Duisburg [87] durchgeführt. Die dort gebauten Reformer waren extern beheizte Festbettreaktoren mit Kornschtüttung. Der Reformer des Forschungszentrums Jülich erreichte eine Leistung von 5.5 kW [61] bis

25 kW_{el} [86] und konnte in Kombination mit einer Membran zu Wasserstoffreinigung betrieben werden.

Der erste in einem Brennstoffzellenfahrzeug eingebaute Steam-Reformer wurde von Daimler-Chrysler 1997 im Konzeptfahrzeug NECAR 3 präsentiert, wobei nur begrenzte Information über die Konstruktionsweise vorliegt. Der Reaktor wurde durch einen katalytischen Brenner mit Anodenabgas der Brennstoffzelle oder mit Methanol beheizt. Die lange Vorwärmzeit bis zum Erreichen der Betriebstemperatur des Reformers von etwa 20 Minuten lässt vermuten, dass es sich um einen klassischen Festbettreaktor mit Katalysatorschüttung handelte. Die CO-Feinreinigung erfolgte durch eine nachgeschaltete selektive Oxidation. Vom Hersteller wurde als Leistung des Fahrzeugs ein Wert von 50 kW angegeben, die Reichweite einer Tankfüllung von 40 Litern Methanol lag bei etwa 400 km [88]. Später wurde ein dem NECAR 3 ähnliches Fahrzeug durch Nissan [89] vorgestellt, wobei ebenfalls ein Vorwärmzeit des Reaktors von 10 zu 20 Minuten bis zum Erreichen der Betriebstemperatur erwähnt wird.

Zur Vermeidung von Wärmeübergangslimitierungen und zur Verbesserung des transienten Verhaltens eines Dampfreformers kann die Reaktion auch in Wärmetauscherreaktoren mit katalytischer Beschichtung der Wände erfolgen, wobei in den Kanälen abwechselnd die endotherme Reformierungsreaktion von Methanol und die exotherme Verbrennung von Anodenabgasen oder Methanol durchgeführt werden. Untersuchungen dazu sind z.B. in [90] zu finden. Als Nachteil im Vergleich zum Festbettreaktor wird dabei noch die geringe Volumenaktivität des Reaktors aufgrund der dünnen Beschichtung und die dadurch bei gleicher Belastung schneller auftretende Deaktivierung des Katalysators angegeben.

Reaktoren, die die partielle Oxidationsreaktion ausnutzen, können sowohl als katalytische als auch als nichtkatalytische Reaktoren ausgelegt werden. Aufgrund der hohen Exothermie der Reaktion mit Sauerstoff kann eine Umsetzung bei hoher Temperatur (>1000 °C) als homogene Reaktion bzw. leicht katalytisch unterstützt stattfinden. Ein Vorteil dieser hohen Temperatur ist die Einsetzbarkeit verschiedenartiger Wasserstoffträger ("multi-fuel concept") wie Benzin, Methanol oder Erdgas im gleichen Reformer. Nachteilig ist, dass bei hohen Temperaturen aufgrund der Gleichgewichtslage als Hauptprodukt Kohlenmonoxid anfällt, so dass noch eine mehrstufige Shift-Anlage zur Verminderung des CO-Gehalts nachgeschaltet werden muss. Reformer dieser Art wurden beispielsweise von Arthur D. Little [91-94] vorgestellt. Prinzipiell muss jedoch festgestellt werden, dass konstruktive Details wie die Art der verwendeten Katalysatoren oder die Betriebstemperaturen kommerzieller

Reaktoren oft nicht erhältlich sind, was einen Vergleich des Arbeitsprinzips (katalytisch/nichtkatalytisch) schwierig macht.

Reformer, die die katalytische partielle Oxidation von Methanol nutzen, wurden von Johnson-Matthey [95-98] und vom Argonne National Laboratory [77, 99] gebaut. Die auch bei diesen Reaktoren auftretenden hohen Temperaturen können durch die Zugabe von Wasser zum Feed verringert werden, wobei der Reaktor dann als autothermer Reformer aufgefasst werden kann und auch eine höhere Wasserstoffausbeute erzielt wird.

Problematisch für den Bau grösserer autothermer oder exothermer Reaktoren ist wiederum die thermische Kontrollierbarkeit der Reaktion, da durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der endothermen Methanol-Dampfreformierung und des exothermen Sauerstoffumsatzes am Reaktor Anfang Temperaturspitzen auftreten. Dieses Problem wurde kürzlich durch das Reaktorkonzept von Schüßler [100] elegant gelöst. Der für XCELLSIS (Tochterfirma von Daimler-Chrysler und Ballard) entwickelte Reaktor zeichnet sich durch ein sehr kurzes Katalysatorbett von nur 2 mm Länge aus. Es besteht aus einer zu Scheiben verpressten porösen Kupfermatrix, in die der eigentliche Cu/ZnO/Al₂O₃-Reformierkatalysator eingebettet ist. Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des Kupfers, die geringe absolute Gasgeschwindigkeit im kurzen Katalysatorbett und die räumliche Nähe der beiden Reaktionszonen ergibt sich ein sehr effektiver Wärmetransport in der Schicht. Mit diesem Aufbau kann ausserdem ein Scale-up problemlos durch Erhöhen der Plattenfläche durchgeführt werden, da sich dabei die Gasgeschwindigkeit im Katalysator und somit das thermische Verhalten - da keine externen Wärmeaustauschflächen gebraucht werden - nicht ändert. In der Praxis werden dazu mehrere einzelne Platten zu ziehharmonikaförmigen Einheiten verbunden, so dass eine hohe anströmbare Oberfläche pro Reaktorvolumen erreicht wird. Zur gleichmässigen Verteilung des Sauerstoffs im Reaktor sind die Platten feedseitig an der Oberfläche mit einer diffusionshemmenden Schicht versehen. Obwohl das sich in einem solchen Reaktor einstellende Temperaturprofil vermutlich nur sehr schwer messbar ist, kann von einer sehr guten Isothermie der Konstruktion ausgegangen werden. Der Reaktor soll zusätzlich problemlos, d.h. in weniger als einer Minute, von Raumtemperatur kaltstartfähig sein.

Als Nachteil muss der relativ hohe Druckabfall über den Reaktor von etwa 600 mbar angesehen werden, der durch die Konstruktionsweise der Platten hervorgerufen wird. Weitere Problempunkte könnten eine ungenügende Temperaturwechselstabilität an

den Verbindungspunkten der einzelnen Platten sowie eine Instabilität der Cu-Matrix gegenüber Sauerstoff im heißen Zustand sein.

2.6.3. Besonderheiten beim Betrieb von Brennstoffzellen mit Reformat

Der Betrieb einer Brennstoffzelle mit Reformat stellt im Vergleich zum Betrieb mit Reinwasserstoff zusätzliche Anforderungen an das Gesamtsystem. Prinzipiell handelt es sich bei einem Reformatgas um eine wasserstoffreiche Gasmischung, deren weitere Bestandteile im günstigsten Fall als Inertkomponenten betrachtet werden können. Da die Zellspannung der Brennstoffzelle nach der Nernst'schen Gleichung (2.6)

$$U_{\text{ZELL}} = U^{\ominus} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{O}_2]^{1/2}} \quad (2.6)$$

direkt von der Wasserstoffkonzentration an der Oberfläche abhängt, muss beim Betrieb mit Reformat, insbesondere bei hoher Wasserstoffausnutzung durch die dabei auftretende weitere Absenkung der Konzentration, mit einer geringeren Zellspannung und somit auch einer geringeren Leistung der Zelle gerechnet werden. Ein weiteres Problem stellt bei laminarem Fluss in der Zelle die Ausbildung einer wasserstoffarmen Grenzschicht an der Elektrodenoberfläche dar, wodurch ebenfalls die Zellspannung verringert wird. Um diesen Effekt zu minimieren, muss der Gasfluss durch entsprechend gewähltes Zelldesign turbulent gestaltet werden. Dies kann durch Einführung eines Flussfeldes in der Bipolarplatte geschehen.

Nachteilig auf die Effizienz eines reformatbetriebenen Brennstoffzellensystems kann sich ebenfalls auswirken, dass eine Rückführung (Recycling) des im Anodenabgas enthaltenen Wasserstoffs nicht ohne weiteres möglich ist, da sich die Konzentrationen der weiteren enthaltenen Komponenten (CO_2 , N_2) erheblich aufbauen würden.

2.6.4. Einfluss der Reformatkomponenten auf die PEM-Brennstoffzelle

Die im Reformat neben Wasserstoff enthaltenen Komponenten haben unterschiedliche Auswirkungen auf die Anode [101]. Stickstoff kann beispielsweise als Inertkomponente behandelt werden, die nur einen Verdünnungseffekt hervorruft. Das wichtigste Kriterium für die Reinheit des Reformats ist der Kohlenmonoxidgehalt. Dieser liegt in Reformaten üblicherweise im Bereich von etwa 0.5 bis 5 % [77, 95, 96, 99, 102], an der Anode sind jedoch abhängig von der Art des Elektrokatalysators schon bei CO -Konzentrationen von 5 bis 100 ppm erhebliche Leistungseinbußen zu verzeichnen

[103, 104]. Die starke Vergiftungswirkung von Kohlenmonoxid beruht auf seiner extrem hohen Adsorptionswahrscheinlichkeit an den verwendeten Edelmetall-Elektrokatalysatoren. Dadurch blockiert CO die für die Wasserstoffadsorption wichtigen aktiven Zentren und unterbindet somit die Zellreaktion. Die Vergiftung erfolgt sehr schnell und bei geringsten CO-Konzentrationen, ist jedoch reversibel.

Zur Vermeidung der CO-Vergiftung des Elektrokatalysators ist die Einführung eines CO-Feinreinigungsschrittes zwischen Reformer und Brennstoffzelle notwendig. Dafür wird im Moment die selektive Oxidation (*preferential oxidation - PROX*) des Kohlenmonoxids im wasserstoffreichen Reformat als vielversprechendste Lösung angesehen [105-109]. Diese Methode, bei der das Kohlenmonoxid durch genau dosierte Mengen von Luft über einem Edelmetallkatalysator bei etwa 100 °C mit möglichst hoher Selektivität oxidiert wird, beruht auf der gleichen chemisch-physikalischen Ursache wie die Vergiftung des Anodenkatalysators der Brennstoffzelle: CO wird an Edelmetallen wie Pt oder Ru selektiv adsorbiert und kann dadurch mit Luftsauerstoff umgesetzt werden. Die dabei erreichten Selektivitäten liegen in Bereich von über 50 %, d.h. pro umgesetztes Molekül CO wird maximal ein Molekül Wasserstoff verbraucht. Durch gezielte Mehrschritt-Oxidation [110] kann die Sauerstoffzugabe sehr genau erfolgen, so dass die unerwünschte Wasserstoffoxidation minimiert wird.

	PROX	Membran
Druckbereich	leicht erhöhter Normaldruck	größer 5 bar
Produktreinheit	CO-freies Reformat	rein - H ₂
Materialkosten	gering	hoch (Edelmetall)
Handhabung	?	Membran sehr empfindlich
Arbeitstemperatur	ca. 100 °C	ca. 300 °C
Externe Beheizung	keine	notwendig
CO-Messung	notwendig für O ₂ -Zugabe	nicht notwendig

Tabelle 4: Vergleich zwischen PROX (präferentieller Oxidation) und Membranverfahren zur CO-Feinreinigung des Reformatgases

Eine weitere Option für die CO-Feinreinigung stellt die Nutzung von wasserstoffdurchlässigen Membranen dar, beispielsweise aus Pt, Pd/Ta oder Pd/Ag

[111-113]. Diese können ein praktisch CO-freies Gas erzeugen, das analog wie Reinwasserstoff verwendet werden kann [114]. Der für die Membranen notwendige Überdruck kann aber nur bei der endothermen Methanol-Dampfreformierung ökonomisch sinnvoll erzeugt werden, da bei dieser Reaktion keine Gase im Feed komprimiert werden müssen. Ein weiterer Nachteil ist die Empfindlichkeit der nur wenige Mikrometer dünnen Membranen gegenüber Druckschwankungen sowie die hohe Betriebstemperatur von ca. 300 °C, die nur durch externe Beheizung erreicht wird. Ausserdem sei noch erwähnt, dass bei Verwendung einer Membran immer Restwasserstoff im Retentat verbleibt, der in der Brennstoffzelle nicht zur Verfügung steht. Diese Nachteile machen momentan die selektive katalytische Oxidation zur technisch bevorzugten Lösung, es ist jedoch nicht auszuschliessen, dass mit der Entwicklung billiger und robuster Membranen mit hoher Permeation bei niedrigen Drücken diese Technologie wieder aufgegriffen werden könnte.

Der Aufwand im CO-Feinreinigungsschritt kann durch die Erhöhung der CO-Toleranz der Brennstoffzelle drastisch gesenkt werden, wenn beispielsweise der akzeptierte CO-Gehalt von 10 ppm auf 100 ppm erhöht wird. Ansätze dafür sind die Entwicklung von CO-toleranten bimetallischen Elektrokatalysatoren, beispielsweise Pt/Ru [103, 115] oder die Erhöhung der Zelltemperatur, um die CO-Desorption zu verbessern. Ausserdem kann der letzte Schritt einer CO-PROX direkt in die Brennstoffzelle integriert werden. Diese als "air-bleed" bezeichnete Technik besteht in der Dosierung geringer Mengen Sauerstoff in das Anodengas, wodurch eine Oxidation des am Elektrokatalysator adsorbierten Kohlenmonoxids erreicht wird. Damit kann beispielsweise durch Zugabe von 2 % Luft der Betrieb einer mit Pt beladenen Zelle praktisch ohne Leistungseinbussen bei einem CO-Gehalt im Anodengas von 100 ppm ermöglicht werden, bei Verwendung von Pt/Ru als Elektrokatalysator genügt bereits eine Luftzugabe von 1 % Luft, um diesen Effekt zu erzielen [104, 112].

Eine sehr neue und vielversprechende Möglichkeit der Erhöhung der CO-Toleranz stellt die pulsformige Veränderung des Anodenpotentials der Zelle dar [116]. Dabei wird das Anodenpotential soweit erhöht, dass das adsorbierte CO elektrochemisch oxidiert wird. Durch Anpassung der Pulsdauer und Pulsfrequenz an die CO-Konzentration wurde ein Betrieb der Brennstoffzelle bis zu einem CO-Gehalt von 1 % ermöglicht.

Neben Kohlenmonoxid können auch andere Bestandteile des Reformats nachteilige Wirkung für die Brennstoffzelle haben, wobei allgemein deren Auswirkungen geringer als die von Kohlenmonoxid sind. Kohlendioxid beispielsweise hat einen milden

Vergiftungseffekt auf den Elektrokatalysator, da es zwar bedeutend schwächer auf der Edelmetalloberfläche gebunden wird als CO, dort aber durch Reaktion mit Wasserstoff CO bilden kann und somit den Katalysator vergiftet. Dies spielt jedoch aufgrund der langsamen Kinetik der Reaktion bei den niedrigen Zelltemperaturen von rund 60 bis 90 °C nur eine geringe Rolle für die Zelleistung [117].

Nach dem gleichen Prinzip, d.h. ebenfalls durch Bildung von CO an der Oberfläche, erfolgt die Vergiftung durch Methanol. Hier werden Mengen unter 1 % als unproblematisch angesehen [101]. Da ein effizienter Reformer möglichst kompletten Methanolumsatz zeigen sollte und Spuren von Methanol im PROX-Schritt verbrannt werden können, ist diese Grenze auch als erreichbar anzusehen. Analoges lässt sich für DME sagen.

Nichtumgesetztes Wasser bzw. Wasser als Produkt der PROX wird für die Feuchthaltung der Membran benötigt und stellt somit eher einen gewünschten Gasbestandteil dar.

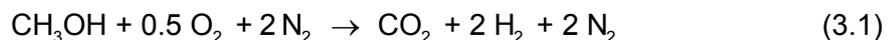
Die genannten Punkte zeigen, dass der Betrieb von PEM-Brennstoffzellen mit Reformat im Vergleich zum Reinwasserstoffbetrieb zusätzliche Probleme aufwirft; prinzipiell lässt sich jedoch vermuten, dass durch die Kombination der externen Feinreinigung mit der internen Erhöhung der CO-Toleranz ein Betrieb von Brennstoffzellen mit CO-haltigem Reformat auch unter transienten Bedingungen mit den dabei erwarteten CO-Spitzen möglich sein wird.

3. Thermodynamische Grundlagen des autothermen Reformierens

3.1. Feedzusammensetzung des autothermen Reaktors

Das Ziel der Wasserstoffbereitstellung für mobile Anwendungen stellt einige klare Anforderungen an die Bau- und Betriebsweise eines Reaktors. Ein wichtiger Aspekt ist die Gewährleistung der thermischen Selbsterhaltung (Autothermie) der Reaktion nach Beendigung der Start-up-Phase. Dies bedeutet, dass der Reaktor ohne Wärmezufuhr von aussen arbeiten muss. Bei reiner partieller Oxidation (exotherm) ist dies wohl problemlos erreichbar. Wird dem Feed jedoch Wasser zugesetzt, um die Wasserstoffausbeute durch die dann ablaufende endotherme Dampfreformierung zu erhöhen, darf die Gesamtwärmebilanz des Systems nicht negativ werden, um immer noch eine Erhaltung der Reaktion zu gewährleisten. Die ist nur bis zu einem genau definierten Verhältnis zwischen Methanol und Wasser möglich, eine weitere Erhöhung des Wassergehalts würde die Gesamtreaktion endotherm machen, was beispielsweise zu unvollständigem Umsatz führen könnte.

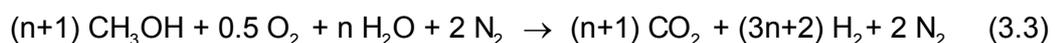
Die Kopplung der partiellen Oxidation (3.1)



und der Dampfreformierung (3.2)



ergibt eine Gleichung der Form



wobei n das Verhältnis zwischen Dampfreformierung und partieller Oxidation darstellt. Durch Kenntnis der Reaktionsenthalpie der Bruttoreaktion als Funktion des Parameters n kann das Verhältnis von Methanol zu Wasser und Sauerstoff im Feed eingestellt werden.

Zur Gewichtsminimierung des gesamten Systems sowie möglicherweise zur Verringerung von Temperaturspitzen wäre es möglich, den Reaktor direkt mit flüssigem Feed ohne vorherigen Verdampfungsschritt zu betreiben. Das Methanol-Wasser-Gemisch würde dabei direkt auf das heisse Katalysatorbett gesprüht und dort verdampft.

Im nachfolgenden Abschnitt werden Berechnungen zur Feedzusammensetzung unter verschiedenen Annahmen gezeigt. Die dabei verwendeten Daten sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

	Bildungsenthalpie			Verdampfungsenthalpie	Gaswärmekapazitäten
	$\Delta_B H(T) = A + B T + C T^2$			$\Delta_V H$	C_p
	in kJ mol^{-1} ^(a)			in kJ mol^{-1} ^(b)	in J (mol K)^{-1} ^(c)
	A	B	C		
CH ₃ OH	$-1.882 \cdot 10^2$	$-4.982 \cdot 10^{-2}$	$-2.079 \cdot 10^{-5}$	35.39	43.89
H ₂ O	$-3.934 \cdot 10^2$	$1.591 \cdot 10^{-4}$	$-1.394 \cdot 10^{-6}$	40.66	33.58
CO ₂	$-1.122 \cdot 10^2$	$8.118 \cdot 10^{-3}$	$-8.042 \cdot 10^{-6}$	-	37.11
N ₂				-	29.13
H ₂				-	28.82

Tabelle 5: Für die Berechnungen verwendete thermodynamische Grössen: ^(a) aus [118], ^(b) aus [53], ^(c) aus [119]

a) Berechnung von n bei ausschliesslicher Betrachtung der Reaktionsenthalpie

Bei dieser Berechnung wurden die Reaktionsenthalpien der Reaktionen (3.1) und (3.2) bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Aus der Bedingung $\Delta_R H = 0$ für die Gesamtreaktion (3.3) erhält man die Temperaturabhängigkeit des Parameters n . Die Ergebnisse sind in Abb. 5 dargestellt.

Es zeigt sich, dass als gute Näherung für die Autothermie im Temperaturbereich von 250 °C...350 °C ein Verhältnis von 1 zu 3 zwischen partieller Oxidation und Dampfreformierung angenommen werden kann. Damit kann folgende Reaktionsgleichung formuliert werden:



Der maximale Wasserstoffgehalt im Produkt beträgt bei dieser Feedstöchiometrie 65% und liegt damit zwischen den Werten der beiden Teilreaktionen.

b) Berechnung der Stöchiometrie unter Beachtung der Verdampfungsenthalpie

Wird flüssiges Methanol-Wasser-Gemisch in den Reaktor eingespritzt, so muss bei autothermer Reaktorfahrweise neben der Reaktionswärme der Dampfreformierung auch die Verdampfungswärme $\Delta_V H_i$ der flüssigen Feed-Komponenten durch die Reaktionswärme der partiellen Oxidation erbracht werden. Die Wärmebilanz unter Einbeziehung des Verhältnisses n zwischen den beiden Reaktionen lautet dann:

$$0 = \Delta_R H_{\text{POX}} + n \Delta_R H_{\text{SR}} + (n+1) \Delta_V H_{\text{MeOH}} + n \Delta_V H_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.5)$$

$$n = \frac{-\Delta_R H_{\text{POX}} - \Delta_V H_{\text{MeOH}}}{\Delta_R H_{\text{SR}} + \Delta_V H_{\text{MeOH}} + \Delta_V H_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.6)$$

Die Ergebnisse werden ebenfalls in Abb. 5 gezeigt. Das Verhältnis zwischen partieller Oxidation und Dampfreformierung beträgt damit zwischen 1:1 und 1:1.1, die Näherung auf ersteren Wert führt zur Bruttogleichung



Mit dieser Stöchiometrie kann ein Wasserstoffgehalt von 55 % im Produktgas erreicht werden.

c) Berechnung von n unter zusätzlicher Annahme eines Abgaswärmeverlustes

Wenn man davon ausgeht, dass die heißen Produktgase nicht zur Feedvorheizung verwendet werden, ergibt sich ein Wärmeverlust, der von der Temperaturdifferenz $\Delta T = (\theta_{\text{aus}} - \theta_{\text{ein}})$ zwischen Eingang und Ausgang und der Wärmekapazität des Produktgases abhängt. Die Wärmebilanz aus dem vorherigen Abschnitt muss deshalb noch durch einen Verlustterm ergänzt werden:

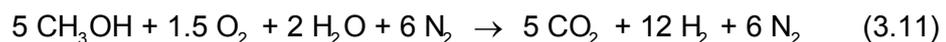
$$0 = \Delta_R H_{\text{POX}} + n \Delta_R H_{\text{SR}} + (n+1) \Delta_V H_{\text{MeOH}} + n \Delta_V H_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{verlust}} \quad (3.8)$$

mit
$$Q_{\text{verlust}} = \Delta T [n (c_P^{\text{CO}_2} + 3 c_P^{\text{H}_2}) + (c_P^{\text{CO}_2} + 2 c_P^{\text{H}_2} + 2 c_P^{\text{N}_2})] \quad (3.9)$$

Dabei werden die Wärmekapazitäten als temperaturunabhängig angesehen. Die Kombination der beiden Gleichungen führt zu

$$n = \frac{-\Delta_R H_{\text{POX}} - \Delta_V H_{\text{MeOH}} - (c_P^{\text{CO}_2} + 2c_P^{\text{H}_2} + 2c_P^{\text{N}_2}) \Delta T}{\Delta_R H_{\text{SR}} + \Delta_V H_{\text{MeOH}} + \Delta_V H_{\text{H}_2\text{O}} + (c_P^{\text{CO}_2} + 3c_P^{\text{H}_2}) \Delta T} \quad (3.10)$$

Unter Annahme einer Feedtemperatur von 20°C und einer Abgastemperatur von 250 °C erhält man für Reaktortemperaturen zwischen 250 °C und 350 °C ein Verhältnis von partieller Oxidation zu Dampfreformierung von etwa 1 zu 2/3, was folgender Bruttoreaktionsgleichung entspricht:



Mit dieser Feedstöchiometrie von 82 zu 18 Massenteilen Methanol und Wasser beträgt der stöchiometrisch maximal mögliche Wasserstoffgehalt im Produkt 43%.

d) Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

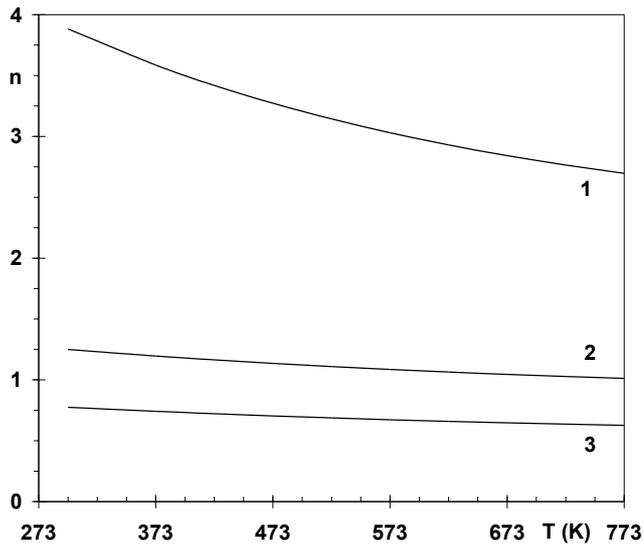


Abb. 5: Temperaturabhängigkeit des Parameters n (siehe Gleichung (3.3)) unter verschiedenen Randbedingungen. 1 - bei ausschliesslicher Betrachtung der Reaktionsenthalpien, 2 - bei Aufbringung der Feed-Verdampfungsenthalpie durch die Reaktion, 3 - bei zusätzlichem Abwärmeverlust durch eine Abgastemperatur von 250 °C

In Abb. 5 ist der stöchiometrische Parameter n für alle drei Annahmen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur aufgetragen (tabellierte Werte: siehe Anhang 1). Es zeigt sich, dass die für die Verdampfung des Feeds zuzuführende Wärme sowie der Wärmeverlust über das Abgas erhebliche Auswirkungen auf die Wärmebilanz des Systems haben. Durch effektiven Wärmetausch zwischen den Stoffströmen könnte dieser Betrag minimiert werden, was die Gesamteffizienz des Fahrzeugs verbessern würde. Diese Optimierung des Wärmetauschs geht jedoch mit einer Erhöhung des Fahrzeuggewichts durch die nötigen Wärmetauscher einher. Da die Abwärme der Brennstoffzelle auf dem Niveau von 60 °C bis 80 °C nur zur Vorwärmung, nicht jedoch zur Verdampfung des Feeds ausreicht, die Wärmekapazität des Reformierabgases zwar vom Temperaturniveau, jedoch nicht vom Wärmeinhalt her die Verdampfung des Feeds ermöglichen kann, ausserdem bei Lastwechseln eine Rückkopplung unvermeidbar wäre, ergeben sich zwei mögliche Lösungen:

1. Betrieb des Reaktors mit flüssigem Methanol, d.h. Verdampfung im heissen Katalysatorbett
2. Verdampfung des Feeds mit einem externen katalytischen Brenner, der mit Methanol (in der Startphase und im transienten Bereich) oder mit nichtumgesetztem Wasserstoff (Anodenabgas) der Brennstoffzelle betrieben wird.

Die externe Verdampfung wirkt sich vorteilhaft für den maximalen Wasserstoffgehalt im Produktgas aus, die interne Verdampfung verringert das Gewicht des Fahrzeuges. Welche Variante günstiger ist, kann nur über Systemanalysen, möglichst mit Modellierung des transienten Verhaltens herausgefunden werden.

3.2. Berechnung der maximal erreichbaren Reaktortemperatur

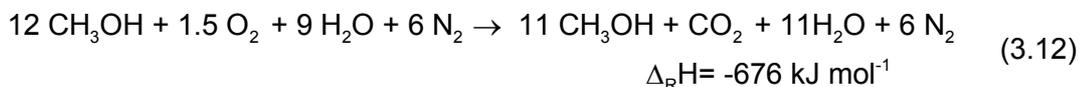
Zur Abschätzung der Durchführbarkeit des Prozesses sollten die maximal erreichbaren Temperaturen im Reaktor bekannt sein. Diese Maximaltemperatur ergibt sich als die adiabatische Temperaturerhöhung der Produktgase bei vollständigem Sauerstoffumsatz durch Totaloxidation, wobei ein Wärmeverlust über die Reaktorwand ausgeschlossen wird. Dies entspricht einer "worst case"-Annahme, die von einer Oxidationszone ohne Dampfreformierungsanteil am Reaktor Anfang ausgeht. Diese Maximaltemperatur stellt somit die theoretisch maximal erreichbare Temperaturspitze im Fall eines *run-away* dar. Seine Kenntnis ist für die Materialauswahl sowie die einzubauenden Sicherheitsmechanismen bedeutsam.

Es werden die drei Feedzusammensetzungen des vorhergehenden Abschnitts sowie die partielle Oxidation von Methanol nach Gleichung (3.1) untersucht.

a) Feedzusammensetzung $4 \text{ CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ O}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ N}_2$

Dieser Fall ist autotherm, wenn nur die angegebene chemische Reaktion betrachtet wird, d.h. die Reaktanden müssen gasförmig auf den Katalysator dosiert werden. Somit muss keine Reaktionsenergie für das Verdampfen zur Verfügung gestellt werden. Andererseits können Temperaturspitzen nicht durch verdampfendes Edukt gekühlt werden.

Bei ausschliesslichem Sauerstoffumsatz durch Totaloxidation kann aus den Edukten der Gleichung (3.4) folgende Reaktionsgleichung formuliert werden:



Die maximale Temperaturerhöhung ergibt sich nach

$$\Delta T = \frac{\Delta_R H}{\sum_i n_i c_p^i} \quad (3.13)$$

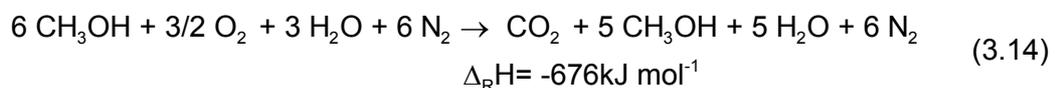
wobei $\sum_i n_i c_p^i$ die Gesamtwärmekapazität des Produktgasstromes (inkl. N_2) darstellt.

Mit diesem Ansatz erhält man eine adiabatische Temperaturerhöhung von 635 K.

Dieser Wert bedeutet, dass die Reaktion im ungünstigsten Fall einen Hot-Spot dieser Größenordnung produzieren kann. Die maximal erreichbare Reaktortemperatur bei einem run-away ergibt sich als Summe der Feedvorwärmtemperatur (mindestens 100 °C zur Wasserverdampfung) und der Hot-spot-Temperatur.

b) adiabatische Temperaturerhöhung bei gleichzeitiger Feedverdampfung

Bei Einsatz von unverdampftem Flüssigfeed kann die adiabatische Temperaturerhöhung verringert werden, da ein Teil der freiwerdenden Reaktionswärme für die Feedverdampfung aufgebracht werden muss. In diesem Fall wird jedoch eine etwas abweichende Zusammensetzung des Feeds (siehe Abschnitt 3.1 b) verwendet, damit die Gesamtenergiebilanz immer noch autotherm ist. Unter der Annahme, dass im ersten Reaktorteil nur Feedverdampfung und Totaloxidation von Methanol stattfinden, kann die adiabatische Temperaturerhöhung berechnet werden. Die Reaktionsgleichung bei vollständigem Sauerstoffumsatz durch Totaloxidation ist:



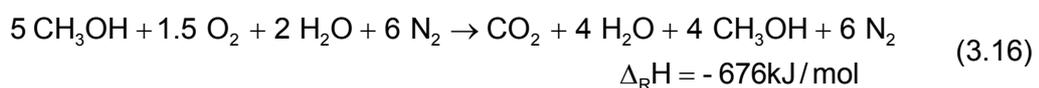
Die adiabatische Temperaturerhöhung erhält in diesem Fall man nach

$$\Delta T_{\text{ad}} = - \frac{\Delta_R H - \sum_i n_i \Delta_v H_i}{\sum_i n_i c_p^i} = 570 \text{ K} \quad (3.15)$$

Da der Feed nicht vorgeheizt - also mit Raumtemperatur zugeführt wird, beträgt die maximale mögliche Reaktortemperatur in diesem Fall etwa 600 °C. Der Prozess ist somit bei diesen Feedverhältnissen im Run-away-Bereich besser kontrollierbar.

c) Annahme von Flüssigfeed und Abwärmeverlust

Die Feedzusammensetzung für eine autotherme Fahrweise bei Einsatz von Flüssigfeed und zusätzlichem Wärmeverlust über das Abgas ($\theta = 250 \text{ °C}$) entspricht näherungsweise der Gleichung (3.11). Geht man wiederum von vollständigem Sauerstoffumsatz durch Totaloxidation nach (3.16) aus,

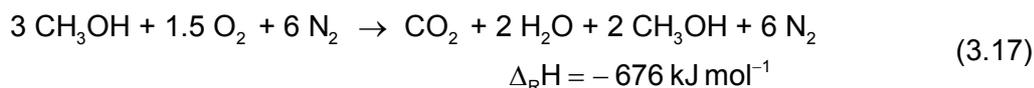


so ergibt sich mit der darin enthaltenen Stöchiometrie die adiabatische Temperaturerhöhung entsprechend Gleichung (3.15) mit 801 K. Der erhöhte Sauerstoffanteil im Feed sowie die geringere zu verdampfende Flüssigkeitsmenge im Vergleich zum

vorherigen Fall führt also zu einer bedeutend höheren maximalen adiabatischen Temperaturerhöhung.

d) Berechnung bei Einsatz von reinem Methanol (ohne Wasserzugabe)

Die Feedzusammensetzung der partiellen Oxidation von Methanol nach Gleichung (2.2) führt bei komplettem O₂-Umsatz durch Totaloxidation zu folgender Stöchiometrie:



Die Berechnung der adiabatischen Temperaturerhöhung unter Beachtung der Verdampfungsenthalpie von Methanol erfolgt analog den vorangegangenen Rechnungen. Man erhält eine maximale adiabatische Temperaturerhöhung von 1554 K.

d) Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Tabelle 6 zeigt die Zusammensetzungen von Feed und Produkt (bei jeweils 100% Umsatz und Ausbeute) sowie die maximal erreichbaren Reaktortemperaturen.

Reaktionsführung	Feed			T _{out} - T _{in} K	Produkt H ₂ (%)	ΔT _{ad} ¹ (K)
	Zustand	n _{MeOH}	n _{H₂O}			
exotherm	flüssig	1	0	0	40	1554
autotherm	gasf.	1	0.75	0	65	635
	flüssig	1	0.5	0	55	570
	flüssig, 20°C	1	0.4	250	43	801

Tabelle 6: Zusammenfassung der berechneten Werte ¹ bei ausschliesslicher Totaloxidation

Anhand der Werte ist erkennbar, dass die bei der Reaktion möglichen Temperaturspitzen weit über die für einen sinnvollen Reaktorbetrieb gesetzten Grenzen hinausgehen. Obwohl die autotherme Fahrweise gegenüber der exothermen partiellen Oxidation eine wesentliche Absenkung der adiabatischen Temperatur ermöglicht, sind gerade bei dieser Fahrweise die Konsequenzen für die Reaktorkonstruktion erheblich: da die entstehende Wärme nicht einfach an die Umgebung abgeleitet werden darf, sondern komplett zwischen Oxidations- und Dampfreformierungszone ausgetauscht werden muss, ist ein solcher Reaktor vermutlich nicht als klassischer Schüttbettreaktor betreibbar. Der von Schüßler [100, 120] entwickelte und in Abschnitt 2.6.2 erwähnte Reaktor trägt diesem Fakt auf elegante Weise Rechnung.

Da die für die Dampfreformierung von Methanol als aktiv bekannten Katalysatoren ausnahmslos auch die Oxidation von Methanol katalysieren, ist eine abgestufte Mischung unterschiedlich aktiver Oxidations- und Dampfreformierungskatalysatoren zur Nivellierung des Temperaturprofils nicht möglich.

3.3. Gleichgewichtsberechnungen

Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen zum autothermen Reformieren können einen ersten wichtigen Hinweis auf günstige Temperaturbereiche für die Prozessführung und die dabei zu erwartenden Umsätze und Ausbeuten geben. Ausserdem kann die Tendenz zur Bildung von Nebenprodukten abgeschätzt werden. Relevanz erhält die Betrachtung auch für Reaktoren, die mit wechselnder Belastung betrieben werden, da im Teillastbereich durch die hohe Verweilzeit der Gase mit der Einstellung des chemischen Gleichgewichtszustandes gerechnet werden kann.

Wie in Abschnitt 2.6.4 begründet, kommt dem Nebenprodukt Kohlenmonoxid bei der Methanolreformierung besondere Bedeutung zu. Deshalb wurde CO neben den Feedkomponenten (CH_3OH , H_2O , N_2 , O_2) und den Komponenten des idealen Produktgases (CO_2 , H_2) bei den Berechnungen berücksichtigt. Die Bildung von Dimethylether wurde nicht betrachtet, da dieser als Nebenprodukt weniger Bedeutung hat als CO (siehe 2.6.4) und die DME-Bildungsreaktion durch die Wahl des Katalysators stark unterdrückt werden kann.

Zur Berechnung der Konzentrationen im Reaktor wurden die Reaktionen Dampfreformierung (SR), partielle Oxidation (POX) und Konvertierung (WGS) gewählt. Die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten (3.18) bis (3.20) dieser drei Reaktionen beschreiben das System zusammen mit den drei Elementbilanzen für C, H und O komplett.

$$K_{\text{SR}} = \frac{n_{\text{CO}_2} n_{\text{H}_2}^3}{n_{\text{MeOH}} n_{\text{H}_2\text{O}} (\sum_i n_i)^2} \quad (3.18)$$

$$K_{\text{WGS}} = \frac{n_{\text{CO}_2} n_{\text{H}_2}}{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.19)$$

$$K_{\text{POX}} = \frac{n_{\text{CO}_2} n_{\text{H}_2}^2}{n_{\text{MeOH}} n_{\text{O}_2}^{1/2} (\sum_i n_i)^{1.5}} \quad (3.20)$$

Die temperaturabhängigen Werte für die Gleichgewichtskonstanten K_i wurden nach Gleichung (3.21)

$$\Delta_R G_i^\ominus = -R T \ln K_i \quad (3.21)$$

aus den freien Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R G^\ominus$ berechnet. Die Temperaturabhängigkeiten der Gibbs-Enthalpien wurden [118] entnommen.

Das Gleichungssystem kann aufgrund der sehr hohen Werte der Gleichgewichtskonstanten für die partielle Oxidation im gesamten Temperaturbereich dahingehend sinnvoll vereinfacht werden, dass der Sauerstoffumsatz als komplett betrachtet wird. Damit erhält man ein System aus drei Elementbilanzen sowie zwei Gleichgewichten (Dampfreformierung und Konvertierung). Dieses System konnte mit der Software MATHEMATICA [121] gelöst werden.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind grafisch in Abb. 6 dargestellt. Es zeigt sich, dass mit steigender Temperatur der Methanolumsatz zunimmt, wobei schon bei 200 °C mehr als 99.9 % Methanolumsatz möglich sind. Die CO-Gehalte steigen mit erhöhter Temperatur ständig an, bei 300 °C wird ein Gehalt von 5.3 % berechnet, bei etwa 500 °C wird eine jeweils 50 %ige Selektivität von CO und CO₂ erreicht. Das Maximum der Wasserstoffproduktion im Gleichgewicht liegt bei etwa 200 °C und 62.3 %. Da die Kurve in diesem Bereich jedoch relativ flach verläuft, werden auch bei höheren Temperaturen noch Gleichgewichtskonzentrationen um 60 % erreicht. Eine hohe CO₂-Selektivität des verwendeten Katalysators und eine langsam ablaufende umgekehrte Shift-Reaktion ermöglichen prinzipiell auch Wasserstoffgehalte über der Gleichgewichtskonzentration, die durch die Stöchiometrie gesetzte Grenze liegt jedoch bei 65 %.

