

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Stickstofffreie partielle Oxidation mit sauerstoffselektiven Membranen als Basis für

kompakte Wasserstofferzeuger für portable Brennstoffzellen

der Forschungsstelle(n)

1. Zentrum für BrennstoffzellenTechnik

2. Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme

Das IGF-Vorhaben 406 ZBG der Forschungsvereinigung IUTA e.V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Duisburg, 29.05.2015

Jens Wartmann

Hermsdorf, 29.05.2015 Ort, Datum Dr. Ralf Kriegel Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s) an der/den Forschungsstelle(n)

Inhaltsverzeichnis

1		Zusammenfassung und abschließende Bewertung2							
2		Gegenüberstellung der geplanten und erzielten Ergebnisse							
3		Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstellen							
	3.	1	Verf	ahrenstechnische Simulation	4				
	3.	2	Basi	sauslegung	7				
		3.2.2	1	Materialscreening nach stabilen Mischleitern	9				
		3.2.2	2	Herstellung BSCF-Membranen	11				
		3.2.3	3	Herstellung von porösen Magnesiumoxid-Schutzrohren	14				
	3.	3	Aufb	au und Test einer Labor-Lösung	15				
		3.3.3	1	O ₂ -Permeation/Umsatz im Kontakt zu Ethanoldampf	15				
		3.3.2	2	Simulation O_2 -Permeation und Materialbeanspruchung	22				
	3.	4	Hers	tellung von Membranen eines Alternativmaterials	25				
	3.	5	Char	akterisierung von Membranen nach dem Einsatz	27				
	3.	6	Kons	struktion und Fertigung einer technischen Lösung	30				
		3.6.2	1	Optimierte Konstruktion	30				
		3.6.2	2	Dimensionierung	33				
		3.6.3	3	Wärme- und Strömungstechnische Simulationen	34				
		3.6.4	4	Konstruktionszeichnungen und Materialliste	43				
		3.6.	5	Weiterentwicklung der Fügeverfahren	44				
		3.6.0	6	Fügetechnik zur Einbindung der BSCF-Rohrmembran in die Reformerhülle	47				
		3.6.	7	Fertigung POX-Reaktor	50				
		3.6.8	8	Anpassung Reformerteststand	51				
4		Erlä	uteru	ng der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten.	54				
5		Erlä	uteru	ngen zur Verwendung der Zuwendung	54				
	5.	1	Fors	chungsstelle 1 (ZBT)	54				
	5.	2	Fors	chungsstelle 2 (IKTS)	54				
6		Dars	tellu	ng des wissenschaftlich/technischen und wirtschaftlichen Nutzens	55				
7		Eins	chätz	ung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts	56				
8		Plan	zum	Ergebnistransfer in die Wirtschaft und wissenschaftliche Veröffentlichungen	57				
9		Förd	lerhir	weis	58				
10)	U	nters	chriften	59				
11	-	A	nhan	g	60				

1 Zusammenfassung und abschließende Bewertung

Auf der Grundlage verfahrenstechnischer Gleichgewichtsberechnungen mit der Simulations-Software Aspen Plus® erfolgte eine konstruktive Basisauslegung eines kompakten stickstofffreien Ethanol POX-Reformerreaktors als Rohrmembran-Bündelkonzept. Für die Auswahl geeigneter Membranwerkstoffe wurden im Rahmen eines Materialscreenings mehrere Mischleiter mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung untersucht. Aufgrund der geringen Baugröße des Reformers wurde trotz Nachteilen bei der Langzeitstabilität BSCF als geeignetster Mischleiter ausgewählt und ein Verfahren zur Herstellung geeigneter Bauteile durch Extrusion entwickelt. Durch die festgestellten erheblichen Herausforderungen und des damit verbundenen hohen Risikos wurde ein zusätzlicher Entwicklungsschritt hinzugefügt, indem zunächst von dem Bündelkonzept abgewichen und ein Einzelkerzenkonzept in einer Labor-Lösung umgesetzt wurde. Eine Hochskalierung auf 300 W_{th} ist durch ein Numbering-Up zu erreichen. Um die Reduktionsempfindlichkeit der Rohrmembranen herabzusetzten, wurden poröse Magnesiumoxid-Schutzrohre als Diffusionsbarriere hergestellt und im Einzelkerzenkonzept eingesetzt. Im Anschluss erfolgten der Aufbau der Labor-Lösung, Messungen bezüglich O2-Permeation und Umsatz sowie Simulationen zur O2-Permeation und Materialbeanspruchung. Da das Gleichgewicht bei der POX-Reaktion nicht erreicht wird, erfolgt eine Nachreformierung mit einem kommerziellen Reformierungskatalysator. Zu Vergleichszwecken wurden asymmetrische Rohrmembranen mit dem Alternativmaterial CSFM5528 hergestellt und vermessen. Erreichte O2-Reinheit und O₂-Fluss sind für einen technischen Einsatz im Ethanol-Reformer noch deutlich zu gering, sodass auf einen Einsatz im Ethanol POX-Reformerreaktor verzichtet wurde. Bei der Charakterisierung von BSCF-Rohrmembranen nach dem Einsatz wurde im Einzelfall eine oberflächliche Rissbildung beobachtet, die die Trennfunktion während des Versuchs jedoch nicht beeinträchtigte. Die Rußabscheidungen konnten durch den Einsatz des MgO-Schutzrohres und eine direkte Dosierung des flüssigen Ethanols in die heiße Zone des Reformers deutlich vermindert werden. An den lokal aufgetretenen Rußabscheidungen und Korrosionsschichten auf dem BSCF wurden EDX- sowie REM-Untersuchungen durchgeführt. Bezüglich der Fügeverfahren konnten das Diffusive Dotierungsunterstützte Reaktionssintern (DDR) und das <u>Reactive Air Brazing</u> (RAB) erfolgreich weiterentwickelt werden.

Auf Basis der Erfahrungen mit dem Laborsystem und mithilfe wärme- und strömungstechnischer Simulationen wurde das Konzept optimiert und eine technische Lösung eines Ethanol POX Reformermoduls konstruiert und gefertigt. Konstruktionszeichnungen und eine Materialliste liegen vor. Der technische Reaktor wurde in einen angepassten Teststand eingebaut. Bereits bei der Inbetriebnahme wurde allerdings Schäden im Anschlussbereich der Keramikrohre festgestellt. Die kritische Zone befindet sich an der Stoßverbindung von BSCF-Rohrmembran und MgO-Schutzrohr mit dem Drehteil aus Edelstahl. Insbesondere ist das gleichzeitige Fügen der drei Werkstoffe eine besondere Herausforderung. Da diese Verbindungstechnik verbesserungsbedürftig ist, besteht allerdings weiterer Forschungsbedarf.

Das Konzept der Stickstofffreien partiellen Oxidation mit sauerstoffselektiven Membranen ist geeignet als Basis für kompakte Wasserstofferzeuger für portable sowie mobile HT-PEM-Brennstoffzellen. Es konnte, wie erwartet, ein gutes Synthesegas erzeugt werden. Das MgO-Schutzrohrkonzept hat sich bewährt. Eine Verminderung der Rußabscheidung und damit eine erhöhte Lebensdauer konnte erreicht werden. Das Ziel des Vorhabens wurde teilweise erreicht.

2 Gegenüberstellung der geplanten und erzielten Ergebnisse

Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von zur Luftsauerstoffabtrennung geeigneten Perowskit-Membranen durch Extrusion	Es konnte ein Verfahren zur Herstellung von zur Luftsauerstoffabtrennung geeigneten Perowskit- Membranen durch Extrusion entwickelt werden. Aufgrund der großen Abweichungen von der Zielgeometrie war eine Verwendung von Dop- pel-Kapillar-Rohrmembranen in einem realen Reaktor nicht möglich.
Erkenntnisse über geeignete Schutzkonzepte für reduktionsempfindliche Mischleiter	MgO-Schutzrohr wurde umgesetzt und hat sich bewährt.
Identifizierung und Charakterisierung von für den POX-Betrieb optimierten Mischleitern	Es wurden mehr als 10 chemische Zusammen- setzungen von Mischleitern auf ihre Eignung untersucht. Dabei wurde keine wesentlich ver- besserte Langzeitstabilität festgestellt.
Erweiterung der Datenbasis der O ₂ -Permeation bis in sehr tiefe O ₂ -Partialdruckbereiche	O ₂ -Permeationsmessungen wurden im Rahmen der Materialcharakterisierung durchgeführt.
Aussagen zur Wirksamkeit von Diffusionsbarrie- ren (z. B. poröse inerte Keramiken) auf die Re- duktionsempfindlichkeit	Mit dem MgO-Schutzrohr als Diffusionsbarriere konnte die Reduktionsempfindlichkeit der Rohrmembran deutlich herabgesetzt werden.
Weiterentwickelte Fügeverfahren für Mischlei- ter-Stahl-Verbindungen	Für die Mischleiter-Stahl-Verbindungen konnte das RAB-Löt-Verfahren weiterentwickelt und erfolgreich auf die veränderte Geometrie ange- passt werden.
Konstruktion und Aufbau eines kompakten und kostengünstigen Ethanol POX Reformer Funkti- onsmusters zur Realisierung von effizienten Brennstoffzellen-Systemen	Ein kompaktes und kostengünstiges Funktions- muster eines Ethanol POX Reformers wurde konstruiert und aufgebaut.
Experimentelle Daten zum Betriebsverhalten des Ethanol POX Reformers, einschließlich ortsaufge- löster Temperaturverteilung und Konzentration der Kohlenstoff-Spezies	Experimentelle Daten zum Betriebsverhalten des Ethanol POX Reformers als Laborlösung liegen vor. Die ortsaufgelösten Temperaturmessungen durch das OFDR-Verfahren konnten nicht wie vorgesehen durchgeführt werden.
Experimentelle Ermittlung von Anfahr- und Ab- schaltprozeduren des 300 W _{th} Ethanol POX Re- formers	Anfahr- und Abschaltprozeduren der Laborlö- sung des Ethanol POX Reformers (Einzelkerzen- konzept) wurden experimentell ermittelt. Eine Hochskalierung auf 300 W _{th} ist durch ein Num- bering-Up zu erreichen.
Erkenntnisse über mögliche Alterungs- erscheinungen durch Post-Mortem-Analyse des Ethanol POX Reformers	Im Rahmen der Post-Mortem-Analysen der La- borlösung des Ethanol POX Reformers (Einzel- kerzenkonzept) wurden EDX- sowie REM- Untersuchungen durchgeführt. An den einge- setzten BSCF-Rohrmembranen wurde eine ober- flächliche Korrosion auf der Synthesegasseite beobachtet.

3 Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstellen

3.1 Verfahrenstechnische Simulation

Die partielle thermische Oxidation ist ein einfaches, robustes Verfahren zur Erzeugung eines Wasserstoffreichengases zur Umwandlung in Brennstoffzellen. Durch die Teilverbrennung mit Luft wird die Wasserstoffkonzentration wesentlich herabgesetzt. Dies hat einen negativen Einfluss auf den Wirkungsgrad und die Lebensdauer der Brennstoffzelle. Ziel des dieses Vorhabens ist es, diesen gravierenden Nachteil zu beseitigen und ein wesentlich verbessertes Verfahren zur partiellen thermischen Oxidation bereitzustellen. Zu Beginn des Forschungsvorhabens ist es daher notwendig ein verfahrenstechnisches Konzept zu entwickeln, was auf das neuartige Brennstoffzellen System angepasst ist. Abbildung 1 zeigt das im ersten Arbeitsschritt erstellte Fließbild des neuartigen Brennstoffzellensystems mit stickstofffreier partieller Oxidation.



Abbildung 1: Brennstoffzellensystem mit Niedertemperatur Brennstoffzelle und stickstofffreier partieller Oxidation

Die Auslegungsrechnungen mit dem Membranwerkstoff BSCF 5582 werden mit den in Tabelle 1 dargestellten Annahmen durchgeführt. Für die Auslegung des Reaktors müssen die beiden Strömungsregime laminar oder turbulent voneinander unterschieden werden. Für Stöchiometrien größer 5 schlägt der Reaktor in turbulenten Betrieb um. Damit stellt sich ein wesentlich veränderter Wärmeübergang im Reaktor ein, der dann eine angepasste Auslegung erfordert. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde sich für laminare Strömungsführung entschieden, da man davon ausgehen kann das damit eine bessere Teillastfähigkeit erreicht wird.

Membran		
Modell:	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co	0.8Fe0.2O3-8
Geometrie:	Rohrmembr	an
Durchmesser:	10	mm
Wandstärke:	1	mm
Betriebstemperatur:	550-1250	°C
Wārmeleitfähigkeit:	1,25	W/(m*K)
Permeatseite		
Betriebstemperatur:	> 600	C
Betriebsdruck	1,0325	bar
Sauerstoffpartialdruck:	1,00E-05	bar
Eduktzusammensetzung:		
Ethanol:	87,09	Mol-%
Wasser.	12,91	Mol-%
Retentatseite		
Betriebstemperatur:	> 150	C
Betriebsdruck	1,0325	bar
Sauerstoffpartialdruck:	0,21	bar
Eduktzusammensetzung:		
Sauerstoff:	21,14	Mol-%
Stickstoff:	78,86	Mol-%
Sauerstoff/Ethanol-Verhältnis:	0,8-1,5	O ₂ /E

Tabelle 1: Annahmen zur Auslegung des thermischen POX Reaktors

Die nachfolgende Abbildung 3 zeigt dabei die erzielbare Gaszusammensetzung bei thermodynamischem Gleichgewicht und unter den Bedingungen idealen Gases bei der Sauerstoffoxidation. Im Vergleich dazu ist Abbildung 2 die Gaszusammensetzung bei Betrieb mit Luft ohne eine Sauerstoffabtrennung durch eine Membran dargestellt. Neben den unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen ist das Entstehen von Ammoniak (NH₃) als unerwünschte Nebenreaktion von besonderer Bedeutung, weil NH₃ Niedertemperatur Brennstoffzellen irreversibel schädigt.



Abbildung 2: Zu erwartende Gaszusammensetzung bei direktem Luftbetrieb ohne Sauerstofftrennmembran.

Die Abbildung 2 zeigt die dazu berechneten Stoffzusammensetzungen für den Luftbetrieb, es ist davon auszugehen, dass die Ergebnisse in der Praxis auf Grund eines konsekutiven Reaktionsschemas nur sehr schwer zu erreichen sind.



Abbildung 3: Simulierte Prozessgaszusammensetzung bei einem O/E = 0,8; bei einer Betriebstemperatur von 806°C mit dem Membranwerkstoff BSCF 5582.

Zusammengefasst konnte für ein System mit einer 100 W_{el} Brennstoffzelle folgende Auslegungsgrößen ermittelt werden:

Parameter:	
Elektrische Leistung der Niedertempe- ratur Brennstoffzelle	100 W
Membranwerkstoff	BSCF 5582
Membranfläche	96,4 cm ²
Sauerstoff / Ethanolverhältnis	0,8
Stöchiometrie Retentat	3-5
Wasserbedarf	17 l/h
Wasserangebot	55 l/h
Wasserstoffkonzentration	65,9 Mol-%
Gesamtwirkungsgrad	>25 %

Tabelle 2: Zusammengefasste Auslegungsparameter

Im diesem Teilarbeitspaket wurde mit Hilfe eines verfahrenstechnischen Simulationsprogramms in Kombination mit der Office Software Excel eine grundlegende Auslegung für den Reaktor durchgeführt (Tabelle 2). Damit stehen die erforderlichen Wärme- und Volumenströme zur Verfügung, die als Ausgangsbasis zur Erstellung des CFD Modells dienen.

3.2 Basisauslegung

Die konstruktive Grundauslegung eines kompakten Ethanol POX-Reformerreaktors erfolgte auf Basis der Simulationsergebnisse aus Kapitel 3.1. Für den ersten Entwurf wurde ein 3D-Modell erstellt. Als Grundlage für die Konstruktion dienten die gelieferten Sauerstoffmembranen der FSt. 2. Die Auswahl der Werkstoffe erfolgte in Absprache mit FSt 2. Die nachfolgende Abbildung zeigt die Konstruktion des Ethanol-Reaktors.



