

Mit „Mikro“ zum Wasserstoff

P. Pfeifer, K. Haas-Santo, O. Görke, L. Bohn, M. Schacht, IMVT

Einleitung

Eine Brennstoffzelle ist eine Vorrichtung zur direkten Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie. In der Brennstoffzelle reagieren Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) miteinander, als Abfallprodukt entsteht lediglich Wasser. Die Vermeidung umweltrelevanter Schadstoffemissionen, hohe Wirkungsgrade sowie geringe Geräuschemissionen machen Brennstoffzellen interessant für die mobile und dezentrale Stromerzeugung wie z.B. im Auto, auf einem Segelboot oder für mobile PCs.

Problematisch ist jedoch die Speicherung des Energieträgers H_2 . Auch mit bereits optimierten Speichermaterialien für Hydridtanks, neuartigen Druck- oder tiefkalten Flüssigtanks ist Gewicht und Volumen des gesamten Speichers noch zu hoch, um z.B. beim Einsatz in PKWs die gleiche Reichweite wie ein Verbrennungsmotor-Fahrzeug bieten zu können.

Eine Alternative ist daher die Herstellung von H_2 aus Kohlenwasserstoffen in einem chemischen Prozess vor Ort. Da der H_2 -Bedarf zeitlich sehr stark schwanken kann, wird für die Systemkomponenten wie den Reaktor und die Wärmetauscher eine sehr gute Dynamik und Effizienz gefordert. Dies fehlt konventionellen Prozesssystemen, die von Großverfahren der Chemie abgeleitet sind. Daher werden am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) Mikrostrukturapparate entwickelt, in denen die verschiedenen Kohlenwasserstoffe effizient und schnell in H_2 umgewandelt werden.

Dies geschieht in tausenden winzigen Mikrokanälen mit Hilfe von

nanostrukturierten Katalysatorschichten. Durch die kleinen Abstände zwischen den Mikrokanälen ist in Sekunden die Betriebstemperatur der H_2 -Erzeugungssysteme erreicht und die Brennstoffzelle wird mit H_2 versorgt. Extrem hohe Wärme- und Stoffmengen können in kurzer Zeit bzw. auf kleinem Raum übertragen werden. Apparatgröße, -gewicht und Energieverluste werden minimiert, der Gesamtwirkungsgrad des Systems zur Erzeugung von H_2 für Brennstoffzellen wird erhöht.

Im vorliegenden Beitrag wird ein Überblick über die Entwicklungen im IMVT im Bereich der H_2 -Erzeugung aus Kohlenwasserstoffen gegeben.

Wege zur Wasserstoff-erzeugung

In Abb. 1 ist schematisch der Ablauf des Gesamtprozesses zur Her-

stellung von H_2 für Brennstoffzellen aus Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoffgemischen dargestellt. Der Brennstoff wird mit O_2 und/oder Wasser gemischt, aufgeheizt und in einem sog. Reformier zu einem wasserstoffreichen Gas umgesetzt. Flüssige Brennstoffe müssen vor der Vermischung verdampft werden. Das Reformatgas wird nun abgekühlt sowie in einer Gasreinigungsstufe von schädlichen Stoffen wie z.B. Kohlenmonoxid (CO) getrennt und kann nun für die Erzeugung elektrischer Energie in einer Brennstoffzelle verwendet werden. Das im Brennstoffzellenabgas enthaltene restliche H_2 kann verbrannt und die entstehende Wärme zur Aufheizung und Verdampfung der Eduktströme oder zur Deckung des Energiebedarfs der Wasserdampf-erzeugung verwendet werden.

Drei verschiedene Prozessführungen wurden am IMVT untersucht:

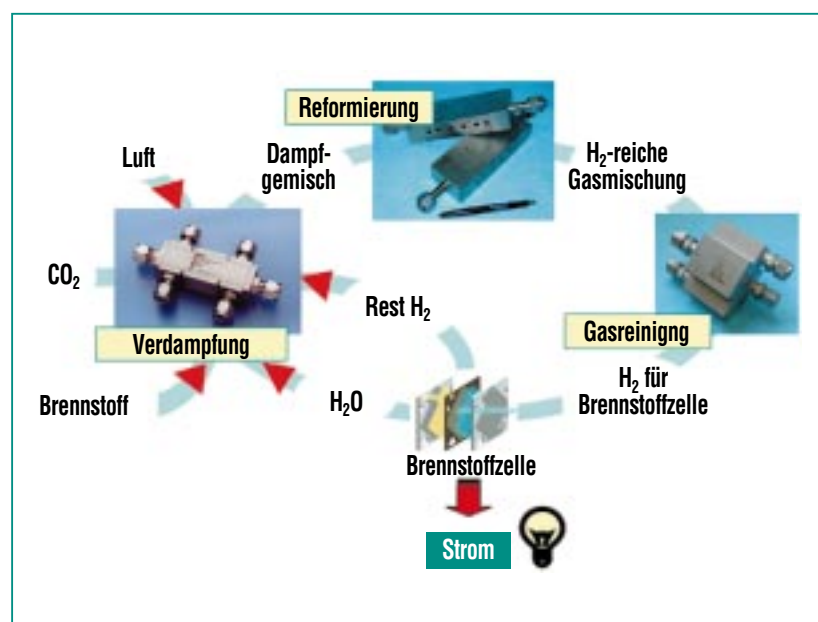


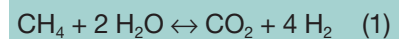
Abb. 1: Fließbild des Gesamtsystems zur Erzeugung elektrischer Energie. Bei jedem Schritt der Wasserstoff-erzeugung lohnt sich der Einsatz der am IMVT entwickelten Mikrostruktur-reaktoren.

- 1) Der Kohlenwasserstoff wird durch Sauerstoff oder Luftzugabe partiell oxidiert. Dieser Prozess ist exotherm, es wird keine Zusatzenergie benötigt. Nachteil ist jedoch, dass die H₂-Ausbeute vergleichsweise gering ist.
- 2) Es wird eine Wasserdampfreformierung durchgeführt, also Wasserdampf und Brennstoff miteinander umgesetzt. Vorteil ist die hohe Wasserstoffausbeute, Nachteil ist die Endothermie der Reaktion, es muss Energie von außen zugeführt werden.
- 3) Eine Kombination von 1) und 2) ist die autotherme Reformierung oder zutreffender gesagt oxidative Wasserdampfreformierung, d.h. es wird sowohl Wasserdampf als auch Sauerstoff zugegeben. Dabei wird unter Berücksichtigung der Wärmeverluste an die Umgebung so viel Sauerstoff zugegeben, dass der Prozess ohne Energiezuführung von außen abläuft, ein großer Vorteil dieser Reaktionsführung. Schwierig ist jedoch die Einstellung der Selektivitäten der beiden Reaktionen, da die Reaktionen unterschiedlich schnell sind und daher ungleichmäßig verteilt über den Reaktor ablaufen. Es können Hot-Spots am Katalysator auftreten und diesen schädigen. Die Vorhersage der Nebenproduktbildung und der Selektivität zu Wasserstoff ist ebenfalls schwierig.

mierung, d.h. es wird sowohl Wasserdampf als auch Sauerstoff zugegeben. Dabei wird unter Berücksichtigung der Wärmeverluste an die Umgebung so viel Sauerstoff zugegeben, dass der Prozess ohne Energiezuführung von außen abläuft, ein großer Vorteil dieser Reaktionsführung. Schwierig ist jedoch die Einstellung der Selektivitäten der beiden Reaktionen, da die Reaktionen unterschiedlich schnell sind und daher ungleichmäßig verteilt über den Reaktor ablaufen. Es können Hot-Spots am Katalysator auftreten und diesen schädigen. Die Vorhersage der Nebenproduktbildung und der Selektivität zu Wasserstoff ist ebenfalls schwierig.

Wasserstoff aus Methan

Methan, CH₄, kommt als Rohstoff sowohl für die dezentrale Energieerzeugung, z.B. im Bereich der Ein- und Mehrfamilienhäuser, die klein- bis mittelgroßen Blockheizkraftwerke als auch für Bus-Antriebssysteme in Betracht. Im Rahmen des BMBF-Projektes „H₂-Erzeugung in Mikrosystemen“ wurden Versuche zur Dampfreformierung (Gl. 1) von CH₄ an Nickel-Aluminium-Spinell bei ca. 800 °C durchgeführt.



Unter der Annahme eines Gesamtwirkungsgrades des Systems Brennstoffzelle und H₂-Herstellung von 48% konnte in diesem Mikrostrukturapparat (Abb. 2) H₂ für 500 W elektrischer Leistung an der Brennstoffzelle bereitgestellt werden [1]. Die Ansprechzeiten des Apparates bei Lastwechseln waren kleiner als 18 s.