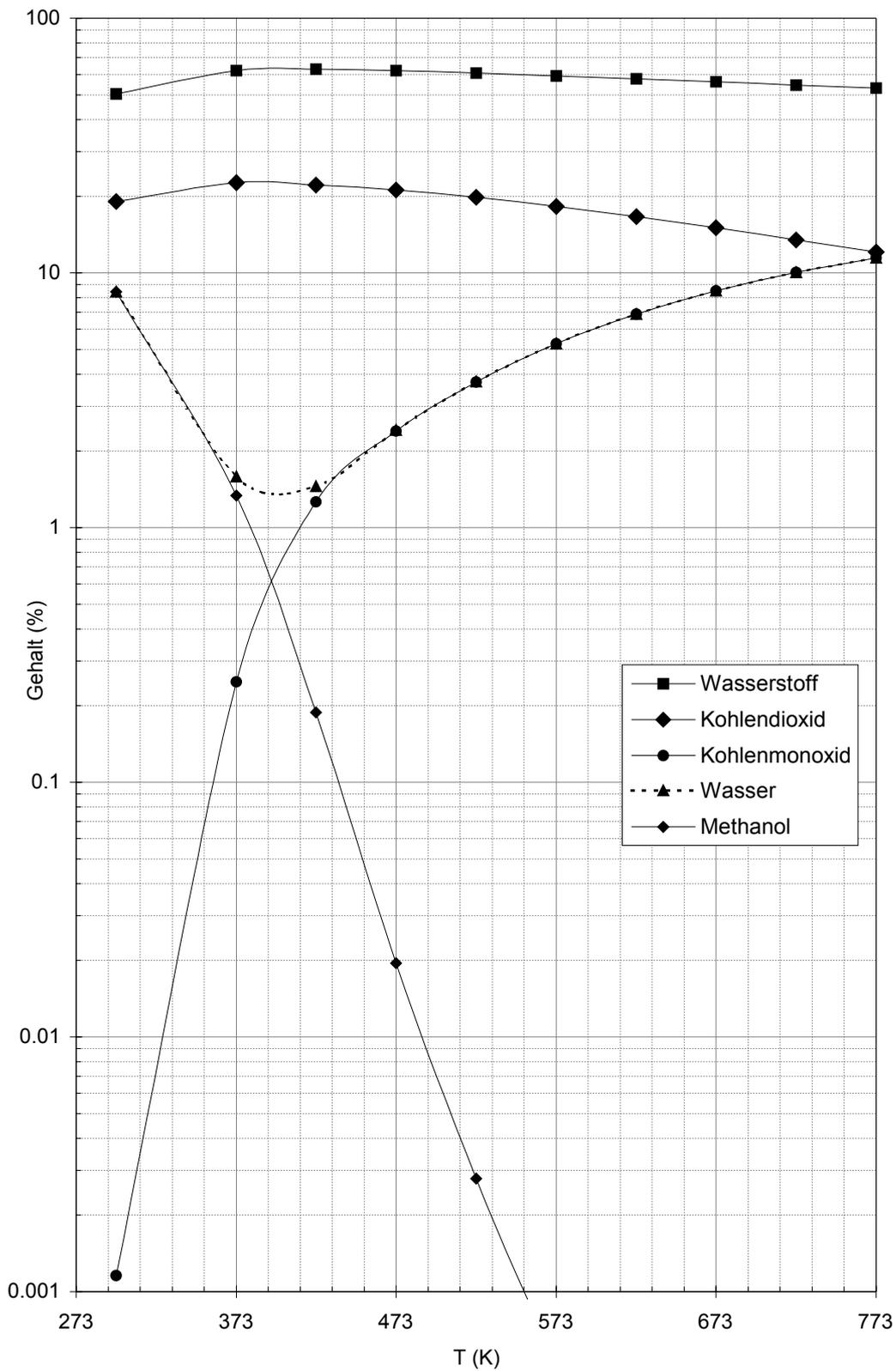


Abb. 6: Gleichgewichtszusammensetzung eines Methanol-Reformats in Abhängigkeit von der Temperatur. Stöchiometrie der Reaktanden entsprechend Gleichung (3.4) unter Annahme vollständigen Sauerstoffumsatzes.

4. Experimenteller Teil

Die in dieser Arbeit enthaltenen Messergebnisse wurden an einer Reihe verschiedener Geräte und Installationen ermittelt. Da die Ergebnisse der einzelnen Versuche gemeinsam mit deren Auswertung behandelt werden, wurde zu Gunsten der Übersichtlichkeit der Beschreibung der einzelnen verwendeten Messmethoden und Geräte deshalb ein eigenes Kapitel eingeräumt.

4.1. Thermogravimetrie mit Fourier-Transform-Infrarot-Detektion (TG-FTIR)

Für die TG-FTIR-Versuche zum Screening der Dampfreformierungsaktivität verschiedener Katalysatoren wurde eine Kopplung aus Thermogravimeter (DuPont Instruments 951 Thermogravimetric Analyzer) und Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (Bomem MB 100 Michelson Series) mit MCT (*mercury cadmium telluride*)-Detektor eingesetzt. Die zu untersuchende Katalysatorprobe (30-100 mg) befindet sich während der Versuche in einem Edelstahlkörbchen, das an einem Quarzstab, welcher gleichzeitig als Waagenarm dient, in der beheizbaren Thermogravimetrie-Einheit aufgehängt ist. Nahe der Probe befindet sich ein justierbares Thermoelement, das zur Überwachung der Proben temperatur dient. Der Probenraum wird standardmässig mit 230 ml min^{-1} Helium gespült. Während des eingestellten Temperaturprogramms können verschiedene Reaktionsgase, wie beispielsweise Wasserstoff oder Sauerstoff, mittels Massenflussreglern in den die Probe umspülenden Gasstrom dosiert werden. Die von der Probe entwickelten Gase sowie die nicht umgesetzten Reaktionsgase werden durch den Heliumstrom in die Küvette des Infrarotspektrometers geleitet. Der Küvetten spülstrom, der zur Sauberhaltung des Fensters und der Spiegel nahe der Endplatten eingeführt wird, beträgt 1300 ml min^{-1} Helium. Dieser hohe Spülstrom garantiert eine gute zeitliche Auflösung der IR-Signale.

Die Anlage eignet sich gut für Screeningmessungen von Katalysatoren, da

- nur geringe Mengen (30...100 mg) an Probe benötigt werden,
- die Detektion mittels Infrarotspektroskopie sehr empfindlich ist,
- das Beladen mit Probe gegenüber Rohrreaktoren sehr schnell und unproblematisch erfolgt,
- die Aktivierung des Katalysators direkt im Gerät erfolgen kann,
- durch die Temperaturprogrammierung in kurzer Zeit ein guter Überblick über die Aktivität in einem weiten Temperaturbereich erreicht wird.

Um die für die Methanol-Dampfreformierung benötigte Mischung aus Methanol und Wasser in das Gerät einzubringen, kann aufgrund des hohen Dampfdrucks von Methanol und der grosse Siedepunktsdifferenz zwischen Methanol und Wasser nicht mit einer gasdurchströmten Waschflasche gearbeitet werden; die produzierte Gasmischung enthielte sonst fast ausschliesslich Methanol. Deshalb wurde auf eine Pumpe (RCT M16, Reichelt Chemietechnik) zurückgegriffen, die das Methanol-Wasser-Gemisch (Massenverhältnis 70/30, 0.31 ml h^{-1}) in ein beheiztes T-Stück einbringt, in dem der entstehende Dampf mit 50 ml min^{-1} Helium gemischt wird.

Das Methanol/Wasser-Verhältnis wurde so gewählt, dass bei kleinster Pumpleistung gerade keine oder nur sehr geringe Mengen Wasser in den nicht beheizten Schläuchen hinter dem Verdampfer auskondensierten. Obwohl so das kleinste technisch mögliche molare MeOH/H₂O-Verhältnis (4 zu 3) erreicht wurde, lag im Gas immer noch ein Überschuss an Methanol im Vergleich zur Stöchiometrie der Dampfreformierung (ideal: Wasser zu Methanol 1 zu 1) vor.

Das während der Reaktion am zu testenden Katalysator entstehende Gasegemisch wurde im Infrarotspektrometer analysiert, so dass die Feedkomponenten Wasser und Methanol sowie die Produkte Kohlenmonoxid und Kohlendioxid quantifiziert werden konnten.

4.2. Mikroreaktoranlage

Zur Durchführung der Katalysatortests im Mikroreaktormassstab stand eine Versuchsanlage zur Verfügung, die im Laufe der Arbeit mehrmals modifiziert wurde. Teile der Resultate wurden noch in einem Rohrreaktor erzielt, der sich im Inneren eines Injektors eines Gaschromatographen befand. Dieser Aufbau wurde bald zugunsten eines eigenständigen elektrischen Ofens aufgegeben. Ebenfalls wurde die

anfänglich verwendete Kombination aus GC-MS-Analytik und einem Wasserstoffdetektor (Modell 2506.1, Orbisphere) sowie einem elektrochemischen Sauerstoffdetektor (Modell 2123, Orbisphere) durch eine GC-Mehrsäulenschaltung mit Flammenionisationsdetektor und Wärmeleitfähigkeitsdetektor ersetzt. Diese für die meisten Messungen genutzte Anordnung ist im Folgenden umfassend beschrieben.

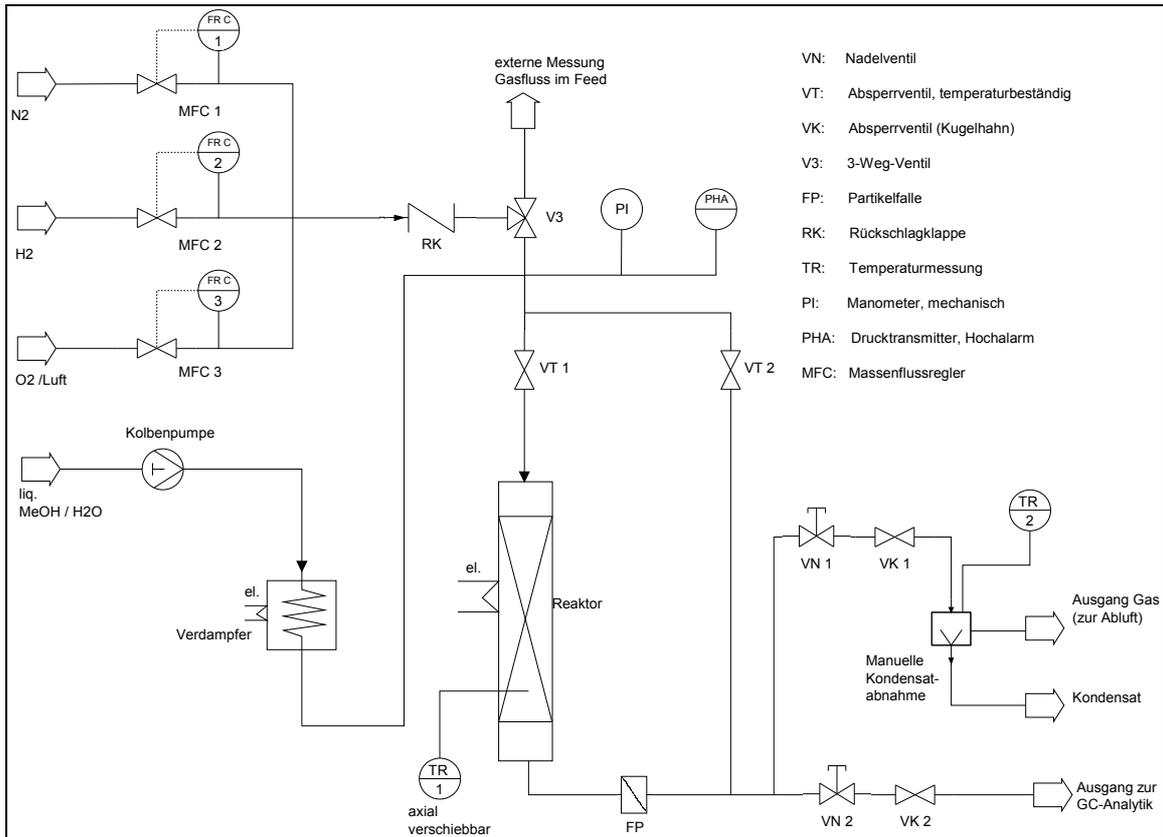


Abb. 7: Aufbau der Mikroreaktor-Testanlage

Aufbau

Der Aufbau der computergesteuerten Mikroreaktoranlage wird in Abb. 7 gezeigt. Die Dosierung der Reaktionsgase erfolgt über Massenflussregler der Bronkhorst HighTech-Serie, die eingestellten Flüsse können am Ausgang des Dreiweghahns V3 mittels elektronischem Gasflussmesser (ADM 2000, J&W Instruments) überprüft werden. Die flüssigen Reaktanden (Methanol, Wasser) werden über eine Zweikolbenpumpe (RCT M16, Reichelt Chemietechnik) in den elektrisch beheizten Verdampfer (Rohrwicklung mit Heizband, temperaturgeregelt) dosiert und danach mit den vorgeheizten gasförmigen Reaktanden vermischt. Mittels der temperaturbeständigen Edelstahl-Faltenbalgventile VT1 und VT2 (Nupro) kann der Eduktstrom wahlweise über den

Reaktor oder an diesem vorbei direkt zur Analyseneinheit geführt werden. Zur Gasanalyse kann der Fluss über die Probenschleife des Gaschromatographen über zwei Nadelventile VN1 und VN2 (Nupro Feindosierventil) eingestellt werden. Um eine Kondensatanalyse und Bilanzierung zu ermöglichen, befindet sich eine Tiefkühlfalle (Ethanol / flüssiger Stickstoff) im Hauptabgasstrom.

Der Reaktor ist ein innenseitig quarzbeschichtetes 1/4"-Stahlrohr (Supelco) mit einem Innendurchmesser von 4 mm. Darin befindet sich mittig ein 1.5 mm-Schutzrohr aus Edelstahl, das ein verschiebbares Thermoelement enthält. Die Heizung erfolgt über einen elektrischen Ofen (PSI-Eigenbau), der durch verschiedene Einsätze an Reaktorrohre bis zu einem äusseren Durchmesser von 1 cm angepasst werden kann. Die mit dem Ofen erreichbare Maximaltemperatur beträgt 650 °C, die isotherme (± 1 K) Zone hat bei dem verwendeten 1/4"-Rohr eine Länge von etwa 6 cm (siehe Abb. 8).

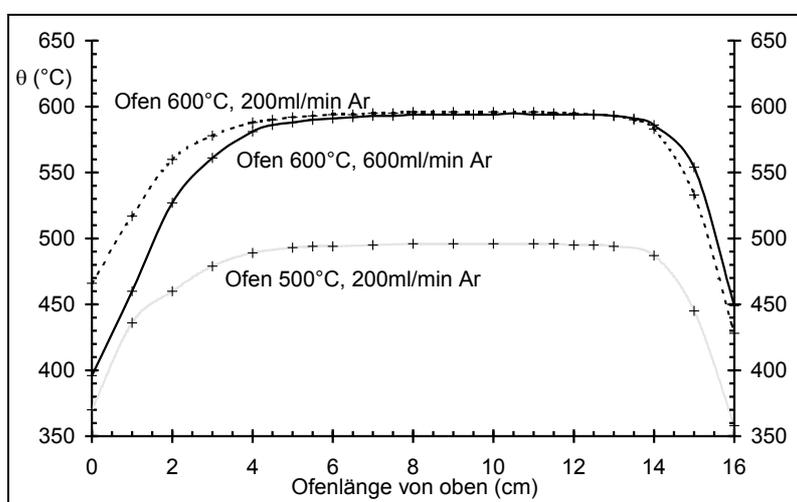


Abb. 8: Temperaturprofil des elektrischen Ofens bei verschiedenen Gasflüssen. Füllung: Sand, Körnung 1-2 mm

Die Anlage ist computergesteuert; d.h. die Temperaturen, der Anlagendruck, die Massenflussregler sowie die Pumpe werden direkt über ein in der Oberfläche LabView programmiertes *virtual instrument* überwacht und gesteuert, die Zeitverläufe der Werte können gespeichert werden. Durch eine automatische Abschaltung der Anlage im Falle von Temperatur- oder Druckalarm ist es möglich, Dauerversuche ohne eine ständige personelle Überwachung durchzuführen.

Produktanalyse

Die Analyse der Produktgase erfolgt in einem Gaschromatographen HP 5890II über eine Mehssäulenschaltung wie in Abb. 9 gezeigt. Der in der unteren Hälfte des Bildes

dargestellte Teil mit Ventil V4 und der Säule AT5 (30 m x 0.53 mm, Alltech) sowie dem Flammenionisationsdetektor (FID) dient der Analyse der organischen Komponenten des Gasstroms. Das dafür verwendete Trägergas ist Helium (Reinheit 4.6, zusätzlich durch ein Supelco "OMI-Tube" von Sauerstoffresten, Feuchtigkeit und Kohlenwasserstoffen gereinigt). Der in Abb. 9 in der oberen Hälfte dargestellte Teil mit Ventil V1, der HP-PlotQ-Säule (30 m x 0.53 mm, Hewlett Packard), dem Ventil V2, der Molekularsiebsäule MS 5Å (30 m x 0.53 mm, Hewlett Packard) und dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (thermal conductivity detector, TCD) dient hauptsächlich der Bestimmung der nichtkondensierbaren Gase, jedoch lassen sich damit ebenfalls Methanol, Wasser und DME bestimmen. In diesem Teil wird als Trägergas Neon (Reinheit 5.0, ebenfalls zusätzlich über ein Supelco OMI-Tube gereinigt) verwendet, da Helium keine eindeutige Detektion von Wasserstoff mittels TCD erlaubt. Dies ist auf die nichtlineare Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit einer H₂/He-Mischung von der H₂-Konzentration mit einem Minimum bei etwa 8 % zurückzuführen [122, 123]. Zur Lösung dieses Problems kann mit einer Mischung aus 8 % Wasserstoff in Helium oder mit Neon als Trägergas gearbeitet werden.

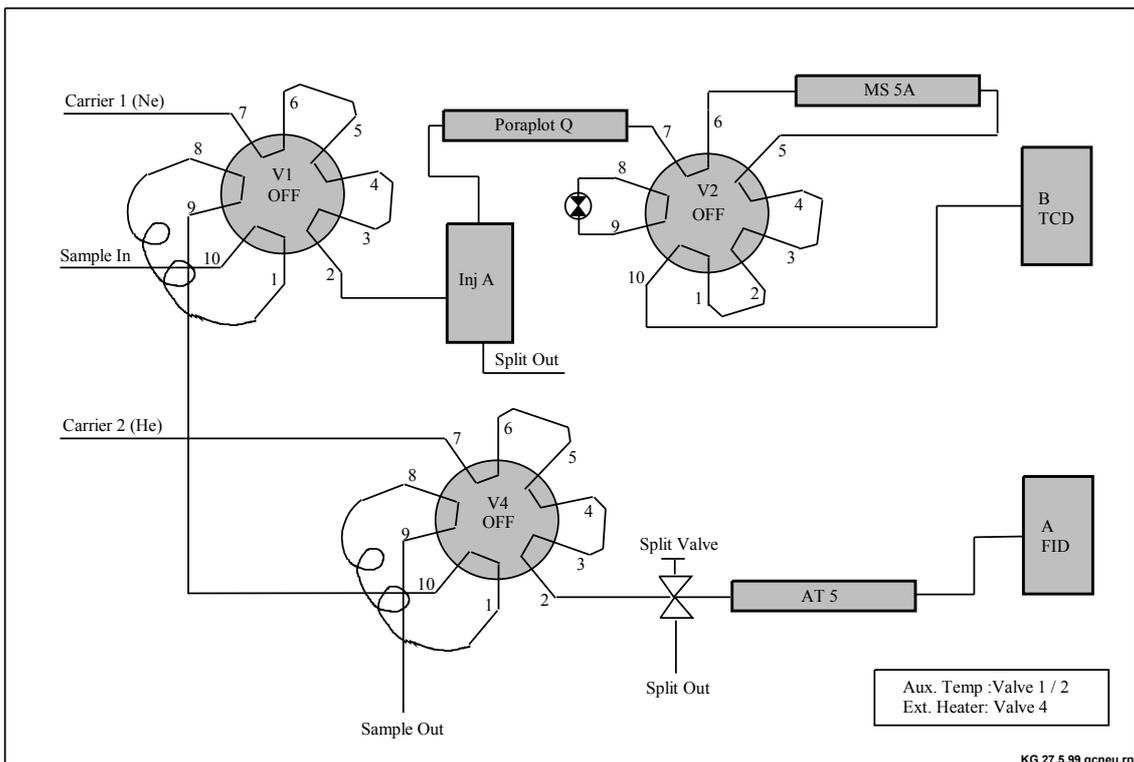


Abb. 9: GC-Mehrsäulenschaltung für die Produktanalyse der Mikroreaktoranlage

Unabhängig von der gaschromatographisch durchgeführten Analyse im Produktgasstrom kann für die Analyse des Wassergehaltes im Kondensat eine

coulometrische Wasserbestimmung nach Karl-Fischer an einem 737 KF Coulometer (Metrohm) durchgeführt werden.

Im Grundzustand der Säulenschaltung, wie in Abb. 9 dargestellt, sind alle Ventile in OFF-Stellung. Dabei werden beide Probenschleifen mit Analyt gefüllt und die Säulen mit Trägergas gespült. Nach Umschalten der Ventile V1 und V4 auf ON-Stellung wird der Probenschleifeninhalt durch Trägergas über den variablen Split auf die Säulen gespült. Die Säule AT 5 trennt die organischen Komponenten, deren Detektion im FID erfolgt. Die PoraplotQ-Säule trennt sowohl CO₂ als auch die kondensierbaren Bestandteile von den anderen nichtkondensierbaren Gasen. In der Stellung OFF des Ventils V2 können die nichtkondensierbaren Gase (bis auf CO₂) auf die 5Å-Molekularsiebsäule gespült werden, in der Stellung ON werden die anderen Komponenten über den Restriktor direkt zum Detektor geleitet. Der Restriktor, ein Nupro-Feindosierventil, dient zur Erhaltung eines konstanten Gasflusses beim Ausschalten der MS 5Å-Säule.

4.3. Weitere verwendete Geräte und Methoden

4.3.1. Massenspektrometrie

Für Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus des autothermen Reformierens wurden Experimente mit D₂O durchgeführt. Die Analyse des Produktgases erfolgte massenspektrometrisch nach Abscheidung der bei Raumtemperatur kondensierbaren Komponenten. Dazu kam ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMG 420 mit Quadrupole Analyzer QMA 125-2, Balzers) zum Einsatz. Das Gerät war mit einem nichtdiskriminierenden Gaseinlasssystem (GES 010, Balzers) sowie einem Gasdosierventil (EVN116, Balzers) ausgestattet.

4.3.2. Stickstoffadsorption

Die Stickstoffadsorptionsisothermen der Katalysatoren und Katalysatorträger bei 77.4 K wurden mit dem Gerät ASAP 2000 bzw. ASAP 2010 der Firma Micromeritics aufgenommen. Vor der Messung wurden die Proben im Vakuum bei 250 °C

ausgeheizt, um Wasser und andere mögliche Verunreinigungen der Oberfläche zu desorbieren.

Zur Auswertung wurden neben der IUPAC-Klassifikation [124] der Adsorptionsisotherme die BET-Daten (Oberfläche, Porenvolumen und Porenradius) sowie für die Bestimmung des Mikroporenvolumens der t-Plot [125] verwendet.

4.3.3. Thermische Methoden

Die Experimente der temperaturprogrammierten Desorption und Reduktion (TPD/TPR) zur Bestimmung der für die Katalysatortest notwendigen Reduktionstemperatur wurden in einer TPD/TPR-Apparatur (TPD/TPR 2900, Micromeritics) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor durchgeführt. Vor der Reduktion (TPR) des Katalysators wurde jeweils ein Desorptionsschritt (TPD) unter Argon (70 ml min^{-1}) bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführt. Die Endtemperatur betrug 500°C . Nach der Abkühlung im Argonstrom (Gradient 10 K min^{-1} soweit technisch möglich) erfolgte die Reduktion der Probe, wiederum mit einem Temperaturgradienten von 10 K min^{-1} . Dazu wurde eine Mischung von 10 % Wasserstoff in Argon bei einem Fluss von 70 ml min^{-1} über die Probe geleitet.

Die Versuche zum Redoxverhalten von Katalysator B mit Methanol und Sauerstoff wurden mit in dem Abschnitt 4.1 beschriebenen Thermogravimeter durchgeführt. Das Temperaturprogramm ist im Ergebnisteil grafisch dargestellt.

4.3.4. Titration der Kupferoberfläche mit N_2O

Die Bestimmung der Kupferoberfläche [125-127] erfolgte durch Titration mit N_2O . Dabei wird das N_2O -Molekül in molekularen Stickstoff und adsorbierten Sauerstoff gespalten. Die Stöchiometrie entspricht folgender Reaktionsgleichung:



Die Temperatur der Probe muss bei der Durchführung der Messung so hoch eingestellt werden, dass eine möglichst schnelle und vollständige Reaktion mit N_2O erfolgt. Andererseits muss sie so gering gehalten werden, dass nur die Probenoberfläche, nicht jedoch der Bulk oxidiert wird. Dies ist bei Temperaturen um 100°C der Fall.

Die verwendete Anlage bestand aus einem heizbaren, gasdurchströmten Probenröhrchen, einer Probenschleife für die Injektion des N_2O (0.5 ml), einer chromatographischen Trennsäule sowie einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

Nach Aufgeben eines N₂O-Pulses über feste Probenschleife mit einem Volumen von 0.5 ml in den Gasstrom (He) reagiert dieser mit der reduzierten Probe. Das Produktgas wird über einer gepackten Molekularsiebsäule (Porapak N, Alltech) bei Raumtemperatur aufgetrennt und die Komponenten werden am Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert. Die Integration der Peakflächen erlaubt die Berechnung der adsorbierten Gasmenge.

4.3.5. Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Beugungsmessungen wurden an einem Philips X'Pert Diffraktometer mit Proportionalzählrohr bei 30 kV Beschleunigerspannung (Fe-K_α) und fester Schlitzweite von 1° aufgenommen. Die gepulverten Proben wurden für die Messung in Ethanol aufgeschlämmt und die entstandene Suspension auf einer Glasplatte verteilt. Die zum Vergleich mit den gemessenen Diffraktogrammen herangezogenen Referenzspektren wurden dem *Powder Diffraction File ICDD 1998* [128] entnommen.

4.3.6. Rasterelektronenmikroskopie / Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und EDX-Spektren der mit Kohlenstoff besputterten Pulverproben wurden in einem Rasterelektronenmikroskop DSM 962 (Zeiss) aufgenommen. Das Gerät war mit einem EDX-System "Voyager II" (Noran Instruments) mit SiLi-Detektor und Norvan-Fenster ausgerüstet. Die Beschleunigerspannung betrug 17 kV bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls, die Detektion erfolgte mit einem Winkel von 35 ° zur Normalen.

4.3.7. Röntgenelektronenspektroskopie

Die Röntgenelektronenspektren wurden an einem ESCALAB 220iXL Spektrometer (Vacuum Generators) mit einer Twin Al K_α - Quelle (186.6 eV) bei einer Energie von E_{pass} = 50 eV aufgenommen. Der Einfallswinkel betrug 45 ° zur Normale bei normalem Emissionsmodus. Die Auswertung erfolgte unter Nutzung der in [129] publizierten Bindungsenergien und Atomformfaktoren.

4.3.8. Atomemissionsspektroskopie

Die ICP-AES (*inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy*) als Methode zur Multielementanalyse vereinigt hohe Genauigkeit mit geringem Matrixeinfluss verglichen mit anderen Methoden. Voraussetzung ist jedoch die Überführung der Probe in lösliche Form.

Für die hier ausgeführten Analysen wurde ein Varian Liberty ICP-AES verwendet. Der Probenaufschluss erfolgte durch Lösen der Aktivkomponenten in Königswasser nach dem Prinzip der in [130] gegebenen Vorschrift. Da hochgeglühtes Aluminiumoxid mit dieser Methode nicht vollständig aufgeschlossen werden kann, können die Resultate der Aluminiumbestimmung nicht für alle Proben genutzt werden.

Zur Durchführung wurden etwa 400 bis 500 mg der bei 120 °C getrockneten und danach feingemahlene Probe mit etwas destilliertem Wasser angefeuchtet und in einem verschliessbaren Erlenmeyerkolben mit etwa 12 ml Königswasser versetzt. Die Probe wurde dann für ca. 2 h stehengelassen und danach der offene Kolben im Abzug 1/2 h auf einer auf 100 °C geregelten Heizplatte erhitzt. Die erkaltete Probe wurde mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt, zentrifugiert und die abdekantierte Flüssigkeit mit 0.5 M HNO₃ auf die für die Analyse erforderliche Konzentration verdünnt.

4.3.9. in-situ DRIFTS-Experiment

DRIFTS - (Diffuse-Reflectance Infrared Fourier-Transform Spectroscopy) Messungen als in-situ-Methode unter Reaktionsbedingungen können zur Bestimmung von IR-aktiven Oberflächenspezies dienen. An Katalysator B wurde deshalb ein solches Experiment durchgeführt. Sowohl die reduzierte als auch die oxidierte Form des Katalysators wurden dafür unter Methanolatmosphäre von 40 °C auf 280 °C kontrolliert aufgeheizt und die Probe dabei in einer DRIFTS-Zelle beobachtet.

Die für die Experimente verwendete Zelle ist in [131] umfassend beschrieben. Diese Zelle sowie die DRIFTS- Einheit waren in einem IFS 55 S Equinox FTIR-Spektrometer der Firma Bruker untergebracht. Zur Detektion kam ein MCT-Detektor zum Einsatz. Die Zelltemperatur wurde mit einem Thermoelement im Probenhalter gemessen und dem vorgegebenen Temperaturprogramm entsprechend geregelt. Die Gasflüsse wurden über elektronische Massenflussregler (Bronkhorst) gesteuert, flüssige Reaktanden (Methanol) konnten über einen elektronischen Massenflussregler (Bronkhorst),

gekoppelt mit einer geregelten Verdampfer-Mixer-Einheit (Bronkhorst), in den Trägergasstrom eingespeist werden. Dieses System ist in [132] genauer beschrieben. Vor Versuchsbeginn wurden die Katalysatorproben (ca. 30 mg) mit konstantem Druck (1 MPa) direkt in die Zelle eingepresst, die nachfolgende Reduktion bzw. Oxidation wurde dann bereits im Spektrometer *in situ* in der mit der optischen Einheit verbundenen Zelle durchgeführt.

5. Katalysatoren für die Wasserstoffherstellung aus Methanol

5.1. Herstellung und Charakterisierung von Katalysatoren sowie Screening der Dampfreformierungsaktivität

5.1.1. Katalysatorherstellung

Da die Hauptmenge des bei der autothermen Reformierung von Methanol freigesetzten Wasserstoffs über den Weg der Dampfreformierung entsteht, ist diese Reaktion als Schlüsselreaktion für die Aktivitätsbeurteilung eines Katalysators anzusehen. Ein Screening von Katalysatoren für die Dampfreformierung kann somit wichtige Informationen über potentielle Katalysatoren bzw. Katalysatorbestandteile für die Gesamtreaktion geben.

Für das autothermes Reformieren von Methanol kommen verschiedene Katalysatorsysteme in Betracht. Wie in Abschnitt 2.6.1 beschrieben, werden für die Wasserstoffherstellung aus Methanol zumeist Kupfer-Katalysatoren (Cu/ZnO, Cu/ZnO/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃) verwendet. Deshalb wurden für die Screeningversuche verschiedene Katalysatoren mit Kupfer als Aktivkomponente hergestellt. Da Edelmetallkatalysatoren oft eine hohe Stabilität aufweisen und in Mikroreaktor-Vorversuchen ein Rh/ZrO₂-Katalysator im Gegensatz zu Pt/Al₂O₃ sehr aktiv war, wurden verschiedene Rh-Katalysatoren hergestellt. Bei diesen Vorversuchen mit Rh/ZrO₂ wurden jedoch im Gegensatz zu den Cu-Katalysatoren erheblich höhere CO-Gehalte im Produkt detektiert. Deshalb wurde eine Modifikation der Rh-Katalysatoren mit K₂O versucht. Dieser basische Promotor wird in der Literatur [133] als wirksam für die Verbesserung der Water-Gas-Shift-Aktivität beschrieben.

Da die für eine mögliche spätere Massstabsvergrößerungen nötigen Mengen an Katalysator am PSI nicht aus pulverförmigen Materialien hergestellt werden können,

wurde bei der Katalysatorherstellung auf die Fällung von Hydroxiden verzichtet und statt dessen eine einfache Imprägnierungstechnik kommerziell erhältlicher Träger gewählt. Folgende Katalysatoren wurden hergestellt:

Rh/Al ₂ O ₃	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃
Rh/K ₂ O/Al ₂ O ₃	Cu/Al ₂ O ₃
Rh/K ₂ O/ZrO ₂	ZnO/Al ₂ O ₃
Rh/ZrO ₂	Cu/ZrO ₂

Diese Katalysatoren wurden mit drei kommerziellen Katalysatoren (nachfolgend mit A, B und C bezeichnet) verglichen. Katalysator A ist ein Cu/Al₂O₃-Katalysator mit 5 % Cu-Gehalt (Herstellerangabe). Die Katalysatoren B und C haben die Formulierung Cu/ZnO/Al₂O₃. Bei B handelt es sich um einen Tieftemperatur-Shift-Katalysator, C ist ein Methanol-Synthese-Katalysator. Die Charakterisierung dieser Katalysatoren wird mit dem Schwerpunkt auf Katalysator B in Abschnitt 5.3 umfassender behandelt.

Zur Herstellung der imprägnierten Katalysatoren wurden 2 g des auf die Korngrösse 0.25 ... 0.5 mm zerkleinerten Trägermaterials jeweils mit 10 g destilliertem Wasser und den in Tabelle 7 aufgeführten Mengen des entsprechenden Metallnitrats versetzt. Nach langsamem Abziehen des Wassers im Rotationsverdampfer wurden die Proben bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet und dann 2 h im Rohröfen bei 500 °C (Heizrate 5 K min⁻¹) unter synthetischer Luft (50 ml min⁻¹) calciniert.

Die erhaltenen Oxidformen der Trägerkatalysatoren wurden durch ICP-AES analysiert. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 7 dargestellt. Es zeigte sich, dass teilweise erheblich weniger Aktivkomponente auf dem Träger vorhanden war als nach den Synthesebedingungen zu erwarten gewesen wäre. Unter der Annahme, dass bei der Probennahme keine Fehler durch mögliche Inhomogenitäten der Probe (ungleichmässige Imprägnierung der Partikel) auftraten, ist dieser Effekt wahrscheinlich vor allem auf Verluste an der Wand des Verdampfungsgefässes zurückzuführen. Dies ist bei der angewandten Technik vor allem bei kleinen Ansätzen mit geringer Menge Katalysator im Verhältnis zur Fläche des verwendeten Rundkolbens nicht immer vermeidbar.

Um die nötigen Reduktionstemperaturen der Katalysatoren für die spätere Aktivierung im Reaktor bzw. für das Screening abzuschätzen, wurden mit mehreren Proben TPD/TPR-Experimente durchgeführt. Da die Lage der Peakmaxima des Wasserstoffverbrauchs sowohl von der Heizrate als auch vom Gasfluss sowie dem Wasserstoffgehalt im Gas abhängen, sollten sie nur als grobe Anhaltspunkte für die

erforderliche Reduktionstemperatur dienen. Aussagekräftiger sind in diesem Fall die Peakanfänge, da sie die minimale Temperatur charakterisieren, bei der die Reduktion (unter den genannten Bedingungen) startet, sowie das Peakende, da bei dieser Temperatur eine vollständige Reduktion des Katalysators gewährleistet sein sollte.

Katalysator ¹	Synthese		Theoret. Zusammen- setzung in % nach Calcinierung ³	Analysenresultat ³ in % (ICP-AES)
	Träger	Metallnitrate ² bei Synthese		
0.5%Rh/Al ₂ O ₃	SAB-2	2ml C	Rh ₂ O ₃ : 0.61	Rh ₂ O ₃ : 0.44
0.5%Rh/5%K ₂ O/Al ₂ O ₃	SAB-2	2ml C + 215mg D	Rh ₂ O ₃ : 0.58 K ₂ O: 5.65	Rh ₂ O ₃ : 0.51 K ₂ O: 4.47
0,5% Rh/ZrO ₂	RSC-H	2ml C	Rh ₂ O ₃ : 0.61%	Rh ₂ O ₃ : 0.39%
0.5%Rh/5%K ₂ O/ZrO ₂	RSC-H	2ml C + 215mg D	Rh ₂ O ₃ : 0.58 K ₂ O: 5.65	Rh ₂ O ₃ : 0.36 K ₂ O: 4.20
5%Cu/ZrO ₂	RSC-H	380mg A	CuO: 5.89	CuO: 3.31
5%Cu/10%ZnO/Al ₂ O ₃	SAB-2	380mg A + 731mg B	CuO: 5.27 ZnO: 10.50	CuO: 5.28 ZnO: 8.47
2%Cu/5%ZnO/Al ₂ O ₃	SAB-2	152mg A + 366mg B	CuO: 2.30 ZnO: 5.73	CuO: 2.15 ZnO: 4.62
5%Cu/Al ₂ O ₃	SAB-2	380mg	CuO: 5.89	CuO: 5.88
10%ZnO/Al ₂ O ₃	SAB-2	731mg B	ZnO: 11.08	ZnO: 9.03

Tabelle 7: Übersicht über die für die Dampfreformierung von Methanol hergestellten Katalysatoren sowie die Ergebnisse der ICP-AES-Analysen

¹ Zusammensetzung lt. Synthesebedingungen, Gewichtsprozent bezogen auf Support

² A: Cu(NO₃)₂·3H₂O, B: Zn(NO₃)₂·6H₂O, C: Rh(NO₃)₃-Lösung 50mg/ml Rh, D: KNO₃

³ Zusammensetzung in % (m/m) der Probe unter Annahme, dass Oxide vorliegen

Eigenschaften der Träger (BET-Oberfläche und Gesamtporenvolumen):

SAB-2: 170 m²/g, 0.454 cm³/g; RSC-H: 39 m²/g, 0.209 cm³/g

Die Versuche ergaben, dass für Cu-Katalysatoren (getestet: Cu/ZrO₂, Cu/ZnO/Al₂O₃) eine Reduktionstemperatur von 400°C als ausreichend zu betrachten ist. Reines ZnO auf Al₂O₃ ist offensichtlich bis 500°C unter den gewählten Bedingungen nicht reduzierbar. Rh/Al₂O₃ zeigt ein etwas höheres Peakmaximum für die dritte Reduktionsstufe. Aus diesem Grund wurden später im TG-FTIR Screeningversuche mit Rh-Katalysatoren sowohl bei 400°C als auch bei 500°C Reduktionstemperatur durchgeführt.

5.1.2. Dampfreformierung im TG-FTIR

Die Dampfreformierung von Methanol nach Gleichung (2.3) kann sehr gut im TG-FTIR durchgeführt werden. Neben dieser Reaktion, die Kohlendioxid und Wasserstoff bildet,

kann im System Methanol/Wasser noch die Zersetzung von Methanol zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff nach Gleichung (2.2) sowie die Dehydratisierung von Methanol zu Dimethylether nach (5.1)



stattfinden. Ausserdem können die Produkte CO_2 und H_2 noch im Konvertierungsgleichgewicht (5.2) mit CO und H_2O vorliegen.



Da Wasserstoff als das eigentlich interessante Produkt nicht infrarotaktiv ist, muss die CO_2 -Bildung als Indikator für die Katalysatoraktivität dienen. Neben der Wasserstoffproduktion ist der Methanolumsatz sowie das CO_2/CO -Verhältnis interessant. Auf die Detektion von H_2 durch Kopplung mit einem Massenspektrometer wurde verzichtet, da durch die massive Verdünnung des Produktgases mit Helium in der Spektrometerküvette die Konzentration an Wasserstoff sehr klein wird, was bei der geringen Empfindlichkeit der Massenspektrometrie im unteren Massenbereich sowie dem zu erwartenden hohen Hintergrundsignal von doppelt ionisiertem Helium problematisch ist.