Abbildung 4: Erste Konstruktion des stickstoffreien partiellen Oxdationsreaktors

Dreizehn BSCF-Rohrmembranen bilden das Kernstück des Reaktors. Zunächst gelangt die erforderliche Luft in den unteren Hohlraum und wird von dort auf die einzelnen zentrisch in jeder BSCF-Rohrmembran angeordneten Luftlanzen verteilt. Die Luft wird von unten nach oben zum verschlossenen Ende der Rohrmembran geleitet und verlässt dort die Luftlanze (Abbildung 5 a)).



Abbildung 5: Entwicklungsgang der prinzipiellen Reaktor-Grundkonstruktion mit Strömungsverlauf a) BSCF-Membranrohr (grün) als Bündel in einem Reaktionsraum; b) BSCF-Membranrohr mit MgO-Schutzrohr; c) BSCF-Membranrohr mit MgO-Schutzrohr im Einzelreaktor

Die Luft erfährt eine Strömungsumkehr und strömt durch den Ringspalt zwischen Luftlanze und BSCF-Rohrmembran von oben nach unten. Durch die radiale O₂-Permeation durch die Membran hindurch erfolgt eine O₂-Abreicherung der Luft, so dass im Idealfall nur noch N₂ als Retentat die unten angeordnete Rohrmembran-Öffnung verlässt und über einen weiteren Hohlraum gesammelt und aus dem Gehäuse abgeführt wird. Das Ethanol bzw. das Ethanol-Wasser-Gemisch wird über einen dritten Hohlraum verteilt und treten durch Ringspalte in den Reaktionsraum, so dass alle Rohrmembranen von unten nach oben direkt umspült werden. Die Edukte Luft und Ethanol befinden sich getrennt von der Rohrmembran im Gegenstrom. Die exotherme POX-Reaktion findet statt wenn die O₂-Moleküle als Permeat im Reaktionsraum auf die Ethanolmoleküle treffen. Der erste Reaktor wurde mit lösbaren Verbindungen geplant, damit der Reaktor weitestgehend zerlegbar ist (Abbildung 4). Es wurden folgende Probleme erkannt:

- Durch die hohen thermischen Massen wird eine gleichmäßige Aufheizung erschwert.
- Große Temperaturgradienten und -transienten führen zu hohen thermischen Spannungen, so dass irreversible Schäden des Reaktors zu erwarten sind.
- Eine effektive Wärmedämmung des Reaktors wird durch die inhomogene äußere Gestalt des Gehäuses erschwert.
- Durch Untersuchungen an der Forschungsstelle 2 ist bekannt, dass der direkte Kontakt des BSCF-Materials mit reduzierend und korrosiv wirkenden Gasen (H₂, CO) und extrem niedrige O₂-Partialdrücke zu irreversiblen Schäden der Rohrmembran führt. Abhilfe kann ein zusätzliches Rohr aus MgO mit einem etwas größeren Durchmesser schaffen, dass um das Membranrohr herum angeordnet wird (Abbildung 5 b)).

Aufgrund der erkannten Herausforderungen wurde dieses Konzept nicht zu Ende realisiert und verworfen.

3.2.1 Materialscreening nach stabilen Mischleitern

Die Stabilität des Mischleiters BSCF (Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}) unter stark reduzierenden Bedingungen ist für einen Langzeitbetrieb über 1000 h unzureichend, da es unter den extrem reduzierenden Bedingungen im Synthesegas durch Kationendiffusion zur kinetischen Entmischung und zur Korrosion des Materials kommt. Im Extremfall werden in O₂-armen Bereichen der Reaktoratmosphäre die Kationen Co^{2+/3+} und Fe^{3+/4+} im keramischen Material bis zum metallischen Zustand reduziert, wobei das keramische Material aufgrund des Phasenzerfalls, der damit einhergehenden Volumenänderungen und der resultierenden mechanischen Spannungen bricht. Dies führt zum Funktionsverlust des Reformers und u. U. zu gefährlichen Betriebszuständen.

Mischleiter mit höherer Stabilität gegenüber reduzierenden Bedingungen zeigen typischerweise eine deutlich geringere O₂-Permeation (< 10 %) als die auf hohe O₂-Permeation optimierten, Co-basierten Mischleiter (z. B. BSCF). Bei ihrem Einsatz in einem POx-Reformer muss deshalb die ca. 10fache Membranfläche installiert werden, was bei gleichbleibender Membrangeometrie auch der 10fachen Stückzahl und ca. einer Verdreifachung der lateralen Reaktordimensionen entspricht. Als Alternative zum Einsatz stabiler Mischleiter wurde deshalb auch ein konstruktiver Ansatz verfolgt, der durch Verwendung von porösen Keramikrohren stark reduzierende Bedingungen an der O₂-Membran vermeidet.

Im Verlauf der Projektbearbeitung wurden mehrere Mischleiter als Pulver über die konventionelle Mischoxidtechnik präpariert. Dazu wurden geeignete Metalloxide und –carbonate ausgewählt und hinsichtlich ihres Elementgehaltes analysiert. Die Auswahl der entsprechenden chemischen Zusammensetzungen der Mischleiter resultierte vorwiegend aus der laufenden Überwachung aktueller Veröffentlichungen. Die Suche nach reduktionsstabilen Mischleitern mit ausreichend hoher O₂-Permeation lieferte jedoch während der Vorhabenlaufzeit nur vereinzelt Hinweise auf potentiell geeignete neuartige Zusammensetzungen.

Der Phasenbestand der präparierten Pulver wurde abhängig von den Synthesebedingungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Geeignete Probekörper für O₂-Permeationsmessungen wurden durch uniaxiales Trockenpressen hergestellt. Nachfolgend wurden die Sinterbedingungen schrittweise variiert, um gasdichte Proben zu erhalten. Als Dichtheitskriterium wurde eine offene Restporosität unter 2 Vol-% angestrebt, entsprechende Proben wurden anschließend planparallel geschliffen. In Tabelle 3 sind die Zusammensetzungen aufgeführt, von denen annähernd phasenreine und gasdichte Probenkörper erhalten wurden. Diese wurden in einem vorhandenen Tablettenmessplatz hinsichtlich ihrer O₂-Permeation vermessen.

Zusammensetzung	Bezeich-	Motivation	Bewertung (im Vergleich zu BSCF)
	nung		
$BaCo_{0,7}Fe_{0,2}Sc_{0,1}O_3$	BCFSc721	sehr hohe O ₂ -Permeation	gleiche O ₂ P, instabil iSG
$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Y_{0,2}O_3$	BCFY442	bessere Stabilität iSG	\approx 60 % O ₂ P, wenig stabiler iSG
$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2}O_{3}$	BCFZ442	bessere Stabilität iSG	\approx 40 % O ₂ P, wenig stabiler iSG
SrCo _{0,8} Nb _{0,2} O ₃	SCN82	sehr hohe O ₂ -Permeation	gleiche O ₂ P, mechanische Probleme
			(therm./chem. Dehnung)
SrCo _{0,95} Sc _{0,05} O ₃	SCSc90	sehr hohe O ₂ -Permeation	gleiche O ₂ P, mechanische Probleme
			(therm./chem. Dehnung)
BaCe _{0.15} Fe _{0.85} O ₃	BCeF18	Co-frei, bessere Stabilität	≈ 40 % O₂P, stabiler (nicht vollstän-
		iSG	dig), mech. Probleme
Sr _{0,5} Ca _{0,5} Fe _{0,2} Mn _{0,8} O ₃	CSFM5528	Ba-, Co-frei	10 % O ₂ P, stabiler (nicht vollständig)
Ca _{0,4} La _{0,1} Sr _{0,5} CoO ₃	CLSC415	Ba-frei, kein "Kinetic de-	10 % O ₂ P, stabiler (nicht vollständig)
		mixing"	
Ca _{0,6} La _{0,2} Sr _{0,2} CoO ₃	CLSC622	Ba-frei, kein "Kinetic de-	10 % O ₂ P, stabiler (nicht vollständig)
		mixing"	

Tabelle 3 Präparierte und getestete Mischleiter (O₂P – O₂-Permeation; iSG – in Synthesegas)

Während der Bestimmung der O₂-Permeation kommt es durch die übliche schrittweise Änderung der Messbedingungen (Temperatur, O₂-Partialdrücke) bereits zu mechanischen Spannungen in den Probekörpern. Diese werden durch die von Temperatur und O₂-Partialdruck abhängige Dehnung des Kristallgitters verursacht, die erheblich von der chemischen Zusammensetzung abhängt. Während BSCF und Mischleiter mit ähnlicher Zusammensetzung diese inneren Spannungen gut tolerieren, führten sie beim substituierten Strontiumcobaltat und beim Co-freien BCeF18 während mehr als 50% der Messungen zum Bruch der Probe. Die in der Literatur mehrfach beanspruchte Steigerung der O₂-Permeation gegenüber dem Referenzmaterial BSCF konnte in keinem Fall bestätigt werden.

Die Auslagerung unter reduzierenden Bedingungen in Ar/H₂-Gemischen ergab zwar in einigen Fällen eine verbesserte, jedoch keine vollständige Stabilität. Diese verbesserte Stabilität muss durchweg mit einer geringeren O₂-Permeation erkauft werden. Die Verwendung anderer Mischleiter würde deshalb deutlich größere Membranflächen bzw. merklich größere Reaktoren erfordern, ohne den Vorteil einer verbesserten Langzeitstabilität zu bieten. Aufgrund von Diskussionen mit Fachkollegen (Prof. J. Caro, Hannover, Prof. M. Martin, Aachen, Dr. W. Meulenberg, Jülich) ist derzeit davon auszugehen, dass für den Einsatz im Synthesegas keine dauerhaft stabilen mischleitenden Materialien mit technisch relevanter O₂-Permeation bekannt sind.

3.2.2 Herstellung BSCF-Membranen

Die Herstellung von BSCF-Membrankomponenten erfolgte nach einem am IKTS entwickelten Verfahren durch steifplastische Formgebung einer wässrig plastifizierten BSCF-Masse. Die Testung im Laborreaktor für grundlegende Untersuchungen zum Ethanol-Umsatz sollte mit BSCF-Rohren (10 mm Außendurchmesser) mit Stahl-Einleitungsrohr im Innenraum erfolgen. Für den Einsatz im Reformer des Projektpartners war hingegen die Verwendung von Doppelkapillaren geplant, da mit diesen eine höhere Packungsdichte und geringe Reaktorabmessungen erreicht werden könnten. Diese im Vorhaben geplante Herstellung von Doppelkapillaren verzögerte sich aufgrund von Lieferproblemen und wiederholten Nachbesserungsarbeiten am Extrusionswerkzeug erheblich. Das Werkzeug wurde entsprechend Tabelle 4 aufgrund der Probleme mehrere Male zum Hersteller Braun zurückgeschickt und verändert.

Liefer- termin	Problem	Nacharbeit	Retour
27.11.12	Krümmer für 45°-Gleit- schiene nicht montierbar	Krümmer nacharbeiten, Kern einkleben, Führungsteile am Unterstempel nachpolie- ren	27.11.12
29.01.13	Masse tritt an den Füge- stellen des Krümmers aus	2 Adapterplatten zur Montage am Krümmer und an der Presse anfertigen, Trennstellen am 2-tlg.Krümmer nachschweißen	20.03.13
26.04.13	Innere Kapillare ist zu dick, Außen- und Innen- kern sind nicht bündig	Werkzeug nacharbeiten um Außenkapillare zu verstärken, 3 Reduzierringe ArtNr.: MPK110-75.08 zum Bremsen der Innenhaut: - Senkung in Kernplatte MPK110-75.01 um 0,5 mm vertiefen - Außenkern MPK110-75.02 und Innenkern MPK110-75.05 bündig einkleben	25.10.13
14.02.14	Innenkapillare etwas di- cker als Außenkapillare, Masseturbulenzen ver- hindern den Einsatz der Verschlusstechnik	Keine weiteren Arbeiten am Werkzeug auf- grund Zeitmangel (vor Verlängerung)	-

Tabelle 4: Liefertermine	Refouren und Nac	[.] harbeiten am E	xtrusionswerkzeug	(Donnelkanillare)
	, iterouren una ria	mai benen am L	All usions wer hzeug	(Doppensapmare)

Abbildung 6 zeigt die Zielgeometrie der Doppelkapillare, das Schema der einzusetzenden Verschlusstechnologie durch Quetschung im Rohzustand und den Querschnitt einer extrudierten und gesinterten BSCF-Doppelkapillare. Das realisierte Bauteil zeigt offensichtlich gravierende Abweichungen von der Zielgeometrie.



Abbildung 6: Zielgeometrie des Querschnitts, Schema der Verschlusstechnik, realer Querschnitt einer BSCF-Doppelkapillare

Aufgrund der großen Abweichungen von der Zielgeometrie war eine Verwendung derartiger Membranen in einem realen Reaktor nicht möglich.

Der Hersteller Braun benötigte z. T. mehr als 6 Monate für Verbesserungs- bzw. Anpassungsarbeiten und war darüber hinaus zwischenzeitlich insolvent. Da im Frühjahr 2014 das Projektende absehbar war, wurden alternativ BSCF-Rohre mit einem verringertem Außendurchmesser von 7 mm hergestellt. Dadurch wurde zumindest eine gewisse Erhöhung der Packungsdichte der BSCF-Membranen im Reformer erreicht. Auf Grund der vielfachen Probleme mit dem Doppelkapillar-Werkzeug wurde nach dessen letzter Nachbesserung darauf verzichtet, für weitere Versuche das teure und nur begrenzt verfügbare BSCF-Pulver einzusetzen. Stattdessen wurden nachfolgend nur noch Versuche mit sogenannten Dummymassen unternommen, die lediglich die Funktionstüchtigkeit des Werkzeuges für die Ausbildung des Formkörpers bestätigen sollten. In Abbildung 7 sind die bei den letzten beiden Versuchen (BN480, BN500) erhaltenen Rohlinge gezeigt.



Abbildung 7: Doppelkapillarrohlinge aus Dummy-Massen zu Werkzeugtestung, links BN500 aus Ba-TiO₃, rechts BN480 aus Cordierit

Der rechte Rohling (Cordierit) zeigt die Situation vor der letzten Änderung, der linke Rohling (BaTiO₃) das Ergebnis danach. Auch nach der letzten Änderung des Werkzeuges sind die Ungleichmäßigkeiten zwischen dem inneren und dem äußeren Rohr noch vorhanden. Insbesondere war der Massefluss im

Innenbereich zu stark. Versuche zur Abbremsung des Masseflusses im Innenbereich scheiterten daran, dass das überströmende Außenrohr nunmehr gekräuselt austrat. Es war somit nicht möglich, geeignete Rohlinge mit der angestrebten Geometrie einer einseitig verschlossenen Doppelkapillare zu extrudieren. Die Extrusion einseitig geschlossener BSCF-Einkanalrohre mit größeren Durchmessern (10 mm, 7 mm) aus BSCF konnte hingegen erfolgreich durchgeführt werden. Eine Übersicht über die extrudierten BSCF-Versätze und die Versuche mit den Dummy-Massen (Cordierit oder BaTiO3) gibt Tabelle 5.

Pulvercharge	Extrusionscharge	Geometrie: Außen-Ø /Innen-Ø [mm]		
P340	BN310	3,2/2,6 (WS = 0,3)		
P375	BN330	7/5		
P443	BN371(1)	10/8		
P443	BN377	Doppelkapillare		
P566	BN389	3,2/2,3 (WS = 0,45)		
P566	BN391	Doppelkapillare		
P566	BN399	7/5		
P566	BN400	3,2/2,3 (WS = 0,45)		
P566	BN429	Doppelkapillare		
	BN480	Doppelkapillare mit Cordierit-Masse		
	BN500	Doppelkapillare mit BaTiO ₃ -Masse		
P566	EC101	10/8		
P566	EC111	10/8		
P566	EC111(26)	10/8		
P566	EC111(58)	10/8		
P566	EC111(57)	10/8		

Tabelle 5: Extrusionen von BSCF-Membranen

Für den Aufbau des Reformers wurden in Absprache mit dem Projektpartner ZBT 20 BSCF-Membranrohre mit einem Außendurchmesser von 7 mm extrudiert. Sie wurden an einem Ende durch diffusives Reaktionssintern mit uniaxial gepressten, gesinterten BSCF-Tabletten durch diffusives Reaktionssintern gasdicht verschlossen. Die Leckrate der gelieferter BSCF-Membranrohre wurden wurde auf einem Leckagemesstand quantitativ bestimmt. Als tolerierbare Leckage wurde aufgrund der zu erwartenden O₂-Durchsätze 0,01 Nml/cm²/min festgelegt. Tabelle 6 enthält die gelieferten Membranrohre für den Aufbau des Reformers.