Die Besonderheit des Reaktors bestand darin, dass die für die Reformierung benötigte Reaktionswärme über eine zweite Reaktionspassage, in der die Totaloxidation von Methan an Platin auf Aluminiumoxid ablief, zugeführt wurde. Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivität des Totaloxidationskatalysators durch die Anwesenheit von Kohlendioxid (CO₂) nicht beeinflusst wird. So kann das Abgas einer Brennstoffzelle, welches noch ca. 20 Vol.% H₂ und 30% CO₂ enthält, zur Beheizung des Reformierungsprozesses quasi ohne Wärme- und H₂-Verluste genutzt und somit die Effizienz des Gesamtsystems erhöht werden.

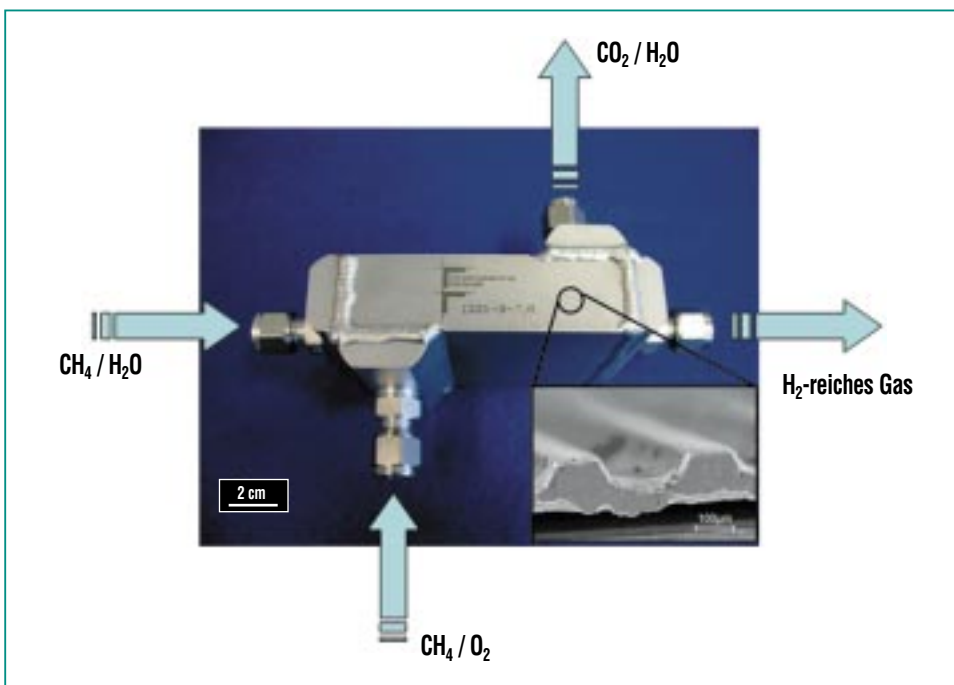
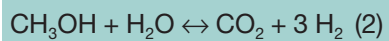


Abb. 2: Methanreformer für 500 W_{el}. Da das Anodenabgas der Brennstoffzelle in der ersten Passage in vielen Mikrokanälen katalytisch zur Wärmeerzeugung genutzt wird, kann auf der zweiten Passage in wiederum vielen Kanälen Methan zu Wasserstoff umgesetzt werden. Zur Reformierung wird eine Katalysatorschicht in Mikrokanälen auf Basis der Sol-Gel-Technik eingesetzt.

Wasserstoff aus Methanol

Der Rohstoff Methanol eignet sich besonders für mobile Anwendungen bzw. Kleinanwendungen, da er eine hohe Energiespeicherdichte in flüssiger Form besitzt. Es wurden Mikrostrukturreformer mit Katalysatorbeschichtung und elektrischer Heizung für Laborzwecke zur Wasserdampfreformierung von Methanol (Gl. 2) gebaut und getestet. Die Leistung der Reformer lag bei ca. 200 W_{el} [2].



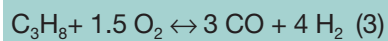
Die Katalysatorbeschichtung bestand aus einer Palladium-Zink-Legierung auf Zinkoxid, die durch Immobilisierung von Palladium-impregnierten Zinkoxid-Nanopartikeln auf dem mikrostrukturierten Metall aufgebracht wurde (Abb. 3). Mit diesen Mikrostrukturreformern konnte die Reaktionstemperatur präzise eingestellt werden. Dies hatte auch zur Folge, dass die CO-Bildung vermindert und die H₂-Leistung erhöht wurde. Die erreichten Ansprechzeiten bei Lastwechseln lagen unter 10 s. Die Anspringzeiten, d.h. bei einem Kaltstart des Reformers auf die Zieltemperatur von etwa 300 °C, lagen mit 2-4 Minuten bereits im Bereich optimierter Konkurrenzsysteme (für einen Vergleich siehe [3]).