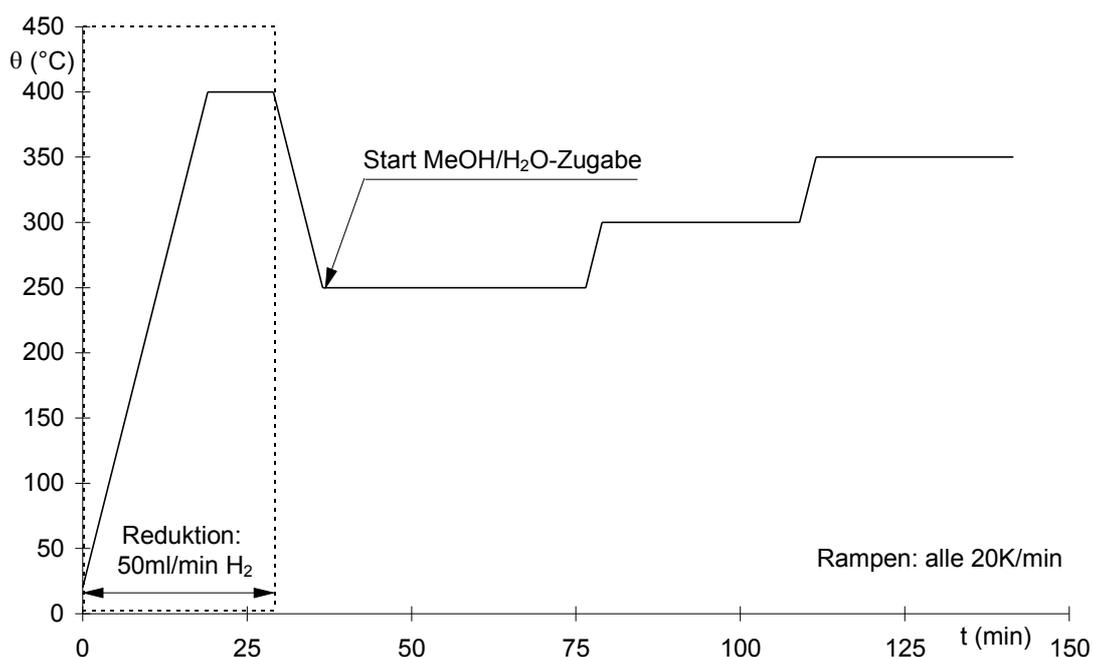


Abb. 10: Temperaturprogramm der TG-FTIR-Versuche zur Einschätzung der Methanol-Dampfpreformierungsaktivität. Weitere experimentelle Parameter sind in Abschnitt 4.1 beschrieben.

Aus diesen Überlegungen heraus wurden bei den Experimenten die Konzentrationen an MeOH, H₂O, CO₂ und CO verfolgt. Auf eine genaue Überprüfung bzw. Erneuerung der im Gerät gespeicherten vorhandenen Kalibrationsdaten dieser Gase wurde verzichtet, da alle Katalysatoren unter den gleichen Bedingungen getestet wurden. Somit können die ermittelten Aktivitätsdaten zwar zum direkten Vergleich zwischen den getesteten Katalysatoren dienen, sie sind jedoch keine absoluten Katalysatoreigenschaften.

Ein erster isothermer Versuch bei 250°C zur Ermittlung des Hintergrundwertes an Methanol und Wasser mit Inertmaterial, d.h. ohne Umsatz, wurde mit Quarzsand durchgeführt. Die dabei erhaltenen Werte wurden für die darauffolgenden Messungen zur Bestimmung des Methanolumsatzes verwendet.

Das Temperaturprogramm der Versuche ist in Abb. 10 dargestellt und wurde, wenn nicht anders erwähnt, nicht modifiziert. Teilweise wurden die Cu-Katalysatoren nicht mit H₂ reduziert, sondern nur bei 400°C ausgeheizt. Die Reduktion erfolgte dann durch Methanol/Wasser.

5.1.3. Auswertung und Diskussion

Ein typisches Konzentrationsprofil der Messungen ist in Abb. 11 dargestellt. Dabei ist die Temperaturabhängigkeit des Methanolumsatzes und der Produktkonzentrationen gut erkennbar. In Anhang 2 sind die eingesetzten Katalysatormassen, die Umsätze, CO₂-Werte im Produkt sowie die CO₂/CO-Verhältnisse für die getesteten Proben tabellarisch angegeben. Die Messwerte der durch Methanol reduzierten Proben zeigten im Vergleich zu den im Wasserstoffstrom reduzierten Proben meist keinen signifikanten Unterschied. Bei der unreduzierten 5% Cu / 10 % ZnO / Al₂O₃-Probe ist jedoch zu sehen, dass bei 250 °C noch keine vollständige Aktivierung erreicht wurde, die Messwerte für 300 °C entsprechen aber denen der mit H₂ reduzierten Probe.

Die offensichtlich mögliche Reduktion der Cu-Katalysatoren durch Methanol entspricht den Angaben in der Literatur [83]. Dies eröffnet die Möglichkeit, beim Bau eines Reformers auf eine Wasserstoffzuleitung sowie ein H₂-Reservoir für Aktivierung bzw. Regenerierungen zu verzichten.

Aus den ebenfalls in der Tabelle (Anhang 2) aufgeführten Ergebnissen von Versuchswiederholungen an gleichen Katalysatorproben ist ersichtlich, dass dabei geringe Differenzen in den Messwerten zu verzeichnen sind, diese aber beispielsweise beim Umsatz im Bereich weniger Prozent liegen. Da die Methode selbst verschiedene

Unsicherheitsfaktoren bei der Versuchsausführung birgt, z.B. durch die Variation von Füllmenge und Füllhöhe des Körbchens oder den Einhängwinkel der Probe im Gasstrom, müssen diese Werte als befriedigend akzeptiert werden. Der mit den Messungen angestrebte relativ grobe Vergleich zwischen den Katalysatoren ist jedoch möglich.

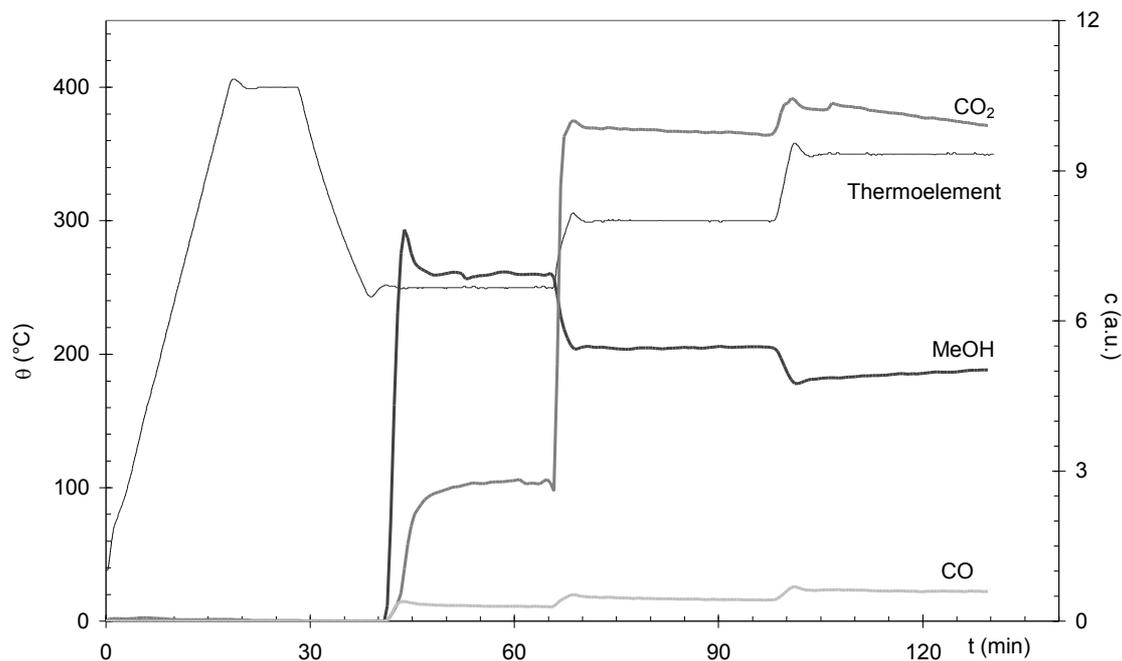


Abb. 11: Temperatur- und Konzentrationsverlauf während der Messung der Dampfreformierungsaktivität im TG-FTIR am kommerziellen Katalysator A ($m_{\text{kat}} = 32.85 \text{ mg}$)

Die Methanolumsätze über den wichtigsten Proben sind in Abb. 12 grafisch dargestellt. Bei allen Katalysatoren ist eine starke Temperaturabhängigkeit des Umsatzes zu erkennen, wobei die besten Katalysatoren schon bei 300 °C recht gute Ergebnisse im Vergleich zum theoretisch möglichen Maximalumsatz zeigen. Dieser liegt bei Annahme reiner Dampfreformierung - bedingt durch das molare MeOH/H₂O-Verhältnis von 4 zu 3 im Feed (siehe 4.1) - bei 76 %. Die besten Resultate liefern die kommerziellen Katalysatoren, die mit 5 % Cu-Gehalt hergestellten Katalysatoren auf Al₂O₃ (mit und ohne ZnO) sowie die Rh-Katalysatoren auf ZrO₂ und Al₂O₃. Die Dotierung der Rh-Katalysatoren mit Kalium wirkt offensichtlich aktivitätsvermindernd. Der Katalysator ZnO/Al₂O₃ zeigt kaum Aktivität für die Dampfreformierung, der daran beobachtete Umsatz wird unter nur geringfügiger CO₂-Bildung erreicht.

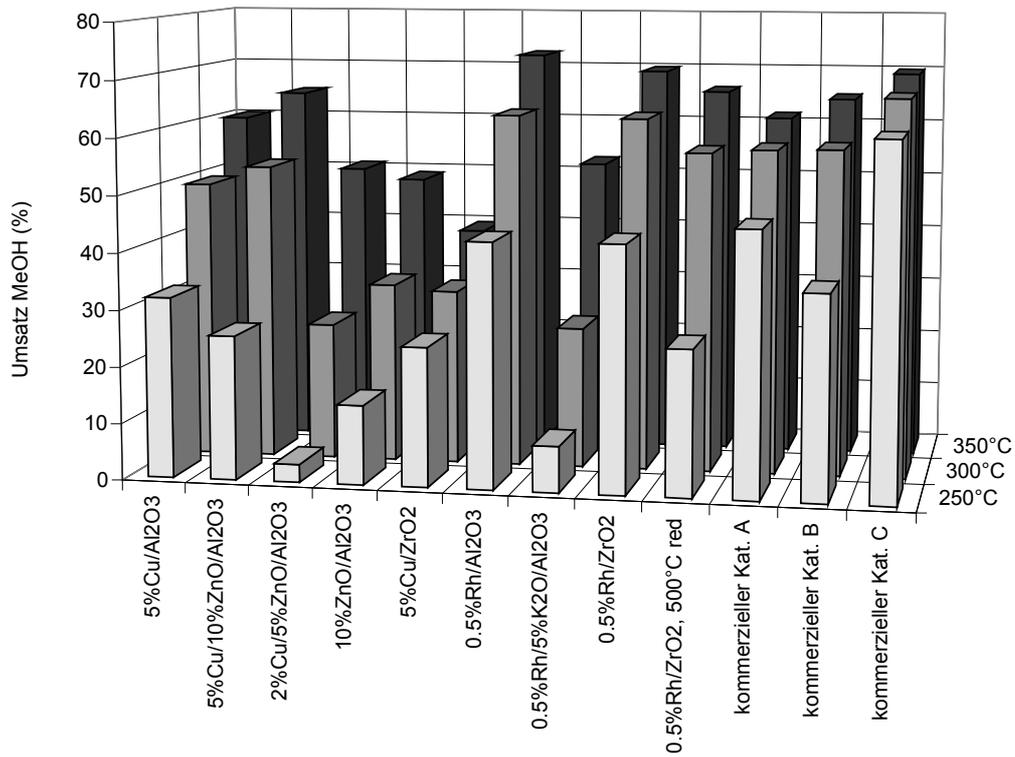


Abb. 12: Methanolumsatz über den wichtigsten Katalysatorproben bei Reduktion mit Wasserstoff

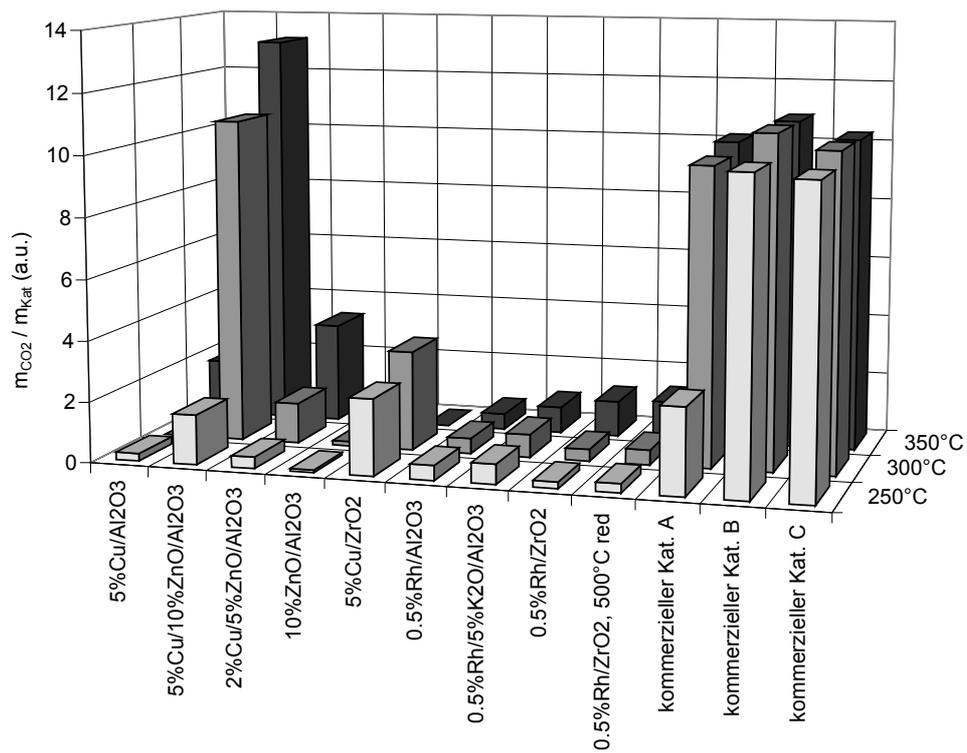


Abb. 13: CO₂-Bildungsaktivität der getesteten Katalysatoren bei der Dampfreformierung von Methanol im TG-FTIR

Bei Betrachtung der Selektivität zur Dampfreformierung sind sowohl die absolut gebildete Menge an CO_2 (Abb. 13) als auch die Tendenz zur CO -Bildung durch Methanolzersetzung oder umgekehrte Shiftreaktion im Produktgas (Abb. 14) interessant. Beide Abbildungen zeigen sehr deutlich, dass die auf Rhodium als Aktivkomponente basierenden Katalysatoren sehr stark die Bildung von Kohlenmonoxid, d.h. die Zersetzung von Methanol, katalysieren. Auch die versuchte basische Dotierung kann diesen Trend nicht wesentlich beeinflussen. Durch die hohe CO -Bildungstendenz sind Rh-Katalysatoren zwar als gute H_2 -Produktionskatalysatoren anzusehen, für die Herstellung von Wasserstoff für PEM-FC-Anwendungen sind sie jedoch nicht geeignet.

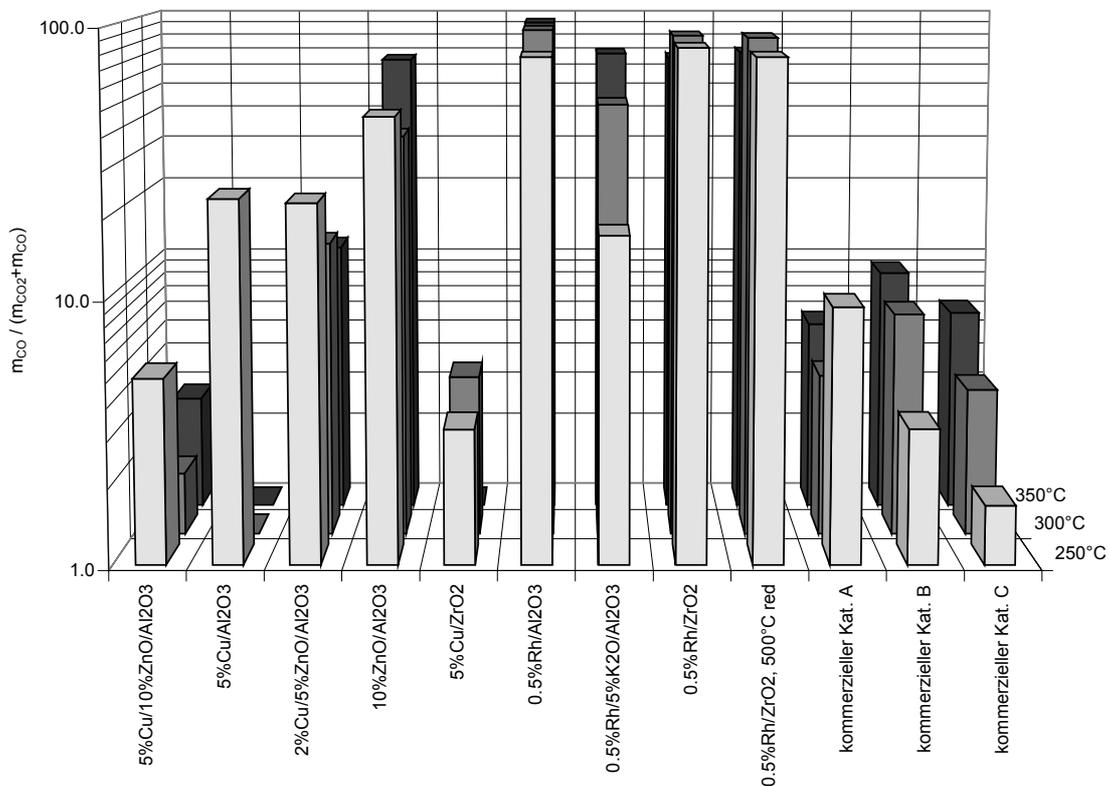


Abb. 14: CO-Selektivität der unterschiedlichen Katalysatoren bei der Methanol-Dampfreformierung im TG-FTIR unter Vernachlässigung einer möglichen DME-Bildung

Offensichtlich ist die Selektivität zum ungewünschten Nebenprodukt Kohlenmonoxid bei den kommerziellen Katalysatoren sowie beim 5%Cu/10%ZnO/Al₂O₃-Katalysator am geringsten. Unter den kommerziellen Katalysatoren ist der Katalysator C bei niedrigen Temperaturen, d.h. bei 250 °C deutlich aktiver und CO_2 -selektiver als die Katalysatoren A und B. Der Katalysator A hat bei 250 °C zwar einen höheren Methanolumsatz als Katalysator B, produziert jedoch deutlich weniger CO_2 als dieser (Abb. 13). Das

grössere CO-Selektivität deutet auf eine höhere Methanolzersetzungsaktivität hin. Ausserdem kann aufgrund der reinen Cu/Al₂O₃-Formulierung des Katalysators A eine höhere Tendenz zur DME-Bildung erwartet werden.

Es ist zu vermerken, dass die gezeigten Werte in einem Kurzzeittest erzielt wurden, so dass keine Aussage über die Stabilität der einzelnen Katalysatoren gemacht werden kann. Auffällig ist jedoch beim Cu/ZrO₂-Katalysator, dass bei 350°C kein stabiler Aktivitätswert erreicht werden konnte, was offensichtlich auf ein an diesem Katalysator auch schon bei Vorversuchen im Mikro- und Laborreaktor beobachtetes Desaktivierungsphänomen zurückzuführen ist.

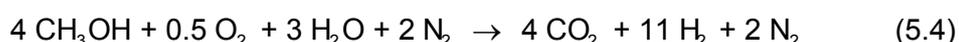
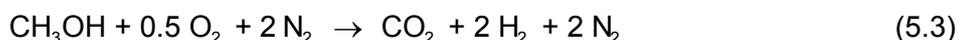
Aufgrund der Messergebnisse wurden die kommerziellen Katalysatoren B und C für Mikroreaktortests ausgewählt.

5.2. Mikroreaktorversuche zur partiellen Oxidation und zum autothermen Reformieren

5.2.1. Versuchsbeschreibung

Die beiden Katalysatoren B und C, die im TG-FTIR die höchste Aktivität für die Dampfreformierung von Methanol gezeigt hatten, wurden im Mikroreaktor auf ihre Aktivität für die partielle Oxidation und das autotherme Reformieren von Methanol getestet. Die Testdauer betrug jeweils etwa 100 h, so dass eine Aussage zur Katalysatorstabilität getroffen und ein Vergleich zu Katalysator A, der bei ähnlichen Bedingungen getestet wurde, gezogen werden kann.

Die Feedzusammensetzung entsprach jeweils der Stöchiometrie der untersuchten Reaktion, d.h. für die exotherme partielle Oxidation entsprechend Gleichung (5.3) und für das autotherme Reformieren entsprechend Gleichung (5.4).



Die Versuche wurden im Mikroreaktor vor dem Umbau der Analytik auf die Mehrsäulenschaltung durchgeführt, d.h. der Wasserstoff wurde im trockenen Produktgas mittels eines Orbisphere Wasserstoffsensors gemessen. Zur Modellierung des Stickstoffgehaltes der Luft wurde Argon verwendet, da CO und N₂ auf der verwendeten Säule (Poraplot Q) nicht getrennt werden konnten und eine

Diskriminierung zwischen beiden Spezies im Massenspektrometer nicht möglich war. Die Bettlänge der Katalysatorschüttung betrug 15 mm bei einer Korngröße des Katalysators von 0.25 ... 0.5 mm. Zur Aktivierung wurden die Katalysatoren jeweils 1 h bei 400 °C unter Argon ausgeheizt und dann bei dieser Temperatur 1 h mit Wasserstoff reduziert.

5.2.2. Ergebnisse

Die detaillierten Messwerte der Versuche sind in Tabelle 8 (partielle Oxidation) und Tabelle 9 (autothermes Reformieren) dargestellt. In Abb. 15 ist beispielhaft ein Runplot mit Auftragung der Wasserstoffkonzentration und *Hot-spot*-Temperatur gezeigt. Die darin auftretenden Spikes in der Temperatur- und Wasserstoffkurve sind auf die Wechsel zwischen Pump- und Saugphase der beiden Kolben der Zweikolbenpumpe zurückzuführen. Ebenfalls zu erkennen ist ein Pumpenausfall nach ca. 92 h sowie die danach stark abfallende Katalysatoraktivität.

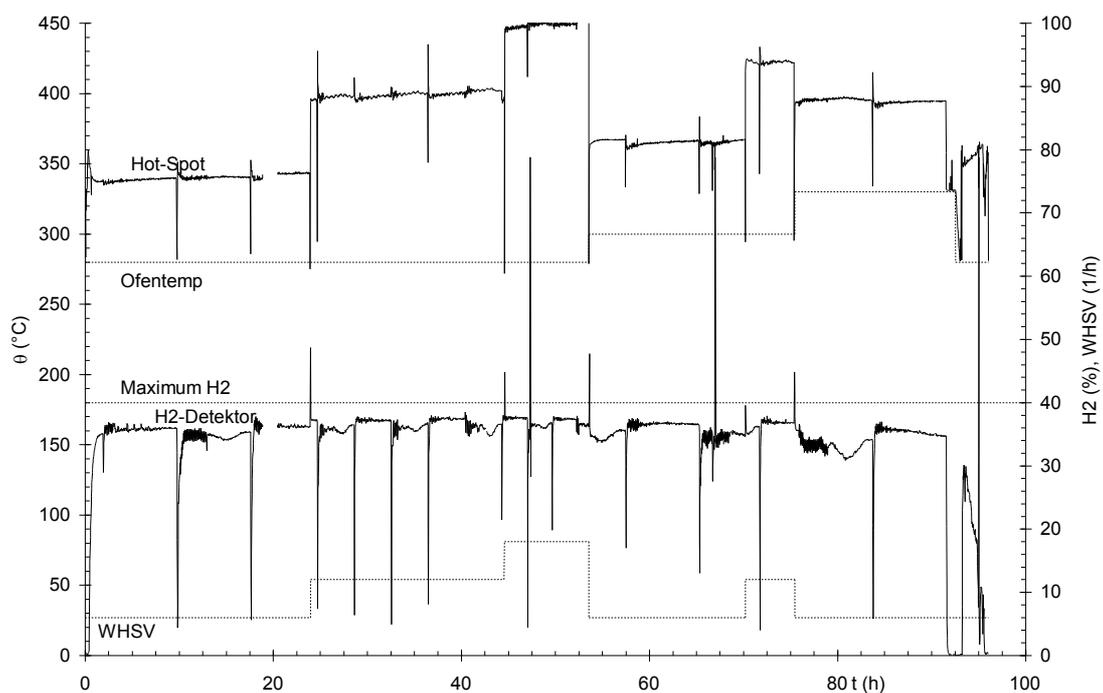


Abb. 15: Runplot des Versuchs zur partiellen Oxidation von Methanol an Katalysator B

Bei allen Messungen wurden unbefriedigende Kohlenstoffbilanzen zwischen 80 und 95 % ermittelt. Um bei nachfolgenden kinetischen Messungen verlässlichere

Ergebnisse zu bekommen, wurde deshalb später die Analytik auf die in Abschnitt 4.2 beschriebene GC-Mehrsäulenschaltung umgestellt. Bei keiner der Messungen konnte Sauerstoff im Produktgas nachgewiesen werden, der O₂-Umsatz liegt offensichtlich immer bei 100 %.

Die Ergebnisse der partiellen Oxidation an Kat B und Kat C zeigen keine signifikanten Unterschiede der Aktivität beider Katalysatoren bei den gewählten Bedingungen. Im Produktgas über Katalysator B wurden immer geringe (< 1 %) Mengen Dimethylether gefunden. Im Unterschied dazu konnte bei der Reaktion an Katalysator C kein DME nachgewiesen werden.

Beide Katalysatoren zeigen bei einer Raumgeschwindigkeit von 6 h⁻¹ und 280 °C in den ersten 20 h eine konstante Aktivität mit praktisch vollständigem Umsatz und rund 83 % Ausbeute. Nach 100 h konnte über Katalysator C eine leichte Abnahme des Methanolumsatzes verzeichnet werden, die Ausbeute an Wasserstoff entsprach jedoch der des frischem Katalysators. Bei Katalysator B war diese Messung nach 100 h durch einen Pumpenausfall nicht möglich.

Beide Katalysatoren zeigen am Vergleichspunkt bei 300 °C und einer WHSV von 12 h⁻¹ deutlich höhere Ausbeuten und geringere CO-Gehalte als Kat A.

Die Messungen zum autothermen Reformieren wurden aufgrund der nur geringen Aktivitätsunterschiede der Katalysatoren B und C bei der partiellen Oxidation teilweise unter ungünstigeren Bedingungen (tiefe Temperatur, hohe Raumgeschwindigkeit) durchgeführt. Bei diesen "harten" Bedingungen wurden zwar für die Methanolumsätze immer noch an beiden Katalysatoren etwa vergleichbare Werte erhalten, doch zeigte Katalysator C hier deutlich bessere Ausbeuten an Wasserstoff. Diese Aussage kann auch aus dem Vergleich der massenbezogenen Wasserstoffproduktion gezogen werden. Bei 280 °C wird an beiden Katalysatoren bis zur Raumgeschwindigkeit von 12 h⁻¹ etwa die gleiche Menge Wasserstoff produziert. Bei weiterer Erhöhung der Katalysatorbelastung (WHSV = 12 h⁻¹) zeigt jedoch Katalysator B einen deutlich kleineren Wert als Katalysator C.

Die CO-Gehalte im Produkt waren beim Kat B deutlich geringer, dafür wurde bei diesem Katalysator wie schon bei der partiellen Oxidation eine geringe Tendenz zur DME-Bildung festgestellt. Der Aktivitätsvergleich nach 100 h ergibt für Kat C zwar eine Abnahme des Umsatzes, die Ausbeute bleibt jedoch konstant. Dagegen zeigt Katalysator B eine etwa 10 %ige Abnahme der Ausbeute und einen leichten Umsatzrückgang.

Ofen (°C)	WHSV _{MeOH} (h ⁻¹)	Hot-Spot (K)	Umsatz MeOH (%)	Ausbeute H ₂ (%)	c _{CO} (%)	c _{DME} (%)	H ₂ -Produktion* (l _{H2} (h kg _{KAT}) ⁻¹)	H ₂ -Produktion* (l _{H2} (h l _{REAKTOR}) ⁻¹)
Katalysator C ¹								
280	6	55	99.9	76	1.6	n.d.	6400	5900
	12	105	99.9	85	1.9	n.d.	14200	13200
	18	140	99.9	90	1.7	n.d.	22700	21000
300	6	55	99.9	80	1.3	n.d.	6700	6200
	12	110	99.5	81	1.2	n.d.	13400	12400
330	12	110	99.9	84	2.0	n.d.	14100	13100
280	12	110	98.6	83	1.1	n.d.	14000	13000
Katalysator B ²								
280	6	60	99.8	80	1.5	0.34	6700	8750
	12	120	99.7	78	1.3	0.28	13200	17200
	18	165	99.9	84	2.2	0.23	21200	27700
300	6	55	99.9	75	1.7	0.13	6300	8250
	12	120	99.8	82	1.8	0.39	13800	18000
330	6	60	99.7	74	2	0.57	6200	8100
280	12		Verstopfung Pumpe: kein Deaktivierungs-Check					
Katalysator A ³								
300	12	100	92	56	3.9	2.2	8100	5800

Tabelle 8: Ergebnisse der Mikroreaktorversuche zur partiellen Oxidation von Methanol

¹ m_{KAT} = 149.8mg ² m_{KAT} = 211.5mg ³ m_{KAT} = 69.8mg, Bettlänge 9mm
* 1000 l_{H2} h⁻¹ entsprechen einer Leistung von 3 kW_{th} bezogen auf den unteren Heizwert
WHSV: eingesetzte Masse Methanol pro Katalysatormasse und Zeiteinheit

Im Vergleich zu Kat A liefern beide Katalysatoren bei 330 °C höhere Umsätze und Ausbeuten bei gleicher Raumgeschwindigkeit (massenbezogen). Dies kann durch den geringeren Cu-Gehalt in Katalysator A (5 % gegenüber >35 %) erklärt werden. Die in diesem und vorherigen Versuchen beobachtete Tendenz des Katalysators A zur CO- und DME-Bildung ist bei den beiden anderen Katalysatoren weniger stark zu beobachten. Der hohe DME-Gehalt kann mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die aciden Zentren auf der Oberfläche des Aluminiumoxidträgers (OH-Gruppen) zurückgeführt werden. Während Katalysator B und C nur geringe Mengen Al₂O₃ als strukturellen

Stabilisator enthalten, hat Katalysator A mit 95 % einen erheblich höheren Anteil Aluminiumoxid aufzuweisen.

Die extrapolierten volumenbezogenen Wasserstoffproduktionsraten von über $20,000 \text{ l (h I}_{\text{REAKTOR}})^{-1}$ liegen im Vergleich zu Literaturwerten sehr hoch. So wurde für das autotherme Reformieren (Hot-Spot-Reaktor der Firma Johnson Matthey) ein Wert von $3,000 \text{ l (h I}_{\text{REAKTOR}})^{-1}$ genannt [95]. Allerdings wurde dieser Wert in einem 1.6 kW-Reaktor erreicht. Der Xcellsis-Reaktor (Daimler-Chrysler) erreicht einen Wert von etwa $6,600 \text{ l (h I}_{\text{REAKTOR}})^{-1}$ bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$, bei einer thermischen Leistung von etwa 40 bis 50 kW [120]. Für die endotherme Dampfreformierung liegen die Werte offensichtlich aufgrund der geringeren thermischen Probleme beim Reaktorbetrieb deutlich höher. Hier wurden $12,000 \text{ l (h I}_{\text{REAKTOR}})^{-1}$ erreicht [134], jedoch ohne Angabe zur Reaktorgröße.

Ofen ($^\circ\text{C}$)	WHSV _{MeOH} (h^{-1})	Hot-Spot (K)	Umsatz MeOH (%)	Ausbeute H ₂ (%)	C _{CO} (%)	C _{DME} (%)	H ₂ -Produktion* ($\text{l H}_2 \text{ (h kg}_{\text{KAT}})^{-1}$)	H ₂ -Produktion* ($\text{l H}_2 \text{ (h I}_{\text{REAKTOR}})^{-1}$)
Kommerzieller Kat C ¹								
280	6	2	99.9	84	2.7	n.d.	9700	9700
	12	8	99.3	83	1.3	n.d.	19100	19200
	18	20	90	80	0.6	n.d.	27600	27700
250	18	25	69	61	0.3	n.d.	21000	21100
330	12	6	99.9	87	3.6	n.d.	20100	20200
280 ⁴	12	12	92	84	0.6	n.d.	19400	19400
Kommerzieller Kat B ²								
280	6	2	99.6	83	1.3	0.02	9600	11000
	12	8	94	85	0.6	0.03	19600	22500
	18	21	82.5	58	0.4	0.16	20200	23100
250	18	25	70	40	0.3	0.07	14000	16000
330	12	6	99.9	84	2	0.25	19300	22100
280 ⁴	12	11	90	78	0.5	0.1	18000	20500
Kommerzieller Kat A ³								
330	12	3	96	78	3.5	n.b.	17500	11600
300	12	3	93	72	3.5	n.b.	16000	10600

Tabelle 9: Messwerte der Mikroreaktorversuche zum autothermen Reformieren
¹ $m_{\text{KAT}}=162.4 \text{ mg}$, ² $m_{\text{KAT}}=185.5 \text{ mg}$, ³ $m_{\text{KAT}}=100 \text{ mg}$, $l=14 \text{ mm}$ ⁴ Überprüfung der Deaktivierung nach 100 h Laufzeit, n.d.: nicht detektiert, n.b.: nicht bestimmt
 * $1000 \text{ l H}_2 \text{ h}^{-1}$ entsprechen einer Leistung von 3 kW_{th}
 WHSV: eingesetzte Masse Methanol pro Katalysatormasse und Zeiteinheit

Ein *scale-up*-Versuch des autothermen Reformierens mit Katalysator B im Rohrreaktor auf eine thermische Leistung von 5.5 kW zeigte, dass die im Mikroreaktor bei hohen Raumgeschwindigkeiten erzielten Werte aufgrund der Hot-Spot-Problematik in diesem Leistungsbereich nicht problemlos reproduzierbar sind. So konnte die oben genannte Leistung nur mit verminderter Sauerstoffzugabe im Vergleich zur idealen Stöchiometrie erreicht werden [135].

Als Schlussfolgerung aus den Ergebnissen der Mikroreaktorversuche kann gezogen werden, dass beide Katalysatoren B und C eine vielversprechende Aktivität für das autotherme Reformieren besitzen, wobei Katalysator C eine leicht höhere Aktivität bei tiefen Temperaturen und hoher Belastung sowie eine etwas geringere Deaktivierung nach 100 h Betrieb aufweist. Diese Unterschiede sind jedoch klein, so dass aufgrund der guten Verfügbarkeit des Materials für die folgenden Experimente zur Bestimmung der Kinetik und des Mechanismus' Katalysator B ausgewählt wurde.

5.3. Katalysatorcharakterisierung

Die Ergebnisse der Charakterisierung eines Katalysators können wichtige Hinweise auf sein Reaktionsverhalten geben. Durch den Vergleich zwischen den Eigenschaften im ungebrauchten und im gebrauchten Zustand können beispielsweise Hinweise auf mögliche Deaktivierungsmechanismen erhalten oder durch die Bestimmung von Oberflächenspezies wichtige Hinweise auf Reaktionsmechanismen erlangt werden. Da für die kinetischen Messungen der Katalysator B ausgewählt wurde, wurde dieser Katalysator auch am intensivsten charakterisiert.

5.3.1. ICP-AES

Die ICP-AES-Analysen der drei kommerziellen Katalysatoren (Tabelle 10) bestätigen die Angaben der Hersteller über die Bulkzusammensetzung. Bei Katalysator A handelt es sich höchstwahrscheinlich um einen auf Al_2O_3 -Träger imprägnierten Katalysator. Es ist anzunehmen, dass der Träger vor der Imprägnierung bzw. bei der Pelletisierung calciniert wurde. Eine solche Wärmebehandlung stabilisiert das Al_2O_3 , so dass keine vollständige Auflösung in Königswasser erreicht werden konnte, eine Al-Bestimmung für diesen Katalysator war somit nicht möglich. Dahingegen handelt es sich bei Katalysator B und C um co-gefällte Hydroxide (Vollkatalysatoren), die sich bis auf die als

Tablettierungshilfsmittel zugegebene Menge Graphit sehr gut lösten. Die Aluminiumgehalte dieser Proben konnten daher problemlos gemessen werden.

	Katalysator A		Katalysator B		Katalysator C	
	Hersteller	Analyse	Hersteller	Analyse	Hersteller	Analyse
CuO (%)	5 ¹	5.3 ¹	42 ± 2	40.6	55	54.6
ZnO (%)	-	< 0.01	47 ± 3	44.9	23	24.0
Al ₂ O ₃ (%)	95	n.b.	10 ± 2...3	9.2	} Rest	7.4
C (Graphit)	-	-	Rest	n.b.		n.b.

Tabelle 10: Analysenergebnisse und Zusammensetzung lt. Herstellerangabe (in %) der kommerziellen Katalysatoren A, B und C

¹ Katalysator wird vom Hersteller in reduzierter Form geliefert, die Prozentangabe bezieht sich somit auf elementares Kupfer; n.b.: nicht bestimmt

Die Reihenfolge der beim Screening im Mikroreaktor gemessenen Aktivitäten entspricht offensichtlich der der Kupfergehalte. Die etwas höhere Stabilität von Katalysator C in Langzeitversuchen im Vergleich zu Katalysator B ist möglicherweise ebenfalls auf dessen höheren Kupfergehalt zurückzuführen, da dieser sogar einen geringeren Gehalt an Al₂O₃ als strukturellen Promotor und Stabilisator aufweist.

5.3.2. Stickstoffadsorption

Die Stickstoffadsorption als physikalische Methode kann wichtige Informationen über die Porosität des verwendeten Katalysators geben. Eine gute Zugänglichkeit der aktiven Zentren für die Reaktanden ist eine wichtige Voraussetzung für eine hohe katalytische Aktivität. Anhand der Porenradien und -volumina kann deshalb beispielsweise der Einfluss von Diffusionsprozessen, d.h. eine mögliche Stofftransportlimitierung im Katalysatorkorn abgeschätzt werden.

Die zusammengefassten Ergebnisse der Messungen an den drei kommerziellen Katalysatoren A, B und C sind in Tabelle 11 dargestellt.

Die Adsorptionsisothermen sind mit guter Näherung der IUPAC-Kategorie H3 [124] zuzuordnen, d.h. es handelt sich um hauptsächlich mesoporöse Strukturen mit uneinheitlicher Porenform und Porenradienverteilung. Ebenfalls aus der Isothermenform sowie nach Auswertung nach dem t-Plot ist der nur sehr geringe Mikroporenanteil der Proben erkennbar.

Katalysator	Kat A	Kat B	Kat C
BET-Oberfläche $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	206	81	84
Gesamtporenvolumen (single point) $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0.570	0.219	0.294
Mikroporenvolumen (t-Plot) $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0.003	0.001	0.005
mittlerer Porendurchmesser (BET) (Å)	110	107	139

Tabelle 11: Stickstoffadsorptionsdaten der kommerziellen Katalysatoren

Katalysator A hat trotz der höchsten Messwerte für die BET-Oberfläche und das Porenvolumen bei vergleichbaren Porenweiten die geringste Aktivität. Die eine hohe Dispersion erlaubende Porosität kann offensichtlich den geringen Cu-Gehalt von nur 5 % nicht ausgleichen. Katalysator C hat im Vergleich zu Katalysator B eine etwas grössere BET-Oberfläche, ein höheres Porenvolumen sowie eine etwas grössere mittlere Porenweite. Die etwas höhere Aktivität von Kat C im Screening könnte also neben dem Absolutgehalt an Kupfer auch auf eine günstigere Porenstruktur gegenüber Kat B zurückgeführt werden.

5.3.3. Thermische Analyse (TPR/TPD/TPO)

Das Verhalten eines Katalysators beim Durchlaufen eines Temperaturgradienten unter definierter Atmosphäre kann in vielerlei Hinsicht wichtige Daten liefern. Einer der Hauptaspekte ist die Bestimmung der notwendigen Temperatur für die Aktivierung, die oft mit einer Reduktion des Katalysators verbunden ist. Da Metallkatalysatoren oft durch Fällung von Hydroxiden oder Imprägnierung mit Metallnitraten und nachfolgende Kalzinierung hergestellt werden, müssen die dabei entstandenen Metalloxide meist noch reduziert werden, um die katalytisch aktive Oxidationsstufe zu erreichen. Dies ist auch bei den verwendeten Kupferkatalysatoren B und C der Fall. Die TPR (temperaturprogrammierte Reduktion) - Versuche zur Ermittlung der notwendigen Reduktionstemperatur unter Wasserstoff für diese Katalysatoren sowie für die Rh-Katalysatoren wurden schon in Abschnitt 5.1.1 beschrieben.

Für die Kupferkatalysatoren kommt neben der Reduktion mit Wasserstoff auch eine Reduktion mit Methanol in Betracht. Bei der autothermen Reformierung ergibt sich ein weiteres Problem durch das sich über die Reaktorlänge verändernde Oxidations- und Reduktionspotential des Gasstroms. Da am Reaktor Anfang Sauerstoff als stark oxidierende Komponente neben dem reduzierenden Methanol vorhanden ist, kann dort

die Cu-Oberfläche einen Oxidationszustand zwischen 0 und 2 einnehmen. Mit abnehmenden Sauerstoffgehalt und zunehmender Wasserstoffkonzentration ist eine Reduktion der Katalysatoroberfläche zu erwarten. Dieser Vorgang ist sowohl temperatur- als auch konzentrationsabhängig.