Tabelle 6: An das ZBT gelieferte BSCF-Membranen (Durchmesser 7/5 mm)

Nr.	Chargen-Nr.	Leckage [Nml/cm ² /min]	Nr.	Chargen-Nr.	Leckage [Nml/cm ² /min]
01	BN330 (10b)	0,00106	11	BN399 (10a)	0,000716
02	BN330 (4a)	0,000316	12	BN399 (12a)	0,00E+0
03	BN330 (4b)	0,000358	13	BN399 (13a)	0,00191
04	BN330 (11a)	0,000721	14	BN399 (1a)	0,00E+0
05	BN330 (11b)	0,00165	15	BN399 (7a)	0,000478
06	BN399 (2a)	0,00E+0	16	BN399 (8a)	0,000966
07	BN399 (5a)	0,000892	17	BN399 (6a)	0,000602
08	BN399 (5b)	0,000262	18	BN399 (14a)	0,0000552
09	BN399 (9a)	0,000383	19	BN399 (11a)	0,000298
10	BN399 (9b)	0,0000728	20	BN399 (3a)	0,0000452

3.2.3 Herstellung von porösen Magnesiumoxid-Schutzrohren

Aufgrund der unzureichenden Stabilität von BSCF unter stark reduzierenden Bedingungen sollte poröse Keramik als Gasdiffusionsbarriere im Laborteststand und im aufzubauenden Reformer eingesetzt werden. Dabei war es insbesondere erforderlich, die offene Porosität der porösen Keramik gezielt einzustellen und zu variieren, um durch anschließende Testung deren Schutzwirkung entsprechend beurteilen zu können. Als inertes keramisches Material wurde MgO gewählt, da es in direktem Kontakt zu BSCF bei hoher Temperatur nur geringe Reaktivität zeigt. Etablierte Materialien wie Al₂O₃basierte technische Keramiken und Silikatkeramiken o. ä. zeigen hingegen mit BSCF bereits bei mittleren Temperaturen einsetzende Reaktionen anhand auftretender Verfärbungen an. Bei Einsatztemperatur (ca. 850 °C) kommt es zur Bildung von Schmelzphasen und damit zur Zerstörung von Membran- und Schutzrohr. Die MgO-Schutzrohre sollen als Gasdiffusionsbarriere wirken, also die reduzierend und korrosiv wirkenden Gase (H₂, CO) von der BSCF-Membran fernhalten und extrem niedrige O2-Partialdrücke an der Membran vermeiden. Deshalb war die Einstellung einer mittleren offenen Porosität und deren gezielte Anpassung erforderlich, um die für eine stabile Reaktionsführung geeigneten Porenparameter identifizieren zu können. Die Herstellung erfolgte entsprechend den am IKTS in Hermsdorf üblichen Verfahren mittels Extrusion von Versätzen aus unterschiedlichen MgO-Pulverchargen.

In Tabelle 7 sind die eingesetzten zwei unterschiedlichen MgO-Pulver mit den erreichten Porositätskennwerten der extrudierten MgO-Rohre aufgelistet. In den Untersuchungen zur reaktiven Umsetzung des Ethanols zeigte sich, dass mit den Versätzen aus beiden Pulverchargen und der resultierenden offenen Porosität von ca. 16 - 20 Vol-% bereits eine deutliche Verbesserung der Langzeitstabilität der BSCF-Membranen erreicht werden konnte, ohne die O₂-Permeation zu stark zu verringern. Dementsprechend wurden entsprechende Versätze auch für den Aufbau des Reformers am ZBT ausgewählt. Aufgrund der angestrebten geringeren Baugröße des Reformers wurde der Außendurchmesser der MgO-Rohre durch Verwendung eines anderen Extrusionsmundstücks auf ca. 11 mm verringert. Entsprechende MgO-Rohre der Chargen BN463 und BN470 wurden ans ZBT geliefert.

Pulver-	MgO	mittl.	Extrusions-	off. Porosität	mittl. Poren- Ø	Außen- Ø
charge	-Gehalt	Korn-Ø	charge	[Vol-%]	[µm]	/Innen-Ø
	[M-%]	[µm]				[mm]
P477	99,3	4,1	BN411(6)	19,9	1,0	15/13
P390	99,0	2,2	BN412	15,9	2,0	15/13
P477	99,3	4,1	BN463	18,6	1,6	11,25/8,9
P477	99,3	4,1	BN470			11,2/8,8

 Tabelle 7: MgO-Schutzrohr-Versätze und Porositätskennwerte

3.3 Aufbau und Test einer Labor-Lösung

Durch die festgestellten erheblichen Herausforderungen und des damit verbundenen hohen Risikos wurde ein zusätzlicher Entwicklungsschritt hinzugefügt, indem zunächst von dem Rohrmembran-Bündelkonzept abgewichen und ein Einzelkerzenkonzept umgesetzt wird. Abbildung 8 zeigt den Aufbau und die Hauptabmessungen der Labor-Lösung des Einzelkerzenkonzeptes.



Abbildung 8: Geometrie der Labor-Lösung des Ethanol POX Reformermoduls

Eine Hochskalierung auf 300 W_{th} ist durch ein Numbering-Up zu erreichen. Bereits in der Labor-Lösung wird ein Schutzrohr aus MgO sowie eine Katalysatorwabe zur Nachreformierung eingesetzt (Abbildung 10). Das Ethanol POX Reformermodul wurde in Bezug auf die O₂-Permeation und den Umsatz intensiv Vermessen sowie ein Simulationsmodell der O₂-Permeation entwickelt und anhand experimenteller Daten parametrisiert und validiert.

3.3.1 O₂-Permeation/Umsatz im Kontakt zu Ethanoldampf

Zur Messung der O₂-Permeation von Membranrohren im Kontakt mit Ethanoldampf wurde ein vorhandener, in Abbildung 9 abgebildeter Rohrmessstand auf den Einsatz von flüssigem Ethanol umgebaut. Für die Dosierung des flüssigen Ethanols wurde eine HPLC-Pumpe eingesetzt, die eine sehr gut reproduzierbare Einbringung geringer Mengen erlaubte. Das flüssige Ethanol wurde zu Beginn der Untersuchungen direkt danach in einem Verdampfer verdampft und dem Reaktor in gasförmigem Zustand zugeleitet. Aufgrund der langsamen Erwärmung des Ehanoldampfes kam es dabei zu starken Rußablagerungen zwischen dem äußerem Reaktorhüllrohr und dem porösem MgO-Rohr.





Abbildung 9: Rohrmessplatz mit Druckreaktor für die Synthesegas-Erzeugung

Die Einbringung des Ethanols in den Reaktor wurde deshalb so umgebaut, dass sie in flüssiger Form durch eine dünne Stahlkapillare erfolgt. Diese wurde bis knapp hinter die Ofenkante des Reaktors geführt. Dadurch sollte erreicht werden, dass das Ethanol bereits frühzeitig in der Kapillare verdampft und damit schnell in die Reaktionszone gelangt. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 10 dargestellt.



Abbildung 10: CAD-Entwurf des umgebauten Rohrmessplatzes mit Detailzeichnungen, links: Schema des Aufbaus im Bereich der Katalysatorwabe oberhalb der O₂-Membran (grün) und des porösen MgO-Rohres; rechts: Anschluss der konzentrischen Rohre an die Gase und Einleitungskapillare für Ethanol

Im Gegensatz zur gezeigten horizontalen Darstellung wurde der Reaktor stets in senkrechter Lage betrieben. Die Detailzeichnungen in Abbildung 10 zeigen links die auf dem MgO-Rohr aufsitzende Katalysatorwabe, rechts die Eindichtung der Gaszuleitungen und der Ethanol-Kapillare. Das Ende der offenen Kapillare befindet sich bereits in einem Bereich, der typischerweise ca. 450 °C aufweist. Dadurch konnte die geschilderte Rußbildung stark unterdrückt werden.

Den schematischen Aufbau der Steuerung und Datenerfassung des Reaktors zeigt Abbildung 11 links, rechts ist die Anordnung des Membranrohres im porösen Schutzrohr dargestellt. Innerhalb des Membranrohrs dient eine Spüllanze der Einbringung der Luft. Der Luftstrom wurde über einen MFC eindosiert, zusätzlich zum dargestellten Schema der Datenerfassung wurde der O₂-Partialdruck der die Abluft mittels YSZ-Sensoren kontrolliert. Dadurch konnte die in den Reaktor durch die Membran eintretende Sauerstoffmenge quantitativ erfasst werden.



Abbildung 11: Schaltungschema des Rohrmessplatzes und schematische Darstellung des Druckreaktors für die Synthesegas-Erzeugung

Die Messung der Gasdurchsätze erfolgte mit einem Prozess-GC. Ein typisches Gaschromatogramm des aus Ethanol erzeugten Synthesegases zeigt Abbildung 12, ebenso die Gasdurchsätze von CO, H₂ und O₂ in Abhängigkeit vom Ethanoldurchsatz. Für die relevanten Gase CO, CO₂, H₂ wurden über MFC's definierte Gasmischungen erzeugt und entsprechende Chromatogramme aufgenommen. Die entsprechenden Kalibrierkurven sind in Abbildung 13 gezeigt. Auf Basis dieser Kalibrierfunktionen erfolgte die Berechnung der Gasdurchsätze von CO, H₂ und CO₂. Die eingebrachte O₂-Menge wurde hingegen aus dem Luftdurchsatz an der Membran und dem O₂-Partialdruck der O₂-abgereicherten Luft errechnet. Insgesamt konnten damit die Gasdurchsätze vollständig bilanziert werden.



Abbildung 12: Zuordnung der typischen Gasbestandteile im Gaschromatogramm; Gasdurchsätze abhängig vom Ethanoldurchsatz



Abbildung 13: Kalibrierkurven der Gasbestandteile CO, H2 und CO2

Zur Modellierung der O₂-Permeation entlang des Membranrohres war die Kenntnis der Temperaturverteilung erforderlich, da diese die O₂-Permeation exponentiell beeinflusst. Aus diesem Grund wurde die Membrantemperatur durch Verschieben eines Mantelthermoelementes innerhalb des Membranrohres ausgemessen. Die Variation der Temperatur entlang der Membranachse zeigt Abbildung 14.

Offensichtlich trägt nur ein kurzer Abschnitt des gesamten Membranrohres zur O₂-Permeation bei, da die Temperatur erst im oberen Drittel (rechte Seite des Diagramms) des Reaktors ausreichend hoch (> 650 °C) ist. Der nachgeschaltet Ni-Kat liegt bereits wieder in einem Bereich erneut fallender Temperatur und erreicht nur eine Temperatur von etwa 800 °C. Dies ließ eine unzureichende katalytische Aktivität für die Reformierung erwarten. Darüber hinaus wurde nach mehreren Versuchen am ausgebauten MgO-Rohr und an der Membran Rußabscheidungen gefunden. Diese beginnen typischerweise nach der Austrittsöffnung der Ethanolkapillare. Dies zeigt, dass die thermische Zersetzung des Ethanols unter O₂-Mangel sehr schnell verläuft und erst bei ausreichend O₂-Zugabe durch die Partialoxidation überkompensiert wird.



Abbildung 14: Temperaturprofil des Reaktors, Markierung zeigt Beginn geschwärzter Membranbereiche Abbildung 15 zeigt die Temperaturverläufe des Ofens, an der Membran und an der Katalysatorwabe. Während die Membrantemperatur nur geringfügig von der Ofentemperatur abweicht, ist die Katalysatortemperatur deutlich geringer. Dies ist vermutlich durch die Endothermie der Reformierungsreaktion bedingt, die bevorzugt am Katalysator abläuft. Andererseits ist eine effiziente Umsetzung aufgrund der niedrigen Katalysatortemperatur eigentlich nicht zu erwarten.

Während des Versuchs wurde der Ethanoldurchsatz schrittweise bis auf ca. 6 mmol/min gesteigert und der Luftdurchsatz ebenfalls schrittweise verändert. Obwohl z. T. bei konstantem Ethanoldurchsatz der Luftdurchsatz wieder stark reduziert wurde, blieb das Verhältnis von H₂/CO im Synthesegas über lange Zeiten hauptsächlich zwischen 2 und 2,4. Eine klare Abhängigkeit von den eingestellten Betriebsbedingungen (Luft-/ Ethanoldurchsatz) kann dabei nicht erkannt werden.

Im gesamten Prozessverlauf wird zusätzlich auch CO_2 gebildet, wobei der mittlere Gehalt dieses Gases ca. 10 – 15 Vol-% beträgt. Dementsprechend findet vermutlich bereits die Wassergasshiftreaktion statt. Auch für den CO_2 -Umsatz hier lässt sich kein klarer Zusammenhang des Umsatzgrades von den Betriebsbedingungen erkennen.

Die Membran wurde im Gegensatz zu anderen Messungen während dieser Messung nicht beschädigt. Beim Ausbau der Membran zeigten sich jedoch stumpfe schwarze Ablagerungen auf der oberen Hälfte (s. Abbildung 16). Anhand des Temperaturprofils kann man erkennen, das in diesem Bereich die O₂-Permeation einsetzen sollte (\approx 630 °C). Unter thermodynamischen Gesichtspunkten ist für diese Bedingungen eher mit einer konkurrierenden Oxidation des Ethanols zu rechnen. Dieser Widerspruch konnte bislang nicht geklärt werden.



Abbildung 15: Temperaturen im Reaktor sowie Eduktdurchsätze und H₂/CO-Verhältnis im Produktgas



Abbildung 16: Membran nach dem Ausbau aus dem Reaktor, oben: Membranrohr im Halter, unten: Bereich der Membran in welchem sich vermutlich Ruß abgelagert hat

Die Variation der Durchsätze der Produktgaskomponenten mit dem Ethanoldurchsatz ist in Abbildung 17 links gezeigt. Während dieses Testbetriebs wurde entsprechend Abbildung 17 rechts auch der Luftdurchsatz unabhängig variiert. Dies beeinflusst die in den Reaktor eingebrachte O₂-Menge und sollte sich ebenfalls auf die Umsätze auswirken. Die realen Auswirkungen auf die Menge an Produktgasen und auf das Verhältnis der Produktgaskomponenten zueinander sind jedoch offensichtlich gering. Es dominiert die Zunahme des Synthesegasdurchsatzes mit zunehmendem Ethanoldurchsatz.

Abbildung 17 rechts zeigt außerdem, dass die durch die Membran ins System eintretende O₂-Menge wesentlich stärker vom Volumenstrom der Luft als vom Ethanoldurchsatz abhängt.



Abbildung 17: Links: Durchsatz der Produktgaskomponenten in Abhängigkeit vom Ethanoldurchsatz: Rechts: O₂-Permeation in den Reaktionsraum bei variierendem Ethanol- und Luftdurchsatz

In gewissen Grenzen passt sich demnach der O₂-Durchsatz offensichtlich selbsttätig dem Ethanol-Durchsatz an. Eine Verringerung des Luftdurchsatzes bei konstantem Ethanoldurchsatz führt erwartungsgemäß zur Absenkung des O₂-Durchsatzes. In beiden Fällen kann der experimentelle Befund einer veränderten O₂-Permeation auf die Änderung der O₂-Partialdrücke und die dementsprechend veränderte Triebkraft für den O₂-Transport zurückgeführt werden.

Die Zusammensetzung des Produktgases während der Durchsatzvariationen von Ethanol und Luft ist in Abbildung 18 dargestellt. Offensichtlich liegt der H₂-Gehalt bei durchschnittlich 60 Vol-%. Er kann durch eine nachgeschaltete Wassergas-Shift (WGS) unter Oxidation des CO-Anteils weiter erhöht werden.