Darüber hinaus wurde im Rahmen des BMBF-Projektes „H₂-Erzeugung in Mikrosystemen“ ein mit Thermoöl beheizter Mikroreaktor mit einer Leistung von 500 W_{el} entwickelt [4]. Dabei wurde bei einem Systemtest die Wärme durch die katalytische Totaloxidation von Methanol in einem vorgeschalteten mikrostrukturierten Katalytbrenner (siehe Abschnitt „Gasreinigung und Wärmeerzeugung“)

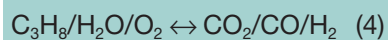
erzeugt und auf das Thermoöl übertragen. Die Besonderheit dieses Mikroreaktors lag in der Integration des Katalysators. So wurden Partikel im Mikrometermaßstab in die Mikrostruktur eingefüllt.

Wasserstoff aus Propan

Wegen der vielseitigen Einsatzmöglichkeit von Propan, dezentral als auch mobil, wurden zusammen mit dem norwegischen Partner SINTEF und der norwegischen Technischen Universität NTNU die partielle Oxidation



und die autotherme Reformierung



an mikrostrukturierten Wabenkörpern (Abb. 4) bei 700 – 1000 °C untersucht [5].

Für die Herstellung der mikrostrukturierten Wabenkörper wurden sowohl reines Rhodium (Rh) als auch die Hochtemperaturmaterialien FeCrAlloy® und Nicrofer® verwendet. Rh wurde in geringsten Mengen durch Imprägnierung auf Aluminiumoxid aufgebracht, welches sich bei FeCrAlloy® durch Temperaturbehandlung der Legierung bildet und bei Nicrofer® mittels des Sol-Gel-Verfahrens aufgebracht wurde. Im Vergleich zu mikrostrukturierten Waben aus reinem Rh konnte mit Hilfe von Rh-impregnierten Waben eine Erhöhung der H₂-Selektivitäten und der Umsätze an Propan realisiert werden. So wurde die H₂-Selektivität durch den Einsatz von Rh-impregniertem FeCrAlloy® gegenüber reinem Rh von 30 % auf 40 % (900 °C)

bzw. von 50 % auf 60 % (1000 °C) erhöht. Gleichzeitig sank die CO-Selektivität von 68% auf 53% (900 °C) bzw. von 75% auf 67% (1000 °C). Allerdings stellen FeCrAlloy® und Nicrofer® eine extreme Herausforderung hinsichtlich der Verbindungs- und Fügetechnik der mikrostrukturierten Bauteile dar.

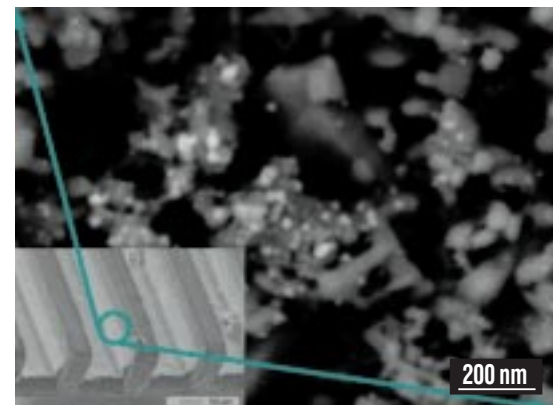


Abb. 3: PdZn-Cluster (weiss) auf einer Schicht aus ZnO-Nanopartikeln (grau). Die Schicht wiederum befindet sich an den Wänden eines Mikrokanals. Die eigentliche Umsetzung des Methanols zu Wasserstoff findet an der erzeugten PdZn-Legierung statt.

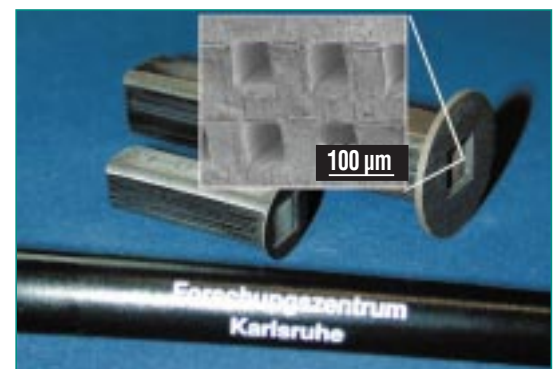


Abb. 4: Mikrostrukturkörper aus FeCrAlloy® sowie ein Blick in die Mikrostrukturkanäle für die H₂-Erzeugung aus Propan. Obwohl für eine zweite Passage zur Kühlung der Reaktion verzichtet wurde, kann durch die hohe Wärmeleitfähigkeit der Mikrostruktur eine höhere Wasserstoffausbeute und Katalysatorlebensdauer erzielt werden.