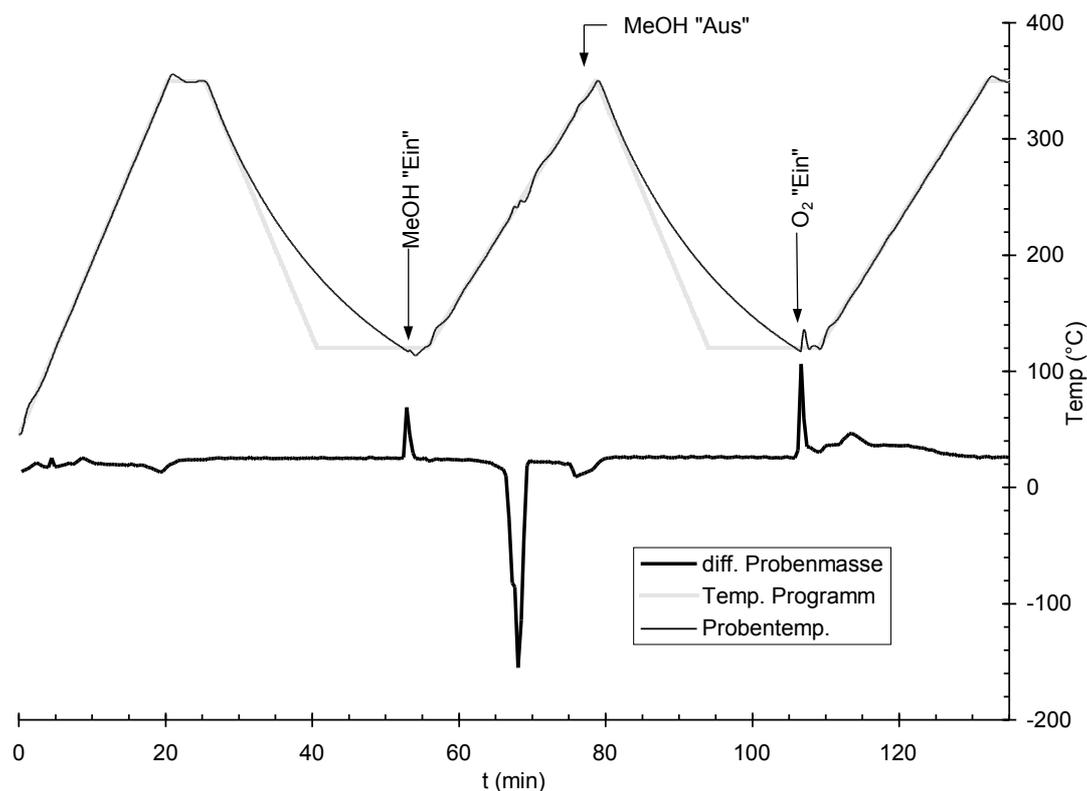


Abb. 16: Thermogravimetrische Untersuchung zum Reduktionsverhalten von Katalysator B. Bedingungen: 50 ml min^{-1} He gesättigt mit MeOH bei 25°C , Dampfdruck MeOH 13.3 kPa , Sauerstoff 15 ml min^{-1}

Um einen prinzipiellen Überblick über die Temperaturabhängigkeit der Einzelprozesse Oxidation und Reduktion zu erhalten, wurde ein Experiment mit Katalysator B in der thermogravimetrischen Apparatur durchgeführt. Dabei wurde der Katalysator zuerst im Heliumstrom auf 350°C aufgeheizt (15 K min^{-1}), um mögliche Oberflächenkontaminationen (Wasser, CO_2) zu beseitigen. Nach Abkühlung auf 120°C wurde zusätzlich ein durch Methanol geleiteter Heliumstrom (50 ml/min He, Dampfdruck Methanol bei 21°C ca. 13.3 kPa [136]) über die Probe geleitet und diese mit 10 K min^{-1} auf 350°C erhitzt. Nach Abkühlen der Probe wiederum auf 120°C unter Helium wurden dann 15 ml min^{-1} Sauerstoff zudosiert und die Probe erneut mit

10 K min⁻¹ bis 350 °C aufgeheizt. Das Temperaturprofil sowie die erste Ableitung des Massensignals der Waage sind in Abb. 16 dargestellt.

Das Massensignal zeigt eine Abnahme (negativer Peak) in der Ausheizphase, der als Desorption von Oberflächenspezies interpretiert werden kann. Beim Einschalten des He/Methanol-Flusses ist ein positiver Peak zu sehen. Dabei handelt es sich möglicherweise um die Methanoladsorption auf der Katalysatoroberfläche. Die eigentliche Reduktion des Katalysators findet bei etwa 250 °C statt und ist durch einen scharfen negativen Peak (Massenabnahme durch die Reduktion des CuO) gekennzeichnet. Der zweite negative Peak kurz vor Erreichen der 350 °C ist möglicherweise ein Desorptionsphänomen, beispielsweise von Wasser aus dem Porensystem, zurückzuführen, das analog bei dieser Temperatur auch in der Ausheizkurve des frischen Katalysators zu sehen ist.

Die Oxidation des Katalysators zeigt ein etwas anderes Bild. Hier ist auch beim Einschalten ein positiver Peak zu sehen, der intensiver als beim Einschalten des Methanolstroms erscheint und mit einer eindeutigen Erwärmung der Probe verbunden ist. Es ist also wahrscheinlich, dass der Katalysator schon bei 120 °C oxidiert wird. An den ersten Peak schliesst sich direkt ein weiterer breitgezogener positiver Peak an. Diese Kurvenform zeigt eindeutig, dass die Oxidation des Kupferkatalysators zu einem weiten Teil bei Temperaturen unterhalb 250 °C abläuft.

5.3.4. Cu-Oberfläche/Dispersion

Zur Bestimmung der Cu-Oberfläche des Katalysators B wurden 122 mg des im Mörser gepulverten Katalysators im Wasserstoffstrom mit 5 K min⁻¹ auf 365 °C geheizt. Diese Temperatur wurde für 30 min gehalten, danach wurde die Probe im Heliumstrom auf 105 °C abgekühlt.

Das Signal des TCD ist in Abb. 17 gezeigt. Der erste Peak (ohne Retentionszeit) ist der N₂-Peak des ersten Impulses. Die weiteren Peaks sind jeweils abwechselnd N₂ und N₂O, wobei erkennbar ist, dass die N₂-Intensität bei den letzten Impulsen nicht Null wird, was z.B. durch eine N₂O- Spaltaktivität des Katalysators auch bei besetzter Cu-Oberfläche, eine Desorption von Sauerstoff in der Zeit zwischen den Pulsen oder eine Wanderung von Sauerstoff auf nicht direkt zugängliche Adsorptionsplätze oder in den Bulk hervorgerufen werden könnte.

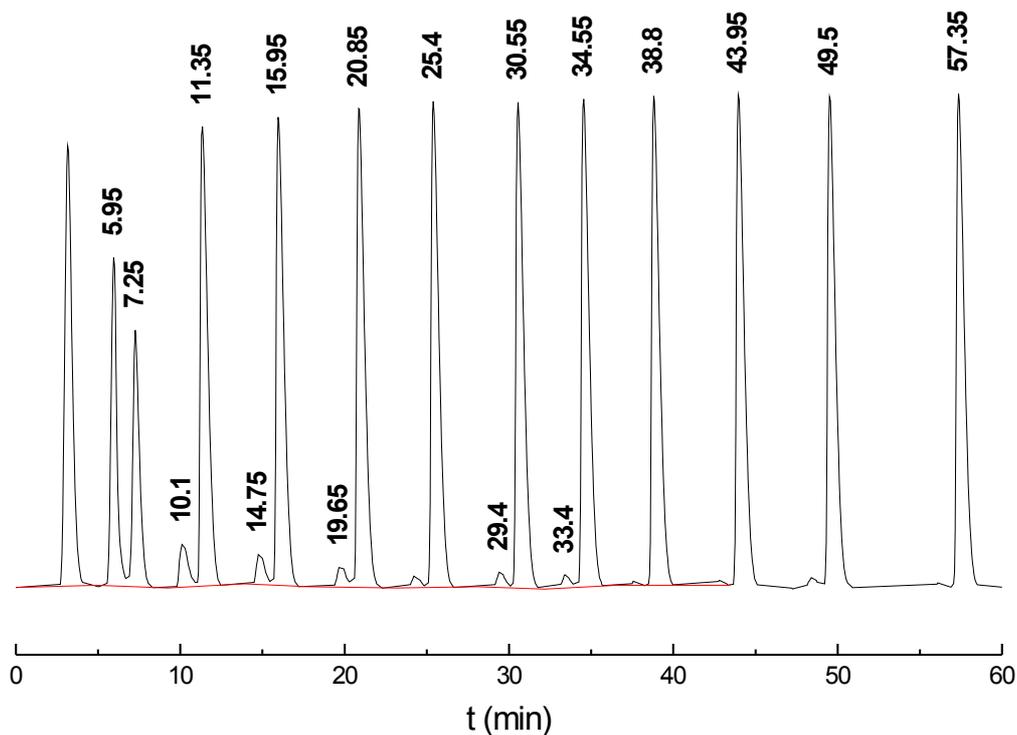


Abb. 17: Titration des Katalysators B mit N_2O , Signal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors nach Trennung über eine Porapak N Molekularsiebsäule

Zur Auswertung der Messsignale wurden die ersten sieben Pulse verwendet. Als Peakfläche für 100 % N_2O (keine Adsorption) wurde der Mittelwert der letzten fünf Peaks angenommen.

Aus der Summe der Peakflächen ergibt sich, dass für diese sieben Pulse 24.1 % des N_2O verbraucht wurden, was 0.8435 ml oder $34.54 \mu\text{mol}$ (25°C) entspricht. Da die Stöchiometrie der Absorption N_2O zu Cu 1:2 beträgt, ergibt sich ein Absolutgehalt von 4.38 mg Kupfer an der Oberfläche. Bei einem CuO-Gehalt von 42 % in der Probe (lt. Hersteller) entspricht dies einer Cu-Dispersion von 10.7%. Unter Annahme einer Fläche von $6.80 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ pro Cu-Atom [125] beträgt die absolute Cu-Oberfläche $25.3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Im Vergleich dazu hat der Katalysator A eine Kupferoberfläche von $2.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, dies entspricht einer Dispersion von 9.1 %. Dies bedeutet, dass die geringe Aktivität des Trägerkatalysator A, da er etwa die gleichen Dispersion wie Katalysator B aufweist, auf den geringeren Kupfergehalt sowie den möglicherweise fehlenden Support-Effekt des in Katalysator B vorhandenen ZnO zurückzuführen ist. Dieser könnte, in Analogie zur

Methanolsynthese [137], in einem Spillover von Wasserstoff an der Grenzfläche zwischen Cu-Partikeln und ZnO bestehen.

5.3.5. Oberflächenanalyse mittels XPS und EDX

XPS- und EDX- Messungen können aufgrund der geringen freien Weglänge von Elektronen in der Probe sehr selektive Übersichtsanalysen für die Elementzusammensetzung der Probenoberfläche geben. Da die Vorgänge der heterogenen Katalyse an der Oberfläche des Katalysators ablaufen, ist eine Oberflächenanalyse oft aussagefähiger als eine Bulkanalyse.

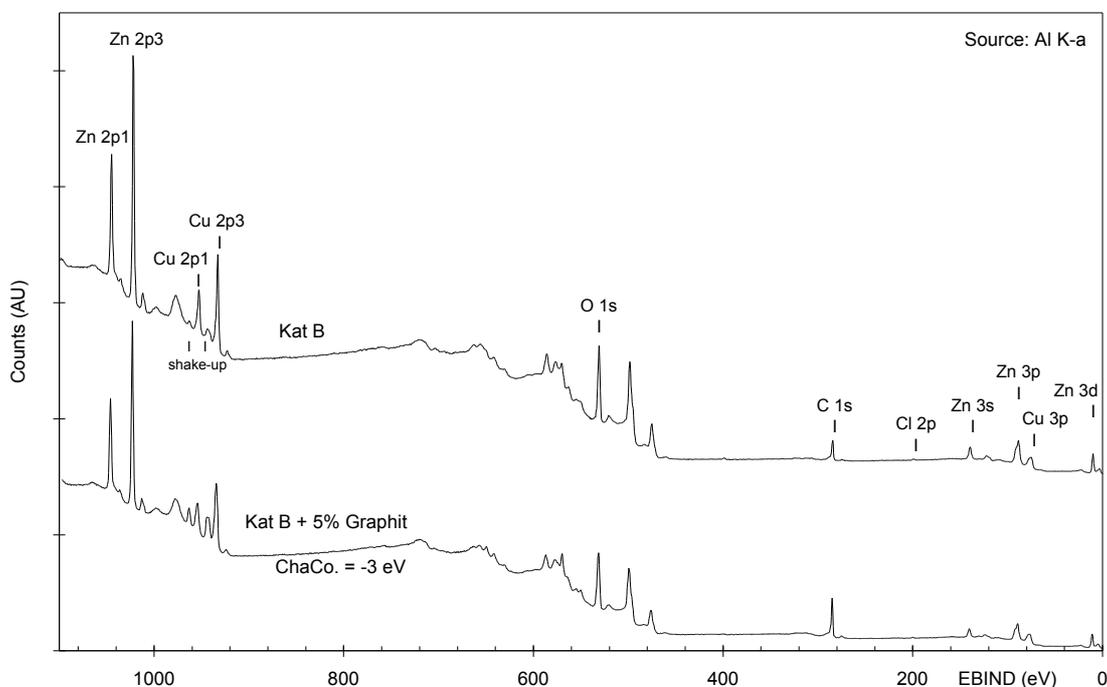


Abb. 18: XPS-Spektren des reduzierten Katalysators B sowohl in reiner Form als auch unter Zugabe von Graphit.

Da vorhergehende XPS-Messungen an verschiedenen Katalysatoren in der vom Hersteller gelieferten Tablettenform aufgrund von Aufladungseffekten keine oder nur wenig verwertbare Information geliefert hatte, wurde zur Untersuchung von Katalysator B eine leicht veränderte Probenpräparation angewandt. Dazu wurde im Mörser fein zerriebener Katalysator zu einem selbsttragenden Pellet gepresst, das dann zur Erhöhung der Leitfähigkeit (Bildung von metallischem Kupfer) mit Wasserstoff bei 400°C in der TG-FTIR-Apparatur reduziert wurde. Ein zweites Pellet wurde analog,

jedoch unter Zugabe von 5 % Graphit hergestellt und nachfolgend ebenfalls im TG reduziert.

Die Spektren beider Proben sind in Abb. 18 dargestellt. Auf das Spektrum der mit Graphit dotierten Probe wurde eine Ladungskorrektur von -3 eV angewandt. Die undotierte Probe zeigte keine Verschiebung des C 1s-Peaks. Damit wird deutlich, dass durch die Vorbehandlung eine Aufladung der Proben wirkungsvoll verhindert werden konnte, wobei die Graphitzugabe keinen Vorteil bzw. sogar eine leichte Verschlechterung zur Folge hatte.

Die Identifizierung der Peaks zeigt, dass neben den bekannten Hauptkomponenten Cu, Zn, Al, O und C nur noch Spuren von Cl und N vorhanden sind. Die *shake-ups* der Cu-Peaks weisen auf einen Rest oxidisches Kupfer hin, d.h. der Katalysator war in beiden Fällen nicht vollständig reduziert. Die Quantifizierung der Zusammensetzung durch Integration der Peaks wird durch die Überlagerung von Al-Peaks mit Zn- und Cu-Signalen erschwert. Die Anwesenheit von Al konnte jedoch qualitativ anhand der Auger-Peaks bei ca. 107 eV nachgewiesen werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass keine vom Hersteller nicht angegebenen Elemente gefunden werden konnten. Der N-Gehalt (Luft?) sowie die Anwesenheit einer geringen Menge an Cl, die möglicherweise auf die Probenpräparation zurückzuführen ist, widersprechen dieser Aussage nicht.

Die Katalysatoren A und B wurden noch mittels EDX (*energy dispersive X-ray spectroscopy*) untersucht. Dabei wurde für Kat A die vom Hersteller gegebene Elementzusammensetzung Al/Cu/O und für Katalysator B die Bestandteile Cu/Zn/Al/O bestätigt. Der für Kat B angegebene Graphitgehalt ist aufgrund der C-Besputterung nicht erkennbar. Quantitative Aussagen zur Gesamtzusammensetzung sollten aus den gemachten Analysen deshalb nicht gezogen werden.

5.3.6. Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren können Röntgenbeugungsaufnahmen erstellt werden. Die Röntgenpulverdiffraktometrie bietet als relativ schnelle Methode die Möglichkeit, eine Aussage über die Kristallinität der Probe zu treffen. Die vorhandenen kristallinen Phasen können identifiziert werden, da die Lage der einzelnen Reflexe vom Abstand der beugenden Gitterebenen und somit direkt von den Gitterkonstanten des beugenden Materials abhängig ist. Mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung (5.5)

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.5)$$

kann aus dem Einfallswinkel θ und der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung zu jedem Reflex ein Gitterebenenabstand d bestimmt werden.

Da das Beugungsmuster eines Kristalls auf die regelmässig aufeinanderfolgende Anordnung mehrerer Elementarzellen zurückzuführen ist, hat die Grösse und Reinheit eines Kristalls Einfluss auf die Form des Signals. Aus der Halbwertsbreite β_τ eines Reflexes kann mit der Scherrer-Gleichung (5.6)

$$\tau = \frac{\lambda}{\beta_\tau \cos \theta} \quad (5.6)$$

direkt auf die Kristallitgrösse τ geschlossen werden, was bei Kenntnis der chemischen Zusammensetzung eine Bestimmung der Dispersion ermöglicht [138]. Aufgrund der Volumenwichtung der Methode sollten die Resultate bei einer sehr uneinheitlichen Partikelradienverteilung jedoch mit Vorsicht interpretiert werden.

Die Messungen wurden mit den drei pulverisierten Katalysatoren A, B und C durchgeführt, wobei jeweils der unbehandelte, frische Katalysator sowie eine im TG-FTIR reduzierte Probe gemessen wurden. Die Reduktion wurde mit 50 ml/min H_2 in 230 ml/min He durchgeführt. Das verwendete Temperaturprogramm bestand aus einem Aufheisschritt (Heizrate: 10 K/min) und einer nachfolgenden Phase konstanter Temperatur (60 min bei 400 °C). Die nachfolgende Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte im Heliumstrom. Die reduzierten Proben wurden bis zur Messung unter Stickstoff aufbewahrt.

Die Diffraktogramme sind in Abb. 19 dargestellt. Prinzipiell ist zu erkennen, dass alle gemessenen Proben keinen hohen Grad an Kristallinität aufweisen. Es zeigt sich, dass der Katalysator A sowohl im unreduzierten (Kurve 1) als auch im reduzierten Zustand (Kurve 2) praktisch röntgenamorph ist. Die stark verschmierten Maxima bei etwa $2\theta = 58.5^\circ$ und $2\theta = 87^\circ$ sind wahrscheinlich auf Al_2O_3 zurückzuführen, doch handelt es sich dabei um hochamorphes Material. Reflexe für Cu^0 sind nicht erkennbar. Dies ist vermutlich auf den geringen Kupfergehalt von ca. 5 % zurückzuführen: die niedrige Konzentration nahe der Nachweisgrenze der Methode erlaubt prinzipiell nur eine geringe Signalintensität. Weiterhin gibt der stark poröse Träger genügend Raum für die Bildung sehr kleiner Kristallite in der Grössenordnung einzelner Elementarzellen, was die Ausbildung von Röntgenreflexen ganz verhindern kann. Dieser Effekt - als Verschwinden der CuO-Reflexe bei imprägnierten Cu/ Al_2O_3 -Katalysatoren - wird auch in der Literatur [139] für CuO-Gehalte $< 8\%$ beschrieben.

Der Katalysator C weist in der unreduzierten Form (Kurve 3) ebenfalls nur ein relativ unscharfes Beugungsmuster auf. Bei $2\theta = 27^\circ$ ist ein Reflex zu erkennen, der offensichtlich Graphit zuzuordnen ist. Die beiden anderen breiten Signale bei ca. $2\theta = 45^\circ$ und 49.5° können nicht eindeutig interpretiert werden. Die reduzierte Form dieses Katalysators (Kurve 4) zeigt hingegen ein stärker differenziertes Beugungsspektrum. Neben dem Graphit-Peak ist nun ein stärkeres Heraustreten einzelner Maxima erkennbar. Der Bereich $2\theta = 40\text{...}50^\circ$ kann gut als Summe von Reflexen der Komponenten ZnO (Zinkit) und CuO (Tenorit) interpretiert werden. Der Katalysator enthält also noch unreduzierte Anteile an CuO. Auffällig ist im Vergleich zum unreduzierten Kat das Auftreten von Reflexen auch im höheren Bereich von 2θ . Dabei können die Signale bei ca. 55.2° und 64.5° mittels der Referenzspektren recht eindeutig metallischem Kupfer zugeordnet werden. Erstgenannter Peak korreliert bei Anwendung der Bragg'schen Gleichung mit einem beugenden Netzebenenabstand von etwa 0.212 nm. Dies entspricht mit guter Näherung dem Abstand $d = 0.2085$ nm der (111)-Ebene im Kupferkristall, den man mit Hilfe der Gitterkonstante von 0.3615 nm [140] und der kubisch-flächenzentrierten Gittersymmetrie ($d_{111} = 1/\sqrt{3} \cdot a$) erhält.

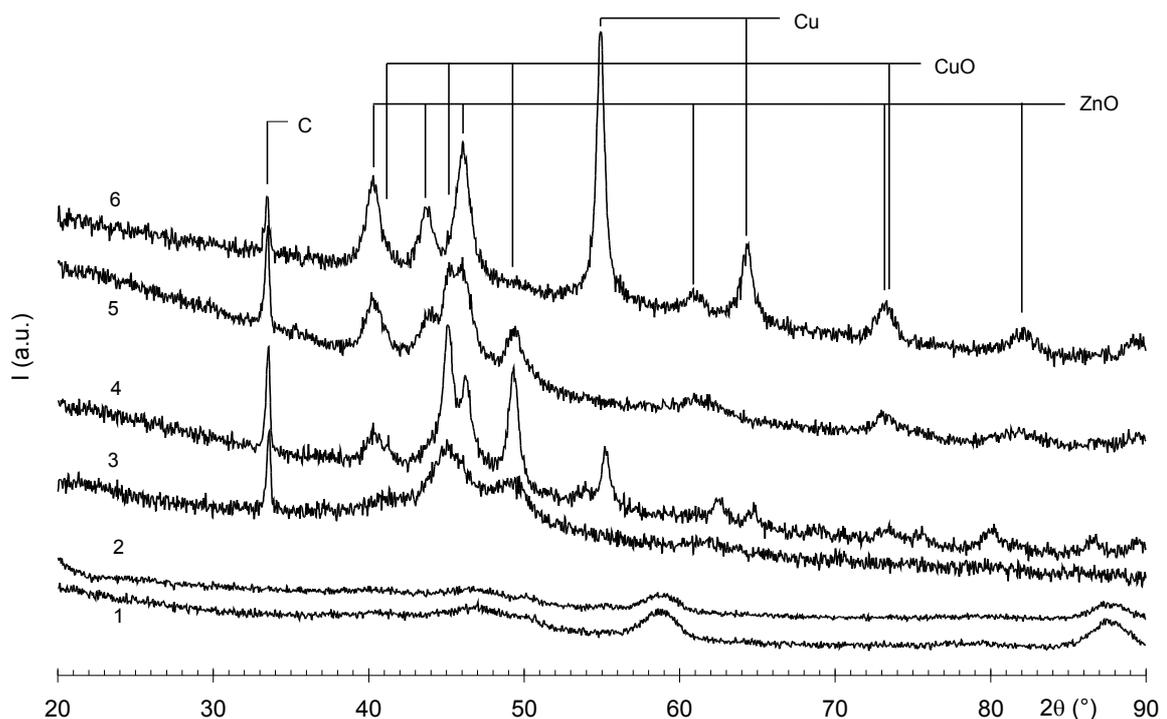


Abb. 19: Röntgenpulverdiffraktogramme der Kupferkatalysatoren (1 - Kat A unreduziert, 2 - Kat A reduziert, 3- Kat C unreduziert, 4 - Kat C reduziert, 5 - Kat B unreduziert, 6 - Kat B reduziert)

Der Katalysator B (Kurve 5 unreduzierter Zustand, Kurve 6 reduzierter Zustand) zeigt grundsätzlich ein ähnliches Verhalten wie der Katalysator C. Es fällt jedoch auf, dass die beim unreduzierten Katalysator beobachteten CuO-Reflexe bei diesem Katalysator in der reduzierten Form praktisch vollständig verschwinden. Die Reduktion dieses Katalysators ist somit vollständig. Dies wird auch durch die intensiven Kupfersignale unterstrichen. Bei genauerer Betrachtung der beiden Cu-Reflexe zeigt sich eine leichte Verschiebung der Maxima zu tieferen Winkeln gegenüber den Referenzspektren. Die Abweichung beträgt ca. 0.3° für den Peak bei 54.9° (Referenz: 55.2°). Dies weist auf eine leichte Aufweitung des Gitterabstandes hin, was beispielsweise durch Fehlstellen, Randeffekte bei kleiner Kristallitgröße oder den Einbau einzelner Fremdatome erklärt werden kann.

Die Berechnung der Kristallitgröße für Cu aus der Peakverbreiterung des (111)-Peaks mit der Scherrer-Gleichung ergibt sowohl bei Katalysator B als auch bei Kat C aus der in beiden Fällen etwa gleich grossen Halbwertsbreite von 0.6° eine Kristallitgröße von ungefähr 2.1 nm. Unter Annahme kubischer Kristallite dieser Kantenlänge ($\rho_{\text{Cu}} = 8.96 \text{ g cm}^{-3}$) und fünf zugänglichen Flächen erhält man mit Annahme einer Fläche von $6.8 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ pro Atom [125] eine durchschnittliche Partikelgröße von etwa 800 Cu-Atomen und eine Dispersion von 41 %. Dieser Wert ist, verglichen mit den durch N_2O -Titration bestimmten rund 10 % Dispersion, sehr hoch. Die Annahme feinverteilter freier Kupferpartikel auf einer Trägeroberfläche ist offensichtlich für Katalysatoren mit hohem Kupfergehalt nicht passend, da die damit abgeleitete Kristallitoberfläche sehr viel höher als die wirklich für Reaktanden zugängliche Fläche ist. Das Verhältnis von etwa 1 zu 4 zwischen den beiden berechneten Dispersionen weist auch darauf hin, dass zu Beschreibung der Katalysatorstruktur ein Modell, bestehend aus fest in einer Matrix eingebauten Kristalliten, die mit nur etwas mehr als einer zugänglichen Fläche Kontakt zur Gasphase haben, besser geeignet ist als das der hochdispersen Cu-Partikel auf einer Trägeroberfläche.

5.3.7. in-situ DRIFTS-Experiment

Die DRIFTS-Experimente zur Reaktion von Methanol an der Katalysatoroberfläche wurden an Katalysator B durchgeführt. Zur Messung an der reduzierten bzw. oxidierten Form wurde durch die Probe bei 250°C über Nacht jeweils ein Gasstrom von $50 \text{ ml min}^{-1} \text{ H}_2$ bzw. $50 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$ geleitet. Vor der dann folgenden Reaktion mit Methanol wurde die Probenkammer mit $50 \text{ ml min}^{-1} \text{ N}_2$ gespült. Zur Reaktion wurden

0.3 g h⁻¹ Methanol in den Stickstoffstrom eingespeist und die Probe von 40 °C mit 10 K min⁻¹ auf 280 °C aufgeheizt. Die dabei aufgenommenen Spektren sind in Abb. 20 und Abb. 21 gezeigt. Die Darstellungsweise als Transmission bedeutet, dass entstehende Spezies aufgrund ihrer Absorptionseigenschaften Veränderungen zu geringerer Transmission (negative Peaks) hervorrufen, während abgebaute Spezies zu einer Zunahme der Transmission führen. Bei der Interpretation ist zu beachten, dass die Spektren der oxidierten Form als Differenz zur stickstoffgespülten Katalysatoroberfläche bei 40 °C dargestellt sind, während die Spektren am reduzierten Katalysator als Differenz zur methanolbedeckten Oberfläche bei 40 °C dargestellt sind. Die in den Spektren gefundenen Banden wurden den in Tabelle 12 aufgeführten Spezies zugeordnet.

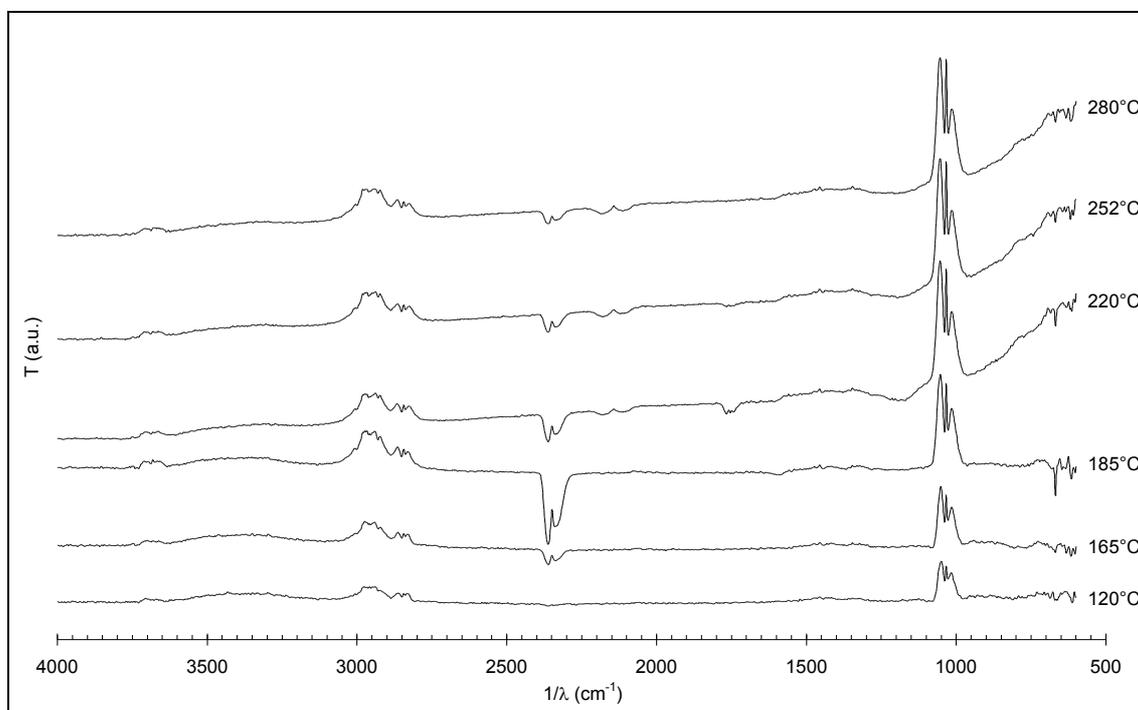


Abb. 20: DRIFT-Spektren des reduzierten Katalysators B unter Methanolatmosphäre als Differenz zur methanolbedeckten Oberfläche bei 40 °C

Die Reaktion am reduzierten Katalysator zeigt keine drastische Veränderung der Oberflächenspezies während der Reaktion. Auffallend ist vor allem die Veränderung der Gasphasenspezies wie der Abbau von Methanol (etwa 1050 cm⁻¹) sowie das Entstehen von CO₂ (2349 cm⁻¹ und 667 cm⁻¹) mit steigender Temperatur. Dabei durchläuft die Intensität der CO₂-Bande ein Maximum bei etwa 185 °C, die dann folgende Abnahme der CO₂-Konzentration bei weiter steigender Temperatur ist mit der

Bildung von CO (2144 cm^{-1}) verbunden. Bei 220 °C ist eine Bande bei etwa 1755 cm^{-1} erkennbar, die mit grosser Wahrscheinlichkeit gasförmigem Methylformiat zugeordnet werden kann. Dieses Reaktionsprodukt wurde auch schon in Spuren mittels GC-MS im Kondensat von Versuchen zur Methanolzersetzung gefunden.

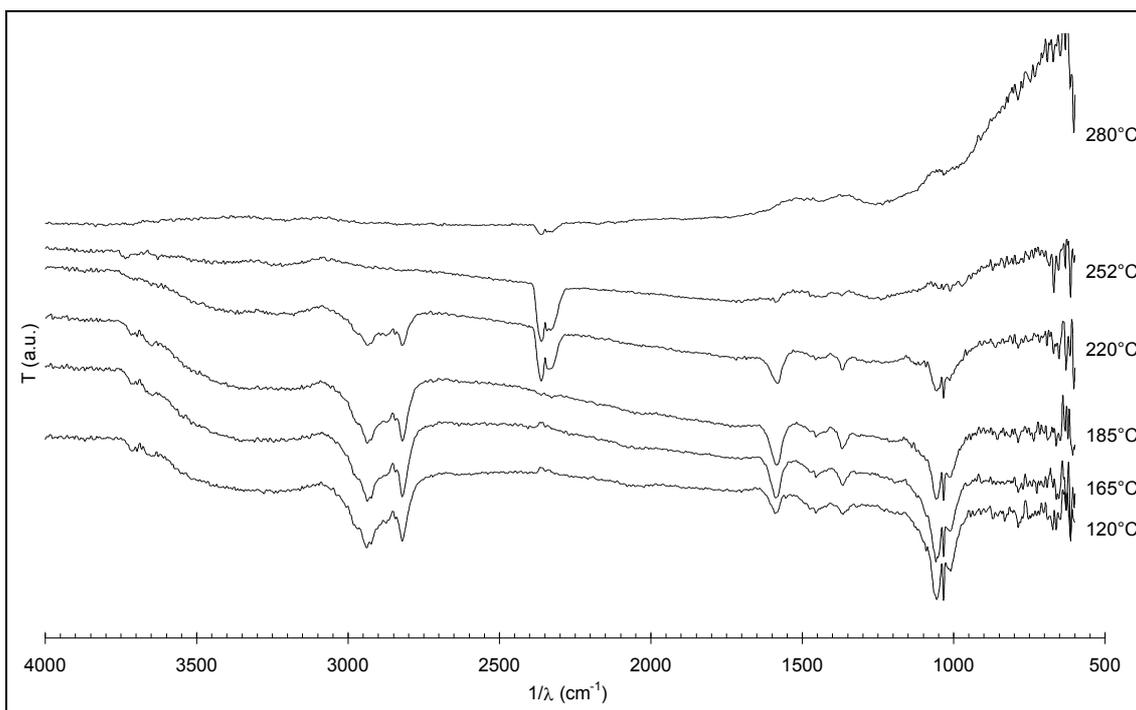


Abb. 21: DRIFT-Spektren des oxidierten Katalysators B. Darstellung als Differenz zur stickstoffgespülten Oberfläche

Im Spektrum des oxidierten Katalysators sind bei 120 °C neben Methanol die Oberflächenspezies Formiat (1370 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} , lt. [27] auf ZnO bzw. Zn) und Methoxy auf Cu und ZnO (als Schulter am Methanolpeak erkennbar). Mit steigender Temperatur ist wie beim reduzierten Katalysator ebenfalls die Abnahme des Methanolpeaks erkennbar, jedoch erst oberhalb 185 °C . Dies weist auf die im TG beobachtete hohe Reduktionstemperatur von über 200 °C des Katalysators bei Verwendung von Methanol hin. Die Reduktion ist mit der Entstehung von CO_2 sowie dem Abbau von Carbonat (1383 cm^{-1} und 1530 cm^{-1}) und Formiat verbunden. Bei 280 °C ist die Bildung von CO erkennbar. Bei 1102 cm^{-1} und 220 °C ist eine Bande sowie bei 185 °C eine Schulter erkennbar, die möglicherweise Dimethylether in der Gasphase zuzuordnen ist.

Zusammenfassend lässt sich anhand der Versuchen sagen, dass

- der oxidierte Katalysator erst oberhalb 200 °C durch Methanol reduziert wird;
- der reduzierte Katalysator schon bei niedrigen Temperaturen für Reaktionen mit Methanol aktiv ist. Dabei treten über den Temperaturbereich keine wesentlichen Änderungen der Oberflächenspezies auf.
- die Oberflächenspezies des oxidierten Katalysators über den Temperaturbereich erheblich stärker variieren. Dabei werden jedoch keine für Cu/ZnO/Al₂O₃ unerwarteten Verbindungen detektiert.

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Spezies	Schwingung	Referenz	Oxid. Kat	Red. Kat
2349	CO ₂ (g)	ν_{as}	[141]	+	+
667	CO ₂ (g)	δ_s	[142]	+	+
2144	CO (g)	ν	[142]	-	+
1029,1060	MeOH (g)	ν (C-O)	[142]	+	+
1754	(CH ₃)-O-CHO (g)	ν (C=O)	[142]	-	+
1102	(CH ₃)-O-(CH ₃) (g)	ν_{as} (C-O)	[142]	+/-	-
990	CH ₃ O- (Cu)	ν (C-O)	[143]	+	-
1080	CH ₃ O- (ZnO)	ν (C-O)	[143]	+	-
1383	CO ₃ ²⁻ (Cu)	ν (C-O)	[143]	+	-
1530	CO ₃ ²⁻ (Cu)	ν (C=O)	[143]	+	-
1370	HCO ₂ ⁻ (Zn)	ν_{as} (C-O)	[27]	+	-
1580	HCO ₂ ⁻ (ZnO)	ν_s (C-O)	[27]	+	-
2800...3000	versch.	$\nu_{s/as}$ (C-H)		+	+

Tabelle 12: Beobachtete Banden und ihre mögliche Zuordnung zu den verschiedenen Oberflächenspezies in den DRIFT-Spektren

6. Kinetik der Wasserstoffherstellung

6.1. Modellbildung

6.1.1. Grundsätzliche Überlegungen

Die autotherme Reformierung von Methanol nach Gleichung (3.4) ist ein chemischer Prozess, der sich aus mehreren Teilreaktionen zusammensetzt und im Normalfall nicht der idealisierten Stöchiometrie folgt. Die wichtigsten Nebenprodukte Kohlenmonoxid und Dimethylester sind beispielsweise in dieser Gleichung nicht aufgeführt. Prinzipiell ist eine Vielzahl von Reaktionswegen ausgehend von Methanol bei Zugabe von Sauerstoff und Wasser denkbar.

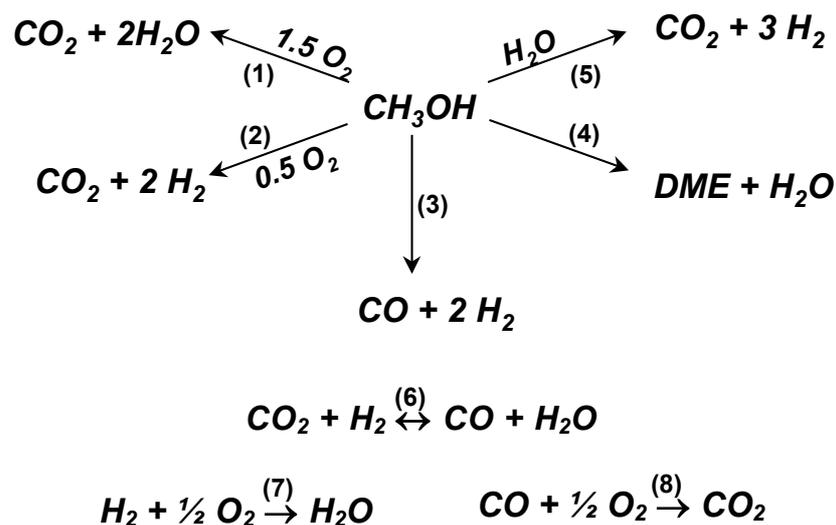


Abb. 22: Auswahl möglicher Reaktionen im System Methanol, Sauerstoff, Wasser

Die für das autotherme Reformieren wichtigsten möglichen Teilreaktionen sind in schematisch in Abb. 22 dargestellt. Dazu gehören die Totaloxidation von Methanol (1), die partielle Oxidation (2), die Methanolzersetzung zu Kohlenmonoxid (3), die Bildung von Dimethylether (4) sowie die Dampfreformierung von Methanol (5). Wichtige Folgereaktionen unter Einbeziehung von Produktmolekülen sind die Oxidation von Wasserstoff (7) und Kohlenmonoxid (8) sowie das Konvertierungsgleichgewicht (6). Dieses Reaktionssystem mit seinen sieben Komponenten und acht Teilreaktionen ist stark vernetzt, die meisten Reaktionsprodukte einer Reaktion können wiederum als Edukte einer anderen Reaktion auftreten. Durch Linearkombinationen der Reaktionen ergeben sich ausserdem weitere Möglichkeiten. Ohne Kenntnis des Hauptreaktionswegs ist es deshalb schwierig, kinetische Messungen zur autothermen Reformierung von Methanol durchzuführen.