Theoretisch wird für einen angestrebten Umsatz von 1 mol Ethanol mit 0,5 mol O2 entsprechend

$$C_2H_5OH + 0,5 O_2 <-> 2 CO + 3 H_2$$

ein Verhältnis von H₂ : CO von 3 : 2 erwartet, so das ca. 40% CO im Produktgas enthalten sein sollten. Der im Vergleich zum H₂-Gehalt etwas erniedrigte CO-Gehalt von ca. 25 Vol-% deutet allerdings darauf hin, dass die WGS bereits teilweise stattgefunden hat. Dieser Befund wird durch den merklichen CO₂-Gehalt im Syngas gestützt. Letzteres kann jedoch u. U. auch damit erklärt werden, dass der Reformierungskatalysator nicht ausreichend aktiv ist (zu niedrige Temperatur).



Abbildung 18: Variation des Ethanoldurchsatzes (und Luft) über der Zeit und resultierende Durchsätze von H2, CO, und CO2

Zusammenfassend kann konstatiert werden, dass eine Partialoxidation von Ethanol in einem Membranreaktor unter Verwendung gemischt leitender Membranen prinzipiell machbar ist.

3.3.2 Simulation O₂-Permeation und Materialbeanspruchung

Die Berechnung der O₂-Permeation verwendet ein Permeationsmodell, das auf einer modifizierten Wagner'schen Gleichung basiert. Dieses Modell wurde am Fraunhofer IKTS entwickelt und anhand experimenteller Daten durch Mehrparameteridentifikation parametrisiert. Als Datenbasis wurden Messungen an planaren Membranen geringer Abmessungen (zyl. Tabletten mit 15 mm Durchmesser) verwendet. Für die Berechnung der O₂-Permeation rohrförmiger Membranen wurde zunächst das Permeationsmodell auf die einfache Rohrgeometrie angewendet und validiert.

Bei rohrförmigen Membranen muss im Gegensatz zu planaren Membranen mit geringer Membranfläche die Orientierung der Gasströme zur Membran und zueinander werden. Man unterscheidet in Analogie zu Wärmetauschern eine Querbeströmung (quer zur Membran- bzw. Rohrachse) mit dem Sweep- oder dem Feedgas, wobei die andere Komponente jeweils entlang der Membranachse (im Innern des Membranrohres) strömt. Weiterhin ist zwischen Gleichstrom von Feed- und Sweepgas und Gegenstrom von Feed- und Sweepgas zu unterscheiden. Wenn die Gasdurchsätze auf die beströmte Membranlänge optimal abgestimmt sind, kann man im Idealfall für den Gleichstrombetrieb maximal eine Angleichung der O₂-Partialdrücke im Feed- und Spülgas aneinander erreichen. Demgegenüber ist im Gegenstrombetrieb unter den gleichen Voraussetzungen sogar eine Umkehrung der O₂-Partialdruckverhältnisse möglich. Dementsprechend ist damit bei gegebener Membrangeometrie ein höherer O₂-Durchsatz für den Gegenstrombetrieb erreichbar. Für die unterschiedlichen Orientierungen der Gasströme zur Membran und zueinander wurden Berechnungsmodelle im Tabellenkalkulationsprogramm Excel erstellt, die entlang der Membranachse oder entlang des Membranumfangs die lokale O₂-Permeation pro Flächenelement berechnen. Diese lokal durchtretenden O₂-Mengen werden numerisch aufsummiert und in die entsprechend veränderten O₂-Partialdrücke im Feed- und Sweepgas umgerechnet. Basierend auf diesen wird die O₂-Permeation für das nächste Flächenelement berechnet. Die gesamte Lösung erfordert eine iterative numerische Berechnung in der Tabellenkalkulation.

Abbildung 19 zeigt schematisch die Luftströmung im Membranrohr des Laborteststandes und die entlang der Membranachse auf Basis experimentell bestimmten Temperatur berechnete O₂-Permeation. Für einen Luftdurchsatz von 200 Nml/min lag der experimentell bestimmte gesamte O₂-Durchsatz bei 40 Nml/min. Die Berechnung der O₂-Permeation basierte entsprechend den Vorbetrachtungen auf der experimentell ermittelten lokalen Temperatur, der realen Membrangeometrie, dem vorgenannten Luftdurchsatz entlang der Membranachse unter Verwendung eines konstanten O₂-Partialdrucks auf der Sweepgasseite (im Zwischenraum MgO-Schutzrohr und Membran). Anschließend wurde der O₂-Partialdruck auf der Sweepgasseite iterativ verändert, bis eine minimale Abweichung des berechneten gesamten O₂-Durchsatzes vom experimentellen Wert (40 Nml/min) erreicht war. Durch diese inverse Berechnung wurde der für die O₂-Permeation wirksame Wert des sweepgasseitigen O₂-Partialdrucks zu 10 mbar (absolut) ermittelt.



Abbildung 19: Simulierte O₂-Permeation für die reale Temperaturverteilung entlang der Membranachse für 200 Nml/min Luftdurchsatz

Diese Berechnung zeigt, dass unter den aufgeführten Bedingungen niedrige O₂-Partialdrücke an der Membran durch den Einsatz der Diffusionssperre sicher vermieden werden können. Darüber hinaus sind mit der entwickelten Berechnungsystematik prinzipiell die Auswirkungen unterschiedlich orientierter Gasströme auf die O₂-Permeation möglich. Außerdem können daraus Rückschlüsse auf lokale Extrema der O₂-Partialdrücke gezogen und die Gasdurchsätze auf die Membrangeometrie abgestimmt werden.

Die Materialbelastung aufgrund der chemischen Dehnung entspricht somit im Wesentlichen derjenigen des Vakuumbetriebs. Es wurde bereits mehrfach gezeigt, dass für diesen Fall auch bei hohen Abweichungen von der Idealgeometrie des Bauteils nur geringe mechanisch bedingte Zugspannungen von weniger als 0,2 MPa resultieren. Die chemisch bedingten Zugspannungen liegen zwar bei ca. 10 MPa, werden jedoch beim Material BSCF unter konstanten Betriebsbedingungen durch Relaxation (Hochtemperaturkriechen) relativ schnell abgebaut. Auf entsprechende neue Berechnungen wurde deshalb verzichtet.

Abbildung 20 listet die bei der Umsetzung von Ethanol zu H₂ möglichen Reaktionen auf. Für die Nutzung in der PEM wird ein maximaler H₂-Anteil angestrebt, außerdem muss CO vor dem Eintritt in die Zelle eliminiert werden. Dementsprechend soll nach der Partialoxidation das CO durch die Wassergasshiftreaktion in weiteren H₂ umgesetzt werden. Für den Betrieb des Laborreaktors war jedoch vor allem die Optimierung der Partialoxidation von Bedeutung.

Reaction aimed: partial oxidation:	$C_2H_5OH + \frac{1}{2}O_2 \implies 2CO + 3H_2$	E: O = 1 : 0.5
	$C_2H_5OH + O_2 \iff CO_2 + CO + 3H_2$	E : O = 1 : 1
water gas shift:	$CO + H_2O \iff CO_2 + H_2$	
total reaction:	$C_2H_5OH + O_2 + H_2O \implies 2CO_2 + 4H_2$	
Competitive reacti total oxidation: pyrolysis:	ons: $C_2H_5OH + 3O_2 \iff 2CO_2 + 3H_2O$ $C_2H_5OH \iff C + CO + 3H_2$	E: O = 1 : 3 E: O = 1 : 0
Following reaction steam reforming:	s: $C_2H_5OH + H_2O \iff 2CO + 6H_2$	
CO ₂ reforming:	$2C_2H_5OH + CO_2 \iff 4CO + 6H_2$	
soot elimination	$C + H_2 O \iff CO + H_2$	

Abbildung 20: Mögliche Reaktionen bei der Partialoxidation von Ethanol

Bei der Bildung von Synthesegas aus Kohlenwasserstoffen laufen statt einer einfachen Partialoxidation in der Regel mehrere Reaktionen nebeneinander ab. Die Gesamtreaktion ist nur summarisch zu beobachten, da es zunächst typischerweise zu einer Totaloxidation eines Teils des KW kommt und die aus der Totaloxidation stammenden Reaktionsprodukte sich danach in Reformierungsreaktionen mit unumgesetzten KW umsetzen. Da ein Großteil des Sauerstoffs für die Totaloxidation verbraucht wird, können im Reaktor lokal sehr geringe O₂-Konzentrationen auftreten. Dort kann es zur thermischen Zersetzung des KW bzw. zur Pyrolyse kommen, die zur Abscheidung von Kohlenstoff führt und damit gefährliche Betriebszustände von Reaktoren hervorrufen kann.

Aus diesem Grund wurde die Gleichgewichtszusammensetzung für das System der möglichen Reaktanden mit dem Programm Factsage[®] berechnet, um Grenzen der C-Bildung und Möglichkeiten zu deren Vermeidung zu identifizieren. Abbildung 21 zeigt die temperaturabhängige Gleichgewichtslage für das System, wenn nur geringe O₂-Gehalte durch Eintrag über die Membran realisiert werden können. Es zeigt sich, dass dann unterhalb 700 °C C-Ausscheidung stattfindet. Weitere Rechnungen ergaben, dass für die gekoppelte Zugabe von H₂O und O₂ die obere Stabilitätstemperatur von festem Kohlenstoff deutlich absinkt. Entsprechend dieser Berechnungsergebnisse wurden die Versuche im Laborreaktor bevorzugt mit wässrigem Ethanol durchgeführt, wodurch starke C-Abscheidung vermieden werden konnte.



Abbildung 21: Berechnete Gleichgewichtsanteile der relevanten Komponenten für die Synthesgasbildung aus Ethanol

3.4 Herstellung von Membranen eines Alternativmaterials

Als Alternativmaterial wurde CSFM5528 ausgewählt. Es ist zwar ebenfalls wie die anderen in Tabelle 3 aufgeführten Ca-basierten Mischleiter unter Synthesegas nicht vollständig stabil, enthält jedoch weder Co noch La. Durch die geringeren Rohstoffkosten bietet das Material damit einen Kostenvorteil. Da die O₂-Permeation von CSFM5528 im Vergleich zu BSCF wesentlich geringer ist, wurde versucht asymmetrische Membrankomponenten aus dem Material aufzubauen. Darunter versteht man die Kombination einer dünnen mischleitenden Trennschicht mit einem porösen Träger, der bevorzugt aus dem gleichen Material besteht.

Die Metallgehalte der Rohstoffe CaCO₃, SrCO₃, FeOOH und Mn₂O₃ wurden durch chemische Analyse bestimmt, die Rohstoffe im erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis eingewogen, nass vermahlen, abgesaugt, getrocknet und bei 1200 °C 12 h getempert. Der Sinterkuchen wurde anschließend von Hand gebrochen, in einer Kugelmühle nass aufgemahlen und getrocknet. Die Phasenanalyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie ergab die Ausbildung einer kubischen Perowskitphase, Hinweise für Verunreinigungen waren nicht erkennbar.

Das Pulver mit einer mittleren Korngröße von 2 µm wurde in einem Brabender Plasti-Corder[®] in einem Kneter des Typs 350 zur Porosierung mit 20 M-% PMMA Spheromeres[®] CA15 (Microbeads AG) versetzt. Als Binder wurden Hydroxypropylmethylcellulose (Dow), Methylhydroxypropylcellulose (Hercules) und Wasser zugegeben. Zur Verminderung der Reibung wurden außerdem und Polyethyl-

englcol (Clariant) und Hydrowax X (Sasol) verwendet. Die Mischung wurde anschließend im Kneter 1 h homogenisiert und auf einem Brabender Plasti-Corder[®] Labstation 7 zu Rohren extrudiert.

Die Beschichtung erfolgte durch die Verwendung eines im dip-coating-Verfahren.

In mehreren Vorversuchen wurden verschiedene Beschichtungsschlicker auf ihr Schwindungsverhalten während der Sinterung getestet. Der Feststoffgehalt des Schlickers und der Anteil an Binder (Ethylcellulose, Sigma) beeinflusste dieses ebenso wie die Viskosität des Schlickers, die sich darüber hinaus stark auf die Schichtdicke auswirkt. Eine zufriedenstellende Übereinstimmung im Schwindungsverhalten wurde schließlich mit einem optimierten Schlicker erreicht, der eine Viskosität von 1600 mPas aufwies. Die getrockneten, ungesinterten Rohre bzw. Kapillaren wurden mit diesem Schlicker beschichtet, die Schicht danach 3 Stunden bei 80 °C getrocknet und anschließend bei 1400 °C 1 Stunde gesintert. REM-Aufnahmen der entstehenden dichten Deckschicht sind in Abbildung 22 in der Draufsicht und im Bruch gezeigt. Die Trennschicht erscheint defektarm und weist eine Schichtdicke von ca. 40 μ m auf.





Abbildung 22: Rasterelektronische Aufnahme einer Oberfläche (links) und eines Bruchs einer asymmetrischen CSFM5528-Membran

Die Leckrate der Proben wurde bei Raumtemperatur in einem Vakuumteststand aus dem Druckanstieg der evakuierten Proben über der Zeit bestimmt. Bei Probenlängen von 70 mm wurden gasdichte Proben erhalten. Bei größeren Längen von 300 mm traten noch einzelne Defekte auf, so dass eine spezifische Leckrate von 0,5 Nml/cm²/min erreicht wurde.

Die O₂-Permeation von asymmetrischen CSFM5528-Kapillaren mit einer Länge von 30 cm wurde in einem Rohrmesstand im Vakuumbetrieb bei verschiedenen, jeweils konstanten Temperaturen von 700 bis 1000 °C vermessen. Bei jeder Temperatur wurde der Vakuumdruck auf der Permeatseite definiert variiert, während auf der Feedseite Luft bei Normaldruck anlag. Die beheizte und für die O₂-Permeation aktive Membranlänge betrug dabei ca. 10 cm. Der O₂-Durchsatz wurde nach der Vakuumpumpe mit einem Massflowmeter gemessen, die O₂-Reinheit mit einem paramagnetischen O₂-Sensor bestimmt. Abbildung 23 zeigt links den O₂-Durchsatz für unterschiedliche Temperaturen in Abhängigkeit von der Triebkraft, rechts den korrespondierenden O₂-Gehalt im Permeat.

Die O₂-Permeation steigt typischerweise exponentiell mit der Temperatur, was in Abbildung 23 links in dem starken Anstieg des O₂-Flusses zwischen 900 und 1000 °C sichtbar wird. Die Zunahme mit der Triebkraft verläuft nur bei geringen Triebkräften linear und flacht bei höheren ab. Ursache dafür sind vakuumseitige Druckverluste, die die eigentlich wirkende Triebkraft gegenüber dem nominellen Wert vermindern.

Abbildung 23 rechts zeigt deutlich, dass der O₂-Gehalt im Permeat mit der Temperatur und der Triebkraft steigen. Bei konstanter Temperatur ist diese Zunahme zunächst eine direkte Folge der mit der Triebkraft steigenden O₂-Permeation, die deutlich stärker steigt als der nahezu konstante Luftdurchsatz durch die vorhandenen Lecks. Bei Temperaturerhöhung ist die Steigerung des O₂-Gehaltes noch wesentlich stärker ausgeprägt, da mit steigender Temperatur die Luftleckage aufgrund der steigenden Gasviskosität sinkt, die O₂-Permeation jedoch exponentiell steigt. Dadurch werden bei 1000 °C trotz merklicher Leckage der Membran relativ hohe O₂-Gehalte von ca. 80 Vol-% erreicht.



Abbildung 23: O₂-Permeation und O₂-Reinheit von CSFM5528-Kapillaren (ca. 3 mm Außendurchmesser) im Rohrmesstand (aktive Membranlänge ca. 10 cm) in Abhängigkeit von der Triebkraft für verschiedene Temperaturen

Die mit den CSFM5528-Membranen erreichte O_2 -Reinheit ist für einen technischen Einsatz im Ethanol-Reformer noch deutlich zu gering. Deshalb wurde in Absprache mit dem ZBT darauf verzichtet, einen Reaktor mit diesen Membranen auszustatten. Das Potential dieser asymmetrischen Membranen für Hochtemperaturanwendungen oberhalb 900 °C ist jedoch hoch.