Wasserstoff aus Benzin

Die Gewinnung von H₂ aus Benzin wird vor allem seitens der Automobilindustrie forciert. Ein System zur Umwandlung von Benzin in H₂ mit sich anschließender Brennstoffzelle soll ohne die Bereitstellung von Zusatztreibstoffen den Strom für Bordaggregate liefern. Dieser wird konventionell sehr ineffizient durch die Lichtmaschine erzeugt.

Im BMBF-Projekt „Micromotiv“ wurden mit Hilfe mikrostrukturierter Wärmetauscher Wasser und Benzin auf die Reaktionstemperatur von ca. 700 °C gebracht und ein Reaktor zur Reformierung von Benzin aus hitzebeständigem Material gebaut. Aus dem austretenden Produktgemisch des Reformers wird ebenfalls über mikrostrukturierte Wärmetauscher möglichst viel Wärme zurück gewonnen, um den Gesamtwirkungsgrad des Systems zu optimieren.

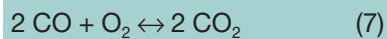
Die überragende Dynamik und Wärmeübertragungsleistung in Mikroapparaten haben hier technologisch bereits überzeugt. Nun gilt es das Hauptziel des Projektes – die Serienfertigung – zu erreichen.

Gasreinigung und Wärmeerzeugung

Da unabhängig von der Prozessführung immer auch CO entsteht, werden am IMVT über den Reformierungsreaktor hinaus auch mikrostrukturierte Apparate zur Reinigung der Produktgasgemische von CO entwickelt. Weiterhin werden Konzepte und Apparate zur Erzeugung der für das Gesamtsystem notwendigen Wärme für die endotherme Wasserdampfreformierung, Verdampfung und Erhit-

zung der Edukte oder die Beheizung von Zusatzaggregaten am IMVT behandelt.

Zur Gasreinigung wurden die selektive Methanisierung (Gl. 5), die Wassergaskonvertierung (Gl. 6) und die selektive Oxidation von CO (Gl. 7) in Mikroreaktoren eingesetzt.



Die selektive Methanisierung von CO in Gegenwart von CO₂ findet Ihre Anwendung vor allem für Systeme, die CH₄ als Brennstoff nutzen, da das entstehende CH₄ wieder rezykliert bzw. als Brenngas für die Wärmeerzeugung genutzt werden kann. Da mit Hilfe der mikrostrukturierten Bauteile die Reaktortemperatur genau eingestellt werden kann, konnte für Katalysatoren auf der Basis von Ruthenium auf nanoporösen Siliziumoxid- bzw. Aluminiumoxidträgern die maximale Reaktionstemperatur von 260 °C bei konventionellen Reaktorsystemen auf 320 °C mit Mikroapparaten erweitert werden, in welchen vor allem CO selektiv zu CH₄ umgesetzt wird [6]. Auf diese Weise kann Reaktorvolumen eingespart werden.

Die Wassergaskonvertierung ist vor allem für Reaktionen mit hoher CO-Bildung wie z.B. die partielle Oxidation oder die Reformierung längerer Kohlenwasserstoffe geeignet, da sie die Ausbeute des nutzbringenden H₂ erhöht. Bei einer Verweilzeit der Reaktionsgase von nur 30 ms konnte an einem

Katalysator auf Rutheniumbasis der CO-Gehalt um 95% reduziert werden. Hierbei erwiesen sich ebenfalls die kurzen Wärme- und Stofftransportwege in Mikrostrukturen als große Vorteile [7].

Die selektive Oxidation von CO in Gegenwart von H₂ wird für alle anderen Systeme benötigt. Diese wurde in einem Mikroreaktor durchgeführt, dessen Folien mit einem Kupferkatalysator auf Ceroxidträger beschichtet waren. Bei einer Verweilzeit von nur 14 ms konnte ein Umsatz von mehr als 99% mit einer Selektivität von 20% bei 180 °C erreicht werden. Im Vergleich zu konventioneller Reaktortechnik konnte bei gleicher Selektivität der obere Grenzwert der Einsatztemperatur der Reaktion von 120 °C auf 180 °C erhöht werden [7]. So kann wie bei der selektiven Methanisierung Reaktorvolumen eingespart werden.