In der Literatur sind bisher nur wenige Betrachtungen zum Reaktionsablauf des autothermen Reformierens von Methanol vorhanden. Huang [83] gibt zwar ein Zeitgesetz der Langmuir-Hinshelwood-Form für die Teilreaktion partielle Oxidation an, jedoch ohne die Annahmen des Reaktionsverlaufs zu überprüfen. Die bisher am PSI durchgeführten Modellierungen zum autothermen Reformieren [60, 135] verwenden ein postuliertes Modell der Gasphasenkinetik.

Über die Einzelreaktionen in Abb. 22 ist aus den Screeningversuchen bekannt, dass

- die Reaktionen, an denen molekularer Sauerstoff beteiligt ist (1,2,7,8), meist sehr schnell und unter hoher Wärmeentwicklung ablaufen. Die Oxidation von CO und die Oxidation von H₂ können jeweils als Teilreaktionen der Totaloxidation aufgefasst werden, ihre Reaktionsgeschwindigkeiten wären somit Teil einer sehr schnellen Gesamtreaktion.
- die umgekehrte Shift-Reaktion (6) relativ langsam abläuft und stark gleichgewichtslimitiert ist (siehe Abschnitt 3.3 und [144]).
- die Dampfreformierung als Hauptquelle des Wasserstoffs ebenfalls gleichgewichtslimitiert ist (siehe Abschnitt 3.3). Aufgrund des Vergleichs von Messungen und Gleichgewichtszusammensetzungen kann davon ausgegangen werden, dass die Dampfreformierung näherungsweise eine Einschrittreaktion mit direkter Bildung von CO₂ darstellt und keine Folgereaktion aus Methanolzersetzung und Shift-Reaktion ist.

- die Methanolzersetzung, wie später (siehe Abschnitt 6.2.1) gezeigt wird, bei Anwesenheit von Wasser praktisch vernachlässigbar ist. Diese Beobachtung wird auch in der Literatur für Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ bestätigt [65].
- die Bildung von DME an speziellen Zentren (Lewis-saure Zentren des Al₂O₃) abläuft und somit unabhängig von der Bedeckung der anderen Zentren ist [145]. Durch Blockierung der sauren Funktion oder durch Verringerung des Al₂O₃-Gehaltes im Katalysator kann diese Nebenreaktion wahrscheinlich unterdrückt werden.

Die autotherme Reformierung von Methanol kann grundsätzlich als Linearkombination der Dampfreformierung mit der partiellen Oxidation, mit der Totaloxidation oder mit beiden Reaktionen angesehen werden, wobei auch die Totaloxidation theoretisch wiederum als Folge verschiedener Reaktionen angesehen werden kann. Die zwei Grenzfälle, d.h. die Kombination aus Dampfreformierung und Partieller Oxidation (SR-POX) und aus Dampfreformierung und Totaloxidation (TOX-SR) stellen sehr vereinfachte Modelle dar, die den Vorteil haben, dass bei Validierung einer der beiden Fälle eine Reaktion aus dem System gestrichen werden kann.

		POX-SR	TOX-SR
<i>Dampfreformierung</i>	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2$	3	$3 \frac{2}{3}$
<i>partielle Oxidation</i>	$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2$	1	0
<i>Totaloxidation</i>	$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0	$\frac{1}{3}$
<i>ATR</i>	$4 \text{CH}_3\text{OH} + 3 \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{N}_2 \rightarrow 4 \text{CO}_2 + 11 \text{H}_2 + 2 \text{N}_2$		

Tabelle 13: Koeffizienten der Linearkombination aus Dampfreformierung und partieller bzw. Totaloxidation zur Modellbildung der autothermen Reformierung

Zur Klärung, welche Vorstellung dem wirklichen Reaktionsablauf am nächsten kommt, müssen Messungen bei nicht vollständigem Sauerstoffumsatz durchgeführt werden. Dies ist jedoch aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation nur bei hohen Raumgeschwindigkeiten und geringen Temperaturen unter quasi-isothermen Bedingungen möglich. Anhand der dabei erhaltenen Verhältnisse aus Wasserstoff- und CO₂-Konzentration sowie aus Sauerstoffumsatz und CO₂-Produktion kann eine Aussage über den Reaktionsverlauf getroffen werden. Falls unter diesen Bedingungen kein Wasserstoff im Produktgas gefunden wird, kann prinzipiell von einem Totaloxidations-Dampfreformings-Mechanismus ausgegangen werden.

6.1.2. Messungen bei geringem Sauerstoffumsatz

Durchführung

Bei den Messungen wurde Katalysator B der Korngrösse 0.25..0.5 mm verwendet. Der Katalysator wurde im Massenverhältnis 1 zu 3 mit Sand der gleichen Korngrösse gemischt. Die Bettlänge betrug 15 mm, die eingesetzte Katalysator/Sand-Masse 213 mg. Es wurden 1.5 ml h^{-1} MeOH/H₂O sowie synthetische Luft dem stöchiometrischen Verhältnis des autothermen Reformierens entsprechend eingesetzt. Die gemessenen Temperaturen waren über die gesamte Bettlänge $\pm 1.5 \text{ K}$ stabil. Bei den ohne Sauerstoffzusatz gemessenen Werten wurde die dem ATR-Feed entsprechende Menge Luft durch die gleiche Menge Argon ersetzt.

Auswertung

Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Die Sauerstoffumsätze bei den drei Temperaturen betragen zwischen 45 und 57 %. Die gemessenen Wasserstoffkonzentrationen lagen dabei unter 1 %. Das Verhältnis zwischen Wasserstoffproduktion und CO₂-Bildung (Abb. 23) sollte bei partieller Oxidation einen Wert von 1.5 annehmen, bei Totaloxidation ist er Null. Die gemessenen Werte nahe bei Null beweisen, dass ein hoher Anteil des CO₂ durch Totaloxidation gebildet wird. Das Verhältnis zwischen Sauerstoffumsatz und CO₂-Produktion liegt etwas höher als 1.5, dem für die Totaloxidation erwarteten Wert. Da kein CO detektiert wurde, könnte dies beispielsweise durch ein bei den Messungen nicht detektiertes Intermediat, z.B. Formaldehyd, erklärt werden.

		Temperatur (°C)		
		222	228	233
ATR-Feed	Umsatz O ₂ (%)	45	51	57
	Prod. CO ₂ (%)	1.0	1.5	1.9
	Prod. H ₂ (%)	0.24	0.31	0.51
	Ums. O ₂ / Prod. CO ₂ ¹ (mol/mol)	2.4	1.8	1.6
	H ₂ / CO ₂ ²	0.23	0.21	0.27
ohne O ₂	H ₂ /CO ₂ ²	3.23	3.17	3.13
	Prod. CO ₂ (%)	5.9	7.3	8.6

Tabelle 14: Resultate des autothermen Reformierens von Methanol bei geringem Sauerstoffumsatz sowie ohne Sauerstoff unter gleichem Gasfluss (¹ theoretische Werte für Totaloxidation: 1.5, partielle Oxidation: 0.5 ² theoretische Werte für Steam Reforming: 3, partielle Oxidation: 2, Totaloxidation: 0)

Um die Frage zu klären, ob die gebildete geringe Menge an Wasserstoff durch partielle Oxidation oder durch Dampfreformierung entsteht (Methanolersetzung kann durch das Fehlen von CO im Produkt ausgeschlossen werden), wurde ein Experiment ohne Sauerstoffzugabe (Argon statt synthetischer Luft) durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der CO₂-Produktion in diesem Fall bei der jeweiligen Temperatur erheblich höher ist als bei Sauerstoffzugabe. Das Verhältnis zwischen Wasserstoff- und CO₂-Produktion liegt im Rahmen des Fehlers bei 3, dem theoretischen Wert für Steam-Reforming.

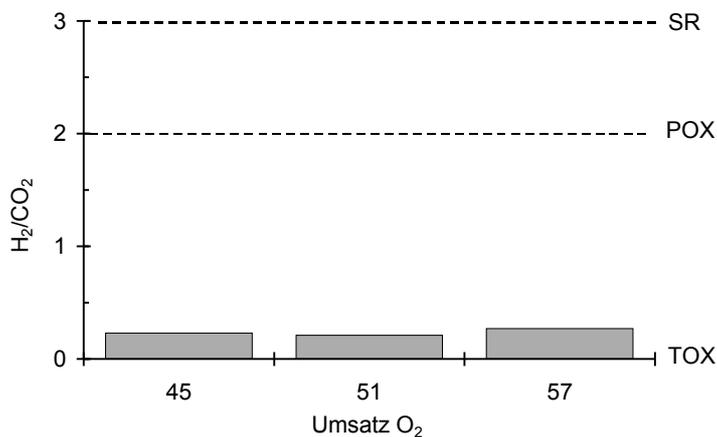


Abb. 23: Verhältnis aus H₂- und CO₂-Produktion bei 222 bis 333 °C in Abhängigkeit vom Sauerstoffumsatz

Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Dampfreformierung in Abwesenheit von O₂, kann dadurch erklärt werden, dass in Gegenwart von Sauerstoff (ATR-Feed) die Kupferoberfläche des Katalysators durch den vorhandenen Sauerstoff in ungünstiger Weise modifiziert wird, wobei eine einfache Belegung der Adsorptionsplätze oder sogar eine Veränderung der Oxidationsstufe zu Cu^I oder Cu^{II} in Frage kommt. Aus der Menge des produzierten Wasserstoffs kann somit nur darauf geschlossen werden, dass die Dampfreformierung eine Möglichkeit darstellt, den beim autothermen Reformieren gefundenen Wasserstoff zu bilden. Eine Klärung des Mechanismus' der Wasserstoffbildung bei Anwesenheit von Sauerstoff muss somit über andere Methoden erfolgen.

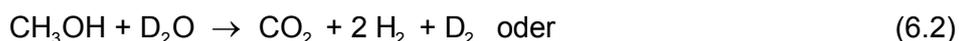
6.1.3. Autothermes Reformieren mit D₂O

Die ATR-Versuche bei geringem O₂-Umsatz ergaben, dass zumindest ein hoher Anteil O₂ durch Totaloxidation von Methanol umgesetzt wird. Zur Erklärung der Herkunft des restlichen gebildeten Wasserstoffs wurde ein Experiment mit D₂O im ATR-Feed durchgeführt. Dabei sollte sich zeigen, ob der detektierte Wasserstoff über

die partielle Oxidation oder die Dampfreformierung von Methanol gebildet wird. Bei der partiellen Oxidation wird ausschliesslich H_2 aus Methanol gebildet:



Die Dampfreformierung mit D_2O kann sowohl H_2 als auch DH und D_2 bilden:



Unter Vernachlässigung eines möglichen Isotopenaustauschs zwischen dem produzierten Wasserstoff und den Feedkomponenten kann somit das Auftreten der Massenzahlen 3 und 4 im Massenspektrum als Indikator für die Bildung von Wasserstoff durch Steam-Reforming angesehen werden.

Durchführung

Die Versuche wurden an der in Abschnitt 6.1.2 beschriebenen Katalysatorfüllung mit $MeOH/H_2O$ und $MeOH/D_2O$ im dem autothermen Reformieren entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis durchgeführt, synthetische Luft wurde ebenfalls dem autothermen Reformieren entsprechend zugegeben. Die Reaktortemperatur betrug $222^\circ C$, der Flüssigfeed $1.5 \text{ ml h}^{-1} MeOH/H_2O$ bzw. $1.53 \text{ ml h}^{-1} MeOH/D_2O$. Das Produktgas wurde über einen bei Raumtemperatur befindlichen Kondensatabscheider geleitet und dann in das Massenspektrometer eingespeist. Die Massenzahlen 18, 20, 31, 33, 44, 28, 4, 2 und 3 wurden registriert. Nach dem Öffnen des Messgasventils wurde jeweils bis zur Einstellung konstanter Werte gewartet (ca. 10...15 min).

Auswertung

Die bei der Reaktion mit Wasser und mit D_2O gemessenen Intensitäten der verschiedenen Ionen sind in Abb. 24 dargestellt, in Abb. 25 ist das Verhältnis zwischen den in den beiden Versuchen gemessenen Ionenintensitäten aufgetragen. Die Menge Stickstoff als Inertkomponente ($m/z = 28$) ist in beiden Fällen gleich hoch, so dass von konstanter Feedzusammensetzung ausgegangen werden kann. Die Intensität der Massenzahl 3 ist bei Verwendung von D_2O stark erhöht, während die Intensität der Massenzahl 2 sinkt. Dies weist auf die Bildung von DH , somit auf die Dampfreformierung von Methanol hin. Durch Fragmentierung von D_2O wird jedoch weiterhin $m/z=2$ gebildet, so dass diese Masse nicht aus dem Spektrum verschwindet. Die Massenzahl 4 (D_2) tritt in beiden Fällen kaum auf und ihre Häufigkeit wird auch durch Verwendung von D_2O nicht signifikant verändert. Dies heisst, dass hauptsächlich DH und nur wenig D_2 gebildet wird. Interessant ist weiterhin die starke Zunahme der

Intensität der Masse 33. Diese Zunahme lässt sich durch einen Isotopenaustausch von Deuterium mit Methanol an der Katalysatoroberfläche erklären.

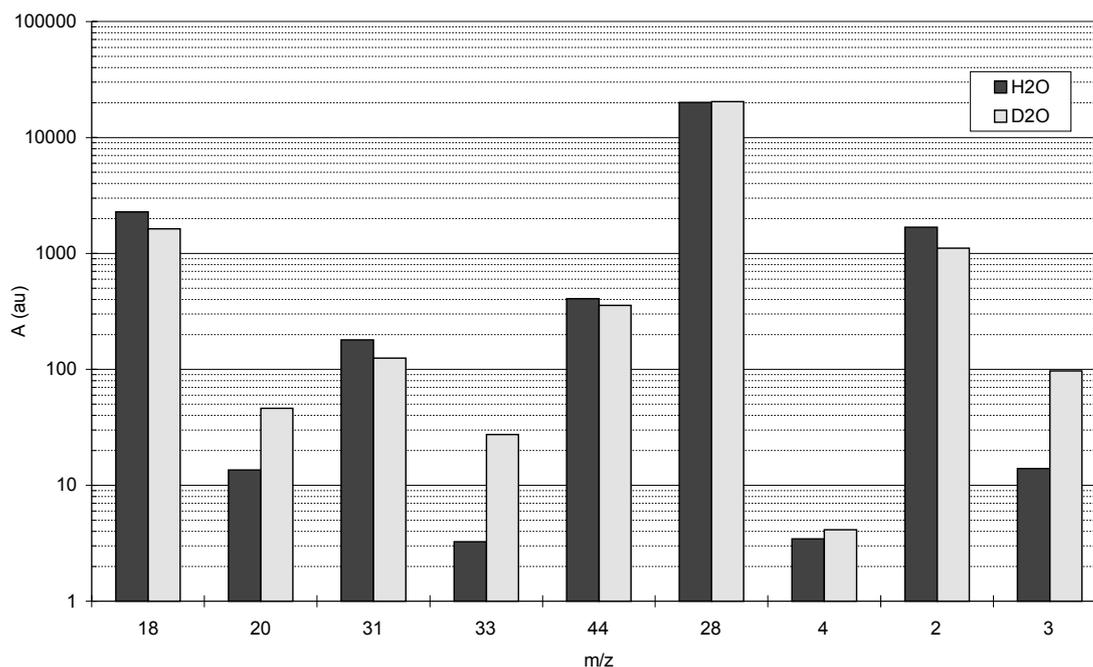


Abb. 24: Absolute Intensitäten der Fragmentationen beim autothermen Reformieren von Methanol mit H₂O und D₂O

Die Intensität der Massenzahl 3 bei der Verwendung von schwerem Wasser erreicht nicht die der Intensität der Masse 2 bei Verwendung von H₂O, was eigentlich bei Vernachlässigung der unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten von DH und H₂ zu erwarten wäre. Ausserdem wird bei der Reaktion mit D₂O offensichtlich etwas weniger CO₂ (m/z = 44) gebildet. Dieser Effekt ist reproduzierbar, also nicht auf eine Desaktivierung des Katalysators zurückzuführen. Es muss somit offensichtlich von einem kinetischen Isotopieeffekt bei der Reaktion mit D₂O ausgegangen werden.

Aus der Differenz der Nullpunktschwingungsenergien von O-H und O-D kann näherungsweise ein Wert für das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet werden. Dieser Wert k_{OH} / k_{DH} beträgt 10.6 [146] und liegt somit im Bereich des hier experimentell (ohne Beachtung der verschiedenen Ionisationswahrscheinlichkeiten von DH und H₂) bestimmten Faktors von 16.

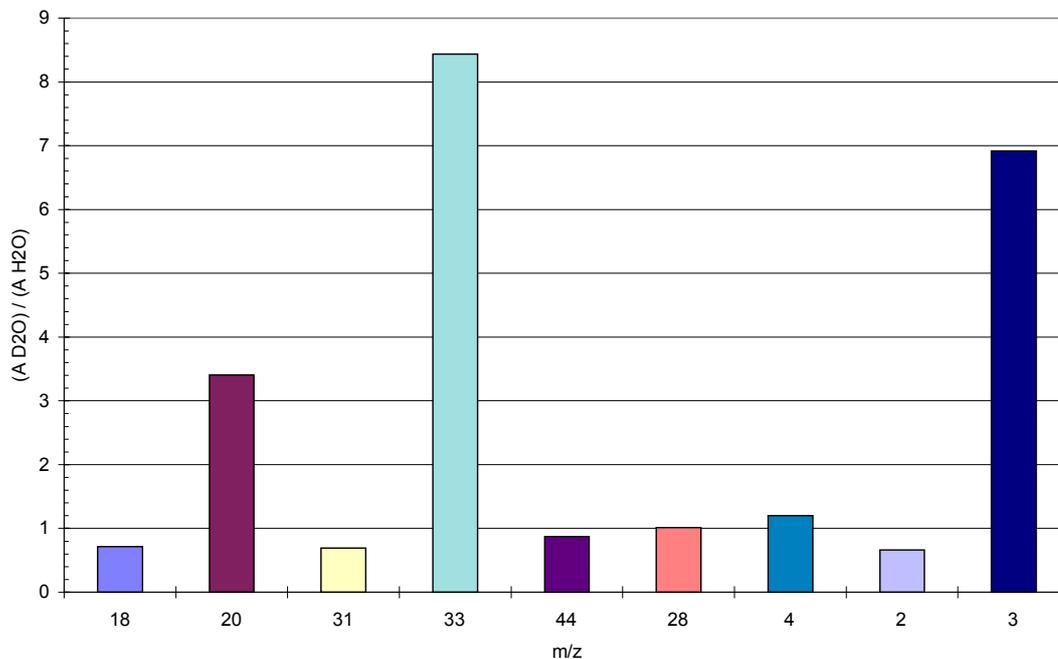


Abb. 25: Relative Intensitäten A_{D_2O}/A_{H_2O} der Fragmentionen beim autothermen Reformieren von Methanol mit H_2O und D_2O

Zusammenfassend kann aus den Messungen der Schluss gezogen werden, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen offensichtlich ein Teil des detektierten Wasserstoffs durch Dampfreformierung entsteht. Die partielle Oxidation als Wasserstoffquelle kann mit der genutzten Messmethode jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Aus den gezeigten Ergebnissen ist somit ersichtlich, dass die Kombination aus Dampfreformierung und Totaloxidation im untersuchten Temperaturbereich ein gutes Modell für die autotherme Reformierung von Methanol darstellt. Diese Beobachtung wird durch neue Untersuchungen von Reitz [147, 148] bei Temperaturen von 180 bis 225 °C bestätigt.

Eine Überprüfung der Gültigkeit des Modells bei höheren Temperaturen (> ca. 250 °C) ist jedoch, wie im Abschnitt 6.2.2 gezeigt wird, nicht ohne weiteres möglich. Durch die zusätzliche Betrachtung der umgekehrten Shift-Reaktion im Reaktionssystem ist die Bildung von Kohlenmonoxid beschreibbar. Im folgenden Abschnitt werden deshalb kinetische Messungen zu diesen drei Reaktionen beschrieben.

6.2. Kinetische Messungen

Das im vorhergehenden Kapitel vorgeschlagene Modell zur Beschreibung des autothermen Reformierens von Methanol besteht aus einer Kopplung von Totaloxidation und Dampfreformierung sowie der Konvertierungsreaktion zur Beschreibung der CO-Bildung. Da gezeigt wurde, dass bei Vorhandensein von Sauerstoff im Produktgas nur geringe Mengen an Wasserstoff auftreten, können die Schritte Totaloxidation und Dampfreformierung als näherungsweise aufeinanderfolgend betrachtet und somit einzeln gemessen werden.

6.2.1. Dampfreformierung

Versuchsdurchführung

Für die Messungen im Mikroreaktor wurden 197.5 mg (Punkte bei 230 bis 240 °C) bzw. 77.6 mg (Punkte bei 255 und 270 °C) Katalysator der Korngröße 0.25...0.5mm verwendet. Um eine isotherme Fahrweise (± 1.5 K) zu gewährleisten, wurde der Katalysator mit Quarzsand der gleichen Korngröße auf 600 mg (tiefe Temperaturen) bzw. 650 mg (hohe Temperaturen) aufgefüllt, die Bettlänge betrug 6 cm bzw. 6.5 cm. Die Variation von Methanol- und Wasserpartialdruck wurde durch den Einsatz verschiedener Mischungsverhältnisse sowie durch Zugabe der Inertkomponente Argon erreicht. Alle Messungen wurden bei Normaldruck durchgeführt. Der Katalysator wurde vor der Durchführung der Messungen 48 h unter Reaktionsbedingungen equilibriert. Eine mögliche Deaktivierung wurde nach Ende der Messungen durch Wiederholung des ersten Datenpunktes überprüft.

Ergebnisse

Es wurden insgesamt 32 Punkte gemessen. Die Messwerte sind in Anhang 3 gezeigt. Eine Überprüfung auf eine mögliche Deaktivierung des Katalysators zeigte nach Ablauf der Messungen eine unveränderte Aktivität. Die Elementbilanzen für Kohlenstoff lagen im Bereich 100 ± 6 %. Die Wasserstoffbilanz zeigte aufgrund der problematischeren Wasseranalyse etwas höhere Toleranzen, es wurden jedoch Werte bis zu ± 20 % für die nachfolgenden Modellierungen akzeptiert, wenn die Kohlenstoffbilanz der Messung keine erhöhte Abweichung zeigte. Die Verhältnisse zwischen CO_2 und H_2 lagen bei allen Messungen leicht über dem stöchiometrisch möglichen Maximalwert von 3.0. Als

Ursache dafür kommt ein systematischer Fehler der Kalibration in Frage, da die Analysen keinen Hinweis auf Formaldehydbildung zeigten. Die gemessenen CO-Konzentrationen liegen sehr niedrig, das Verhältnis zwischen CO₂- und CO-Produktion ist stets grösser als 100.

Auswertung und Modellauswahl

Das verwendete Modell ist ein isothermes, eindimensionales Reaktormodell, wobei die Integration der Umsatzvariablen über das Reaktorvolumen erfolgt. Die Volumenänderung bei der Reaktion sowie eine mögliche Gleichgewichtslimitierung wird berücksichtigt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_i der Komponente i wird für nicht volumenkonstante Reaktionen günstig als erste Ableitung des Stoffmengenstromes \dot{n}_i nach dem Reaktorvolumen definiert (6.4).

$$r_i = \frac{d\dot{n}_i}{dV} \quad (6.4)$$

Durch Einführen der Umsatzvariablen X_i kann die Reaktionsgeschwindigkeit auch als Funktion des Umsatzes betrachtet werden.

$$r_i = -\frac{dX_i}{dV} \dot{n}_i^0 \quad (6.5)$$

Für die Auswertung der Daten wurde zuerst eine Normierung vorgenommen, wobei die geringen CO-Konzentrationen vernachlässigt und die Wasserstoffbildung sowie Umsätze an Methanol und Wasser entsprechend der CO₂-Bildung nach der Reaktionsgleichung für das Dampfreformieren korrigiert wurden. Die ermittelten Umsätze wurden dann als Rohdaten zusammen mit den Anfangspartialdrücken von Methanol und Wasser sowie der Reaktionstemperatur in der Software SIMUSOLV [149] verwendet.

Zur Ermittlung der Reaktionsordnung der verschiedenen Spezies wurde zuerst ein einfacher Potenzansatz der Form

$$\frac{dX}{dV} = \frac{k}{\dot{n}_{\text{MeOH}}^0} (y_{\text{MeOH}} \cdot p)^a (y_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p)^b \cdot f_{\text{eq}} \quad (6.6)$$

gewählt, wobei f_{eq} den Gleichgewichtsterm der Reaktion nach Gleichung (6.16) darstellt. Die Parameter a und b , d.h. die Reaktionsordnungen für Methanol und Wasser, wurden daraus für drei Temperaturen durch Anpassung ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.

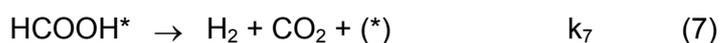
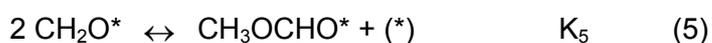
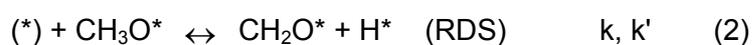
θ (°C)	a	σ_a	b	σ_b	k (mol min ⁻¹ g ⁻¹ kPa ^{-(a+b)})
230	0.4	0.08	0.02	0.078	9.62·10 ⁻⁰⁶
235	0.4	0.065	0.03	0.057	1.13·10 ⁻⁰⁵
240	0.34	0.075	0.09	0.077	1.32·10 ⁻⁰⁵

Tabelle 15: Ergebnisse der Parameteranpassung unter Nutzung des Potenzansatzes (6.6)

Diese Reaktionsordnungen können mit den von Jiang [68] beschriebenen Ordnungen verglichen werden. Die dort genannten Reaktionsordnungen betragen 0.26 für Methanol, 0.03 für Wasser und -0.2 für Wasserstoff. Ein Potenzansatz der Form $r = k \prod_i (p_i)^{\alpha_i}$ unter Einbeziehung des Wasserstoffpartialdrucks ist jedoch nicht geeignet, Messpunkte mit einem H₂-Anfangspartialdruck von null zu beschreiben, da damit der Wert für die Reaktionsgeschwindigkeit auf null gesetzt wird. Es zeigt sich dennoch eine gute Übereinstimmung in der Beobachtung, dass der Wassereinfluss als etwa nullter Ordnung angesehen werden kann. Dieses Ergebnis scheint mit Blick auf die Bruttoreaktionsgleichung nicht sinnvoll, bedeutet aber bei genauerer Betrachtung nur, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ohne Wassereinfluss abläuft. Die gebrochene Ordnung in Methanol von ca. 0.4 weist auf einen möglichen Adsorptionseinfluss hin. Interessanterweise wurde bei hier nicht gezeigten Messungen zur Zersetzung von Methanol an diesem Katalysator ebenfalls die Ordnung 0.4 in Methanol erhalten. Diese Übereinstimmung weist darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in beiden Fällen gleich ist und von Methanol oder den aus Methanol gebildeten Oberflächenspezies abhängt. Damit wird auch die Aussage unterstrichen, dass die Methanolzersetzung zu CO bei Anwesenheit von Wasser im untersuchten Temperaturbereich nicht beobachtet wird, sondern selektiv die Dampfreformierung, da die Reaktionen mit Wasser offensichtlich nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eingreifen und schneller als die Desorption von CO ablaufen.

Wie bereits erwähnt wurde, legt die gebrochene Reaktionsordnung für Methanol im empirischen Potenzansatz die Vermutung nahe, dass ein Adsorptionseinfluss vorliegt. Dieser kann in verschiedenen kinetischen Modellen berücksichtigt werden, die unter unterschiedlichen Annahmen aus dem Reaktionsmechanismus bzw. pseudo-empirisch hergeleitet werden können.

Die Adsorptionseigenschaften der an der Reaktion teilnehmenden Spezies an der Oberfläche des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators sind durch die Literatur zur Methanolsynthese recht gut untersucht. Die Zusammenfassung dieser Ergebnisse durch Skrzypcek [27] zeigt, dass ausser Wasserstoff alle im Reaktionssystem auftretenden Spezies kompetitiv an den gleichen Zentren adsorbieren. Der durch Jiang [69] beschriebene und später durch Peppley [71] prinzipiell bestätigte Mechanismus der Reaktion geht von folgenden Schritten aus:



Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die Dehydrierung der adsorbierten Methoxy-Spezies (2) angesehen. Die dazu notwendige vorgelagerte schnellere Bildung von Methoxy auf der Oberfläche sowie die mögliche Desorption dieser Spezies durch Rekombination mit adsorbiertem H erklärt auch den im Massenspektrometer beobachteten Isotopenaustausch mit D zu CH₃OD (m/z = 33) (siehe auch 6.1.3.). Die Reaktionen (4) bis (7) werden als sehr schnelle Schritte betrachtet. Aufgrund dieser Annahmen leitet Jiang einen Langmuir-Hinshelwood-Ansatz her, der seine kinetischen Messungen beschreibt. Peppley modifiziert diesen Ansatz dahingehend, dass zwischen verschiedenen Adsorptionszentren unterschieden wird. Beiden Modellen ist jedoch gemeinsam, dass die Schritte (1) und (4) als immer im Gleichgewicht befindlich angesehen werden. Damit erhält man einen Ausdruck, der den Term $1/\sqrt{p_{\text{H}_2}}$ enthält, so dass nur Datenpunkte mit Wasserstoffkonzentrationen grösser Null beschrieben werden können. Solch ein Ansatz wäre aber ungeeignet für die Simulation eines Methanolreformers, der mit wasserstofffreiem Feed betrieben wird. Zur Auswertung der hier gezeigten Daten wurde daher zuerst ein einfacher Langmuir-Hinshelwood-Ansatz erster Ordnung gewählt:

$$r = k \theta_{\text{MeOH}} \quad (6.7)$$

Unter formaler Berücksichtigung einer nichtdissoziativen Methanoladsorption erhält man:

$$r = \frac{k_r p_{\text{MeOH}}}{1 + a p_{\text{MeOH}}} \quad (6.8)$$

Erweitert man die Zentrenbilanz um die Anzahl der von Wasserstoff belegten Zentren, so kann man den Partialdruck von Wasserstoff im Adsorptionsterm einführen:

$$r = \frac{k_r p_{\text{MeOH}}}{1 + a p_{\text{MeOH}} + b p_{\text{H}_2}} \quad (6.9)$$

Ein etwas anderer Ansatz, der sich näher am oben gezeigten Mechanismus ausrichtet, bezieht ebenfalls die Adsorption von Methanol und Wasserstoff ein. In diesem Fall wird jedoch davon ausgegangen, dass Methanol dissoziativ adsorbiert, wobei der entstehende Wasserstoff aber ein andersartiges Zentrum als die entstehende Methoxy-Spezies belegt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann nicht nur von der Bedeckung mit Methanol, sondern auch von der Anzahl der freien Adsorptionsplätze abhängig, die für die Adsorption des bei diesem Vorgang entstehenden Wasserstoffs zur Verfügung stehen. Dies bedeutet, dass die Bildung von $\text{CH}_3\text{O}^{\text{A}}$ am Zentren der Sorte A auch dann gehemmt wird, wenn nicht genügend Adsorptionsplätze der Sorte B für das Nebenprodukt H^{B} zur Verfügung stehen. Das Zeitgesetz lässt sich dann folgendermassen formulieren:

$$r = k \theta_{\text{MeOH}}^{\text{A}} (1 - \theta_{\text{H}_2}^{\text{B}}) \quad (6.10)$$

Nach Ersetzen beider Bedeckungen durch die Langmuir-Isothermen, d.h. unter der näherungsweise Annahme reiner Physisorption beider Spezies, erhält man:

$$r = \frac{k_r p_{\text{MeOH}}}{(1 + a p_{\text{MeOH}})(1 + b p_{\text{H}_2})} \quad (6.11)$$

Berücksichtigt man andererseits, dass Wasserstoff dissoziativ adsorbiert wird, so kann man oben genannten Ansatz modifizieren. Die Adsorptionsgeschwindigkeit von Wasserstoff erhält man dann, da jeweils zwei freie Oberflächenplätze benötigt werden, durch:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} p_{\text{H}_2} (1 - \theta_{\text{H}_2}^{\text{B}})^2 \quad (6.12)$$

Analog lässt sich die Desorptionsgeschwindigkeit formulieren:

$$r_{\text{des}} = k_{\text{des}} (\theta_{\text{H}_2}^{\text{B}})^2 \quad (6.13)$$

Im Gleichgewicht ($r_{\text{ads}} = r_{\text{des}}$) erhält man für $(1 - \theta_{\text{H}_2}^{\text{B}})$ dann den Ausdruck

$$(1 - \theta_{\text{H}_2}^{\text{B}}) = \frac{1}{1 + b \sqrt{p_{\text{H}_2}}} \quad (6.14)$$

für die Gesamtreaktion ergibt sich daraus mit (6.10):

$$r = \frac{k_r p_{\text{MeOH}}}{(1 + a p_{\text{MeOH}})(1 + b \sqrt{p_{\text{H}_2}})} \quad (6.15)$$

Diese Modelle sind gegenüber den in der Literatur beschriebenen Gleichungen problemlos auch für Wasserstoffpartialdrücke von null anwendbar.

Anhand der gemessenen Werte wurde nun mittels der Software SIMUSOLV und eines isothermen eindimensional-homogenen Reaktormodells versucht, die Parameter der einzelnen Modelle anzupassen und aus den beschriebenen kinetischen Modellen dasjenige auszusuchen, das die Daten am besten beschreibt. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurde mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben.

Bei Verwendung eines Arrhenius-Ansatzes für die Temperaturabhängigkeit der Modellparameter a und b der Adsorption von Methanol und Wasserstoff entspricht deren Aktivierungsenergie der jeweiligen Adsorptionenthalpie der Spezies auf der Katalysatoroberfläche. Da diese Werte für Cu/ZnO/Al₂O₃ aus der Literatur bekannt sind [27] und die Angaben verschiedener Autoren offensichtlich nicht sehr stark differieren, wurden sie in der Auswertung als fest angenommen:

$$\Delta_{\text{ads}}H^{\text{H}_2} = -45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{ads}}H^{\text{MeOH}} = -50 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Um eine mögliche Gleichgewichtslimitierung der Gesamtreaktion beschreiben zu können, wurden alle Modelle um den Faktor

$$f_{\text{eq}} = 1 - \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}^3}{K_{\text{eq}} y_{\text{MeOH}} y_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6.16)$$

ergänzt. Darin stellt K_{eq} die Gleichgewichtskonstante dar, deren Temperaturabhängigkeit durch die Funktion

$$K_{\text{eq}} = 1.8493 \cdot 10^{10} e^{\frac{-56100 \text{ J}}{R T \text{ mol}}} \quad (6.17)$$

berücksichtigt wurde. Die mit diesen Bedingungen ermittelten Ergebnisse der Parameteranpassung sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Modell	$k_r^{240^\circ\text{C}}$ mol s ⁻¹ g ⁻¹ kPa ^{-n (+)}	E_A kJ mol ⁻¹	$a^{240^\circ\text{C}}$ kPa ⁻¹	$b^{240^\circ\text{C}}$ kPa ^{-n (++)}
1 $r = k_r p_{\text{MeOH}}^{0.4} \cdot f_{\text{eq}}$	$1.52 \cdot 10^{-5}$ $\pm 2.6 \cdot 10^{-7}$	83 ± 3		
2 $r = \frac{k_r p_{\text{MeOH}}}{1 + a p_{\text{MeOH}}} \cdot f_{\text{eq}}$	$6.17 \cdot 10^{-6}$ $\pm 6.7 \cdot 10^{-7}$	56 ± 3.4	$6.93 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1.38 \cdot 10^{-2}$	
3 $r = \frac{k_r p_{\text{MeOH}}}{1 + a p_{\text{MeOH}} + b p_{\text{H}_2}} \cdot f_{\text{eq}}$	$1.98 \cdot 10^{-5}$ $\pm 9.7 \cdot 10^{-6}$	45 ± 3.6	0.199 ± 0.105	0.206 ± 0.135
4 $r = \frac{k_r p_{\text{MeOH}}}{(1 + a p_{\text{MeOH}})(1 + b p_{\text{H}_2})} \cdot f_{\text{eq}}$	$9.94 \cdot 10^{-6}$ $\pm 1.45 \cdot 10^{-6}$	45 ± 3.5	$5.32 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1.03 \cdot 10^{-2}$	$6.80 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2.23 \cdot 10^{-2}$
5 $r = \frac{k_r p_{\text{MeOH}}}{(1 + a p_{\text{MeOH}})(1 + b \sqrt{p_{\text{H}_2}})} \cdot f_{\text{eq}}$	$1.64 \cdot 10^{-5}$ $\pm 6.84 \cdot 10^{-6}$	35 ± 5.5	$5.41 \cdot 10^{-2}$ $\pm 9.3 \cdot 10^{-3}$	0.611 ± 0.405

Tabelle 16: Ergebnisse der Parameteranpassung für verschiedene kinetische Modelle der Methanol-Dampfreformierung an Katalysator B mit Angabe der Standardabweichungen. Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Modellparameter a und b bei 240 °C.

(+) n = 0.4: Modell 1; n = 1: Modelle 2 bis 5

(++) n = 1: Modelle 3 und 4; n = 1/2: Modell 5

Das erste und einfachste Modell zeigt eine sehr gute Anpassung der Werte an den bei 240 °C ermittelten Potenzansatz. Die bei höherer Temperatur gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten können also auch mit diesem Modell gut beschrieben werden.

Ebenfalls recht gut können die Messwerte mit dem Modell 2, d.h. unter Einführung eines Adsorptionsterms für Methanol beschrieben werden. Die Darstellungen des dazugehörigen Parity-Plots (Abb. 26) sowie der Wahrscheinlichkeitsfunktion (Abb. 27) unterstreichen diese Aussage.

Die anderen drei Modelle, die einen Adsorptionsterm für Wasserstoff enthalten, zeigen unterschiedlich gute Anpassungen, wobei mit der Erhöhung der Parameteranzahl naturgemäss auch eine Erhöhung der Standardabweichung der einzelnen angepassten Parameterwerte einhergeht. Dennoch ist eindeutig zu erkennen, dass das

Modell 4, d.h. die Annahme unterschiedlicher Adsorptionsplätze für Methanol und Wasserstoff bei nichtdissoziativer Wasserstoffadsorption, von diesen drei Modellen die besten Ergebnisse liefert.

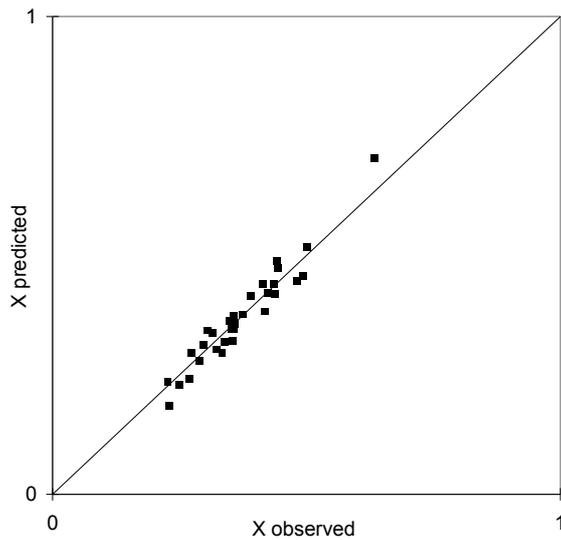


Abb. 26: Parity-Plot des Methanolumsatzes bei Anwendung von Modell 2 auf die Messdaten

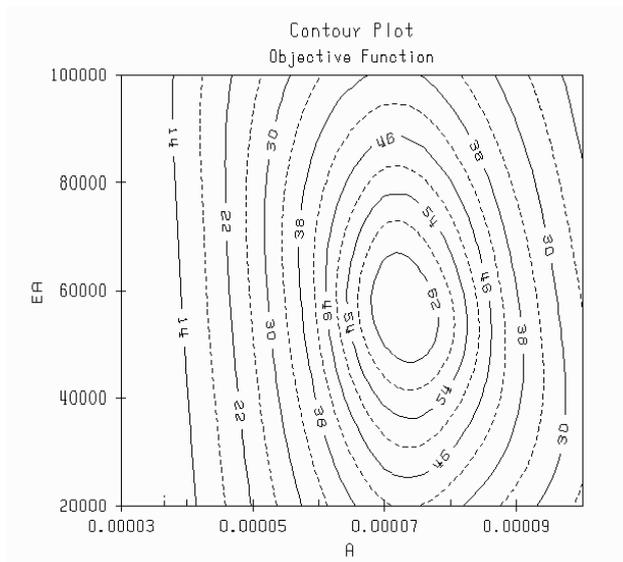


Abb. 27: Wahrscheinlichkeitsfunktion der Parameteranpassung in Abhängigkeit von $k^{(513)}$ und E_A bei Anwendung von Modell 2 auf die Daten bei Bezug auf das dimensionslose Reaktorvolumen

Die Korrelationsmatrix zeigt für Modell 2 eine Abhängigkeit zwischen k und a , bei Modell 4 eine schwache Korrelation zwischen k und b . Dies ist offensichtlich auf den Term der Form $(1 + f(a,p))$ im Nenner zurückzuführen, da man für $f(a,p) \gg 1$ bei Modell 1 im Nenner praktisch nur noch den Term $(a \cdot p_{MeOH})$ erhält, so dass k und a nicht mehr unabhängig voneinander variiert werden können. Im Fall des Modells 4 wird dieser Effekt nur noch abgeschwächt beobachtet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Modell 2 offensichtlich einen guten Kompromiss zwischen der einer physikalisch-chemisch plausiblen Beschreibung der Messwerte und der Genauigkeit der bestimmten Parameter darstellt. Aufgrund dessen wurde dieses Modell für die Reaktorsimulationen in Kapitel 7 verwendet.