3.5 Charakterisierung von Membranen nach dem Einsatz

Zu Beginn der Arbeiten wurde das Ethanol vor dem Eintritt in den Reaktor in einem separaten Verdampfer verdampft und innerhalb des Reaktors zur vollständigen Erwärmung entlang der Außenhülle des Reaktors geführt. Entsprechend Abbildung 24 kam es dabei zu starker Rußabscheidung am porösen MgO-Rohr und auf dem Membranrohr. Letzteres brach bei mehreren Versuchen, wobei die Ursachen dafür nicht klar erkennbar waren. In mehreren Fällen kam es aber sehr wahrscheinlich zu einem direkten Kontakt des Membranrohres zum MgO-Rohr und mechanischen Spannungen, die zu einer Zerstörung führten.

Der bereits angesprochene Umbau der Ethanoldosierung auf eine Einleitung im flüssigen Zustand durch eine Stahlkapillare hatte entsprechend Abbildung 25 eine deutlich verringerte Rußbildung zur Folge. Die Rußabscheidung ist darüber hinaus relativ eng auf den Bereich um das offene Ende der Einleitungskapillare begrenzt. Die über 48 h laufende BSCF-Membran zeigte in dem Bereich der Ethanol-Eindosierung einen oberflächlichen Riss, der die Trennfunktion jedoch während des Versuchs nicht beeinträchtigt hatte.



Abbildung 24: Rußbildung bei langsamer Ethanol-Dosierung



Abbildung 25: Rußbildung bei beschleunigter Dosierung von Ethanol über eine Einleitungskapillare; Rechts: oberflächlicher Riss in BSCF-Membran

Die Untersuchungen im Bereich der Rissbildung mittels REM/EDX ergaben, dass im Bereich der Oberflächenschicht ein teilweiser Phasenzerfall des BSCF eintritt. Abbildung 26 belegt dies anhand von EDX-Messungen an unterschiedlichen Punkten im Bereich der Rissbildung. Offensichtlich ist in unterschiedlichen Bereichen eine An- bzw. Abreicherung bestimmter Elemente zu beobachten. Vermutlich zerfällt die ursprüngliche Perowskitphase $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ in Perowskitphasen mit differierendem Co- und Fe-Gehalt.

Abbildung 27 belegt, dass an der Membranoberfläche unter Synthesegasbedingungen bereits nach 48 h eine ca. 20 µm dicke Korrosionsschicht entsteht. Innerhalb dieser Schicht sind in der Draufsicht Mikrorisse und Phasenneubildungen zu erkennen, die sich stark von der Ansicht der der Luft ausgesetzten Oberfläche unterscheiden.



Abbildung 26: EDX-Messungen an einer BSCF-Membran (Syngas- bzw. Außenseite): rot – BSCF-Referenzprobe; braun – (REM: dunkle Bereiche in der Oberfläche): Anreicherung von Ba, Sr, weniger Co, kein Fe; Grün – (REM: hellere Bereiche in der Oberfläche): Anreicherung Fe, weniger



Abbildung 27: REM-Bilder an Bruchfläche und Oberfläche auf der Synthesegas- und der Luftseite

3.6 Konstruktion und Fertigung einer technischen Lösung

3.6.1 Optimierte Konstruktion

Die Konstruktion der ersten Reaktoren mit austauschbaren metallischen Hochtemperaturdichtungen wurde komplett überarbeitet. Um den Reaktor noch kompakter zu gestalten, wurde eine lasergeschweißte Konstruktion erstellt.

Vorteile:

- Reduzierung der thermischen Masse und Wärmesenken
- Reduzierung der Oberfläche und damit der Wärmeverluste
- Einfachere Wärmedämmung durch zylindrische Kontur
- Reduzieren von Dichtungsproblematiken
- modularer Aufbau möglich
- einfachere Temperaturüberwachung mit 10 Temperatur-Messstellen
- exakte Überwachung des Reaktionsfortschrittes mit 3 lokalen Stellen zur Probenentnahme

Damit ist eine einfachere Aufheizung möglich, so dass keine großen thermischen Spannungen entstehen. Die Entstehung von Kondensat im kälteren Flanschbereich kann verhindert werden. Eine Zerlegbarkeit z.B. für den Austausch der Membran ist durch das Auftrennen einer einzigen Schweißnaht weitgehend gewährleistet.

Die Einbringung des Ethanols in den Reaktor in flüssiger Form durch eine dünne Stahlkapillare wurde verworfen und durch eine Ringspaltzuführung über den gesamten Umfang des Eintrittsbereiches der Rohrkapillare ersetzt. Lokale Temperaturerhöhungen werden dadurch vermieden. Eine schnelle Verdampfung und Zuführung in die Reaktionszone bleiben gleichzeitig gewährleistet.

Das Fügen des Reaktors wurde im Rahmen einer vorhabenbezogenen Aufwendung der PSL Technik GmbH durchgeführt.

Das Reformermodul ist im Wesentlichen in drei Bereiche unterteilt:

- 1. Der Eduktbereich
- 2. Der Reaktionsbereich
- 3. Der Reformer/Produkt Bereich

Der **Eduktbereich** besteht aus einem Drehteil, welches die Zuführung von Ethanol/Wasser, Luft und der Thermoelemente für die Primärseite der Membran bewerkstelligt und in Abbildung 28 dargestellt ist.



Abbildung 28: Eduktbereich

Zusammen mit dem Gehäuserohr bildet die Eindrehung im Drehteil einen ringförmigen Vorraum (A), in den Ethanol bzw. das Ethanol-Wasser-Gemisch möglichst im verdampften Zustand geleitet wird. Die tangentiale Zuführung (B) erzeugt eine Drallströmung. Zusammen mit dem Druckverlust über den schmalen Ringspalt (C) soll diese zur Vergleichmäßigung der Strömung über den Umfang des Ringspaltes und zu einer Homogenisierung des Eduktstroms in den Reaktionsraum beitragen. Dadurch ist im Vergleich zur unverdampften "nassen" Einspritzung über ein Kapillarrohr in den Reaktionsraum die Gefahr zur Rußbildung deutlich reduziert. Zur Vergrößerung der Oberfläche kann der Edukt-Vorraum mit einem Stahlgewirk befüllt und so als Überhitzer oder optional als Verdampfer genutzt werden. Die Abfuhr der abgereicherten Luft (Abbildung 5, N₂) erfolgt von oben nach unten ebenfalls über dieses Drehteil. Dazu bildet eine zentrische Axial-Bohrung im Drehteil (Abbildung 28 D) mit der Luftlanze (E) einen weiteren Ringspalt, durch den die abgereicherte Luft bis zu einem rechtwinklig angeschweißten Rohr (F) strömt und dort radial abgeführt wird. Die Frischluft strömt von unten durch die Luftlanze und wird durch die abgereicherte und erhitzte Luft im Gegenstrom erwärmt. Durch eine Verlängerung dieses Ringspaltes, z.B. durch anschweißen eines weiteren Rohres an das untere Ende des Drehteils, ist eine Steigerung der Wärmeübertragung erzielbar. Die Luftlanze wird mit einer Klemmring-Verschraubung (G) in ihrer Höhe fixiert und abgedichtet. Ein Austausch der Luftlanze ist damit leicht möglich. Ein Thermoelement (H) überwacht die Temperatur im Eduktvorraum. Drei weitere Thermoelemente werden über Schrägbohrungen (I) in den Ringspalt der abgereicherten Luft und dann weiter an die Innenseite der Rohrmembran in verschiedene Höhen geführt. Abdichtung und Fixierung erfolgen über an Röhrchen (J) geschweißte TC-Verschraubungen. Aufgrund des geringen Durchmessers der Thermoelemente kann nicht auf metallische Dichtungen zurückgegriffen werden. Daher wurden die Verschraubungen (K) in den kälteren Bereich gelegt und es kommen PTFE-Dichtungen zum Einsatz.

Der Reaktionsbereich besteht aus vier konzentrisch angeordneten Rohren (Abbildung 29).



Abbildung 29: Reaktionsbereich

Im Zentrum befindet sich die Luftlanze (L), die von der BSCF-Rohrmembran (M) umschlossen wird. Zum Schutz der Rohrmembran vor irreversiblen Schädigungen bei der POX-Reaktion wurde ein MgO-Rohr (N) eingesetzt. Der Reaktionsraum wird durch das Volumen zwischen MgO-Rohr und Gehäusrohr (O) gebildet. Die Strömungsführung erfolgt gemäß der Abbildung 5 c). Zur Überwachung der Temperaturen im Reaktionsraum sind in drei verschiedenen Höhen Thermoelemente radial angeschweißt (Abbildung 29 P). Im Innern der Rohrmembran wurden in den gleichen Höhen drei weitere Temperaturmessstellen durch axial von unten durch das Drehteil geführte Thermoelemente eingerichtet (Q). Auf der gegenüberliegenden Seite des Reaktorgehäuses befinden sich in verschiedenen Höhen Probenahmestellen zur Analyse der Reaktionsprodukte, um den Reaktionsfortschritt zu untersuchen (R). In Strömungsrichtung hinter dem POX-Reaktionsraum schließt sich ein kleiner weiterer Reaktionsraum an, in dem Restkohlenwasserstoffe vollständig umgesetzt werden sollen. In Abbildung 30 ist der **Reformer-Produktbereich** im 3D-Schnitt dargestellt.



Abbildung 30: Reformer-Produktbereich

Das Produktgas der POX-Reaktion strömt durch ein Lochblech (S) in den mit Reformerkatalysator-Pellets gefüllten Reaktionsraum (T). Das Gehäuse (U) besitzt den gleichen Durchmesser wie das Gehäuserohr des POX-Gehäuses. Drei Thermoelemente wurden im Eintrittsbereich, in der Mitte und im Austrittsbereich des Reaktionsraumes radial angeschweißt. Eine Klemmverschraubung (V) gewährleistet die Adaption des Reaktors an den Teststand.

3.6.2 Dimensionierung

Das Konzept des technischen Reaktors orientiert sich am Einzelkerzen-Laborreaktor der FSt. 2 (Kapitel 0). Ausgangslage für die Dimensionierung des technischen Einzelkerzenreaktors sind die BSCF-Rohrmembranen, die an der FSt. 2 gefertigt wurden und deren Abmaße Ø7 mm x 1 mm x 200 mm vorgegeben sind. Darüber hinaus waren Durchmesser und Wandstärke des MgO-Schutzrohr vorgegeben mit Ø 11,7 x 1,35. Aus den Erfahrungen der FSt. 2, Berechnungen der FSt. 1 und unter Berücksichtigung der Verfügbarkeit der Halbzeuge resultieren folgende Abmessungen (Tabelle 8).

	Durchmesser /mm	Spaltmaß bzw. Wandstärke / mm	Länge / mm	Zylinder- fläche / cm²	Querschnitts- fläche / mm²	Ringspalt- fläche / mm²	Material
Luftlanze innen	1,0		195	6,1	0,8		
		1,00					1.4876
Luftlanze außen	3,0		195	18,4	7,1		
		1,25				16,7	
Rohrmembran innen	5,5		200	34,6	23,8		
		0,75					BSCF5582
Rohrmembran außen	7,0		200	44,0	38,5		
		1,00				25,1	
MgO-Schutzrohr innen	9,0		250	70,7	63,6		
		1,35					MgO porös
MgO-Schutzrohr außen	11,7		250	91,9	107,5		
		1,15				46,4	
Gehäuserohr innen	14,0		330	145,1	153,9		ſ
		2,00					1.4876
Gehäuserohr außen	18,0		330	186,6			
Katalysatorschüttung	14,0		40	V Kat / ml	6,16		FCR HC18

Tabelle 8: Halbzeugabmessungen für den technischen Reaktor

Das Verhältnis der Außenflächen der Rohrmembranen vom technischen zum Laborreaktor beträgt 0,65 und dient als Orientierung für die Festlegung der Volumenstrom- und Leistungsgrößen im Betrieb. Die Länge des MgO-Schutzrohres wurde so angepasst, dass die Verkrümmung und Unrundheit am geschlossenen Ende des Schutzrohres nicht zu einem Kontakt zwischen MgO-Rohr und BSCF-Rohrmembran führen. Thermoelemente wurden entsprechen der Wandstärke ihrer Mantelrohre ausgewählt, um ausreichend Material für die Laser-Schweißung vorzuhalten. Ein Durchmesser $Ø_{TC}$ von 1,5 mm eines Thermoelementes des Typs K gewährleistet das problemlose Einschweißen in das Reaktorgehäuse durch eine ausreichende Wandstärke von 0,1 x $Ø_{TC}$ = 0,15 mm. Die Laser-Schweißung erfolgte im Rahmen einer vorhabenbezogenen Aufwendung der PSL Technik GmbH.

3.6.3 Wärme- und Strömungstechnische Simulationen

Im Rahmen dieses Arbeitpaketes wurde die konstruktive Auslegung des kompakten Ethanol POX-Reformerreaktors durch Berechnungen mit dem an der FSt. 1 vorhandenen Simulationsprogramm COMSOL Multiphysics[®] unterstützt. Dabei stand die wärme- und strömungstechnische Optimierung des POX-Reformermoduls durch iterative Dimensionierung und Anordnung der Komponenten im Mittelpunkt. Ausgangspunkt war das vorgegebene Format der von der FSt. 2 gelieferten BSCF-Rohrmembranen. Der entwickelte multiphysikalische Modellierungsansatz wird im Folgenden erläutert.

3.6.3.1 Erstellung des Simulationsmodells

Die Geometrie des Reaktors wurde mit Hilfe des CAD-Import-Moduls in das COMSOL Multiphysics Simulationsmodell importiert. Die Reaktorgeometrie und die Medienströmungen können der Abbildung 31 entnommen werden.



Abbildung 31: Geometrie des POX-Reformermoduls

Im Hinblick auf die Medienströmungen und Rechnerkapazität wurden im Rahmen der Problemdefinition Vereinfachungen bei der Erstellung des Simulationsmodells durchgeführt. Die vereinfachte Simulationsgeometrie ist in Abbildung 32 dargestellt.





Die Fertigungstoleranzen und simulationstechnisch irrelevanten Stellen z.B. Probenahmestellen und Thermoelemente wurden im Simulationsansatz vernachlässigt. Der katalytische Reformer-Teil des Reaktors wurde bei der Entwicklung der Simulation nicht berücksichtigt. Für kritische Stellen innerhalb des Reaktors wurden Berechnungen der Reynoldszahl durchgeführt, um die Notwendigkeit des Turbulenzansatzes zu prüfen. Tabelle 9 zeigt die Berechnungsergebnisse.

Ringspalt Eintritt	Abbildung 28 C	Re = 0,63 \rightarrow laminar
Ringspalt Reaktionsraum	Abbildung 29 zwischen N und O	Re = 8,77 \rightarrow laminar
Ringspalt Luft	Abbildung 29 zwischen L und M	Re = 14,56 \rightarrow laminar

Tabelle 9: Reynoldszahlen für kritische Bereiche des POX-Reformermoduls

Da in keinem Bereich eine Reynoldszahl Re = 2300 annähernd erreicht wird kann von einer laminaren Strömung ausgegangen werden.

3.6.3.2 Problemdefinition

Bei dem vorliegenden Wasserstofferzeuger auf Basis Stickstofffreier Partieller Oxidation wird eine wärme- und strömungstechnische Analyse durchgeführt, um den Reaktor auszulegen. Der multiphysikalische Modellierungsansatz umfasst den Wärmetransport und die Strömungsmechanik. Die mathematischen Beschreibungen der Strömungsmechanik erfolgt über die Navier-Stokes-Gleichung für Medienströmung (Gl. 1) und der Brinkman-Gleichung für Strömung innerhalb poröser Medien(Gl. 2). Der Wärmetransport durch Wärmeleitung und Konvektion wird durch die Fourier Gleichung für Wärmeübertragung beschrieben (Gl. 3). Diese mathematischen Modellierungsansätze wurden in die entsprechenden Rechengebiete eingesetzt.