Zur Wärmeerzeugung wurden Mikroreaktoren entwickelt und getestet [8], die durch eine innovative Gasführung innerhalb des Reaktors keine Temperaturgradienten längs der Bauteilachse mehr aufweisen. Diese Katalytbrenner werden vor allem bei der Oxidation des H₂ aus dem Abgas der Brennstoffzelle, einer extrem schnellen und exothermen Reaktion, angewendet. Die Wärme aus solchen Oxidationsreaktionen kann nun mit einem Wirkungsgrad von deutlich über 95 % auf ein zweites Medium z.B. zur Verdampfung oder Reformierung übertragen werden. Auch das schnelle Anspringen des Mikroreaktors auf Last- bzw. Temperaturwechsel konnte gezeigt werden.

Serienfertigung

Die preisgünstige Herstellung von Mikrowärmetauscher und Mikroreaktoren für ein Wasserstofferzeugungssystem in großen Stückzahlen ist essentiell für eine Anwendung dieser Technik. Im BMBF-Verbundprojekt „Micromotiv“ wurde daher das Prägen der Mikrostrukturen entwickelt. Außerdem wurde die Serienfertigung von Mikrostrukturen mittels Ätzen von Metallbändern gezeigt. Die Löttechnik wurde zur Verbindung von geprägten und geätzten Mikrostrukturfolien eingeführt.

Ausblick

Die Ergebnisse zur H₂-Erzeugung in Mikrostrukturapparaten sind viel versprechend. Eine verbesserte Temperaturkontrolle und ein erhöhter Stoff- und Wärmetransport innerhalb von Mikrokanälen führen zu höheren Wasserstoffausbeuten in sehr kompakten Wasserstofferzeugungssystemen. Außerdem ist eine Serienfertigung der Mikrostrukturapparate möglich. Es sind jedoch noch Anstrengungen hinsichtlich einer Überwachung der Qualität der Katalysatorschichten [9] oder einer weiteren Erhöhung

der Dynamik der Systeme notwendig. Außerdem müssen Strategien ausgearbeitet werden, um weitere Brennstoffe zu H₂ umsetzen zu können bzw. eine Variabilität der Systeme bezüglich des Brennstoffes zu erreichen. Hierzu wurden am IMVT bereits mit entsprechenden Arbeiten zur Dieselreformierung begonnen. In der Zukunft werden besonders auch Biokraftstoffe wie Bioethanol zu betrachten sein.

Literatur

- [1] C. Cremers, M. Stummer, U. Stimming, J. Find, J.A. Lercher, O. Kurtz, K. Crämer, K. Haas-Santo, O. Görke, K. Schubert, *Abstracts of the 7th Int. Conf. on Microreaction Technology (IMRET-7), Lausanne, CH, September 7-10, 2003*, 202
- [2] P. Pfeifer, K. Schubert, M.A. Liauw, G. Emig, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2003, 81, 711
- [3] M. Schüßler, O. Lamla, T. Stefanovski, D. zur Megede, *Chem. Ing. Tech.*, 2000, 72, 9, 982
- [4] C. Cremers, J. Dehlsen, U. Stimming, P. Reuse, A. Renken, K. Haas-Santo, O. Görke, K. Schubert, *Abstracts of the 7th Int. Conf. on Microreaction Technology (IMRET-7), Lausanne, CH, September 7-10, 2003*, 167
- [5] I. Aartun, T. Gjervan, H. Venvik, O. Görke, P. Pfeifer, M. Fahti, A. Holmen, K. Schubert, *Chem. Eng. J.* 2004, 101, 93
- [6] O. Görke, P. Pfeifer, K. Schubert 2005, *Abstracts of the 8th Int. Conf. on Microreaction Technology (IMRET-8), Atlanta, USA; April 10-14, 2005*, IMRET 8 Poster Paper
- [7] O. Görke, P. Pfeifer, K. Schubert; *Appl. Cat. A* 2004, 263, 11
- [8] P. Pfeifer, L. Bohn, O. Görke, K. Haas-Santo, K. Schubert, *Chem. Ing. Tech.* 2004, 76, 607
- [9] P. Pfeifer, A. Wenka, K. Schubert, M. Liauw, G. Emig, *AIChE Journal* 2004, 50, 418