6.2.2. Messungen zum Sauerstoffumsatz

Zu Beginn der Messungen wurde der Katalysator in einem Dauerversuch bei hoher Belastung unter den Feedbedingungen des autothermen Reformierens getestet. Ursächlich war dieser Versuch dazu gedacht, die Stabilität des Katalysators bei geringem Sauerstoffumsatz zu bestimmen und somit die Messbedingungen für die kinetischen Messungen zur Totaloxidation von Methanol festlegen zu können.

Dazu wurden 67.6 mg des Katalysators in der Partikelgröße 250...500 μm mit 600 mg Quarz der gleichen Körnung vermischt und im Mikroreaktor eingesetzt. Die Reaktortemperatur betrug 240 °C. Methanol-Wasser-Gemisch im molaren Verhältnis 4 zu 3 wurde mit 3 ml h^{-1} zugepumpt, Luft wurde stöchiometrisch für die autotherme Reformierung zugegeben. Die Messung wurde bei Normaldruck durchgeführt.

Die gemessenen Konzentrationen an CO_2 , H_2 und O_2 , dargestellt in Abb. 28, zeigen deutlich eine starke Abnahme der anfänglich beobachteten Wasserstoffproduktion, die mit einer gleichzeitigen Abnahme des Sauerstoffumsatzes einhergeht. Ebenso sinkt die CO_2 -Produktion. Nach etwa 60 h hat sich ein stationärer Zustand eingestellt, die detektierten Konzentrationen ändern sich nur noch geringfügig. Anhand der geringen Wasserstoffproduktion sowie des weiterhin detektierten Kohlendioxids und des Sauerstoffumsatzes ist deutlich, dass nach Erreichen des stationären Zustandes nur noch Totaloxidation von Methanol stattfindet.

Dieser Kurvenverlauf ist mit einer Oxidation des aktiven Kupferanteils im Katalysator erklärbar: der anfänglich reduzierte Katalysator ist noch aktiv für die Steam-Reforming-Reaktion, was sich in der hohen Wasserstoffkonzentration am Anfang bemerkbar macht. Mit fortschreitender Zeit wird der aktive Kupferanteil oxidiert, so dass fast nur noch die Totaloxidationsaktivität bestehen bleibt. Auch Reitz [147, 148] erklärt die Totaloxidationsaktivität des $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators unter differentiellem Sauerstoffumsatz mit einer Oxidation der Oberfläche. In der Literatur ist weiterhin die

Selektivitätsverschiebung der Methanoxidation zur Totaloxidation durch die Bildung von oxidischen Kupferstrukturen beschrieben [150].

Ein ähnlicher Effekt wurde auch von Alejo [151] bei der wasserfreien partiellen Oxidation von Methanol an Cu/ZnO/Al₂O₃ beobachtet, der zeigte, dass ab einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck die Kupferoberfläche oxidiert und damit die Wasserstoffbildung praktisch vollständig unterdrückt wird. Dieser Effekt war bei 215 °C irreversibel, bei höheren Temperaturen könnte jedoch durch die dann erfolgende Reduktion mit Methanol eine zumindest partielle Rückbildung der Aktivität erwartet werden.

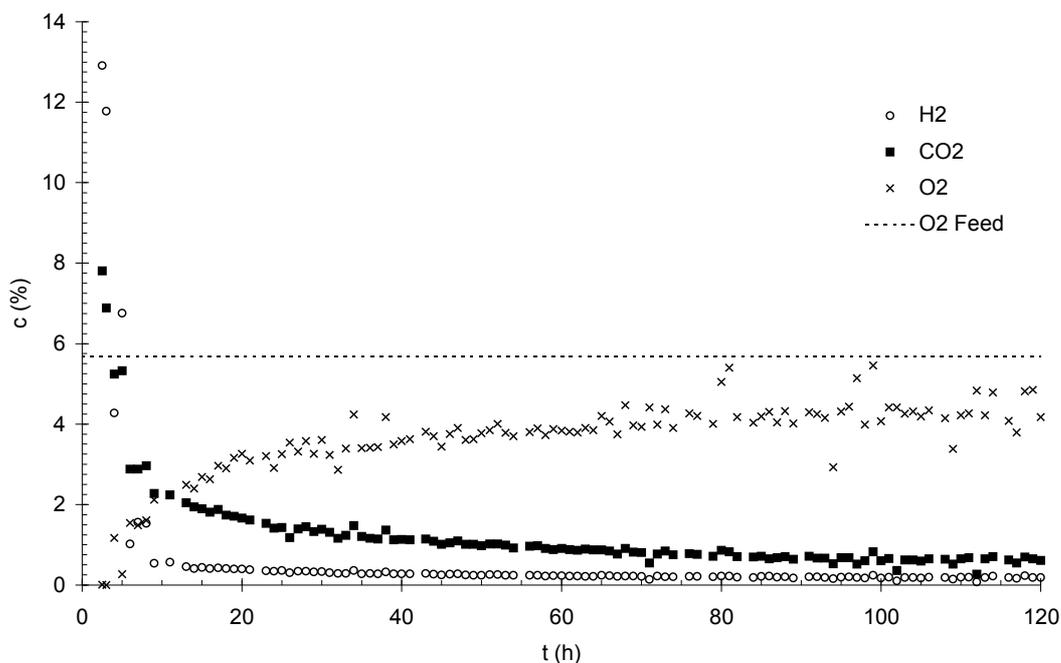


Abb. 28: Zeitlicher Verlauf der detektierten Konzentrationen im Produktgas der autothermen Reformierung an Katalysator B bei hoher Raumgeschwindigkeit.

Der Versuch, die oben gezeigte Deaktivierung bis hin zur vollständigen Totaloxidationsselektivität auch bei höheren Temperaturen nachzuvollziehen, zeigte jedoch ein neues und interessantes Phänomen: ab etwa 250 °C war es nicht möglich, Messungen mit Sauerstoff im Produkt durchzuführen. Offensichtlich ändert sich in diesem Temperaturbereich das Verhalten des Katalysators sprunghaft. Die Erhöhung der Temperatur um einige wenige Grad in diesem Bereich kann schon zu einem *light-up* der Reaktion führen, d.h. der Sauerstoff wird unter Ausbildung eines Hot-Spots komplett umgesetzt. Dieser Effekt ist reproduzierbar und auch durch eine starke Verdünnung des Katalysators mit Inertmaterial nicht zu umgehen.

So ist beispielsweise bei Reaktion über 50 mg Katalysator (Verdünnung mit Sand 1:20) bei 250 °C Ofentemperatur selbst bei einem Gesamtfluss von 465 Nml min⁻¹ und einer Sauerstoffkonzentration von nur 1.15 % und dem stöchiometrischen Verhältnis aller Reaktanden für das autotherme Reformieren (Restgas Stickstoff) kein Sauerstoff im Produkt nachweisbar. Hingegen stellt sich sofort ein Hot-Spot von etwa 20 K ein. Auch nach längerer Zeit (24 h) ist keine Selektivitätsverschiebung zur ausschliesslichen Totaloxidation beobachtbar.

Interessanterweise korreliert die "Sprungtemperatur" des Katalysatorverhaltens bei den Mikroreaktorversuchen von etwa 250 °C recht gut mit der Reduktionstemperatur des Katalysators (siehe Abschnitt 5.3.3). Es liegt daher die Vermutung nahe, dass durch die oberhalb 250 °C sehr schnell ablaufende Reduktion des Katalysators mit Methanol ein schneller Wechsel des Oxidationszustandes der aktiven Zentren möglich wird und dies die Reaktion stark beschleunigt. Der Katalysator läge somit in diesem Temperaturbereich bei Anwesenheit von Methanol und Sauerstoff in einer anderen Form als bei Temperaturen unterhalb 250 °C vor. Kinetische Messungen bei tieferen Temperaturen ergäben somit keine für hohe Temperaturen relevanten Daten. Eine genaue Untersuchung der verbundenen Oberflächenphänomene erfordert jedoch wahrscheinlich in-situ-Messungen, z.B. EXAFS, da durch die Empfindlichkeit der Cu-Oberfläche gegen die Änderung des Redoxpotentials der Umgebung eine aussagekräftige ex-situ Untersuchung mit elektronenspektroskopischen Methoden im Hochvakuum sehr schwierig erscheint. Eine weitere geeignete Untersuchungsmethode wäre möglicherweise die Festelektrolytpotentiometrie, die eine Bestimmung der Sauerstoffaktivität auf der Katalysatoroberfläche während der Reaktion erlaubt [152].

Das beschriebene *light-up*-Phänomen macht kinetische Messungen durch die Aufhebung der Isothermie und des differentiellen Umsatzes von Sauerstoff im vorhandenen Mikroreaktor praktisch unmöglich. Da die Strategie, durch Verdünnen mit Inertgas (N₂) sowohl die Verweilzeit als auch die Konzentrationen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit herabzusetzen, offensichtlich versagt, muss versucht werden, aus den zugänglichen Daten eine Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erlangen.

Aus den durchgeführten Experimenten mit vollständigem Sauerstoffumsatz ist eine minimale Reaktionsgeschwindigkeit für die Umsetzung bekannt. Sie beträgt etwa 4·10⁻⁶ mol s⁻¹ an 50 mg Katalysator. Da aus dieser Grösse, wie in Anhang 4 gezeigt wird, schon eine Limitierung der Reaktion durch Porendiffusion erkennbar ist, kann die

Geschwindigkeit der Sauerstoffumsetzung über einen einfachen Diffusionsansatz (1. Fick'sches Gesetz) abgeschätzt werden. Da die meisten Messungen im hochlaminaren Bereich ($Re_p < 10$) stattfinden, wurde eine mögliche Limitierung durch Filmdiffusion anhand der Damköhlerzahl zweiter Art abgeschätzt. Aufgrund des dabei ermittelten Wertes von 0.04 wurde jedoch ein Filmdiffusionseinfluss ausgeschlossen.

Aus dem 1. Fick'schen Gesetz (6.18)

$$J_{O_2} = -D_{K O_2}^{eff} \frac{dc_{O_2}}{dx} \quad (6.18)$$

kann unter der Annahme, dass die Diffusionsschicht im Partikel dünner als der Partikelradius ist, d.h. die Sauerstoffkonzentration im Zentrum null ist, und mit der Vereinfachung, dass der Konzentrationsgradient $\frac{dc_{O_2}}{dx}$ über die gesamte Diffusionsschichtdicke konstant ist, ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (6.19) für die Reaktionsgeschwindigkeit R_{O_2} der Sauerstoffumsetzung herleiten.

$$R_{O_2} = D_{K O_2}^{eff} \frac{0.008 \rho_s}{R T \Delta d_{DIFF}} p_{O_2} \quad (6.19)$$

Dabei stellen ρ_s die Schüttdichte des Katalysators und Δd_{DIFF} die Dicke der Diffusionsschicht dar. Da dieser Parameter experimentell nicht einfach zugänglich ist, muss er bei den Reaktorsimulationen variiert werden. Der effektive Knudsen-Diffusionskoeffizient ist aus Katalysatorckenngrossen (ε_p, τ) zugänglich (6.20):

$$D_{K O_2}^{eff} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M}} \quad (6.20)$$

Es bleibt festzuhalten, dass diese Gleichungen zwar eine Modellierung des Sauerstoffumsatzes im Reaktor bei Temperaturen ab 250 °C ermöglichen, dass aber der Weg des Sauerstoffumsatzes bei diesen Temperaturen nicht bekannt ist. Obwohl für niedrigere Temperaturen klar gezeigt wurde, dass die Totaloxidation die bestimmende Reaktion für den Sauerstoffumsatz darstellt, kann dieser Mechanismus nicht kritiklos auf höhere Temperaturen übertragen werden, da, wie ebenfalls gezeigt wurde, wahrscheinlich die Katalysatoroberfläche oberhalb 250°C in einer veränderten Form vorliegt. Die partielle Oxidation kommt daher bei diesen Temperaturen ebenfalls wieder als Reaktionsweg in Frage. Nichtsdestotrotz kann die Kombination aus Totaloxidation und Dampfreformierung für die Modellierung verwendet werden, da die pro umgesetztem Sauerstoffmolekül freiwerdende Wärme bei Total- und partieller

Oxidation etwa gleich ist und somit das thermische Verhalten des Reaktors nicht von der Modellauswahl abhängen sollte.

6.2.3. Kinetik der umgekehrten Shift-Reaktion (Konvertierung)

Durchführung

Der experimentelle Aufbau der Versuche entsprach dem der kinetischen Messungen zur Dampfreformierung. Aufgrund der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit und der niedrigen Wärmetönung der Reaktion wurde mit einer erhöhten Katalysatormasse (511 mg) und ohne Verdünnung der Katalysatorschüttung mit Inertmaterial gearbeitet. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 240 °C und 280 °C. Im Feed wurde jeweils eine Mischung aus CO₂ und H₂ eingesetzt, bei 280 °C wurde teilweise mit Inertgasverdünnung gearbeitet, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu verringern und somit das Erreichen der Gleichgewichtszusammensetzung zu vermeiden. Zur Abschätzung des Wassereinflusses wurden fünf Punkte unter Zugabe von Wasser im Feed gemessen. Da der Einfluss einer möglichen Wasseradsorption auf der Katalysatoroberfläche vor allem bei niedrigen Temperaturen eine Rolle spielen sollte, wurden diese Punkte bei einer Temperatur von 240 °C gemessen.

Die Shiftreaktion im autothermen Methanolreformer ist eine Folgereaktion der Dampfreformierung und der Methanoxidation. Dabei stellt sich näherungsweise ein Konzentrationsverhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlendioxid von 2.5 ein. Die Mehrzahl der Punkte wurden daher bei diesem Verhältnis gemessen. Die Messergebnisse sind in Anhang 3 tabellarisch dargestellt. Eine mögliche Gleichgewichtslimitierung wurde für jeden Punkt vor Beginn der Modellierung durch Berechnung des Gleichgewichtsterms überprüft.

Auswertung und Modellierung

Das kinetische Modell wurde aus [153] übernommen. In erster Näherung kann jedoch in Anbetracht des geringen Drucks die Anzahl der freien Oberflächenplätze als konstant angenommen werden. Damit erhält man ein einfaches Zeitgesetz erster Ordnung in CO₂ (6.21). Der Gleichgewichtseinfluss wird dabei durch den temperaturabhängigen Gleichgewichtsterm berücksichtigt.

$$r_{\text{RWGS}}(T) = k^{(513\text{K})} e^{-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{513\text{K}} \right)} p_{\text{CO}_2} \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}}{k_{\text{RWGS}}^P(T) p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} \right) \quad (6.21)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante wird durch die Funktion (6.22) beschrieben.

$$K_{RWGS}^P = 104.785 \cdot e^{\frac{39876 \text{ (J)}}{RT \text{ (mol)}}} \quad (6.22)$$

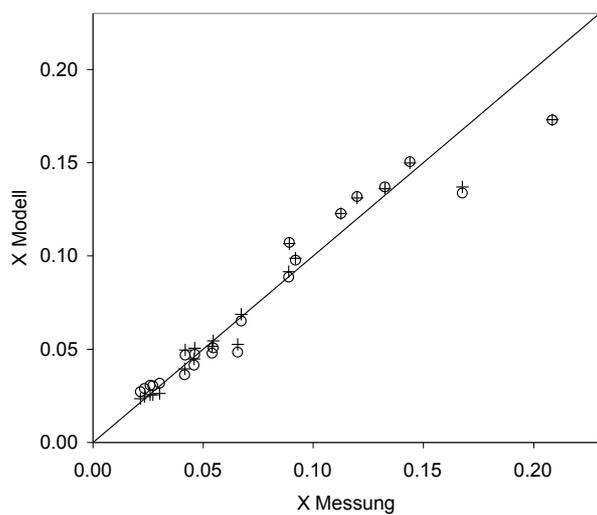


Abb. 29: Parity Plot der Parameteranpassung der Messwerte für die umgekehrte Shift-Reaktion. Kennzeichnung der Messpunkte: o Modell ohne Wasseradsorption lt. Gleichung (6.21), + Modell mit Adsorptionsterm für Wasser lt. Gleichung (6.23)

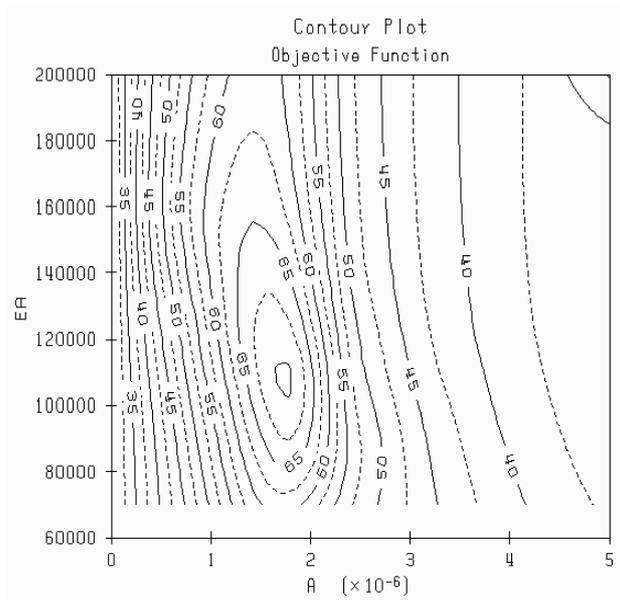


Abb. 30: Wahrscheinlichkeitsfunktion der Anpassung der Parameter E_A und $k^{(513K)}$ nach Modell (6.23) bei Bezug auf das dimensionslose Reaktorvolumen

Die Anpassung der Parameter an den anhand des detektierten CO-Gehalts errechneten Umsatz erfolgte wiederum mit der Software SIMUSOLV [149], das verwendete Reaktormodell war wie bei der Auswertung der Messungen zur Dampfreformierung eindimensional, pseudohomogen und gradientenfrei. Die

Startwerte der Parameteranpassung wurden unter Annahme differentiellen Umsatzes mit der Software ORIGIN [154] bestimmt.

Bei ausschliesslicher Betrachtung der ohne Wasserzusatz im Feed gemessenen Punkte erhält man für die Parameter $k^{(513\text{K})}$ und E_A in Gleichung (6.21) folgende Werte:

$$k^{(513\text{K})} = 4.38 \cdot 10^{-8} \text{ mol (s g kPa)}^{-1} (\pm 5\%) \quad E_A = 123 \text{ kJ mol}^{-1} (\pm 5\%)$$

Die dabei bestimmte Aktivierungsenergie liegt mit 123 kJ mol^{-1} etwas höher als der Literaturwert von 95 kJ mol^{-1} [153].

Bei Anwendung obiger Parameter und des Zeitgesetzes (6.21) auf die Bedingungen der mit Wasserzusatz gemessenen Werte zeigt sich, dass die Beschreibung dieser Messwerte durch das Modell nicht optimal ist, da der Umsatz bei Wasserzugabe um bis zu 26 % überschätzt wird. Offensichtlich liegt also zusätzlich zur Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Gleichgewichtsterm eine Adsorptionshemmung vor. Durch formale Einführung eines Wasser-Adsorptionsterms in Gleichung (6.21) erhält man unter Annahme einer mittleren Adsorptionsenthalpie von $-43.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [27] für die Wasseradsorption an $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ein Zeitgesetz der Form

$$r_{\text{RWGS}}(T) = k^{(513\text{K})} e^{-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{513\text{K}} \right)} \frac{p_{\text{CO}_2}}{1 + a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}}{k_{\text{RWGS}}^P(T) p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} \right) \quad (6.23)$$

Mit diesem Modell ist eine deutlich bessere Anpassung dieser Messergebnisse möglich, der maximale Fehler in der Vorhersage der mit Wasser gemessenen Werte liegt dabei zwischen -8 und +13 %, die ohne Wasserzugabe gemessenen Werte werden praktisch gleich gut beschrieben. Dies ist gut aus Abb. 29 ersichtlich, in der die Parity-Plots bei Anwendung beider Modelle gezeigt werden.

Für die in Gleichung (6.23) angegebenen Parameter erhält man folgende Werte:

$$k^{(513\text{K})} = 4.57 \cdot 10^{-8} \text{ mol (s g kPa)}^{-1} (\pm 5\%)$$

$$E_A = 123 \text{ kJ mol}^{-1} (\pm 5\%)$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}}^{(513\text{K})} = 4.53 \cdot 10^{-2} \text{ kPa}^{-1} (\pm 28\%)$$

Die Standardabweichung des Modellparameters $a_{\text{H}_2\text{O}}$ zur Beschreibung der Wasseradsorption ist mit 28 % sehr hoch im Vergleich zu den Standardabweichungen der anderen beiden Parameter. Dies ist der geringen Anzahl an Messpunkten mit Wasserzugabe geschuldet. Aufgrund der starken Gleichgewichtslimitierung bei hohen Wasserpartialdrücken ist es jedoch im Gegensatz zu Messungen ohne Wasserzugabe zum Feed erheblich schwieriger, sinnvolle Messbedingungen bei Anwesenheit von

Wasser einzustellen. Aufgrund der langsamen Reaktion sind allgemein nur geringe Gasflüsse erforderlich, so dass für die Einstellung eines niedrigen Wasserpartialdrucks oftmals technische Grenzen (minimale Leistung der verwendeten Pumpe) erreicht werden. Deshalb sollte der hier bestimmte Wert für die Adsorptionskonstante von Wasser akzeptiert werden. Eine Prüfung der Modellgüte kann durch die Simulation der nichtisothermen Messungen erfolgen.

7. Reaktorsimulation

Durch einen Vergleich zwischen experimentell ermittelten Daten und Computersimulationen kann gezeigt werden, inwieweit die im vorangegangenen Abschnitt entwickelten kinetischen Modelle zur Beschreibung des Verhaltens eines realen Reformierreaktors geeignet sind. Dazu wird, im Gegensatz zu den unter möglichst isothermen Bedingungen durchgeführten kinetischen Messungen, eine polytrope Reaktorfahrweise gewählt. Dabei stellt die richtige Vorhersage der Konzentrationen am Reaktorende sowie des thermischen Verhaltens das wichtigste Kriterium für die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation dar. So zeigt das autotherme Reformieren von Methanol beispielsweise mit der Ausbildung einer Temperaturspitze am Reaktor Anfang und eines Temperaturminimums im zweiten Teil des Reaktors ein charakteristisches Temperaturprofil, das mit den Modellen beschreibbar sein sollte.

Die in diesem Kapitel gezeigten Simulationen wurden mit der Software MADONNA [155] durchgeführt. Sie verbindet eine hohe Bedienerfreundlichkeit der Benutzeroberfläche (Windows-kompatibel) mit sehr guten Interaktionsmöglichkeiten bei der Programmausführung. Eine umfassende Beschreibung des Programms mit Beispielen kann in [156] gefunden werden.

7.1. Modellbeschreibung

Jede Modellierung stellt einen Kompromiss zwischen der möglichst genauen Abbildung des zu beschreibenden Phänomens und der vertretbaren Komplexität dar. Bei der Rechnersimulation wird die Komplexität vor allem durch die Anzahl der verwendeten Parameter und den für die Durchführung notwendigen Rechenaufwand bestimmt, während die Anzahl und Güte der damit zu beschreibenden experimentellen Daten die erwünschte Genauigkeit bestimmen.

Das für die hier beschriebene Simulation verwendete Modell geht von einem idealen Rohrreaktor (Pfropfenströmung) aus. Dies kann nach [157, S.361] bei laminarer

Strömung aufgrund des Verhältnisses aus der Reaktorlänge und dem mittlerem Partikeldurchmesser

$$\frac{L}{d_{\text{Partikel}}} > 100 \quad (7.1)$$

mit guter Näherung angenommen werden.

Für die langsam ablaufende umgekehrte Shift-Reaktion erfolgt die Betrachtung der chemischen Reaktionen pseudohomogen, d.h. unter Annahme einer gradientenfreien Temperatur- und Konzentrationsverteilung zwischen Gasphase und Katalysatorkorn. Die schnelleren Reaktionen Dampfreformierung und Sauerstoffumsatz werden eindimensional heterogen behandelt, d.h. mögliche Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze werden berücksichtigt.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden - wie schon bei der Auswertung der kinetischen Messungen - als Ableitung des Molenstroms nach dem zur Länge in Strömungsrichtung proportionalen Reaktorvolumen formuliert.

$$r_i = \frac{d\dot{n}_i}{dV} = f(T, p_i, p_j, \dots) \quad (7.2)$$

Die Integration erfolgt daher über das Reaktorvolumen. Im jeweiligen betrachteten Volumenelement muss die Stoffbilanz

$$0 = \sum_i \dot{n}_i^{\text{EIN}} - \sum_i \dot{n}_i^{\text{AUS}} + \sum_i r_i dV \quad (7.3)$$

erfüllt sein. Eine mögliche Gleichgewichtslimitierung wird durch den temperaturabhängigen Gleichgewichtsterm der entsprechenden Reaktion (siehe Abschnitt 6.2.1) beachtet. Der Sauerstoffumsatz wird, wie in Abschnitt 6.2.2 beschrieben, über das erste Fick'sche Gesetz als Knudsen-diffusionslimitiert angenommen. Als unbekannter Parameter muss bei diesem Ansatz die Dicke der Sauerstoffdiffusionsschicht festgelegt werden. Dafür kommen Werte zwischen null und dem mittleren Partikelradius in Frage. Werte grösser als der mittlere Partikelradius bedeuten, dass die Annahme der Diffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt nicht erfüllt ist.

Vor allem bei den im Bereich der Temperaturspitze auftretenden hohen Temperaturen kann eine mögliche Filmdiffusionslimitierung für die Dampfreformierung und Oxidation durch den äusseren Katalysatorwirkungsgrad η^{ext} in das Modell aufgenommen werden. Dazu wird der streng eigentlich nur für Reaktionen erster Ordnung geltende Zusammenhang (7.4) angewandt.

$$\eta^{\text{ext}} = \frac{1}{1 + Da_{\text{II}}} \quad (7.4)$$

Die darin enthaltene Damköhler-Zahl zweiter Art Da_{II} ist als Verhältnis aus intrinsischer Reaktionsgeschwindigkeit r_i (ohne Diffusionslimitierung) und der Gasdiffusionsgeschwindigkeit r_{diff} definiert.

$$Da_{II} = \frac{r_i}{r_{diff}} \quad (7.5)$$

Zur Berechnung von r_{diff} wird wiederum das 1. Fick'sche Gesetz

$$j_{Diff} = - D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (7.6)$$

unter der konservativen Annahme verwendet, dass die Diffusionsschichtdicke dx der Hälfte des durchschnittlichen Partikeldurchmessers entspreche. Die damit definierte Diffusionsstromdichte j_D entspricht einer Transportgeschwindigkeit pro Fläche, sie kann also mit einer flächenbezogener Reaktionsgeschwindigkeit verglichen werden.

Wird die Konzentration der diffusionslimitierten Komponente an der Partikeloberfläche als null angenommen, so erhält man für Da_{II} bei einer Reaktion erster Ordnung

$$Da_{II} = \frac{k_i R T 0.5 \bar{d}_{Partikel}}{\rho_{Schütt} A_{Partikel} D_i} \quad (7.7)$$

Darin stellt $\rho_{Schütt}$ die Schüttdichte des Katalysators dar, $A_{Partikel}$ ist die massenspezifische äussere Oberfläche der verwendeten Partikel.

Der ausserdem benötigte Gasdiffusionskoeffizient D_i in der Reaktionsmischung wurde mittels der Software ASPEN [158] für das Anfangsgemisch der autothermen Reformierung berechnet, die Temperaturabhängigkeit wurde dann durch ein Polynom der Form

$$D_i = a T^2 + bT + c \quad (7.8)$$

angepasst. Für Sauerstoff und Methanol erhält man die in Tabelle 17 gezeigten Parameter.

	$a \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ T}^2\text{)}$	$b \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}\text{)}$	$c \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$
O_2	$1.198 \cdot 10^{-10}$	$5.197 \cdot 10^{-8}$	$-8.385 \cdot 10^{-5}$
CH_3OH	$4.920 \cdot 10^{-11}$	$9.481 \cdot 10^{-9}$	$-1.914 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 17: Koeffizienten der Polynom Anpassung der Temperaturabhängigkeit des Gasdiffusionskoeffizienten nach Gleichung (7.8) in der Gasmischung für das autotherme Reformieren ($4 CH_3OH + 3 H_2O + 2 N_2 + 1/2 O_2$)

Neben der Stoffbilanz des jeweiligen betrachteten Volumensegments muss zur Beschreibung eines Reaktors unter nichtisothermen Bedingungen noch die Wärmebilanz gelöst werden. Die Differenz der Wärmeinhalte des Fluids zwischen Eintritt und Austritt ergibt sich aus der Summe der Reaktionswärmen und der mit der Wand ausgetauschten Wärmemenge. Für j Reaktionen erhält man

$$0 = \dot{Q}_{\text{Gas}}^{\text{EIN}} - \dot{Q}_{\text{Gas}}^{\text{AUS}} + \sum_j r_j dV (-\Delta_R H_j) + U A (T_{\text{Wand}} - T_{\text{Gas}}), \quad (7.9)$$

wobei der Wärmeinhalt des Gasstroms aus den temperaturkorrigierten Wärmekapazitäten [119, 159, 160] berechnet werden kann .

$$\dot{Q}_{\text{Gas}} = \dot{n} T_{\text{Gas}} \sum_i y_i c_i^p \quad (7.10)$$

Die in der Wärmebilanz (7.9) verwendeten Reaktionsenthalpien wurden als temperaturkonstant betrachtet, als Zahlenwerte wurden die in Kapitel 3 für eine Temperatur von 300 °C ermittelten Daten verwendet.

7.2. Simulation der nichtisothermen Messungen

Eine erste Simulation nichtisothermer Versuche wurde für sauerstofffreie Bedingungen durchgeführt. Dabei kann neben der Dampfreformierung von Methanol noch die umgekehrte Shift-Reaktion ablaufen. Ziel war die Überprüfung der kinetischen Ansätze für die beiden Reaktionen sowie die Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten im Mikroreaktor.

Aufgrund der guten Wärmeübertragungseigenschaften und der technischen Limitierungen (Obergrenze des Gasflusses) ist der Wärmeübergangskoeffizient im verwendeten Mikroreaktor nur schwer experimentell zugänglich. Versuche zu seiner Bestimmung zeigten, dass schon vor Erreichen der isothermen Zone fast kompletter Wärmeaustausch zwischen Gas und Wand erfolgte, so dass keine messtechnisch sinnvolle Temperaturdifferenz mehr vorlag. Somit wurde entschieden, durch Parametervariation einen Wert für diese Größe festzulegen.

Bei den nichtisothermen Versuchen ohne Sauerstoffzugabe wurden 748 mg Katalysator der Körnung 0.25...0.5 mm verwendet, was einer Bettlänge von 6 cm entsprach. Im Feed kam eine äquimolare Mischung aus Methanol und Wasser zum

Einsatz, zur leichten Verdünnung des Reaktionsgases wurde Argon eingesetzt. Die Messungen wurden bei Normaldruck durchgeführt.

In Tabelle 18 sind die wichtigsten Daten der drei Messpunkte gezeigt.

Nr.	θ Ofen (°C)	Eingang		Messwerte (Simulation mit / ohne Wasseradsorption)			
		MeOH (mol s ⁻¹)	Ar (mol s ⁻¹)	Umsatz (%)	CO (%)	Cold-spot (K)	C-Bilanz (%)
P1	250	3.246·10 ⁻⁵	2.080·10 ⁻⁵	93.7 (88.1 / 88.1)	0.47 (0.24 / 0.29)	18.6 (13 / 13)	96
P2	240	3.246·10 ⁻⁵	2.080·10 ⁻⁵	74.4 (75.9 / 75.9)	0.13 (0.11 / 0.15)	14.9 (10 / 10)	98
P3	240	1.624·10 ⁻⁵	2.080·10 ⁻⁵	94.6 (97.0 / 97.0)	0.50 (0.33 / 0.38)	12.2 (9.4 / 9.4)	97

Tabelle 18: Ergebnisse der nichtisothermen Messungen ohne Sauerstoff im Feed sowie deren Simulationen unter verschiedenen Annahmen

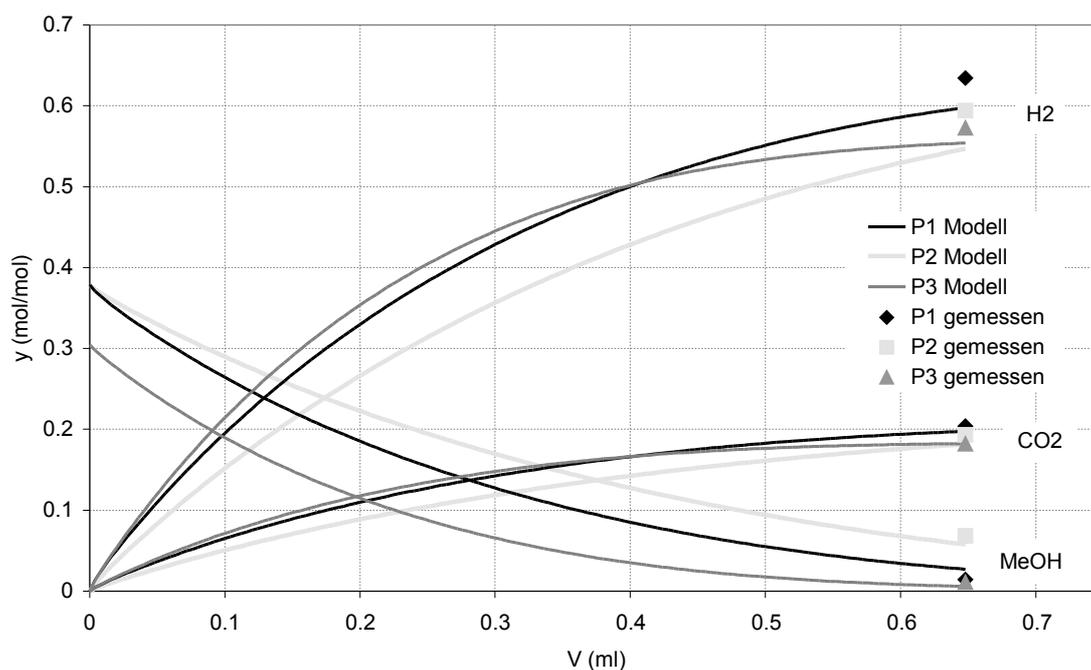


Abb. 31: Simulation und Messwerte der Stoffmengenanteile von Methanol (entspricht H₂O), CO₂ und Wasserstoff bei Verwendung des Modells mit Wasseradsorption bei der umgekehrten Shift-Reaktion

Bei Durchführung der Simulation erhält man eine gute Übereinstimmung für den Umsatz und Konzentrationen der Hauptprodukte (siehe Abb. 31) und das thermische Verhalten bei einem Wärmeübergangskoeffizienten von $250 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Dieser Wert ist relativ hoch, kann jedoch aufgrund verschiedener Faktoren als realistisch angesehen werden. So können beispielsweise der gute Kontakt des Reaktorrohres zur äusseren Beheizung (praktisch ohne Luftspalt), die sehr gute thermische Leitfähigkeit des wasserstoffhaltigen Gases im Reaktor sowie die mögliche axiale Wärmeleitung in der Reaktorwand aufgrund der hohen Verhältnisse aus Wandstärke (ca. 1.2 mm) zu Reaktorinnendurchmesser (4mm) als konstruktive Ursachen für einen sehr guten Wärmeeintrag in den Reaktor angeführt werden.

Bei Betrachtung der Konzentrationen an Kohlenmonoxid fällt auf, dass bei Nutzung des Modells mit Wasseradsorptionseinfluss (siehe Gleichung (6.23)) immer etwas zu niedrige CO-Werte simuliert werden. Bei Nutzung des einfachen Modells ohne Wasseradsorptionseinfluss (siehe Gleichung (6.21)) erhält man eine bessere Anpassung an die gemessenen Werte. Dieser Effekt kann beispielsweise durch den recht hohen Fehler der Modellkonstante der Wasseradsorption (Standardabweichung 28 %) hervorgerufen werden, so dass die höhere Genauigkeit des einfacheren Modells die besseren Simulationsergebnisse liefert.

Zur Simulation der Messungen mit Sauerstoff im Feed wurde das oben genutzte Modell unter Vernachlässigung der Wasseradsorption bei der umgekehrten Shift-Reaktion um den Knudsen-diffusionslimitierten Sauerstoffumsatz erweitert. Da sowohl Sauerstoffverbrauch als auch Dampfreformierung und umgekehrte Shift-Reaktion nicht unterschiedlichen Bereichen im Reaktor zugewiesen wurden, sondern im Modell unabhängig voneinander parallel ablaufen, können Wasserstoff und Sauerstoff nebeneinander im Reaktor auftreten. Daher wurde postuliert, dass der Sauerstoffverbrauch bei Anwesenheit von Wasserstoff präferentiell über die Wasserstoffoxidation abläuft. Nur wenn kein Wasserstoff im Gasstrom vorhanden ist, wird die Totaloxidation von Methanol zur sauerstoffverbrauchenden Reaktion. Diese Betrachtungsweise kann mechanistisch so interpretiert werden, dass im Katalysatorkorn entstehender Wasserstoff bei der Herausdiffusion aus dem Korn in der Sauerstoffdiffusionsschicht der Korn-aussenseite oxidiert wird. Im Programmcode wird diese Auswahl der Selektivität zwischen den beiden Reaktionen durch eine einfache "IF..THEN..."-Bedingung realisiert.

Die Ergebnisse der Simulationen zeigen, dass mit einem solchen Ansatz das Reaktorverhalten qualitativ beschreibbar ist. Der für das autotherme Reformieren von Methanol typische Temperaturverlauf mit Temperaturspitze am Anfang und Temperaturminimum im zweiten Teil des Reaktors kann prinzipiell beschrieben werden. Durch Variation der Diffusionsschichtdicke kann die Höhe der Temperaturspitze beeinflusst werden. Allgemein werden jedoch zu scharfe Temperaturanstiege und -abfälle im Vergleich zu real gemessenen Temperaturprofilen simuliert (siehe Kurve "Simulation ohne O₂-Inhibierung" in Abb. 32). Dabei ist zu ersehen, dass das gemessene Temperaturprofil schon vor Beginn der Schüttung einen Temperaturanstieg aufweist, der verschiedene Ursachen haben kann. So ist prinzipiell zu beachten, dass sowohl das Positionieren des Katalysators als auch die Messung des Temperaturprofils jeweils mit einem Fehler von etwa ±1 mm behaftet sind. Die absolute Lage der Temperaturspitze sollte daher beim Vergleich zwischen Simulation und Experiment nicht überbewertet werden. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die Temperaturmessung innerhalb eines zentral im Reaktorrohr angeordneten Schutzrohres erfolgte. Somit ist mit einem möglichen Einfluss der axialen thermischen Leitfähigkeit des Schutzrohres zu rechnen. Ausserdem kann die thermische Leitfähigkeit der Schüttung vor Beginn des katalytisch aktiven Materials eine Rolle spielen. Die beiden letzteren Einflüsse können zu einer Verbreiterung des unter Idealbedingungen zu beobachtenden Temperaturprofils führen.