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot \left[-\rho\mathbf{I} + \mu \left(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^{T}\right)\right] + \mathbf{F}$$
GI. 1

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

$$\frac{\rho}{\epsilon_{p}} \left((\mathbf{u} \cdot \nabla)\frac{\mathbf{u}}{\epsilon_{p}}\right) = \nabla \cdot \left[-\rho\mathbf{I} + \frac{\mu}{\epsilon_{p}} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^{T}) - \frac{2\mu}{3\epsilon_{p}} (\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I}\right] - \left(\frac{\mu}{\kappa_{br}} + \beta_{F} |\mathbf{u}| + \frac{Q_{br}}{\epsilon_{p}^{2}}\right)\mathbf{u} + \mathbf{F}$$
GI. 2

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = Q_{br}$$
GI. 3

Hier werden die Variablen der Geschwindigkeit u und der Temperatur T innerhalb des Simulationsmodells mit Hilfe der Finiten Elemente Methode berechnet. Die Stoffeigenschaften der Medienströme wurden entsprechend den Berechnungen aus Kapitel 3.1 in das Simulationsmodell implementiert. Die berechnete Strömungsgeschwindigkeit wurde in die thermische Modellierung eingesetzt. Bei der Kopplung der beiden physikalischen Ansätze wird neben dem konvektiven Strömungstransports die Dichteänderung in Abhängigkeit von der Temperaturverteilung berücksichtigt.

Im Hinblick auf die poröse Struktur der sauerstoffleitfähigen keramischen Membran wurde ein Modellierungsansatz für Strömungsmechanik innerhalb poröser Medien im Simulationsmodell verwendet. Selektivität und Permeabilität der Membran wurden durch den von der FSt. 2 empirisch ermittelten mathematischen Ansatz abgebildet. Die berechneten Temperatur- und Druckwerte innerhalb des Reaktors wurden für die Permeabilität der Membran verwendet. Dies führt zur expliziten Modellierung der keramischen Membran und wird im Kapitel 3.6.3.4 detailliert behandelt.

Gl. 3

3.6.3.3 Randbedingungen für die Simulation

Die Randbedingungen für Strömungstechnische Simulationen wurden mit Hilfe der Berechnungen aus Kapitel 3.1 und den Untersuchungen des Labor-Reaktors der FSt. 2 definiert. Die Randbedingungen für die Eduktströme sind in Tabelle 10 angegeben. Für die Produktströme wurde Umgebungsdruck definiert.

Tabelle 10 Randbedingungen für Medieneinströme

Ethanol-Wasser Mischung	0,268 m/s
Luft	0,425 m/s

Die Modellierung des Wärmetransports wurde auf Basis der verfahrenstechnischen Reaktorauslegung aus Kapitel 4 durchgeführt. Abbildung 33 zeigt die Randbedingungen für den Wärmetransport des Reaktors.



Abbildung 33: Randbedingungen für den Wärmetransport des Reaktors

Die Eintrittstemperaturen der Luft und des Ethanol-Wassergemisches wurden mit 20°C und 100°C definiert. Mit Hilfe der Reaktionsenthalpie der exothermen POX-Reaktion wurde der Wärmestrom berechnet und auf der Membranaußenseite als konstante Wärmequelle in das Simulationsmodell eingesetzt. Dabei wurden eine homogene Reaktionsverteilung entlang der Membran und eine Reaktion bis zum Gleichgewicht angenommen.

3.6.3.4 Materialeigenschaften

Die Materialeigenschaften der Medien wurden der verfahrenstechnischen Simulation Berechnungen aus Kapitel 3.1 und die Materialeigenschaften des Reaktors wurden den Datenblättern der festgelegten Komponenten entnommen und im Simulationsmodell definiert. Um die Strömung innerhalb der porösen Strukturen berechnen zu können, ist die Permeabilität im Simulationsmodell zu definieren, welche für die BSCF-Membran unbekannt ist. Es gibt aber den empirischen Ansatz für die Sauerstoffdurchlässigkeit der BSCF-Membran in Abhängigkeit des Drucks (orange) und der Temperatur (blau), der in Gl. 3 angegeben ist.

$$\mathbf{j}_{02} = \mathbf{10} \cdot \mathbf{ln}(\mathbf{p}_{h}/\mathbf{p}_{l}) \mathbf{x} \cdot (\mathbf{F}_{y}/\mathbf{x} + \mathbf{F}_{limp} \cdot \mathbf{ln}(\mathbf{p}_{h}/\mathbf{p}_{l}) + \mathbf{J}_{0, \text{Ref}}) \cdot \exp\{\mathbf{E}_{x} (\mathbf{T} - \mathbf{T}_{\text{Ref}})/(\mathbf{l} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{T}_{\text{Ref}})\}$$
GI. 4

Durch die Ermittlung der Sauerstoffdurchlässigkeit der Membran mit dem empirischen Ansatzes kann die Permeabilität der Membran mit Hilfe der Darcy-Gleichung hergeleitet werden. Die Darcy-Gleichung und die Implementierung der Permeabilität sind in Abbildung 34 dargestellt.



Abbildung 34: Darcy-Gleichung für poröse Medien

Dies wurde ins Simulationsmodell als eine von Temperatur und Druck abhängige Funktion für jedes einzelnes Element implementiert, welche die Modellierung der Membran ermöglicht.

Die maximalen und minimalen Druckwerte (p_h und p_l) aus Gl. 4 wurden durch die Berechnung des durchschnittlichen Druckgradienten innerhalb jedes Elements im Simulationsmodell bestimmt und in Gl. 5 und Gl. 6 eingesetzt.

$$p_{h} = p + \left(\left(\frac{\nabla p}{\nabla x}\right)^{2} + \left(\frac{\nabla p}{\nabla y}\right)^{2} + \left(\frac{\nabla p}{\nabla z}\right)^{2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$g_{l} = p - \left(\left(\frac{\nabla p}{\nabla x}\right)^{2} + \left(\frac{\nabla p}{\nabla y}\right)^{2} + \left(\frac{\nabla p}{\nabla z}\right)^{2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$g_{l} = 6$$

3.6.3.5 Vernetzung und Solvereigenschaften

Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Vernetzung (Meshing) des Simulationsmodells entsprechend der lokalen Simulationsanforderungen gelegt. Hier stehen die Anforderungen an die Genauigkeit der Simulation der Rechenkapazität des Rechners und damit der Simulationsdauer gegenüber. Bereiche, in denen Strömungen berechnet werden, z.B. der Ringspalt der Edukteinströmung, wurden sehr fein vernetzt während in Bereichen, in denen die Wärmeleitung durch Festkörper im Mittelpunkt steht, eine vergleichsweise grobe Vernetzung hinreichend ist. Die detaillierte Vernetzung des Simulationsmodells ist in Abbildung 35 dargestellt.



Abbildung 35: Vernetzung des Simulationsmodells

Um eine Konvergenz für die numerische Berechnung der Differenzialgleichungssysteme in der 3dimensionalen multiphysikalischen Simulation zu erreichen, ist die Wahl des Solvers entscheidend. Zunächst wurde die Solver-Kategorie "Iterative-Solver" in COMSOL Multiphysics® ausgewählt. Unter Berücksichtigung der gewählten Modellierungsansätze für die Permeabilität der Membran und der Anzahl der Mesh-Elemente des Modells von etwa 500.000 wurde ein so genannter "MUMPS"-Solver eingesetzt.

3.6.3.6 Simulationsergebnisse

Die folgenden Simulationsergebnisse sind in einer 3D-Ansicht mit Farbskala (jeweils rechts) in COM-SOL Multiphysics[®] aufbereitet worden. Oberhalb der Farbskala ist jeweils der im betrachteten Rechengebiet berechnete höchste unterhalb der niedrigste Wert angegeben. Abbildung 36 zeigt die Temperaturverteilung auf der Membranoberfläche in °C.



Abbildung 36: Temperaturverteilung auf der Membranoberfläche in °C

Auf der Membranoberfläche wurden Temperaturen zwischen 705 und 780 °C berechnet. Die höchste Temperatur stellt sich am oberen geschlossenen Ende der Rohrmembran ein. Die Verteilung der Sauerstoff-Permeabilität durch die Membran in m² sind in Abbildung 37 dargestellt.



Abbildung 37: O₂-Permeabilität durch die Membran in m²

Die Werte auf der Skala sind mit 10^{-18} zu multiplizieren. Die berechneten Permeabilitäten bewegen sich zwischen 21,7 x 10^{-18} und 47,5 x 10^{-18} m² und erreichen ihren höchsten Wert am geschlossenen Ende der Rohrmembran analog zur Temperatur auf der Oberfläche der Membran (Abbildung 36). Die Aufheizung des Feedstromes Ethanol-Wasser vom Eintritt in den Vorraum des Reaktors über die Verteilung des Ringspaltes bis zum Eintritt in den katalytischen Reformerbereich ist der Abbildung 38 zu entnehmen.



Abbildung 38: Temperaturverteilung des Ethanol-Wasser-Stroms in °C

Das verdampfte Ethanol-Wasser-Gemisch tritt gemäß der Randbedingung mit 100 °C in das Kapillarrohr ein und erhitzt sich im Modell bis zum Reaktor-Ende (links) auf eine Temperatur von etwa 775 °C. Dieses Simulationsergebnis weist auf die Plausibilität des Rechenmodells und auf die für den Betrieb des Reaktors hinreichende Permeabilität und Reaktionsenthalpie hin. Im nächsten Schritt wurde die Aufheizung der zugeführten Luft durch das Retentat im Gegenstrom berechnet (Abbildung 39).



Abbildung 39: Temperaturverteilung des aufgeheizten Luft- und Retentatstroms in $^\circ C$

Die zugeführte Luft wird in der Luftlanze von der Randbedingung 20 °C auf über 700 °C erhitzt. Das im Gegenstrom dazu strömende Retentat kühlt sich erst im Bereich des Drehteils auf etwa 600 °C ab. Die nahezu gleichbleibende Temperatur im Bereich der Membran ist dadurch zu erklären, dass der an die Frischluft nach innen abgeführte Wärmestrom durch den von außen an das Retentat zugeführten Wärmestrom der POX-Reaktion annähernd kompensiert wird. Zur Dimensionierung des Ringspaltes ist es erforderlich die Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit über den Umfang des Ringspaltes zu überprüfen (Abbildung 40). Durch den Druckverlust am Ringspalt soll eine gleichmäßige Strömung in den Reaktionsraum gewährleistet werden.



Abbildung 40: Strömungsgeschwindigkeitsverteilung des Ethanol-Wasserstroms am Eintritt in m/s

Anhand der dargestellten Strömungslinien sind die ungleichmäßige Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit im Vorraum und eine deutliche Homogenisierung des Feedstromes am Ringspalt erkennbar. Im weiteren Strömungsverlauf im Reaktionsbereich bildet sich eine weitgehend gleichmäßige Anströmung der Membran aus (Abbildung 41).



Abbildung 41: Strömungsgeschwindigkeitsverteilung des Ethanol-Wasserstroms am Eintritt und Längs-Anströmung der Rohrmembran im Axial- und Radialschnitt in m/s

In der Darstellung sind Axialschnitte im Bereich des Vorraums und des Reaktionsraumes sowie Radialschnitte des Vorraums und des Ringspaltes kombiniert. Die homogene Längs-Anströmung der Membran führt zum schnellen Aufheizen des Eduktstroms. In Abbildung 42 und Abbildung 43 ist die Geschwindigkeitsverteilung des Ethanolgemisches, der Luft und des Permeats in der Vektordarstellung in verschiedenen Skalierungen veranschaulicht.



Abbildung 42: Strömungsgeschwindigkeitsverteilung des Ethanolgemisches, der Luft und des Permeats im Axialschnitt skaliert auf 0 bis 0,005 m/s



Abbildung 43: Strömungsgeschwindigkeitsverteilung des Ethanolgemisches, der Luft und des Permeats im Axialschnitt skaliert auf 0 bis 30 x 10⁻⁵ m/s

Die Simulationsergebnisse für die Temperaturverteilung, der Sauerstoff-Permeabilitäten durch die Membran sowie der Strömungsgeschwindigkeitsverteilung sind plausibel. Das Modell scheint geeignet die strömungsmechanischen und wärmetechnischen Vorgänge im Reaktor nachzubilden und weitere konstruktive oder verfahrenstechnische Verbesserungen vor der Fertigung auf ihre Wirksamkeit hin zu überprüfen. Mit der berechneten Geometrie sind Adäquates Aufheizen des Ethanol-Wasser- und Luft-Stroms sichergestellt. Die Medienströme innerhalb des Reaktors insbesondere im Bereich der Ringspalte konnten mit der Hilfe der Simulationen untersucht werden. Eine strömungsmechanische Analyse des Reaktors konnte mit der Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung durchgeführt werden. Die Dimensionierung der Ringspalte wurde mit Hilfe der Simulationsergebnisse verifiziert.

3.6.4 Konstruktionszeichnungen und Materialliste

Im Anschluss an die iterative Dimensionierung und simulationstechnische Verifizierung erfolgte die Konstruktion mit der 3D-CAD-Software Autodesk Inventor[®]. Abbildung 44 zeigt einen Axialschnitt des 3D-Modells. Die Zeichnungsableitungen und die Materialliste befinden sich im Anhang Kapitel 11.



Abbildung 44: 3D-Modell des technischen POX-Reformermoduls im Axialschnitt

3.6.5 Weiterentwicklung der Fügeverfahren

Die hochtemperaturfeste gasdichte Fügung mischleitender Keramikteile untereinander ist Voraussetzung für den Aufbau komplexer keramischer Bauteile und vollkeramischer Module. Die gasdichte Fügung an einen hochtemperaturfesten Stahl ist erforderlich, um die Membrankomponenten und Module an metallische Bauteile miniaturisierter Reaktoren anzuschließen, insbesondere wenn heißgehende Gasanschlüsse erforderlich sind. Die Fügung keramischer Bauteile wird i. A. im elektrischen Ofen durchgeführt, wobei häufig die zu fügenden Teile mit Gewichten belastet werden. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 45 links dargestellt. Bei langen Bauteilen wie z. B. Membranrohren hat sich eine Lagerung bewährt, die eine Überbestimmung der zu fügenden Bauteile gegeneinander vermeidet. Dies wird relativ einfach durch die Lagerung auf einer begrenzt beweglichen Kugel ermöglicht. Im Fall der Fügung von BSCF wird als geeignetes inertes Brennhilfsmittel YSZ eingesetzt.

Für den Aufbau keramischer Module wurde das patentierte DDR-Verfahren (<u>D</u>iffusives <u>D</u>otierungsunterstütztes <u>R</u>eaktionssintern) unter Verwendung Cu-haltiger Additive weiter entwickelt¹. Es basiert auf der Aktivierung der Sinterung mischleitender Erdalkalicobaltate durch CuO-haltige Materialien. Die Kriechneigung der keramischen Materialien nimmt durch die Eindiffusion des Cu ins keramische Gefüge zu, es kommt also zu einem allmählichen Erweichen im Fügebereich, wobei sich intermediär teilweise auch Flüssigphasen bilden können. Die erweichten Bereiche werden durch die Gewichtskraft zusammengepresst, verformt und diese versintern miteinander. Anschließend verteilt sich das Additiv CuO aufgrund seiner hohen Mobilität entlang der Korngrenzen über weitere Bereiche der Keramik, so dass die gefügte Verbindung nicht wieder lösen lässt.



Abbildung 45: Links: Schematische Darstellung des Fügeprozesses, Rechts: Durch DDR-Prozess einseitig verschlossene BSCF-Rohre

Wesentliche Voraussetzungen für eine erfolgreiche Fügung nach diesem Verfahren sind plane zu fügende Oberflächen, eine Gewichtsbelastung, um das Versintern der Bauteile zu befördern, und eine den Bauteilabmessungen angepasste, reproduzierbare Dosierung des Cu-Additivs. Insbesondere der letztgenannte Punkt stellte immer wieder eine Herausforderung dar, da zu geringe Additivmengen das Versintern nur unzureichend gewährleisten (verbleibende Lecks), bei Überdosierung insbesondere bei filigranen Bauteilen aber auch ein teilweises Einschmelzen (Lunker, neue Lecks) auftreten kann. Darüber hinaus erfordert die Positionierung der einzelnen Komponenten zueinander ein erhebliches handwerkliches Geschick, eine fehlerhafte Positionierung führt fast immer zu Leckagen. Für den Verschluss der ans ZBT zu liefernden Rohre mit 7 mm Außendurchmesser wurde das DDR-Verfahren eingesetzt, da für diesen Durchmesser ein einseitiger Verschluss während der Extrusion nicht möglich war (Spezialwerkzeug erforderlich). Es wurden BSCF-Tabletten mit geeignetem Durchmesser uniaxial gepresst und gesintert. Die zu fügenden Teile wurden plangeschliffen und mit Cu-Pasten und Cu-Folien verschiedener Dicke kombiniert. Die Positionierung der Teile erfolgte zunächst

¹ Kriegel, R., Kircheisen. R., Ritter, K.:WO 002011044893A1, 14 10. 2010

im Fügeofen, was sich jedoch aufgrund der beengten Platzverhältnisse als sehr schwierig erwies. Die Recherche nach vollständig ausbrennbaren Klebern schaffte hier Abhilfe, da dies eine Positionierung am Arbeitstisch und eine Fixiierung der Bauteile durch den Kleber ermöglichte. Als besonders gut geeignet für die DDR-Fügung der Rohre erwies sich eine Cu-Folie mit 5 µm Dicke. Leider waren dünnere Cu-Folien nicht kommerziell verfügbar, obwohl eine weitere Minimierung der Additivmenge aussichtsreich erschien. Die Verwendung der Pasten wurde zunächst durch Aufpinseln realisiert, dabei war jedoch die aufgetragene Menge an Paste relativ schlecht reproduzierbar. Versuche mit dem Siebdruck von Pasten führten zwar zu einer verbesserten Schichtdicke, erweisen sich aber für die sehr kleinen Fügeflächen als wenig praktikabel.

Die Fügung zum Stahl basiert auf dem Einsatz eines Ag-Lotes, das geringe Mengen an Cu enthält. Letzteres bildet mit dem Ag oberhalb 932 °C eine Flüssigphase, die auch oxidische Oberflächen benetzt. Das Verfahren wird als RAB-Löten bezeichnet (<u>R</u>eactive <u>Air Brazing</u>) und ist frei anwendbar. Mit diesen Hartloten kann an Luft gelötet werden, ohne dass die oxidische Oberfläche wie bei den Aktivloten anreduziert werden muss. Dies wäre bei den mischleitenden Keramiken auch kaum möglich. Vorversuche hatten ergeben, dass zwischen geeigneten Hochtemperaturstählen und BSCF häufig chemische Reaktionen auftreten, die zur Bildung poröser Ba- und Cr-haltiger Zwischenschichten führen. ebenso der Aufbau der BSCF-Stahl-Fügung sowie ein entsprechend vorbehandeltes Stahlrohr vor der Lötung. Darüber hinaus kam es regelmäßig zu axialen Rissen in der Keramik, die auf deren größeren Ausdehnungskoeffizienten zurückgeführt wurde. Aussichtsreich erschienen vor allem die Stähle 2.4633, 2.4646 und 1.4841. Bei den ersten beiden handelt es sich um Nickel-basierte Legierungen, bei denen die Cr₂O₃-Bildung sehr langsam verläuft und damit die oben genannten Reaktionen kaum eine Rolle spielen. Allerdings haben beide Ni-Stähle mit 17,1 und 17,6 ppm/K einen geringeren Ausdehnungskoeffizienten als BSCF (19 ppm/K) und der Fe-basierte Stahl 1.4841 (18,6 ppm/K).

Zur Fügung von 1.4841 mit BSCF waren bereits Vorversuche gemacht worden, die zwar zu mechanisch relativ stabilen, aber nicht gasdichten Verbindungen führten. Sie basierten auf einer Oberflächenbeschichtung des Stahls durch Thermisches Spritzen mit Y-stabilisiertem ZrO₂. Das Material ist gegenüber BSCF weitgehend inert und verhindert einen Direktkontakt mit der Cr₂O₃-Schicht des Stahls. Thermisch gespritzte Schichten sind jedoch porös, auch die Haftung auf dem Stahl war teilweise nicht zufriedenstellend. Es wurden deshalb unterschiedliche Haftvermittlerschichten auf der Basis von Ni getestet. Während elektrolytisch abgeschiedene Schichten nur eine geringe Verbesserung erbrachten, wurden mit einer thermisch gespritzten Haftvermittlerschicht in Kombination mit einer ebenfalls thermisch gespritzten YSZ-Schicht gasdichte, mechanisch stabile Verbindungen erreicht. Abbildung 46 zeigt schematisch den Aufbau der Fügung, die thermisch gespritzten Schichten auf dem Ende des Stahlrohres und ein an Stahl gefügtes kurzes BSCF-Rohrstück.



Abbildung 46: Links: Schematische Darstellung des Fügeprozesses, Mitte: Aufbau der Fügung zum Stahl 1.4841, Rechts: mit thermisch gespritzten Schichten beschichtetes Stahlrohrende

Bei den Versuchen mit dem Stahl 2.4633 konnte zwar auf thermisch vorbehandelten (voroxidiertem) Stahl eine mechanische Verbindung zum BSCF hergestellt werden, es fanden sich jedoch stets axiale Längsrisse in der Keramik. Dadurch war die Fügestelle mechanisch nicht belastbar und stets undicht. Ursache dafür ist sehr wahrscheinlich der etwas geringere thermische Ausdehnungskoeffizient (17,1 ppm/K) dieses Stahls.

Mit dem Stahl 2.4646 verbesserte sich bei vorgetemperten Stahlproben die mechanische Festigkeit, auch traten tendenziell weniger Längsrisse auf, so dass auch gefügte Proben ohne diese Längsrisse erhalten werden konnten. Diese Proben waren jedoch ebenfalls nicht gasdicht. Eine Vorbehandlung durch Thermisches Spritzen wie beim Stahl 1.4841 führte dazu, dass keine Anbindung des BSCF-Rohres an den Stahl mehr stattfand. Abbildung 47 zeigt exemplarische einige entsprechende Versuchsergebnisse.



Abbildung 47: Links: RAB-Löten von 2.4646 an BSCF-Rohr, vorgetemperte (schwarz) und thermisch mit Zwischenschicht (hell) gespritzte Proben; Rechts: Detailaufnahme

Für den Aufbau des Reformers am ZBT wurde die Anbindung an speziell geformte Stahlteile gefordert. Aufgrund der Bruchgefahr während des Transports wurden die Stahlteile am Fraunhofer IKTS zunächst nur beschichtet und mit dem Lot RAB-C und einer Verfahrensanweisung ans ZBT ausgeliefert. Nach einigen Fehlversuchen am ZBT wurde ein weiteres Bauteil an das Fraunhofer IKTS zurückgeschickt, hier entsprechend Abbildung 48 gasdicht gefügt und wiederum ans ZBT geliefert.



Abbildung 48: BSCF-Rohr 7 mm Außendurchmesser, einseitig verschlossen durch DDR-Fügung, gelötet mit RAB-C auf beschichteten Stahl 1.4841

3.6.6 Fügetechnik zur Einbindung der BSCF-Rohrmembran in die Reformerhülle

Zur Realisierung des technischen Reaktors war eine gasdichte Verbindung der BSCF-Rohrmembran und des porösen MgO-Schutzrohres mit dem "Drehteil" des Reaktorgehäuses erforderlich. Zunächst wurden Lötversuche an Probestücken durchgeführt. Dazu wurden Edelstahlronden des Werkstoffs 1.4841 an der FSt. 1 gefertigt und zur Beschichtung mit einer Ni-Haftvermittlerschicht und einer YSZ-Schicht an die FSt. 2 geschickt. Nach der erfolgreichen Beschichtung wurden diese zusammen mit der geeigneten RAB-Lötpaste, einer ausführliche Lötanleitung, und den BCSF-Rohrmembranen an die FSt. 1 zurückgesendet. Probenvorbereitung, Testlötungen in einem programmierbaren Heizofen und Bruchversuche dienten der Ermittlung einer geeigneten Dosiermenge des Lots (s. Abb. 1, rechts).



Abbildung 49: Lötversuche nach dem RAB-Verfahren an Probestücken

Die Verwendung von zu wenig RAB-C-Paste führte zu undichten und wenig stabilen Verbindungen. Bei der Verwendung von zu viel RAB-C-Paste kam es zum Rausquellen der Paste aus den Lötnähten, was bei den Lötungen am technischen Reaktor zu einer unerwünschten Verbindung mit dem MgO-Rohr führen kann. Die ermittelte Lot-Pastenmenge führte zu einer mechanisch stabilen Verbindung, die beim Bruchversuch erhalten blieb und zu einem Bruch oberhalb der Löt-Nat innerhalb der Rohrmembran führte.

Für die Lötungen am technischen Reaktor konnte der ursprünglich vorgesehene Heizofen nicht genutzt werden, da die gemäß Lötanleitung erforderliche Gewichtsbelastung der Lötstelle nur im aufrechten Zustand gewährleistet ist, die Abmessungen des Heizofens dazu aber nicht ausreichten. Der Lötvorgang wurde in einer Heizschale (Abbildung 50) bei Atmosphärendruck durchgeführt.



Abbildung 50: Fügepartner mit Zentrierung im Heizschalen-Lötofen

Die Heizschale eignete sich bezüglich der Abmessungen und der Temperierbarkeit auf über 1.000°C ausgezeichnet für den Einsatz als Lötofen. Hard- und Software des Teststands, in den die Heizschale eingebaut wurde, wurden angepasst, um die Temperaturrampen des Lötprogramms über eine Labview-Steuerung bis 960°C regeln zu können.

Nach der Fertigung wurden die Drehteile mit der Ni-Haftvermittlerschicht und der YSZ-Schicht an der FSt. 2 beschichtet und an die FSt. 1 zurückgesendet (Abbildung 51, links).





Abbildung 51: Drehteile mit der Ni-Haftvermittlerschicht und der YSZ-Schicht (links); BSCF-Rohrmembran und MgO-Schutzrohre mit RAB-Lötpaste auf den Fügeflächen mit äußerer Zentrierhilfe (rechts)

Die RAB-C-Paste wurde auf die plasmabeschichtete Fügefläche des Drehteils und auch auf den Fügeflächen der Rohrmembran und des MgO-Schutzrohres mit einem Spatel gleichmäßig dünn aufgetragen (Abbildung 51, rechts). In Abbildung 52 sind die Komponenten für die Lötung dargestellt. Die Fügepartner (a, b und c) wurden auf einer inneren Zentrierhilfe (d) positioniert und die Fügeflächen zusammengebracht.



Abbildung 52: Einzelteile bei der Lötvorbereitungen: a) MgO-Schutzrohr, b) BSCF-Rohrmembran, c) Drehteil, d) innere Zentrierhilfe, e) äußere Zentrierhilfe



Anschließen wurde eine weitere äußere Zentrierhilfe (e) installiert und das Lötprogramm gestartet. Abbildung 53 zeigt den Temperaturverlauf des etwa 16 Stunden dauernden Lötprogramms.

Abbildung 53: Temperaturverlauf des Lötprogramms

Trotz der exakten Befolgung der Löt-Anleitung und der genauen Temperaturrampen waren einige Versuche notwendig um eine gasdichte Verbindung herzustellen. Darüber hinaus kam es mehrmals zu Rissen in der Rohrmembran, die auf Versprödungen und Spannungen in der Keramik hinwiesen. Bei der Verwendung von zu viel RAB-C-Paste kam es zum Rausquellen der Paste aus den Lötnähten, infolgedessen zu einer Verbindung der beiden Lötnähte des MgO-Schutzrohres und der BSCF-Rohrembran, was wiederholt zu Spannungsrissen oder Bruch des MgO-Schutzrohrs führte.



Abbildung 54: Lötfehlversuche, (links) Risse in Keramik, (rechts) gebrochene Rohrmembran

Außerdem kam es durch überschüssiges Lotmaterial in der Bohrung des Drehteils zu Problemen, die Zentrierhilfe nach dem Lötvorgang aus dem Drehteil zu entfernen. Die eingesetzte Dosierungsmethode scheint zu ungenau. Die RAB-C-Paste muss sehr gleichmäßig aufgetragen werden, um eine gasdichte Verbindung zu erhalten. Dennoch gelang es eine gasdichte und offensichtlich mechanisch stabile Verbindung zwischen den drei Werkstoffen zu erstellen. Das gelötete Bauteil wurde unter größter Vorsicht zur Fertigung transportiert. Da es nach einer Vielzahl von Fehlversuchen nur in einem Fall gelang eine gasdichte und mechanisch stabile Verbindung herzustellen, scheint das gewählte technische Konzept an der Fügestelle einer konstruktiven Überarbeitung zu bedürfen. Wahrscheinlich ist die gleichzeitige Verbindung von drei verschiedenen Materialen auf engem Raum verantwortlich für die Schäden an MgO- und Membran-Rohr. Während die Fügung von zwei Bauteilen problemlos an beiden Forschungsstellen durchgeführt wurde, stellt die gleichzeitige Fügung mit dem dritten Werkstoff weiterhin eine Herausforderung dar.

3.6.7 Fertigung POX-Reaktor

Auf Basis der in Kapitel 3.6.4 erstellten Konstruktionszeichnungen wurde die technische Lösung des Ethanol POX-Reformermoduls gefertigt. Die gelötete Baugruppe wurde mit den anderen am ZBT gefertigten Komponenten des Reaktors bei der PSL-Technik GmbH im Rahmen einer vorhabenbezogenen Aufwendung lasergeschweißt (Abbildung 55).





Abbildung 55:(oben) Laserschweißen des Reaktors, (unten) fertiger Reaktor

3.6.8 Anpassung Reformerteststand

Ein bereits am ZBT vorhandener Reformerteststand wurde an die Erfordernisse des Forschungsvorhabens angepasst und steht für die experimentelle Charakterisierung des Ethanol POX Reformerreaktors zur Verfügung. In Abbildung 56 ist der angepasste Reformertestand mit OFDR (Optical Frequency Domain Reflectrometry)-System (links) sowie das FTIR (Fourier-Transform-Infrarot)-Analysesystem (rechts) dargestellt.



Abbildung 56: (links) Reaktor eingebaut in angepasstem Reformertestand mit OFDR (Optical Frequency Domain Reflectrometry)-System, (rechts) FNIR (Fourier-Transform-Infrarot)-System

Abbildung 57 zeigt den R&I-Plan Teststandes. Die Zuführung der Reaktanden Ethanol, Wasser und Luft sowie Stickstoff für die Spülung für das Abfahren und die Notspülung erfolgt über Massenflussregler FIC 01 - 04. Zum Anfahren des Reaktors wird der Luftstrom wird über einen regelbaren Lufterhitzer auf eine Temperatur von ca. 200 – 500 °C aufgeheizt und dem Reaktor zugeführt. Für den stationären Betrieb kann neben der reaktorinternen Luftvorwärmung optional ein externer Wärmeübertrager WÜ03 zwischengeschaltet werden, der die Wärme des Retentats also der abgereicherten Luft rekuperativ auf die Frischluft überträgt. Ethanol und Wasser werden zum Anfahren getrennt einem Verdampfer zugeführt bevor sie in den Vorraum des Reaktors gelangen. Optional ist die Dosierung eines Ethanol-Wasser-Gemisches über den Massendurchflussregler FIC 02, der entsprechend umkalibriert wird, möglich. Die elektrischen Erhitzer und der Hotspot des Reaktors sind mit Sicherheitstemperaturbegrenzern (STB) ausgestattet. Sicherheitsdruckbegrenzer (SDB) verhindern die Überschreitung des zulässigen Drucks in den Eduktleitungen. Beide Sicherheitseinrichtungen arbeiten elektrisch und sorgen für eine Abschaltung der Reaktionsgase und für eine Notspülung des Reaktors. Darüber hinaus bewirken Sicherheitsabblaseventile (SV) im Falle eines überhöhten Drucks mechanisch eine Entlastung der Eduktleitungen. Die Temperaturverteilung im Reaktor wird durch die eingeschweißten Thermoelemente (TIR) lokal sowie über Temperatursensoren mittels Optical Frequency Domain Reflectrometry (OFDR, Abbildung 56) auf der gesamten gedämmten Reaktoroberfläche gemessen. Wichtig für das Erreichen der gewünschten Funktion des Reaktors ist die vollständige Umsetzung des Ethanols. Hier steht die Ermittlung eines stabilen Betriebsfensters im Vordergrund, bei dem Kohlenstoffabscheidung auf der Membran vermieden wird. Dazu werden die Kohlenstoff-Spezies entlang des Reaktors durch Fourier-Transform-Infrarot (FTIR) spektrometrische Messungen bestimmt. Die Probennahme erfolgt mit Hilfe kapillarer Anzapfungen entlang der Z-Achse des Reaktors. Hinter dem Reformierungsreaktor wird das heiße Reformat abgekühlt, das Kondensat abgeleitet und das wasserfreie Produktgas der NDIR- und WLD-Gasanalytik zugeführt.