Die Möglichkeit der Verbreiterung des Temperaturprofils durch eine uneinheitliche Verweilzeitverteilung des Gases (axiale Dispersion) und damit eine lokal verschmierte Wärmeproduktion im Reaktor kann anhand der Bodenstein-Zahl überprüft werden. Falls die Bedingung

$$Bo = \frac{Pe_{ax} L}{d_{partikel}} > 100 \quad (7.11)$$

erfüllt ist, kann von Pfropfenströmung ausgegangen werden und die axiale Dispersion vernachlässigt werden. Die in dieser Beziehung auftretende Peclet-Zahl Pe_{ax} kann für gasdurchströmte Festbetten nach [157, S.342] über die Partikel-Reynoldszahl Re_p und die Schmidt-Zahl Sc für den Bereich $0.008 < Re_p < 400$ und $0.28 < Sc < 2.2$ abgeschätzt werden.

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{0.3}{Re_p \cdot Sc} + \frac{0.5}{1 + 3.8/(Re_p \cdot Sc)} \quad (7.12)$$

Für die Messbedingungen des in Abb. 32 dargestellten Temperaturprofils erhält man damit eine Bodenstein-Zahl von 305. Somit kann ein Dispersionseinfluss in axialer Richtung ausgeschlossen werden.

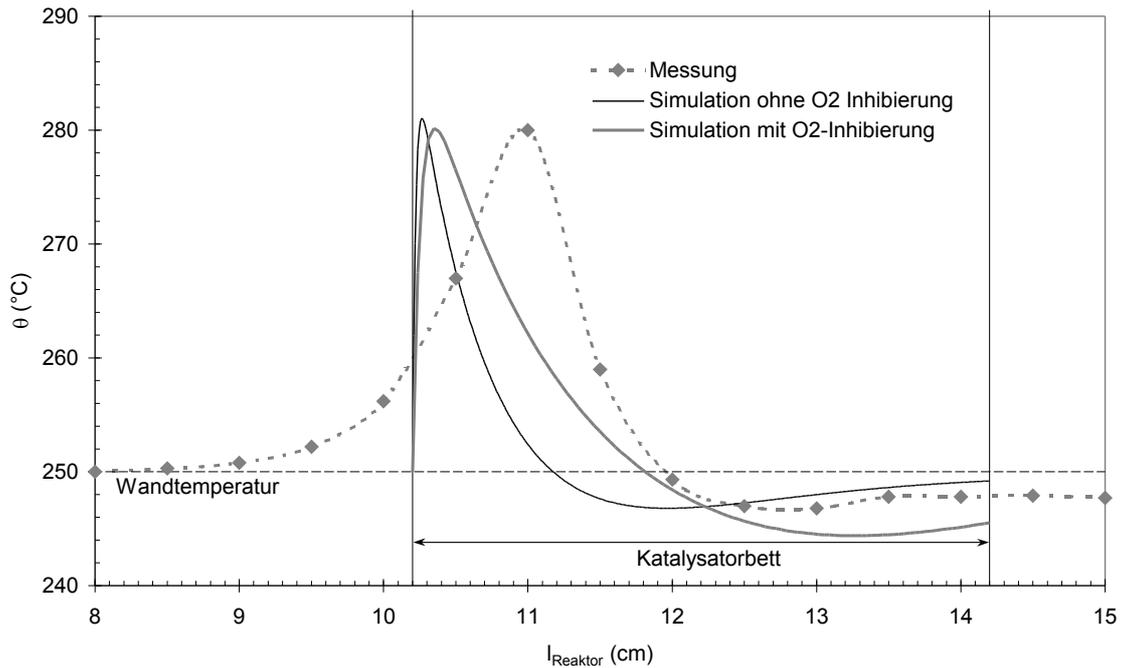


Abb. 32: Vergleich zwischen gemessenem und modelliertem Temperaturprofil. Bedingungen: 511 mg Katalysator, $1.165 \text{ mmol min}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$, $0.875 \text{ mmol min}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$, $0.833 \text{ mmol min}^{-1} \text{ Luft}$. Modellparameter: $U = 250 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, ohne O_2 -Inhibierung Diffusionsschichtdicke $4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$, mit O_2 -Inhibierung Diffusionsschichtdicke $4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ und Modellparameter $a = 60$ (siehe Gl. (7.16))

Die axiale Wärmeleitung in der Schüttung bzw. in der Reaktorwand kann zusätzlich in das beschriebene Modell eingeführt werden. Dazu wird die Wärmebilanz (7.9) des betrachteten Volumenelements noch um den axialen Wärmefluss \dot{Q}_{ax} erweitert:

$$0 = \dot{Q}_{\text{Gas}}^{\text{EIN}} - \dot{Q}_{\text{Gas}}^{\text{AUS}} + \sum_j r_j dV (-\Delta_R H_j) + U A (T_{\text{Wand}} - T_{\text{Gas}}) + \dot{Q}_{ax} \quad (7.13)$$

Nach Einführung der Grundfläche A_G des Volumenelements und der axialen Wärmeleitfähigkeit λ_{ax}

$$\dot{Q}_{ax} = \lambda_{ax} A_G \frac{dT}{dx} = \lambda_{ax} A_G^2 \frac{dT}{dV} \quad (7.14)$$

erhält man durch Ableitung nach dV

$$0 = -\sum_j r_j \Delta_R H_j - \dot{n} c_p \frac{dT}{dV} + \frac{U A}{dV} (T_{\text{Wand}} - T_{\text{Gas}}) + \lambda_{ax} A_G^2 \frac{d^2 T}{dV^2} \quad (7.15)$$

Diese Differentialgleichung zweiter Ordnung kann mit den zugehörigen Anfangsbedingungen in das verwendete Simulationsprogramm eingefügt werden. Bei

Durchführung der Simulation wird damit jedoch keine numerisch sinnvolle Lösung erhalten.

Eine andere prinzipielle Option zur Berücksichtigung des Einflusses der axialen Wärmeleitfähigkeit besteht in der Behandlung des Reaktors als Rührkesselkaskade. Damit könnte eine Simulation des transienten Verhaltens bis zum Erreichen eines stationären Zustandes durchgeführt werden. Aufgrund der jedoch schon beim Kontinuumsmodell notwendigen kleinen Volumenelemente wäre dabei jedoch ein sehr hoher Rechenaufwand mit einer hohen Anzahl von Rührkesseln notwendig, auf den an dieser Stelle verzichtet wurde.

Die simulierten Konzentrationsprofile spiegeln grundsätzlich typische Produktverhältnisse des betrachteten Reaktionssystems wider. Man erhält jedoch deutlich höhere Umsätze und Produktkonzentrationen als bei den Messungen. So wird beispielsweise bei dem in Abb. 33 gezeigten Vergleich zwischen Simulation und Messung der real gemessene Umsatz vom Modell schon nach etwa der halben Reaktorlänge erreicht. Damit wird nicht nur der Methanolumsatz, sondern auch die Folgereaktion der Bildung von Kohlenmonoxid weit überschätzt.

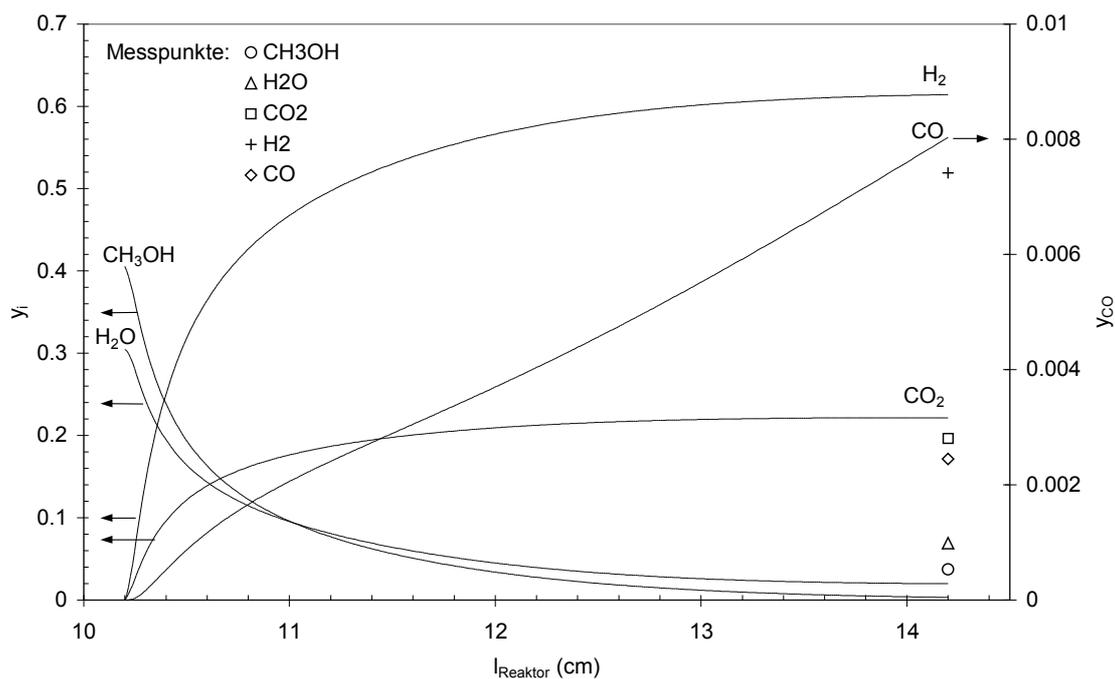


Abb. 33: Vergleich zwischen gemessenen und modellierten Stoffmengenanteilen. Bedingungen: 511 mg Katalysator, Wandtemp. 250 °C, $1.165 \text{ mmol min}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$, $0.875 \text{ mmol min}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$, $0.833 \text{ mmol min}^{-1} \text{ Luft}$. Modellparameter: Diffusionsschichtdicke $4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$, $U = 250 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

Allgemein kann zum Problem der axialen Wärmeleitung ausgesagt werden, dass durch dieses Phänomen die simulierte Temperaturspitze verbreitert würde. Unter der Annahme, dass die Höhe des Temperaturmaximums im Vergleich zu den Simulationen ohne axiale Wärmeleitung gleich hoch ist, was ja durch den Parameter der Diffusionsschichtdicke für O₂ angepasst wird, kann man davon ausgehen, dass mit der Einführung der axialen Wärmeleitung eher noch höhere Umsätze berechnet würden als mit den bisherigen Simulationen

Eine mögliche Interpretation des im Vergleich zur Simulation geringeren Umsatzes im realen Reaktor ist der Einfluss des im ersten Reaktorabschnitt vorhandenen Sauerstoffs auf die Katalysatoroberfläche. Da eine Bedeckung des Katalysators mit Sauerstoff mit hoher Wahrscheinlichkeit sowohl die Anzahl als auch die Art der für die Methanoladsorption zur Verfügung stehenden Oberflächenplätze verändert, wäre in diesem Abschnitt die am vollständig reduzierten Katalysator bestimmte Kinetik der Dampfreformierung nicht mehr streng gültig.

Prinzipiell lässt sich eine solche Hemmung durch einen Adsorptionsterm in der kinetischen Gleichung der Reaktion beschreiben. Aufgrund der in den vorigen Abschnitten beschriebenen Probleme bei der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten bei Sauerstoffzugabe zum System Methanol/Wasser ist die experimentelle Bestimmung der entsprechenden Modellparameter jedoch nicht trivial. Es kann dennoch anhand der vorhandenen Daten untersucht werden, ob ein solcher Ansatz die Messwerte generell besser beschreiben kann.

Dazu wurde im Modell eine Hilfsgrösse f eingeführt, die die Form eines Adsorptionsterms eines Langmuir-Hinshelwood Ansatzes hat und von den Konzentrationen an Wasserstoff, Methanol und Sauerstoff abhängig ist.

$$f = 1 + a \frac{y_{O_2}}{y_{H_2} + y_{CH_3OH}} \quad (7.16)$$

Das Verhältnis y_{O_2} zu $(y_{H_2} + y_{CH_3OH})$ stellt ein Mass für das Redoxverhalten der Gasmischung an der Kupferoberfläche dar. Falls y_{O_2} gegen null geht, nimmt f den Wert eins an, für $y_{O_2} \gg 0$ wird ein Wert grösser eins erhalten. Durch Erweiterung der kinetischen Gleichungen von Dampfreformierung und umgekehrter Shift-Reaktion um den Faktor $1/f$ wird eine Verringerung dieser Reaktionsgeschwindigkeiten in Anwesenheit von Sauerstoff erreicht.

Da die exotherme Oxidationsreaktion am Reaktor Anfang durch die Modellmodifizierung im Gegensatz zur endothermen Dampfreformierung nicht inhibiert wird, muss im Vergleich zu den Modellen ohne Sauerstoffinhibierung der Wert für die

Diffusionsschichtdicke des Sauerstoffs erhöht werden. Dies verringert die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidationsreaktion, so dass das Temperaturprofil die Messwerte wieder besser beschreibt.

Um die in Abb. 32 und Abb. 33 gezeigten Messwerte für Temperaturen und Konzentrationen anzupassen, wurde die Dicke der Sauerstoffdiffusionsschicht auf 0.11 mm sowie der Parameter a in Gleichung (7.16) auf einen Wert von 60 festgelegt. Die Diffusionsschichtdicke ist damit noch immer kleiner als der halbe Radius der kleinsten im Reaktor vorhanden Partikel. Mit diesen Werten erhält man ein Temperaturprofil, das ebenfalls in Abb. 32 ("Simulation mit O_2 -Inhibierung") dargestellt ist. Die Temperaturspitze wird wiederum recht gut beschrieben, jedoch wird gegenüber den Messungen ein etwas grösserer *cold-spot* simuliert.

Die experimentell ermittelten Konzentrationen werden bei diesem Parametersatz sehr gut beschrieben. Grafisch ist der Vergleich zwischen Simulation und Experiment in Abb. 34 dargestellt. Sowohl der Umsatz als auch die Konzentrationen von Haupt- (H_2 , CO_2) und Nebenprodukten (CO) können durch das Modell mit einer Abweichung von unter 10 % simuliert werden.

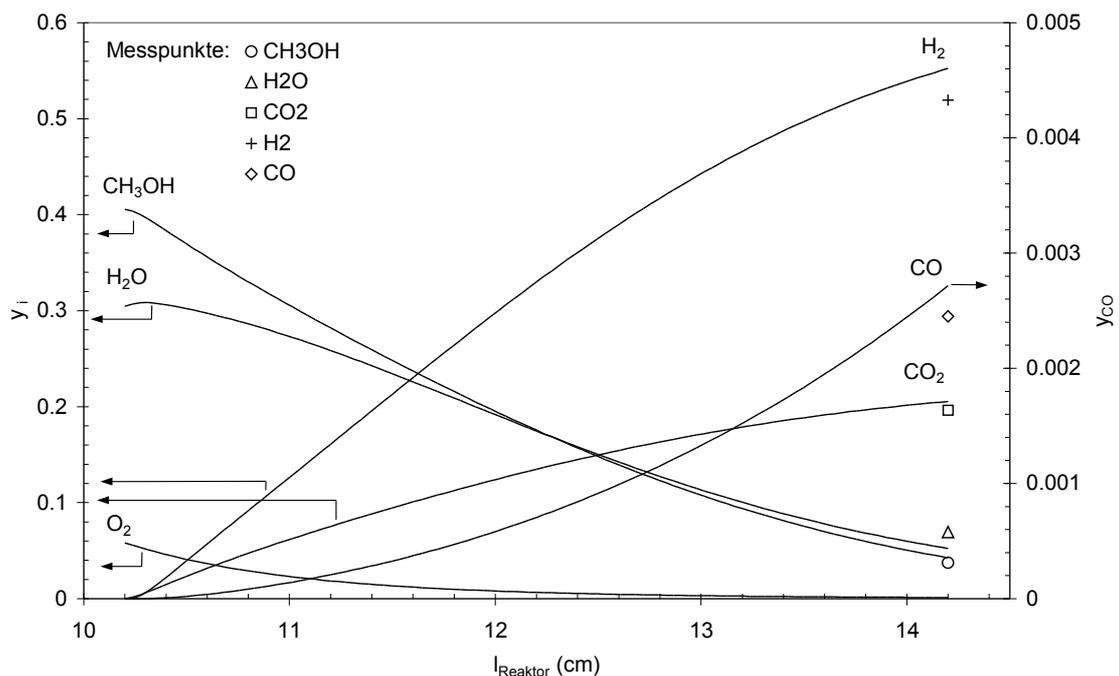


Abb. 34: Vergleich zwischen gemessenen und modellierten Stoffmengenanteilen bei Einführung der Sauerstoffinhibierung in das Modell. Bedingungen: 511 mg Katalysator, Wandtemp. 250 °C, $1.165 \text{ mmol min}^{-1}$ CH_3OH , $0.875 \text{ mmol min}^{-1}$ H_2O , $0.833 \text{ mmol min}^{-1}$ Luft. Modellparameter: Diffusionsschichtdicke $4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$, $U = 250 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, $a = 60$ (siehe Gl. (7.16)).

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Sauerstoffinhibierung prinzipiell als möglicher Effekt im Reaktor auftreten kann und experimentelle Daten mit diesem Modell gut beschrieben werden können. Es ist weiterhin zu bemerken, dass die dabei gewählten Parameter trotz einer groben Anpassung per Hand ohne Verwendung einer Optimierungsroutine befriedigende Ergebnisse liefern. Grundsätzlich sind die angepassten Werte der Parameter jedoch experimentell schwer zugänglich, da der Sauerstoffeinfluss auf die Kinetik der Dampfreformierung von Methanol an kupferhaltigen Katalysatoren im Mikroreaktor nicht einfach bestimmbar ist. Generell besteht bei der Messung des Sauerstoffumsatzes am betrachteten Katalysator in der verwendeten Messanordnung das Problem, Umsätze unter 100 % bei isothermen Bedingungen zu erhalten. Eine für nachfolgende Arbeiten in Betracht zu ziehende Messanordnung wäre möglicherweise jedoch die Nutzung katalytisch beschichteter Oberflächen. Diese können aufgrund der geringen Katalysatorschichtdicke sowie des einseitig entfallenden Wärmeübergangs zwischen Fluid und Wand einfacher isotherm gehalten werden. Zusätzlich kann bei einer hohen Raumgeschwindigkeit der die Oberfläche überströmenden Gasmischung Quasistationarität der Konzentrationen angenommen werden.

Bei weiterführenden Untersuchungen zur Kinetik der Wasserstoffgewinnung aus Methanol an Kupferkatalysatoren könnte anstatt der Betrachtung der Sauerstoffinhibierung ein relativ einfaches Modell der Beschreibung des Reaktorverhaltens unter Sauerstoffeinfluss genutzt werden. Dabei wird angenommen, dass die Oxidation der Kupferoberfläche des Katalysators deutlich schneller abläuft als deren Reduktion durch Methanol oder Wasserstoff. Somit wäre, solange Sauerstoff in der Gasphase vorhanden ist, der Katalysator praktisch vollständig oxidiert und die limitierende Geschwindigkeit des Sauerstoffumsatzes unter diesen Annahmen entspräche der Reduktionsgeschwindigkeit des Katalysators. Diese Reduktionsgeschwindigkeit ist möglicherweise experimentell bestimmbar, z.B. durch thermogravimetrische Messungen, bei denen die Reduktion des Katalysators durch ein Massensignal verfolgbar ist. Somit könnte, im Gegensatz zum hier verwendeten Modell, mit experimentell einfacher bestimmbar Parametern gearbeitet werden.

8. Ausblick

Anhand der vorliegenden Ergebnisse können eine Reihe interessanter Fragestellungen aufgeworfen werden, die beispielsweise im Rahmen nachfolgender Arbeiten untersucht werden könnten.

So konnte in dieser Arbeit beispielsweise der Mechanismus der Sauerstoffumsetzung mit Methanol bei Temperaturen über 250 °C über dem verwendeten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator nicht aufgeklärt werden. Falls sich die Hypothese des Umschlags des Oxidationszustandes des Katalysators in diesem Temperaturbereich als richtig erweist, könnten im Übergangsbereich vermutlich interessante Oberflächenphänomene beobachtet werden. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Katalysators gegenüber Veränderungen im Redoxverhalten der ihn umgebenden Gasatmosphäre müssten diese Untersuchungen jedoch *in-situ* unter Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, was die Verwendung von Hochvakuummethoden weitgehend ausschliesst.

Durch oberflächensensitive *in-situ* Messungen wäre wahrscheinlich auch eine gute Möglichkeit zur Untersuchung von Desaktivierungsphänomenen gegeben. Dieses Verständnis könnte als Grundlage für eine gezielte Verbesserung der vorhandenen Katalysatoren oder zur Entwicklung von Regenerierungsstrategien für deaktivierte Katalysatoren genutzt werden.

Die Probleme, im Mikroreaktor unter isothermen Bedingungen unvollständigen Sauerstoffumsatz für kinetische Untersuchungen zu erreichen, wurden in den vorhergehenden Kapiteln bereits erwähnt. Hier könnte die Nutzung einseitig katalytisch beschichteter Oberflächen eine Möglichkeit zur isothermen Durchführung der Messungen bieten.

Da die autotherme Reformierung von Methanol aus reaktionstechnischer Sicht hauptsächlich ein Problem der thermischen Kontrolle bei gleichzeitiger Nutzung der entstehenden Wärme darstellt, könnten sich bei systematischer Betrachtung neben dem in [161] beschriebenen Ansatz zur internen Wärmerekuperation möglicherweise weitere innovative Reaktorkonzepte anbieten. Bei diesen Überlegungen sollten auch

Fragestellungen wie das Kaltstartverhalten und das transiente Verhalten eine Rolle spielen.

Prinzipiell wären natürlich ausser den hier favorisierten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren auch andere Katalysatorsysteme für das autotherme Reformieren von Methanol interessant, beispielsweise die seit kurzem in der Literatur beschriebenen Pd-Zn-Legierungen, die im Gegensatz zu geträgerten Pd-Katalysatoren eine hohe Selektivität zum CO₂ aufweisen sollen [73]. Dabei stellen Edelmetallkatalysatoren aufgrund ihrer Stabilität prinzipiell eine interessante Alternative dar, die bei entsprechender Selektivität für die Dampfreformierung bei weiteren Untersuchungen in Betracht gezogen werden könnte.

9. Anhang

Anhang 1: Ergebnisse der Berechnung des Verhältnisses n zwischen Dampfreformierung und partieller Oxidation

Index a: gasförmiger Feed, b: Flüssigfeed, c: Flüssigfeed und Wärmeverlust über Abgas

T (K)	298	373	423	473	523	573	623	673	723	773
$\Delta_R H_1$	-192.3	-189.7	-188.1	-186.6	-185.2	-183.9	-182.7	-181.6	-180.7	-179.9
$\Delta_R H_2$	49.5	52.9	55.0	57.0	58.9	60.7	62.3	63.9	65.3	66.7
n_a	3.88	3.59	3.42	3.27	3.14	3.03	2.93	2.84	2.76	2.70
n_b	1.25	1.20	1.16	1.14	1.11	1.09	1.06	1.04	1.03	1.01
n_c	0.77	0.74	0.72	0.70	0.69	0.67	0.66	0.65	0.64	0.63

Anhang 2: Ergebnisse des Katalysatorscreenings für die Methanol-Dampfreformierung im TG-FTIR

Katalysator	Reduktion mit H ₂ (°C)	m (mg)	250 °C			300 °C			350 °C		
			Umsatz (%)	CO ₂ (%)	CO ₂ /CO	Umsatz (%)	CO ₂ (%)	CO ₂ /CO	Umsatz (%)	CO ₂ (%)	CO ₂ /CO
5%Cu/Al ₂ O ₃	400	31.91	9.36	0.24	3.2	49.5	inst.	inst.	59.9	1.84	inst.
5%Cu/Al ₂ O ₃	-	28.34	12.2	0.28	3.0	48.3	inst.	inst.	59.4	1.74	inst.
5%Cu/10%ZnO/Al ₂ O ₃	-	27.51	8.69	0.35	4.1	53.8	11.3	61.2	65.9	13.5	34.2
5%Cu/10%ZnO/Al ₂ O ₃	-	31.07	13.1	0.29	4.1	56.1	9.86	56.0	66.9	12.0	31.3
5%Cu/10%ZnO/Al ₂ O ₃	400	28.5	25.4	1.64	18.8	52.9	10.7	56.9	64.8	13.1	35.3
5%Cu/10%ZnO/Al ₂ O ₃	400	31.52	18.2	1.45	16.3	51.2	9.84	49.9	64.6	11.6	29.7
2%Cu/5%ZnO/Al ₂ O ₃	400	28.46	3.18	0.38	3.4	24.3	1.34	6.2	50.6	3.3	7.71
2%Cu/5%ZnO/Al ₂ O ₃	400	31.18	4.40	0.24	2.6	25.0	0.9	4.6	52.6	2.73	7.26
10%ZnO/Al ₂ O ₃	400	34.22	14.0	0.08	1.1	31.9	0.15	1.8	48.8	0.62	0.51
5%Cu/ZrO ₂	400	26.09	24.5	2.50	29.8	31.0	3.29	23.0	39.3	inst.	inst.
0.5%Rh/Al ₂ O ₃	400	26.68	43.1	0.49	0.28	62.9	0.51	0.08	72.4	0.52	0.07
0.5%Rh/5%K ₂ O/Al ₂ O ₃	400	30.16	8.09	0.65	4.8	24.9	0.76	1.09	52.3	0.87	0.42
0.5%Rh/ZrO ₂	400	55.84	43.2	0.22	0.19	62.6	0.39	0.14	69.6	1.17	0.49
0.5%Rh/ZrO ₂	500	43.54	25.6	0.29	0.28	56.8	0.48	0.16	66.0	1.26	0.41
Kommerzieller Kat. A	-	32.85	46.3	2.82	9.7	57.4	9.78	22.7	61.3	10.1	16.9
Kommerzieller Kat. B	400	34.64	35.8	10.1	29.6	57.7	10.9	12.7	64.9	10.9	10.1
Kommerzieller Kat. C	400	34.7	61.7	9.9	58.6	66.8	10.4	26.0	69.7	10.3	15.1

inst.: instabiler Messwert ¹ lt. Hersteller schon aktiviert. Eine nochmalige Aktivierung mit H₂ ergab keinen Aktivitätsunterschied im Vergleich zur nichtreduzierten Probe

Anhang 3: Daten der kinetischen Messungen

Methanol-Dampfreformierung an Katalysator B

	Feed				Produkt		
	T °C	Liquid ml h ⁻¹	Ar ml min ⁻¹	n _{MeOH} / n _{H₂O}	H ₂ mol min ⁻¹	CO ₂ mol min ⁻¹	CO mol min ⁻¹
1	240	4	44.72	1	0.00154	0.000502	1.69E-06
2	240	2	44.72	1	0.00112	0.000364	1.80E-06
3	235	4	45.00	1	0.00139	0.000443	1.28E-06
4	240	3	77.33	1	0.00138	0.000433	1.70E-06
5	240	4	96.90	1	0.00159	0.000504	1.88E-06
6	240	3	116.47	1	0.00139	0.000429	1.77E-06
7	240	6	67.74	1	0.00191	0.000607	2.12E-06
8	235	4	96.90	1	0.00134	0.000411	1.55E-06
9	235	3	96.90	1	0.00119	0.000368	1.50E-06
11	230	3	94.11	1	0.00099	0.000302	0.00E+00
12	240	5	46.59	0.67	0.00166	0.000504	1.38E-06
13	235	5	46.59	0.67	0.00141	0.000435	3.86E-07
14	230	5	46.59	0.67	0.00119	0.000362	0.00E+00
15	230	5	57.30	0.5	0.00119	0.000362	0.00E+00
16	235	5	57.30	0.5	0.00148	0.000452	0.00E+00
17	240	5	57.30	0.5	0.00167	0.000519	0.00E+00
18	240	6	47.33	2	0.00203	0.000630	2.73E-06
19	235	6	47.33	2	0.00185	0.000579	2.29E-06
20	230	6	47.33	2	0.00160	0.000499	1.72E-06
21	230	6	57.21	1.33	0.00138	0.000417	4.77E-06
22	235	6	57.21	1.33	0.00208	0.000651	2.58E-06
23	240	6	57.21	1.33	0.00180	0.000561	1.93E-06
24	255	4	44.72	1.33	0.00137	0.000432	1.90E-06
25	255	4	67.09	1.33	0.00131	0.000411	1.88E-06

26	255	4	89.45	1.33	0.00130	0.000403	2.25E-06
27	255	6	67.09	1.33	0.00153	0.000482	1.93E-06
28	255	8	89.45	1.33	0.00180	0.000560	2.15E-06
29	270	4	67.09	1.33	0.00174	0.000543	4.00E-06
30	270	4	89.45	1.33	0.00177	0.000552	3.83E-06
31	270	6	67.09	1.33	0.00216	0.000675	4.01E-06
32	270	8	89.45	1.33	0.00200	0.000618	4.90E-06

Umgekehrte Shift-Reaktion an Katalysator B

θ °C	Feed				Produkt	
	CO ₂ mol min ⁻¹	H ₂ mol min ⁻¹	H ₂ O mol min ⁻¹	Ar mol min ⁻¹	Umsatz CO ₂ ¹⁾ %	C-Bilanz %
240	0.0009567	0.0023917	0	0	0.04159	99.6
240	0.0008319	0.0020798	0	0	0.04593	94.7
240	0.0006655	0.0016638	0	0	0.05465	93.5
240	0.0004991	0.0012479	0	0	0.06736	95.3
240	0.0003328	0.0008319	0	0	0.08880	96.7
240	0.0004991	0.0019966	0	0	0.06566	95.9
240	0.0006655	0.0018302	0	0	0.05400	93.6
240	0.0008319	0.0016638	0	0	0.04614	94.5
240	0.0009567	0.0015390	0	0	0.04192	99.3
260	0.0009567	0.0023917	0	0	0.09198	101.3
260	0.0006655	0.0016638	0	0	0.11255	95.6
260	0.0003328	0.0021630	0	0	0.16762	95.8
260	0.0009567	0.0015390	0	0	0.08912	101.6
280	0.0009567	0.0015390	0	0.0027453	0.11986	101.7
280	0.0009567	0.0023917	0	0.0027453	0.13253	102.7
280	0.0006655	0.0016638	0	0.0027453	0.14388	95.8
280	0.0003328	0.0021630	0	0.0027453	0.20840	93.4
240	0.0009567	0.0023917	0.0002778	0.0000000	0.0216	95.9
240	0.0008319	0.0020798	0.0002778	0.0000000	0.0234	95.6
240	0.0006655	0.0016638	0.0002778	0.0000000	0.0259	97.5
240	0.0004991	0.0012479	0.0002778	0.0000000	0.0271	99.0
240	0.0004991	0.0019966	0.0002778	0.0000000	0.0303	100.2

¹⁾ bestimmt aus CO-Analyse

Anhang 4: Abschätzung der Diffusionshemmung der Oxidationsreaktion an Kat B

(nach [157])

Sauerstoff als Reaktand mit der geringsten Konzentration ist die limitierende Komponente des Oxidationsabschnitts im Reaktor. Aufgrund der drei unterschiedlichen Diffusionsregimes einer Gasreaktion am festen Katalysator können unterschiedliche Diffusionskonstanten D_{O_2} für Sauerstoff abgeschätzt werden. Anhand der für diese Grösse unter verschiedenen Annahmen ermittelten Werte kann der limitierende Mechanismus abgeschätzt werden.

a) Molekulare Diffusion (Filmdiffusion, Gasphase)

D_{O_2} kann auf Basis der Lennard-Jones-Potentiale berechnet werden. Ausserdem kann D_{O_2} auch der Stoffdatenbank der Software ASPEN entnommen werden, wobei der Dawson-Khoury-Kobayashi-Ansatz gewählt wurde. Beide Methoden liefern in guter Übereinstimmung bei 250 °C und der stöchiometrischen Feedzusammensetzung des autothermen Reformierens einen Wert von $5.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

b) Molekulare Diffusion in porösen Medien

Da die Poren eines Katalysatorkorns nur einen gewissen Anteil der Kornoberfläche einnehmen und diese meist eine gewisse Krümmung aufweisen, ist der effektive Diffusionskoeffizient kleiner als der molekulare Diffusionskoeffizient. Mit einem relativen Porenvolumen von $\varepsilon_p = 0.5$ und der Annahme eines typischen Tortuosity Factors von $\tau = 4$ erhält man $D_{O_2}^{\text{eff}} = 6.9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

c) Knudsen-Diffusion

Bei kleinen Gasdrücken und Porendurchmessern ist die freie Weglänge der Gasmoleküle grösser als der Porendurchmesser, so dass die Molekülbewegung eher durch Wandstösse behindert wird. Eine Abschätzung des effektiven Knudsen-Diffusionskoeffizienten kann nach

$$D_{K_{O_2}}^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M}}$$

erfolgen. Mit einem Porendurchmesser d_p von 10 nm erhält man bei 250 °C einen Wert von $2.45 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Aus den Werten ist erkennbar, dass die Knudsen-Diffusion vermutlich der limitierenden Diffusionsmechanismus ist. Um zusätzlich eine äussere Filmdiffusionshemmung auszuschliessen, kann eine Abschätzung der Damköhlerzahl Da_{II} für die Filmdiffusion mit der in Abschnitt 6.2.2 genannten minimalen Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt werden. Man erhält mit einer *worst case* Annahme des halben mittleren Partikeldurchmessers als Diffusionsschichtdicke einen Wert für Da_{II} von 0.04 und somit keinen Hinweis auf eine äussere Diffusionshemmung.

Mit Hilfe des Weisz-Moduls ψ' kann der innere Katalysatorwirkungsgrad anhand einer gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden,

$$\psi' = L_C^2 \frac{r_{\text{eff}}}{D_{K_{O_2}}^{\text{eff}} c_{O_2}}$$

wobei die Grösse L_C als Verhältnis aus Volumen und äusserer Oberfläche eines Katalysatorkorns bestimmt ist. Mit diesem Ansatz erhält man mit der genannten Mindestreaktionsgeschwindigkeit und den dazugehörigen Messbedingungen ein Weisz-Modul von etwa 3.7, was nach [162, S.195] einem Katalysatorwirkungsgrad von etwa maximal 25 % entspricht. Bei gleicher Reaktionsgeschwindigkeit, jedoch bei Annahme einer Sauerstoffkonzentration, wie sie ohne Verdünnung mit Inertgas auftritt, wird immer noch ein Katalysatorwirkungsgrad von maximal 50 % erreicht. Dies bedeutet, dass auch ohne die Zugabe von Inertgas und die damit verbundene Konzentrationsverminderung eine Diffusionshemmung anzunehmen ist.

Anhand dieser Werte kann also deutlich auf eine Porendiffusionshemmung der Reaktion von Sauerstoff mit Methanol bei 250 °C geschlossen werden. Da die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit eine schneller steigende Temperaturabhängigkeit (der Form $e^{-1/T}$) als der Knudsen-Diffusionskoeffizient (der Form \sqrt{T}) aufweist, kann bei höheren Temperaturen ebenfalls die Porendiffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen werden.

Anhang 5: Programmbeispiel für die Reaktorsimulation

{Modellierung Rohrreaktor für autothermes Reformieren von Methanol
Konrad Geissler 2001

1: $2/3 \text{ CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow 2/3 \text{ CO}_2 + 4/3 \text{ H}_2\text{O}$ Diffusionslimitiert
2: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3 \text{ H}_2$
3: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
4: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$

1,2.. Indices für jeweilige Reaktion (s.o.)

ki Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für Reaktion i
Hi Reaktionsenthalpie der Reaktion i [kJ/mol]
pi Partialdruck Komponente i
Ni Molenstrom Komponente i [mmol/min]
F Volumenstrom [ml/min]
R Gaskonstante
U Wärmedurchgangskoeff. für Reaktorwand
Q Reaktionswärmefluss integral über Reaktorlänge
Qreakt Reaktionswärmefluss im Volumenelement

Indices

Me: CH₃OH
Ox: O₂
Cd: CO₂
Wa: H₂O
H2: H₂
N2: N₂
Cm: CO
ge Gesamtgrösse}

METHOD RK4 {Runge-Kutta 4.Ordnung}
{Volumina, Reaktormass}
rename time=V {Reaktorvolumen wird Integrationsvariable [ml]}
rename starttime=Vstart
rename stoptime=Vend
rename dt=dV
rename dtmax=dVmax
rename dtout=dVout
dVmax=0.5 {}
Vstart=0
Vend=0.432 {Gesamtvolumen [ml]}
dV=0.0001 {Schrittweite}
dVout=0.0001
di=0.4 {innerer Rohrdurchmesser [cm]}
dsr=0.15 {Durchmesser Thermoschutzrohr [cm]}
R=0.008315 {Gaskonstante kJ/molK}
p=101.3 {Reaktordruck in kPa}
rhoschuett=1.18 {Schüttdichte Kat in g/ml}

rhobulk=2 {Bulkdichte Kat in g/ml}
 DSD=0.0001 {Diffusionsschichtdicke im Pellet für O2-Diffusion [m]}
 init T=523 {Eingangstemp. [K]}
 Twall=523 {Wandtemp. [K]}
 Ap=0.008 {Oberfläche der 0.375mm-Partikel in m²/g}
 dpart=0.000375 {mittlerer Partikeldurchmesser in m}

init Q=0
 init Q1=0
 init Q2=0

U=80 {W/m² K, ist J/sm²K}
 U1=U/1000/10000 {kJ/s cm²K}
 A=4*dV*di/(di*di-dsr*dsr) {Wärmeaustauschfläche für ein Volumenelement in cm²}

{Reaktionsgeschw. bei 513K in mol/s g kPa}
 k2513=6.17e-6
 k3513=4.57e-8
 aMe513=6.93e-2 {Ads.-Parameter MeOH [1/kPa]}
 aWa513=4.53e-2 {analog für H2O}

{Aktivierungsenergien jeweils in kJ/mol}
 Ea2=56
 Ea3=123
 Eaa=-50
 Eab=-43.5

{Gleichgewichtskonstanten als thermodynamische GW-Konst. ohne Einheit}
 keq2=1.8493e10 * exp (-56100./8.314/T) {SR}
 Keq3=1/ (0.00954335 * exp (39876.31/8.314/T)) {Shift}

{Gleichgewichtsterme}
 GGT2= if (nWa=0 OR nMe=0) Then 0 Else (1-yCd*yH2*yH2*yH2/Keq2/yMe/yWa)
 GGT3=If (nCD<=0 OR nH2<=0) Then 0 Else (1-yWa*yCm/Keq3/yCD/yH2)

{Abschätzung Knudsen-Diffusionskoeff für Sauerstoffdiffusion}
 epsilon=0.5 {relatives Porenvolumen, (0,25cm³/g)/(0,5cm³/g)}
 tau=4 {Turtuositiy typisch 3...7, meist 3 oder 4}
 dp=10e-9 {Porendurchmesser in m}
 DO2=epsilon / tau * dp/3*SQRT(8*R*1000*T/Pi/32*1000)

{kinet. Parameter, mol/s ml p**i, Katdichte =m/V=511mg/0.432ml=1.18}

k1=DO2*0.008 / R / T / DSD * rhoschuett {0.008m²/g äussere Fläche des 0,375mm-Partikels}

z2=-Ea2/R*(1/T-1/513)
 k2=k2513*exp(z2)*rhoschuett {k für SR}
 zMe=-Eaa/ R*(1/T-1/513) { aMe ist MeOH-Adsorptionskonstante für SR}
 aMe = aMe513*exp(zMe)

z3=-Ea3/R*(1/T-1/513) {k3 für Reversed Shift}

$k_3 = k_{3513} \cdot \exp(z_3) \cdot \rho_{\text{Hoschuet}}$
 $z_{\text{Wa}} = -E_{\text{ab}} / R \cdot (1/T - 1/513)$
 $a_{\text{Wa}} = a_{\text{Wa}513} \cdot \exp(z_{\text{Wa}})$ {Konstante Wasseradsorption}

{Reaktionsenthalpie kJ/mol bei 573 K}
 $H_1 = -448.7$ {Wert für 1 mol Sauerstoffumsatz! = -673*2/3
 TOX}
 $H_2 = 60.8$ {SR}
 $H_3 = 39.05$ {Shift}
 $H_4 = -488$ {H2-Verbrennung}

{Dammköhler-II Limitierung}
 $D_{\text{aII}} = R_1 / R_{\text{diffusion}} = k_1 / R_{\text{Hoschütt}} \cdot R \cdot T \cdot 0.5 \cdot d_{\text{part}} / A_{\text{p}} / D_{\text{ox}}$

Dox ist Gasdiffusionskoeff. O2 in autothermem Feed, Anpassung T-Funktion in
 O2_diffusionskoeff.xls}
 $D_{\text{ox}} = 1.19795e-10 \cdot T^2 + 5.19701e-08 \cdot T - 8.38488E-06$ {m2/s}

{Analog für Diffusionskoeff MeOH}
 $D_{\text{me}} = 4.9203E-11 \cdot T^2 + 9.4809E-09 \cdot T - 1.9137E-06$ {m2/s}

$D_{\text{aI1}} = k_1 / \rho_{\text{Hoschuet}} \cdot R \cdot T \cdot d_{\text{part}} / 2 / A_{\text{p}} / D_{\text{ox}}$
 $W_{\text{G1}} = 1 / (1 + D_{\text{aI1}})$

$D_{\text{aI2}} = k_2 / (1 + a_{\text{Me}} \cdot p \cdot y_{\text{Me}}) \cdot R \cdot T \cdot d_{\text{part}} / 2 / A_{\text{p}} / D_{\text{Me}}$
 $W_{\text{G2}} = 1 / (1 + D_{\text{aI2}})$

{Methanol Porendiffusion}
 $D_{\text{Mep}} = D_{\text{me}} \cdot \epsilon / \tau$

{Wärmekapazitäten J/molK}
 $cp_{\text{N2}} = 28.58 + 3.77e-3 \cdot T - 0.5e5 / T / T$ {Atkins}
 $cp_{\text{Ox}} = 29.96 + 4.18e-3 \cdot T - 1.67e5 / T / T$ {Atkins}
 $cp_{\text{Me}} = 21.137 + 708.435e-4 \cdot T + 258.596e-7 \cdot T^2 - 284.968e-10 \cdot T^3$ {Yaws}
 $cp_{\text{Wa}} = 1.4529E-05 \cdot T^2 - 8.0985E-03 \cdot T + 3.6111E+01$ {Wärmeatlas}
 $cp_{\text{Cd}} = 44.22 + 8.79e-3 \cdot T - 8.62e5 / T / T$ {Atkins}
 $cp_{\text{H2}} = 27.28 + 3.26e-3 \cdot T + 0.5e5 / T / T$ {Atkins}
 $cp_{\text{Cm}} = 30.842 - 128.39e-4 \cdot T + 278.767e-7 \cdot T^2 - 127.093e-10 \cdot T^3$ {Yaws}

{Molenströme, bei 500mg Kat WHSV=5/h für MeOH}
 $N_{\text{Me0}} = 2.1701E-05$ { jeweils [mol/s] }
 $\text{init } N_{\text{Me}} = N_{\text{Me0}}$
 $\text{Init } N_{\text{Wa}} = 1.6276E-05$
 $\text{Init } N_{\text{Cd}} = 0$
 $\text{Init } N_{\text{H2}} = 0$
 $\text{Init } N_{\text{Ox}} = 2.7127E-06$
 $\text{Init } N_{\text{Cm}} = 0$
 $NN_2 = 1.0851E-05$
 $N_{\text{Ge}} = N_{\text{Me}} + N_{\text{Wa}} + N_{\text{Cd}} + N_{\text{H2}} + N_{\text{Ox}} + NN_2 + N_{\text{Cm}}$

{Molenbrüche}
 $y_{\text{N2}} = NN_2 / N_{\text{Ge}}$
 $y_{\text{Me}} = N_{\text{Me}} / N_{\text{Ge}}$

$y_{Wa} = N_{Wa} / N_{Ge}$
 $y_{Cd} = N_{Cd} / N_{Ge}$
 $y_{H2} = N_{H2} / N_{Ge}$
 $y_{Ox} = N_{Ox} / N_{Ge}$
 $y_{Cm} = N_{Cm} / N_{Ge}$

$ff1 = 1 + 100 * y_{Ox} / (y_{Me} + y_{H2})$ {O2-konzentrationsabhängiger Inhibierungsterm für Kinetik}

{cp-Berechnung}

$cp = y_{Me} * cp_{Me} + y_{Wa} * cp_{Wa} + y_{Cd} * cp_{Cd} + y_{H2} * cp_{H2} + y_{Ox} * cp_{Ox} + y_{N2} * cp_{N2} + y_{Cm} * cp_{Cm}$

{Modell Kinetik $d(n/t)/dV=R$, $R = k * (y_i * p)^{n_i} * GGT_i$ }

$R1 = \text{If } (N_{Me} \leq 0 \text{ OR } N_{H2} > 0) \text{ Then } 0 \text{ ELSE } (k1 * y_{Ox} * p * WG1)$ {Sauerstoffdiffusion}

$R2 = (k2 * y_{Me} * p / (1 + a_{Me} * p * y_{Me}) * GGT2 * WG2) / ff1$

$R3 = \text{IF } (N_{H2} \leq 0 \text{ OR } N_{Cd} \leq 0) \text{ THEN } 0 \text{ ELSE } (k3 * y_{Cd} * p * GGT3 / ff1)$

$R4 = \text{IF } (N_{H2} \leq 0) \text{ THEN } 0 \text{ ELSE } (k1 * y_{Ox} * p * WG1)$

$NOx' = -R1 - R4$

$NH2' = 3 * R2 - R3 - 2 * R4$

$NMe' = -2/3 * R1 - R2$

$NCd' = 2/3 * R1 + R2 - R3$

$NWa' = 4/3 * R1 - R2 + R3 + 2 * R4$

$NCm' = R3$

{Reaktionswärmefluss im Volumenelement $Q=R*dV*H$ [kJ/s]}

$Q_{reakt1} = (R1 * H1) * dV$

$Q_{reakt2} = R2 * H2 * dV$

$Q_{reakt3} = R3 * H3 * dV$

$Q_{reakt4} = R4 * H4 * dV$

$Q_{reakt} = (Q_{reakt1} + Q_{reakt2} + Q_{reakt3} + Q_{reakt4})$

Next $Q1 = Q1 + Q_{reakt1}$

Next $Q2 = Q2 + Q_{reakt2}$

Next $Q = Q + Q_{reakt}$

{T-Änderung im V-Element}

$dT = (-Q_{reakt} - U1 * A * (T - T_{wall})) / (N_{Ge} * cp / 1000 + U1 * A)$

Next $T = T + dT$ {neue Kelvin-Temperatur}

Umsatz = $100 - 100 * N_{Me} / N_{Me0}$

Theta = $T - 273$ {neue Celsius-Temperatur}

10. Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

ATR	Autothermes Reformieren
BET	Brunauer-Emmett-Teller (-Adsorptionsisotherme)
DME	Dimethylether
DRIFTS	<i>diffuse reflectance infrared Fourier-transform spectroscopy</i>
EPA	US-amerikanische Umweltschutzbehörde
EDX	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transform Infrarot (-Spektroskop)
GC	Gaschromatograph
ICP-AES	<i>inductively coupled plasma - atom adsorption apectroscopy</i>
LD 50	Letale Dosis bei 50 % der Versuchstiere
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MCT	<i>mercury cadmium telluride detector</i>
MeOH	Methanol
MS	Massenspektroskopie
PEM-FC	Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle
POX	Partielle Oxidation
PROX	<i>preferential oxidation</i>
REM	Rasterelektronenspektroskopie
SR	<i>steam reforming</i>
TCD	<i>themal conductivity detector</i>
TG	Thermogravimetrie
TOX	Totaloxidation
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
WHSV	<i>weight hourly space velocity</i> - Massenbelastung des Katalysators mit Methanol
XPS	<i>X-ray photo-electron spectroscopy</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>

Formelzeichen

A	Häufigkeit (<i>abundance</i>), Fläche		Katalysatorkorns
A_{Partikel}	massebezogene geometrische Partikeloberfläche	m	Masse
A_G	Grundfläche eines Volumenelements im Rohrreaktor	M	Molmasse
a, b, c	Reaktionsordnung, Modellparameter	\dot{n}	Stoffmengenstrom
Bo	Bodenstein-Zahl	p	Druck
c_i	Konzentration der Komponente i	Pe_{ax}	Peclet-Zahl für axiale Dispersion
c_P^i	Wärmekapazität der Komponente i bei konstantem Druck	Q	Wärme
d	Netzebenenabstand im Kristallgitter	r	Reaktionsgeschwindigkeit
d_P	Porendurchmesser	r_{diff}	Diffusionsgeschwindigkeit
$\bar{d}_{\text{Partikel}}$	mittlerer Partikeldurchmesser	R	Allgemeine Gaskonstante
Δd_{DIFF}	Diffusionsschichtdicke	Re_P	Partikel-Reynoldszahl
Da_{II}	Damköhlerzahl zweiter Art	Sc	Schmidt-Zahl
D_{Ki}^{eff}	effektiver Knudsen-Diffusionskoeffizient der Komponente i	T	Absolute Temperatur, Transmission
D_i^{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente i	t	Zeit
D_i	Gasdiffusionskoeffizient der Komponente i	U	Wärmeübergangskoeffizient
E_A	Aktivierungsenergie	U_{ZELL}	Zellspannung
f	Hilfsgrösse der Sauerstoffinhibierung	V	Volumen
f_{eq}	Gleichgewichtsterm	x	Ortskoordinate
F	Faraday-Konstante	y_i	Stoffmengenanteil der Komponente i
G	Freie (Gibbs-) Enthalpie	z	Ladung
H_U	unterer Heizwert	β_τ	Halbwertsbreite eines Röntgenreflexes
H	Enthalpie	ϵ_P	relatives Porenvolumen
I	Intensität	η	Wirkungsgrad
[i]	Aktivität der Komponente i	λ	Wellenlänge
J_i	Diffusionsstromdichte der Komponente i	λ_{ax}	axiale Wärmeleitfähigkeit im Katalysatorbett
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	v	Wellenzahl
k_{OW}	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient	θ	Temperatur (in °C), Beugungswinkel, Bedeckungsgrad
K_i	Thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Reaktion i	ρ	Dichte
L	Reaktorlänge	σ	Standardabweichung
L_C	Verhältnis aus Volumen und äusserer Oberfläche eines	τ	Kristallitgrösse
		τ	Tortuosizitätsfaktor
		ψ'	Weisz-Modul

11. Literaturverzeichnis

1. International Energy Agency *Key world energy statistics from the IEA*. Paris 1999.
2. H. Graßl, *Global Climate Change*. Bunsen-Magazin, 1999, **1**(5), S. 148-155.
3. Working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), *IPCC WGI Third Assessment Report - Summary for Policemakers*. 2001.
4. *Protokoll von Kyoto zum Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen*. 1997.
5. B. Eliasson, ABB Corporate Research *Renewable energy - status and prospects*. Baden (CH) 1998.
6. V. Hoffmann, *Wasserstoff - Energie mit Zukunft*. 1994, Stuttgart: Teubner.
7. D. Keith und E. Parson, *Wirtschaftliche und politische Überlegungen zur Kohlendioxid-Endlagerung*. Spektrum der Wissenschaft, **2000** (Mai), S. 52-53.
8. H. Herzog, B. Eliasson und O. Kaarstad, *Capturing greenhouse gases*. Scientific American, 2000(2), S. 72-79.
9. Umweltbundesamt, <http://www.umweltbundesamt.org/dzu/Y00216.html> am 11.10.2000.
10. L. de Sousa, H. Nonaka, T. Marti, M. Leutwiler und S. Stucki, Paul Scherrer Institut. PSI Annual Report 1997/ Annex V. *Urban waste wood as gasification fuel*. Villigen 1997.
11. D.W. Dönitz, *Elektrochemische Energieversorgung für Kraftfahrzeuge*. Bunsenmagazin, 2001(1), S. 3-11.
12. K. Geissler, E. Newson, F. Vogel, T. Truong, P. Hottinger und A. Wokaun, *Autothermal methanol reforming for hydrogen production in fuel cell applications*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, **3**, S. 289-293

13. B. Höhle, *Minutes of the 2nd IEA Advanced Fuel Cell Workshop on "Fuel Processing for Modular (< 100 kW) Fuel Cell Power Packages", September 29-October 1, 1997, Wislikofen, Switzerland.* 1997.
14. R. Menzer und B. Höhle, Forschungszentrum Jülich. Berichte des Forschungszentrums Jülich *Verfahrensanalyse von Brennstoffzellensystemen zur Stromerzeugung für Elektroantriebe in Fahrzeugen bei Nutzung unterschiedlicher Kraftstoffe.* Jül-3666, Jülich 1999.
15. R. Ramachandran und R. Menon, *An overview of industrial uses of hydrogen.* Int. J. Hydrogen energy, 1998, **23**(7), S. 593-598.
16. American Methanol Institute, www.methanol.org am 07.12.2000.
17. J. Armor, *The multiple roles for catalysis in the production of H₂.* Applied Catalysis A, 1999, **176**, S. 159-176.
18. I. Dybkjaer, *Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes.* Fuel Processing Technology, 1995, **42**, S. 85-107.
19. A. Dicks, *Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow.* Journal of Power Sources, 1996, **61**, S. 113-124.
20. A. Babik und J. Kurt, *Slovakian refiner operating new hybrid hydrogen-production process.* Oil & Gas Journal, 1994(Mar. 21), S. 66-71.
21. L. Qiyuan, *A new kind of hydrogen-producing catalyst for hydrocarbon steam reforming.* Int. J. Hydrogen energy, 1992, **17**(2), S. 97-100.
22. M. Wang und H. Huang, Argonne National Laboratory, Center for Transportation Research. *A Full Fuel-Cycle Analysis of Energy and Emission Impacts of Transportation Fuels Produced from Natural Gas.* ANL/ESD-40, 1999.
23. H. Abdel-Aal, *Upgrading of high-pollutant oil-residues into environmentally acceptable hydrogen fuel by partial oxidation.* Int. J. Hydrogen Energy, 1992, **17**(11), S. 867-873.
24. A. Faaiji, C. Hamelinck, E. Larson und T. Kreutz, *Production of Methanol and Hydrogen from Biomass via Advanced Conversion Concepts - Preliminary Results.* in *1st World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry.* 2000. Sevilla, Spain.
25. W. Jäggi, *414 PS aus Kompostkübeli.* Tagesanzeiger vom 24.10.2000.
26. H. Aboud und H. Steeb, *The German-Saudi Hysolar Program.* Int. J. Hydrogen Energy, 1998, **23**(6), S. 445-449.

27. J. Skrzypek, J. Sloczynski und S. Ledakowicz, *Methanol Synthesis*. 1994, Warszawa: Polish Scientific Publishers.
28. J. Wegrzyn, D. Mahajan und M. Gurevich, *Catalytic routes to transportation fuels utilizing natural gas hydrates*. *Catalysis Today*, 1999, **50**, S. 97-108.
29. Y. Borodko und G. Somorjai, *Catalytic hydrogenation of carbon oxides - a 10-year perspective*. *Applied Catalysis A*, 1999, **186**, S. 355-362.
30. R. Koepfel, A. Baiker und A. Wokaun, *Copper / zirconia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide*. *Applied Catalysis A*, 1992, **84**, S. 77-102.
31. F. Peltier, P. Chaumette, J. Saussey, M. Bettahar und J. Lavalley, *In situ FT-IR kinetic study of methanol synthesis from CO₂/H₂ over ZnAl₂O₄ and Cu-ZnAl₂O₄ catalysts*. *Journal of Molecular Catalysis A*, 1998, **132**, S. 91-100.
32. A. Bill, *Carbon dioxide hydrogenation to methanol at low pressure and temperature*. Dissertation EPF Lausanne, Departement de Chimie, 1998.
33. L. Morton, N. Hunter und H. Gesser, *Methanol - A Fuel for Today and Tomorrow*. *Chemistry and Industry* 1990 S. 457-462.
34. J. Lange, *Perspectives for manufacturing methanol at fuel value*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**, S. 4282-4290.
35. G. Foulds und B. Gray, *Homogeneous gas-phase partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde*. *Fuel Processing Technology*, 1995, **42**, S. 129-150.
36. T. Hall, S. Hargraves, G. Hutchings, R. Joyner und S. Taylor, *Catalytic synthesis of methanol and formaldehyde by partial oxidation of methane*. *Fuel Processing and Technology*, 1995, **42**, S. 151-178.
37. J. Geerts, J. Hoebink und K. van der Wiele, *Methanol from natural gas. Proven and new technologies*. *Catalysis Today*, 1990, **6**, S. 613-620.
38. C. Taylor und R. Nocetti, *New developments in the photocatalytic conversion of methane to methanol*. *Catalysis Today*, 2000, **55**, S. 259-267.
39. M. Specht, F. Staiss, A. Bandi und T. Weimer, *Comparison of the Renewable Transportation Fuels, Liquid Hydrogen and Methanol, with Gasoline - Energetic and Economic Aspects*. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1998, **23**(5), S. 387-396.
40. New Energy and Industrial Development Organization (NEDO) *Chemical Approach for CO₂ Fixation and Utilization*. Tokio 1995.

41. A. Bill, B. Eliasson und U. Kogelschatz, *Recycling of greenhouse gases via methanol*, in *PSI Annual Report 1996 /Annex V*. 1996, Paul Scherrer Institut: Villigen, CH. p. 18-19.
42. Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg *Jahresbericht 1999*. Stuttgart 1999.
43. A. Wokaun, *Erneuerbare Energien*. 1999, Stuttgart: Teubner.
44. G. Berry und S. Aceves, *Onboard storage alternatives for hydrogen vehicles*. *Energy and fuels*, 1998, **12**, S. 49-55.
45. S. Greschik, *Ohne Halt bis Wladiwostok*. *Die Zeit* 1999(47), 18.11.1999
46. American Methanol Foundation *Methanol Refueling Station Costs*. Washington DC 1999.
47. U.S. Environmental Protection Agency *Chemical Summary for Methanol*. EPA 749-F-94-013a, 1994.
48. Bundesgesundheitsamt *Bewertung wassergefährdender Stoffe*. Datenblatt Nr. 204, 1992.
49. Fact Sheet OMS-8 *Methanol Fuels and Fire Safety*. EPA 400-F-92-010, 1998.
50. K. Adamson und P. Pearson, *Hydrogen and methanol. a comparison of safety, economics, efficiencies and emissions*. *Journal of Power Sources*, 2000, **86**, S. 548-555.
51. W. Grove, *On voltaic series and the combination of gases by platinum*. *Phil. Mag.*, 1839, **14**, S. 127-130.
52. G. Sandstede, *History of fuel cells with respect to the progress in physical chemistry*. *Bunsenmagazin*, 2000, **2**(3), S. 66-70.
53. G. Wolf und W. Schneider, *Chemische Thermodynamik - Arbeitsbuch 4*. Lehrwerk Chemie. 1978, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
54. F. Panik, *Fuel cells for vehicle applications in cars - bringing the future closer*. *Journal of Power Sources*, 1998, **71**, S. 36-38.
55. *Mikrowelle Serienmässig*. *Der Spiegel* 2000(36)
56. K. Joon, *Fuel cells - a 21st century power system*. *Journal of Power Sources*, 1998, **71**, S. 12-18.
57. D. Jung, C. Lee, C. Kim und D. Shin, *Performance of a direct methanol polymer electrolyte fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 1998, **71**, S. 169-173.
58. S. Gottesfeld, *Fuel Cells And Applications*. Vortrag an der Bunsentagung 2000, 1.- 3.6.2000. Würzburg.

59. Y. Usami, K. Kagawa, M. Kawazoe, Y. Matsamura, H. Sakurai und M. Haruta, *Catalytic methanol decomposition at low temperatures over palladium supported on metal oxides*. Applied Catalysis A, 1998, **171**, S. 123-130.
60. E. Newson, P. Mizsey, T. Truong und P. Hottinger, *The Kinetics of Methanol Decomposition and Partial Oxidation to produce Hydrogen for Fuel Cells*. in EUROPCAT-IV. 1999. Rimini, Italy.
61. B. Ganser, Forschungszentrum Jülich. Berichte des Forschungszentrums Jülich *Verfahrensanalyse: Wasserstoff aus Methanol und dessen Einsatz in Brennstoffzellen für Fahrzeugantriebe*. Jül-2748, Jülich 1993.
62. H. Agaras, G. Cerrella und M.A. Laborde, *Copper Catalysts for the Steam Reforming of Methanol - Analysis of Preparation Variables*. Applied Catalysis, 1988, **45**, S. 53-60.
63. J. Amphlett, K. Creber, J. Davis, R. Mann, B. Peppley und D. Stokes, *Hydrogen production by steam reforming of methanol for polymer electrolyte fuel cells*. Int. J. Hydrogen Energy, 1994, **19**(2), S. 131-137.
64. S. Asprey, B. Wojciechowski und B. Peppley, *Kinetic Studies using Temperature-Scanning: The Steam-Reforming of Methanol*. Applied Catalysis A, 1999, **179**, S. 51-70.
65. J. Breen, F. Meunier und J. Ross, *Mechanistic aspects of the steam reforming of methanol over a CuO/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ catalyst*. Chem. Comm., 1999, S. 2247-2248.
66. R. Dümpelmann, *Kinetische Untersuchungen des Methanolreforming und der Wassergaskonvertierungsreaktion in einem konzentrationsgeregelten Kreislaufreaktor*. Dissertation ETH Zürich 1993.
67. H. Düsterwald, B. Höhle, H. Kraut, J. Meusinger, R. Peters und U. Stimmig, *Methanol steam-reforming in a catalytic fixed bed reactor*. Chem. Eng. Technol., 1997, **20**, S. 617-623.
68. C. Jiang, D. Trimm und M. Wainwright, *Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts*. Applied Catalysis A, 1993, **93**, S. 245-255.
69. C. Jiang, D. Trimm und M. Wainwright, *Kinetic mechanism for the reaction between methanol and water over a Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst*. Applied Catalysis A, 1993, **97**, S. 145-158.
70. B. Peppley, *A Comprehensive Kinetic Model of Methanol-Steam Reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst*. Dissertation Royal Military College of Canada 1997.

71. B. Peppley, J. Amphlett, L. Kearns und R. Mann, *Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic Model.* Applied Catalysis A, 1999, **179**, S. 31-49.
72. G. Shen, S. Fujita, S. Matsumoto und N. Takezawa, *Steam reforming of methanol on binary Cu/ZnO catalysts: Effect of preparation condition upon precursors, surface structure and catalytic activity.* Journal of Molecular Catalysis A, 1997, **124**, S. 123-136.
73. N. Iwasa, T. Mayanagi, S. Masuda und N. Takezawa, *Steam reforming of methanol over Pd-Zn catalysts.* React. kinet. Catal. Lett., 2000, **69**(2), S. 355-360.
74. N. Takezawa und N. Iwasa, *Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Differences in the catalytic functions of copper and group VIII metals.* Catalysis Today, 1997, **36**, S. 45-56.
75. N. Iwasa, S. Masuda, N. Ogawa und N. Takezawa, *Steam reforming of methanol over Pd/ZnO: Effect of the formation of PdZn alloys upon the reaction.* Applied Catalysis A, 1995, **125**, S. 145-157.
76. I. Hermann, *Oxidationskatalysatoren zur Methanol- /Wasserstoffumsetzung in der Prozesswärmequelle eines Brennstoffzellenantriebs.* Dissertation Forschungszentrum Jülich 1998.
77. S. Ahmed und R. Kumar, *Quick-start catalyzed methanol partial oxidation reformer.* in *Annual Automotive Technology Contractors' Meeting.* 1995. Dearborn, Michigan.
78. S. Velu, K. Suzuki und K. Osaki, *Oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts; a new and efficient method for hte production od CO-free hydrogen for fuel cells.* Chem. Comm., 1999, S. 2341-2342.
79. S. Velu, K. Suzuki und T. Osaki, *Selective production of hydrogen by partial oxidation of methanol over catalysts derived from CuZnAl-layered double hydroxides.* Catalysis Letters, 1999, **62**, S. 159-167.
80. M. Cubeiro und J. Fierro, *Selective production of hydrogen by partial oxidation of methanol over ZnO-supported palladium catalysts.* Journal of Catalysis, 1998, **179**, S. 150-162.
81. M. Cubeiro und J. Fierro, *Partial oxidation of methanol over supported palladium catalysts.* Applied Catalysis A, 1998, **168**, S. 307-322.
82. T.J. Huang und S.W. Wang, *Hydrogen Production via Partial Oxidation of Methanol over Copper - Zinc Catalyst.* Applied Catalysis, 1986, **24**, S. 28-297.

83. T. Huang und S. Chren, *Kinetics of partial oxidation of methanol over a copper-zinc catalyst*. Applied Catalysis, 1988, **40**, S. 43-52.
84. L. Ma, C. Jiang, A. Adesina, D. Trimm und M. Wainwright, *Simulation studies of autothermal reactor system for H₂ production from methanol steam reforming*. The Chemical Engineering Journal, 1996, **62**, S. 103-111.
85. H. Shu-Ren, *Hydrocarbon steam-reforming process: feedstock and catalysts for hydrogen production in China*. Int. J. Hydrogen Energy, 1998, **23**(5), S. 315-319.
86. B. Emonts, J. Bøgild Hansen, S. Lægsgaard Jørgensen, B. Höhleln und R. Peters, *Compact methanol reformer test for fuel-cell powered light-duty vehicles*. Journal of Power Sources, 1998, **71**, S. 288-293.
87. K. Ledjeff-Hey, V. Formanski, T. Kalk und J. Roes, *Compact hydrogen production systems for solid polymer fuel cells*. Journal of Power Sources, 1998, **71**, S. 199-207.
88. XCELLSIS GmbH, www.xcellsis.com am 8.12.2000.
89. J. Yamaguchi, *Nissan's fuel-cell vehicle with a methanol-reforming system*. Automotive Engineering International, 1999(Oct. 1999), S. 74-75.
90. P. de Wild und M. Verhaak, *Catalytic production of hydrogen from methanol*. Catalysis Today, 2000, **60**, S. 3-10.
91. Arthur D'Little, Pressemitteilung vom 21.10.1997: *The U.S. Department of Energy and Arthur D'Little unveil first-ever on-board gasoline powered "fuel cell" for the automobile*.
92. P. Loftus, J. Thijssen, J. Bentley und J. Bowman, *Development of a multi-fuel partial oxidation reformer for transportation applications*. in *1994 Fuel Cell Seminar*. 1994. San Diego, California.
93. J. Bentley, P. Loftus und S. Hynek, *Development of a multi-fuel partial oxidation reformer and advanced hydrogen storage system for transportation applications*. in *Annual Automotive Development Contractors' Coordination Meeting*. Dearborn, Michigan 1994.
94. W. Teagan, J. Bentley und B. Barnett, *Cost reductions of fuel cells for transport applications: fuel processing options*. Journal of Power Sources, 1998, **71**, S. 80-85.
95. N. Edwards, S. Ellis, J. Frost, S. Golunski, A. van Keulen, N. Lindewald und J. Reinkingh, *On-board Hydrogen generation for transport applications: the HotSpot methanol processor*. Journal of Power Sources, 1998, **71**, S. 123-128.

96. S. Golunski, *HotSpot Fuel Processor*. Platinum Metals Rev., 1998, **42**(1), S. 2-7.
97. J. Jenkins, Johnson Matthey plc., *Catalytic hydrogen generator for use with methanol*. Patent US 4789540. 1988.
98. J.W. Jenkins und E. Shutt, *The Hot Spot Reactor*. Platinum Metals Rev., 1989, **33**(3), S. 118-127.
99. S. Ahmed, R. Kumar und M. Krumpelt, *Development of a Catalytic Partial Oxidation Reformer for Methanol Used in Fuel Cell Propulsion Systems*. in *1994 Fuel Cell Seminar*. 1994. San Diego, California.
100. M. Schüßler, *Entwicklung eines kaltstartfähigen Methanolreaktors für die autotherme Reformierung von Methanol*. Fortschr.-Ber. VDI-Reihe 6 Nr. 401. 1998, Düsseldorf: VDI Verlag.
101. K. Weisbrod und N. Vanderborgh, *Effect of operating parameters and anode gas impurities upon polymer electrolyte fuel cells*. in *29th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference (IECEC 94)*. 1994. Monterrey, CA: American Institute of Aeronautics and Astronautics.
102. S. Ahmed, R. Doshi, S. Lee, R. Kumar und M. Krumpelt, *Partial oxidation reformer development for fuel cell vehicles*. in *Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.* 1997.
103. S. Kawatsu, *Advanced PEFC development for fuel cell powered vehicles*. Journal of Power Sources, 1998, **71**, S. 150-155.
104. L. Gubler, G. Scherer und A. Wokaun, *Effects of Cell and Electrode Design on the CO Tolerance of Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Phy. Chem. Chem. Phys., 2001, **3**, S. 325-329.
105. C. Dudfield, R. Chen und P. Adcock, *Evaluation and modelling of a CO selective oxidation reactor for solid polymer fuel automotive applications*. Journal of Power Sources, 2000, **85**, S. 237-244.
106. M. Kahlich, H. Gasteiger und R. Behm, *Kinetics of the Selective Low-Temperature Oxidation of CO in H₂-Rich Gas over Au/ α -Fe₂O₃*. Journal of Catalysis, 1999, **182**, S. 430-440.
107. H. Igarashi, H. Uchida, M. Suzuki, Y. Sasaki und M. Watanabe, *Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective oxidation over platinum catalyst supported on zeolite*. Applied Catalysis A, 1997, **159**, S. 159-169.

108. K. Sekizawa, S. Yano, K. Eguchi und H. Arai, *Selective Removal of CO in methanol reformed gas over Cu-supported mixed metal oxides*. Applied Catalysis A, 1998, **169**, S. 291-297.
109. S.H. Oh und R.M. Sinkevitch, *Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by Selective Catalytic Oxidation*. Journal of Catalysis, 1993, **142**, S. 254-262.
110. M. Inbody, *et al.*, Los Alamos National Laboratory Los Alamos National Lab Annual Report 1998 *Fuel Processing Research and Development - Preferential Oxidation Clean-Up*. Los Alamos 1998.
111. J. Amphlett, L. Kearns, R. Mann, B. Peppley und J. Salvador, *The simulation of a membrane reactor for generating hydrogen from methanol for a PEM fuel cell power system*. in *Hydrogen Energy Progress XII*. 1998. Buenos Aires.
112. S.J.C. Cleghorn, X. Ren und T.E. Springer, *PEM Fuel Cells for Transportation and Stationary Power Generation Applications*. Int. J. Hydrogen Energy, 1997, **22**(12), S. 1137-1144.
113. E. Newson, *Hydrogen Permeation through Ultra-thin Pd/Ag Membranes*. in *Minutes of the 2nd IEA Advanced Fuel Cell Workshop on Fuel Processing for Modular (<100kW) Fuel Cell Power Packages*. 1997. Wislikofen, Switzerland Sept. 29 - Oct. 1.
114. L. Gubler, G. Scherer, A. Wokaun, E. Newson, T. Truong und F. Roth, Paul Scherrer Institut. PSI Scientific Report 1999/ Volume V *Lab scale link-up of a methanol fuel processor with a polymer electrolyte fuel cell (PEFC)*. Villigen 2000.
115. C. Bracchini, V. Indovina, S. De Rossi und L. Giorgi, *Anodic catalysts for polymer electrolyte fuel cells: the catalytic activity of Pt/C, Ru/C and Pt-Ru/C in the oxidation of CO by O₂*. Catalysis Today, 2000, **55**, S. 45-49.
116. K. Friedrich, M. Huber und U. Stimming, *Verbesserung der Kohlenmonoxid-Verträglichkeit von Brennstoffzellen durch den betrieb mit pulsformig verändertem Anodenpotential*. Vortrag Bunsentagung 2000. 1.- 3.6.2000 Würzburg.
117. C. Sishitla, G. Koncar, R. Platon, S. Gamburgzev, A. Appleby und O. Velev, *Performance and endurance of a PEMFC operated with synthetic reformed fuel gas*. Journal of Power Sources, 1998, **71**, S. 249-255.
118. C. Yaws, *Thermodynamic and Physical Property Data*. 1992, Houston, Texas: Gulf Publishing.

119. P. Atkins, *Physical Chemistry*. 5th ed. 1994, Oxford: Oxford University Press.
120. M. Schüßler, O. Lamla, T. Stefanowski und D. zur Megede, *Vorstellung eines kaltstartfähigen Reaktors zur autothermen Reformierung von Methanol*. Chemie Ingenieur Technik, 2000, **72**(9 1), S. 982.
121. Wolfram Research, *MATHEMATICA 3.0*. Champaign, IL 1996.
122. C.J. Cowper und A.J. DeRose, *The Analysis of Gases by Chromatography*. Pergamon Series in Analytical Chemistry. Vol. 7. 1983: Pergamon Press.
123. B. Thompson, *Fundamentals of Gas Analysis by Gas Chromatography*. 1977, Palo Alto: Varian.
124. IUPAC, *Reporting Physisorption data for gas/solid systems*. Pure and Appl. Chem., 1985, **57**(4), S. 603-619.
125. P. Webb und C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. 1997, Norcross: Micromeritics Instrument Corporation.
126. J. Evans, M. Wainwright, A. Bridgewater und D. Young, *On the determination of copper surface area by reaction with nitrous oxide*. Applied Catalysis, 1983, **7**, S. 75-83.
127. J. Scholten, *Metal surface area and metal dispersion in catalysts*, in *Preparation of Catalysts II. Scientific Bases for the Preparation of Catalysts*, B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, and G. Poncelet (Editors). 1979, Elsevier: Amsterdam. p. 685-714.
128. International Center for Diffraction Data, *Powder Diffraction File ICDD 1998*.
129. J. Moulden, W. Stickle, P. Sobol und K. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. 1992, Eden Prairie: Perkin-Elmer Corp.
130. *Aufschluss mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen*. DIN 38 414, .
131. J. Weigel, *Surface Species in Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Hydrogenation Reactions over Zirconia Supported Catalysts for the Synthesis of Methanol - A DRIFT Spectroscopical Study*. Dissertation 1996.
132. E. Ortelli, *Modulation Techniques for the Application of FTIR/DRIFT Spectroscopy in heterogeneous Catalysis*. Dissertation ETH Zürich 2000.
133. C. Lee und Y. Chen, *Effect of basic additives on Pt / Al₂O₃ for CO and propylene oxidation under oxygen deficient conditions*. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, **36**, S. 1498-1506.
134. B. Höhle, M. Boe, J. Bøgild-Hansen, P. Bröckerhoff, G. Colman, B. Emonts und E. Riedel, *Hydrogen from Methanol for Fuel Cells in Mobile Systems*:

- Development of a Compact Reformer*. Journal of Power Sources, 1996, **61**, S. 143-147.
135. P. Mizsey, *et al.*, *Kinetics and Reaction engineering of methanol partial oxidation for fuel-cell systems*, in *PSI Scientific Report 1999/ Volume V*. 1999: Villigen. S. 88-89.
136. R. Kaltofen, R. Opitz, K. Schumann und J. Ziemann, *Tabellenbuch Chemie*. 1990, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
137. M. Spencer, *Role of ZnO in methanol synthesis on copper catalysts*. Catalysis Letters, 1998, **50**, S. 37-40.
138. R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*. Claustahler Tektonische Hefte. Vol. 29. 1994, Köln: Verlag Sven von Loga.
139. P. Park und J. Ledford, *The influence of surface structure on the catalytic activity of alumina supported copper oxide catalysts. Oxidation of carbon monoxide and methane*. Applied Catalysis B, 1998, **15**, S. 221-231.
140. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 58 ed. 1977, Cleveland, Ohio: CRC Press.
141. K. Doerffel, D. Beyer, J. Brunn, W. Höbold, D. Kirsch und G. Lux, *Strukturaufklärung - Spektroskopie und Röntgenbeugung*. Lehrwerk Chemie. 1973, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
142. T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I*. 1972: National Bureau of Standards.
143. S. Bailey, *A DRIFTS study of the morphology and surface composition of an operating methanol synthesis catalyst*. Catalysis Letters, 1995, **30**, S. 99-111.
144. B. Peppley, J. Amphlett, L. Kearns und R. Mann, *Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: the reaction network*. Applied Catalysis A, 1999, **179**, S. 21-29.
145. N. Figoli, S. Hillar und J. Parera, *Poisoning and Nature of Alumina Surface in the Dehydration of Methanol*. Journal of Catalysis, 1971, **20**, S. 230-237.
146. K. Schwetlick, H. Dunken, G. Pretzschner, K. Scherzer und H.J. Tiller, *Chemische Kinetik, Lehrwerk Chemie Lehrbuch 6*. Lehrwerk Chemie. 1973, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
147. T. Reitz, S. Ahmed, M. Krumpelt und H. Kung, *Methanol Reforming over CuO/ZnO under Oxidizing Conditions*. Stud. Surf. Sc. Cat, 2000, **130**, S. 3645-3650.

148. T. Reitz, M. Ahmed, R. Kumar und H. Kung, *Methanol Reforming over CuO/ZnO under Oxidizing Conditions*. Studies in Surface Science and Catalysis, 2000, **130**, S. 3645-3650.
149. The Dow Chemical Company, *SimuSolv 2.0*. Midland, Michigan 1990.
150. T. Schedel-Niedrig, T. Neisius, I. Böttger, E. Kitzelmann, G. Weinberg, D. Demuth und R. Schlögl, *Copper (sub)oxide formation: a surface sensitive characterization of model catalysts*. Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, **2**, S. 2407-2417.
151. L. Alejo, R. Lago, M. Pena und J. Fierro, *Partial oxidation of methanol to produce hydrogen over Cu-Zn-based catalysts*. Applied Catalysis A, 1997, **162**, S. 281-297.
152. M. Estenfelder und H. Lintz, *Simultaneous Determination of Reaction Kinetics and Oxygen Activity in an Oxidic Multicomponent Catalyst during Partial Oxidation*. Journal of Catalysis, 2000, **195**, S. 35-45.
153. K. Vanden Bussche und G. Froment, *A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst*. Journal of Catalysis, 1996, **161**, S. 1-10.
154. Microcal Software Inc., *Microcal Origin 5.0*. Northhampton, MA 1997.
155. R. Macey, G. Oster und T. Zahnley, University of California, Department of Molecular and Cellular Biology, *Berkeley Madonna 6.0*. 1999.
156. J. Ingham, I. Dunn, E. Heinzle und J. Prenosil, *Chemical Engineering Dynamics*. 2nd ed. 2000, Weinheim: Wiley-VCH.
157. M. Baerns, H. Hofmann und A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*. 1992, Stuttgart: Thieme.
158. Aspen Technology Inc., *ASPEN PLUS 10.0-1* Cambridge, MA 1998.
159. Verein Deutscher Ingenieure, *VDI Wärmeatlas*. 6. Auflage 1991, Düsseldorf: VDI-Verlag.
160. C.L. Yaws, *Physical Properties*. 1977, New York: McGraw-Hill.
161. K. Geissler und T. Schildhauer, Paul Scherrer Institut *Katalytischer Plattenreaktor mit interner Wärmeregeneration*. Patentanmeldung Schweiz 2000 1124/00.
162. G. Froment und K. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*. 1979, New York: John Wiley and Sons.

Curriculum Vitae

Name: Konrad Geißler
Geburtsdatum: 20. März 1972
Geburtsort: Leipzig
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Ausbildung

seit 7/1997 *ETH Lausanne / Paul Scherrer Institut Villigen (CH)*
Assistent / Doktorand

von 9/1991 *Universität Leipzig*
bis 6/1997 Ausbildung zum Diplom-Chemiker

von 0/1994 *Dublin City University, Irland*
bis 3/1995 Auslandssemester

von 9/1984 *Spezialschule mathematisch- naturwiss.- techn. Richtung „W. Ostwald“,*
bis 8/1990 *Leipzig*
Abitur

Praktika

9/1996 *Institut de Physique et Chimie des Materiaux de Strasbourg, Frankreich*
Synthese von Silber-Nanopartikeln in monolithischen Gels

Frühjahr *Universität Leipzig*
1996 Erarbeitung eines Praktikumsversuches „Zyklovoltammetrie“

7/1995 und *Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH*
8/1995 Analyse von Phenolen mittels GC-MS, Analyse von Zuckern durch Ionenchromatographie

Publikationen

K.Geissler, E. Newson, F. Vogel, T.Truong and P. Hottinger (2000) *Autothermal methanol reforming for hydrogen production in fuel cell applications*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3, 289-293

K. Geissler, T. Schildhauer. *Katalytischer Plattenreaktor mit interner Wärmere- kuperation*, Patentanmeldung Schweiz Nr. 2000 1124/00

E. Newson, P. Mizsey, T. Truong, F. von Roth, T. Schucan, K. Geissler and T. Schildhauer (2000). *Hydrogen from liquid energy carriers: the catalytic reforming of methanol and hydrocarbons*. Hyforum 2000, 11-15 Sept. 2000, München, 351-358

P. Mizsey, E. Newson, T. Truong, P. Hottinger, T. Schucan, F. Roth, K. Geissler and T. Schildhauer (1999). *Kinetics and reaction engineering of methanol partial oxidation for fuel-cell systems*. PSI Scientific Report 1999/ Volume V, Villigen, 88-89

E. Newson, E. Ünala and K. Geissler (1998). *Catalyst screening for hydrogen production in mobile systems by the partial oxidation of hydrocarbons or methanol*. Proc. of the XII World Hydrogen Conf., Buenos Aires, 358-359

E. Ünala, Y.v. Dommelen, K. Geissler and E. Newson (1997). *Catalyst screening for hydrogen production by the partial oxidation of hydrocarbons*. Minutes of the 2nd IEA Advanced Fuel Cell Workshop, Sept 29- Oct 1, 1997, Wislikofen, Switzerland