Abbildung 57: R&I-Plan

Die gefertigte technische Lösung des Ethanol POX-Reformermoduls wurde in den Teststand mechanisch, hydraulisch sowie elektrisch eingebunden (Abbildung 58).



Abbildung 58: technische Lösung des POX-Reformermoduls im Teststand

Nach einem Dichtigkeitstest aller Anschlüsse wurde der Reaktor mit zwei Halbschalen einer zylindrischen Wärmedämmung versehen. Bereits bei der ersten Inbetriebnahme wurde nach dem Aufheizen ein Druckabfall auf der Luft-Seite beobachtet. Nach dem Ausbau konnte durch eine endoskopische Untersuchung durch die Luftlanzenverschraubung ein Bruch der Rohrmembran oberhalb der Lötnaht festgestellt werden. Der Reaktor konnte nicht weiter vermessen werden.

4 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten.

Die geleisteten Arbeiten der beteiligten Forschungsstellen entsprachen denen des genehmigten Projektantrages und sind somit für die Durchführung dieses Forschungsprojektes erforderlich und angemessen. Alle Arbeiten wurden durch wissenschaftliche und technische Mitarbeiter durchgeführt und teilweise durch studentische Hilfskräfte unterstützt. Die beantragten Finanzmittel für Personalkosten wurden innerhalb dieses Projektes entsprechend der Vorgaben eingesetzt.

5 Erläuterungen zur Verwendung der Zuwendung

5.1 Forschungsstelle 1 (ZBT)

Für die durch ZBT durchgeführten Arbeiten wurde folgendes Personal eingesetzt:

Wissenschaftliches Personal	30 Personenmonate
Technisches Personal	16,5 Personenmonate

Die Ausgaben für die innerhalb des Vorhabens angeschafften Geräte mit einem Beschaffungswert über 2500 € beliefen sich auf 47.421,50 € für ein OFDR-Faseroptisches Temperaturmessgerät, welches für das Arbeitspakete 1.4 genutzt wurde. Dieser Einsatz entspricht in vollem Umfang dem bewilligten Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle und wurde in den Erläuterungen zum Einzelfinanzierungsplan begründet.

5.2 Forschungsstelle 2 (IKTS)

Für die durch IKTS durchgeführten Arbeiten wurde folgendes Personal eingesetzt:

Wissenschaftliches Personal	25,55 Personenmonate
Technisches Personal	14,87 Personenmonate

Die Ausgaben für die innerhalb des Vorhabens angeschafften Geräte mit einem Beschaffungswert über $2500 \in$ beliefen sich auf $13.819,23 \in$ für ein Extrusionsmundstück, welches anteilig für die Arbeitspakete 2.2, 2.3, 2.6 genutzt wurde, sowie $13.381,79 \in$ für einen Micro-Prozess-GC, welcher für das Arbeitspaket 2.4 genutzt wurde. Dieser Einsatz entspricht in vollem Umfang dem bewilligten Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle und wurde in den Erläuterungen zum Einzelfinanzierungsplan begründet.

6 Darstellung des wissenschaftlich/technischen und wirtschaftlichen Nutzens

Mit dem Konzept der Stickstofffreien partiellen Oxidation mit sauerstoffselektiven Membranen konnte, wie erwartet, ein gutes Synthesegas erzeugt werden. Es ist geeignet als Basis für kompakte Wasserstofferzeuger für portable sowie mobile HT-PEM-Brennstoffzellen. Das Grundprinzip funktioniert gut. Das MgO-Schutzrohrkonzept zur Erhöhung der Lebensdauer der Rohrmembranen hat sich bewährt. Der technische Reaktor bietet Vorteile bezüglich Kompaktheit und des unkomplizierten Aufbaus. Über ein Numbering-Up liegt ein gut skalierbarer Reaktor vor, der auf Brennstoffzellen- und viele andere Anwendungen anpassbar ist. Das Ziel der Hochskalierung auf 1 bis 3 kW ist gut erreichbar.

Die O₂-leitfähigen Membranen bieten einen großes Anwendungsspektrum für Brennstoffzellenanwendungen, Umwelttechnik und insbesondere als Nischenprodukt für KMU im Bereich der Verbrennungstechnik. Durch die Verwendung von BSCF-Rohrmembranen kann z.B. in der Glasindustrie die Effizienz der Glasschmelzöfen durch Sauerstoffanreicherung verbessert werden. BSCF-Membranen sind ein innovatives Produkt für KMU, was ein Wachstumspotenzial für die mittelständische keramische Industrie darstellt.

Eine weitere Anwendung bietet sich bei der Vergasung fester Biomasse an. Der Einsatz O₂-leitfähiger Membranen ermöglicht die Erzeugung eines stickstofffreien hochkalorischen Brenngases. Durch die hohen Betriebstemperaturen ist dieses zudem besonders Teerarm und ermöglicht den direkten Einsatz in Motor-BHKW.

Darüber hinaus bieten stickstofffreie POX-Reaktoren bei der Herstellung synthetische Kraftstoffe nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren die Möglichkeit das H₂/CO-Verhältnis günstig einstellen zu können.

Die Herstellung extrudierter und gesinterter BSCF-Doppelkapillaren, die eine höhere Packungsdichte und geringe Reaktorabmessungen ermöglichen sollten, ist verbesserungswürdig und derzeit nicht unmittelbar auf eine Anwendung übertragbar. Die Untersuchungen neuer Materialien haben ergeben, dass der Werkstoff BSCF für die Erzeugung O₂-leitfähiger Membranen nach wie vor den besten Kompromiss zwischen O₂-Durchsatz, daraus resultierendem Raumbedarf in technischen Reaktoren und der Stabilität unter Einsatzbedingungen darstellt. Dies gilt insbesondere dann, wenn die im Synthesegas geringe Stabilität durch Maßnahmen wie das Schutzrohrkonzept merklich erhöht werden kann.

Das <u>Reactive Air Brazing</u> (RAB)-Verfahren zur Fügung mischleitender Keramikteile mit Stahl wurde erfolgreich weiterentwickelt. Durch den Einsatz einer neu entwickelten Haftvermittlerschicht in Kombination mit einer thermisch gespritzten YSZ-Schicht wurden gasdichte, mechanisch stabile Verbindungen erreicht. Das gleichzeitige Fügen dreier Werkstoffe innerhalb nahe beieinander liegender Fügebereiche ist eine besondere Herausforderung, die noch nicht hinreichend gelöst werden konnte.

Es gibt deutliche Hinweise darauf, dass die partielle Oxidation mit O₂-leitfähigen Membranen aufgrund der sukzessiven O₂-Zuführung entlang der Oberfläche der Rohrmembranen nicht dem bei der partiellen Oxidation bekannten konsekutiven Reaktionsschema folgt. Allerdings wird die thermodynamische Gleichgewichtslage bei für den Stoffumsatz optimalen O/E-Verhältnissen (hohe H₂-Konzentrationen) nicht ganz erreicht.

7 Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Für die bei der Beantragung des Vorhabens vorgeschlagene weitere Verwertung der Ergebnisse für portable und mobile Anwendungen mit Partnern aus Industrie und Forschung konnte das Konzept als aussichtsreich demonstriert werden. Die avisierten Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der BZ-Technik

- Entwicklung eines kompletten HT-PEM Brennstoffzellensystems auf Basis des 300 W_{th} Ethanol POX Funktionsmusters
- Weiterentwicklung des Ethanol POX Reformermoduls auf Basis des neuen Betriebskonzeptes in die Leistungsklasse 1 – 3 kW_{th}

sind weiterhin möglich.

Hingegen wurde der erforderliche Fortschritt bezüglich der Fügeverfahren nur bei der separaten Fügung der Bauteile erreicht, nicht jedoch bei der simultanen Fügung aller Komponenten (BCSF-Rohrmembran und des MgO-Schutzrohr) an die Stahlkonstruktion. Zum erfolgreichen Transfer müssen hier weitere Forschungsanstrengungen unternommen werden. Durch Lösung dieser technischen Problemstellung kann der Ergebnistransfer wie geplant durchgeführt werden. Die Einzelfügung der BCSF-Rohrmembran hingegen konnte erfolgreich demonstriert werden und eignet sich zum sofortigen Transfer in die Wirtschaft.

Es wird erwartet, dass die Umsetzung bis zu einem seriennahen portablen Energieversorgungssystem noch weitere Entwicklungsanstrengungen über einen Zeitraum von etwa 3 - 4 Jahren erfordert. Diese Entwicklungen könnten im Rahmen des ZIM-Innovationsnetzwerkes "Brennstoffzellen in Serie" (www.bis-net.de) durchgeführt werden.

8 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft und wissenschaftliche Veröffentlichungen

Maßnahme	Nr.	Ziel	Rahmen	Datum, Zeitraum					
	durchgeführte Maßnahmen								
Poster		Constructional approach for stability enhancement of BSCF membranes in syngas production; Kriegel, R., Schulz, M.	International Conference of Inorganic Membranes, Enschede, Netherlands	10 13. 07. 2012					
Poster	Fügen keramischer Bauteile durch Reacti- ve Air Brazing; Kriegel, R., Ritter, K., Albert, H. Thüringer Werkstofftag 2012, Weimar 1		14. 03. 2012						
Projektbegleitender Ausschuss (PA)	1	Kontinuierliche Diskussion von Ausrich- tung, Stand der Arbeiten und Detailer- gebnissen durch die Mitglieder des PBA	Vorstellung des Projektes und der Ziele; Diskussion der ge- planten Arbeiten; Vorstellung erster Resultate und Festlegung des weiteren Vorgehens	04.12.2012					
Information und Beratung interessier- ter Unternehmen	2	Direkter Know How-Transfer zu Unter- nehmen, vornehmlich kmU; Information zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Gezieltes Ansprechen und Information von interessierten Unternehmen außerhalb und innerhalb des PA; Übersenden von Projektübersichten	fortlaufend					
Akademische Lehr-		Information von Studierenden zur Brenn- stoffzellentechnik vor Ihrem Eintritt ins Berufsleben	Akademische Lehre: Frau Prof. Heinzel, Univ. Duis- burg-Essen / ZBT Duisburg	fortlaufend, ab Sommersemester 2013					
Vorträge und Poster	4	Information von nicht durch die anderen Maßnahmen erreichbaren Firmen zu Zielen und Ergebnissen des Vorhabens	Nat. und Intern. Fachvorträge zu Zielen und spezifischen Fortschritten des Vorhabens, z.B. Tagung der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Fuel Cell Seminar (USA)	fortlaufend					
Projektbegleitender Ausschuss (PA)		Kontinuierliche Diskussion von Ausrich- tung, Stand der Arbeiten und Detailer- gebnissen durch die Mitglieder des PBA	Vorstellung erster Resultate und Festlegung des weiteren Vorgehens	23.10.2013					
Information von 6 Verbänden		Institutionalisierter Know How-Transfer an interessierte Firmen durch Verbände: NOW, Netzwerk Brennstoffz. u. Wasser- stoff NRW, VDMA	Gezieltes Informieren der Re- präsentanten der Verbände zum Stand der Arbeiten; Über- senden von Projektübersichten	fortlaufend					
Workshop "AiF- 7 Brennstoffzellen- Allianz"		Ergebnistransfer in die Wirtschaft; Infor- mation von interessierten Firmen zum Projekt, vor allem für kmU	Vortrag und Poster zu den laufenden Projektarbeiten	Mai 2014					
Hannover-Messe	8	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Poster zum Projekt auf dem Messestand des ZBT	April 2014					
Projektbegleitender Ausschuss (PA)	9	Kontinuierliche Diskussion von Ausrich- tung, Stand der Arbeiten und Detailer- gebnissen durch die Mitglieder des PA	Vorstellung der Resultate; Abschlusspräsentation und Diskussion der Ergebnisse	09.12.2014					

9 Förderhinweis

Gefördert durch:



Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 406 ZBG

"Stickstofffreie partielle Oxidation mit sauerstoffselektiven Membranen als Basis für kompakte Wasserstofferzeuger für portable Brennstoffzellen"

(01.01.2012 - 31.12.2014)

der Forschungsvereinigung Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. - IUTA wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der "Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)" vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Der Abschlussbericht des Vorhabens 406 ZBG ist bei IUTA e.V. erhältlich.

10 Unterschriften

Forschungsstelle 1 (ZBT)

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH

Projektleiter FS 1

Dipl.-Ing. Jens Wartmann

Ort, Datum

Name und Unterschrift des Projektleiters

Forschungsstelle 2 (IKTS)

Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme

Institutsteil Hermsdorf

Projektleiter FS 2

Dr. Ralf Kriegel

Ort, Datum

Name und Unterschrift des Projektleiters

11 Anhang

Materialliste	Blatt 1
Zeichnungsableitungen Zusammenbau	Blatt 2 bis 5
Zeichnungsableitungen Einzelbauteile	Blatt 6 bis 8
Axialschnitt des 3D-Modells mit Beschriftung	Blatt 9

[8	7	6	5		4		3		2		1		٦
			TE	ILELISTE					TE	EILELI	STE				
F	OBJEKT	ANZAHL	BAUTEILNUMMER	BESCHREIBUNG	MATERIAL	OBJEKT	ANZAHL	BAUT	EILNUMMER	Τ	BESCHREIBUNG		MATERIA	\L	F
	1	1	6-PX30-A-01 01-xxx	Gehäuse (Ø18x2x303)	1.4876	22	1	6-PX30-A-(01 06-xxx 4 8	TC I	Katalysator Mitt	e T	ур К		
	2	1	6-PX30-A-01 01-xxx 2	Mg0-Schutzrohr	Default	23	1	6-PX30-A-0	01 06-xxx 4 7	TC	Katalysator unte	en T	ур К		
				(Ø11,7x1,35x250)		24	1	6-PX30-A-(01 06-xxx 5	BLEM	NM10	3	16		
_	3	1	6-PX30-A-01 01-xxx 3	MIEC-Membran	Default	25	1	6-PX30-A-0	01 06-xxx 6	2BLE	EN2	1.	.4401		
				(Ø7x1x199.25)								X	(5CrNiMo17-12-	-2 A4	
	5	1	6-PX30-A-01 01-xxx 5	Rohr (Retentataustritt)	1.4841 X15CrNiSi25-21	26	1	6-PX30-A-(06-xxx	Ni-H	aftgrund	0	efault		
				- (Ø6×1×60)		27	1	6-PX30-A-(01 06-xxx 2	RAB	-Lot	0	lefault		
2	6	1	6-PX30-A-01 01-xxx 6	Luftzuführung (Ø3x1x300)	1.4876	28	2	6-PX30-A-()1 06-xxx 3	RAB	-lot	n	lefault		E
	7	3	6-PX30-A-01 01-xxx 7	Führungsrohr (TC) -	1.4571	31	3	6-PX30-A-()1 06-xxx 7	TCO) 5 Verschraubur	10 3	16		
				(Ø3×1×60)	X6CrNiMoTi17-12-2 A4	21	-	01/20//1			,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	·9 -			
	8	1	6-PX30-A-01 01-xxx 8	Rohr (Ethanol + H2O) -	1.4876	1									
				(Ø3x1x60)											1
	9	1	6-PX30-A-01 01-xxx 9	Probennahme unten	1,4876	1									
				(Ø3x1x60)											
٥	10	1	6-PX30-A-01 01-xxx 10	Probennahme Mitte	1.4876	1									D
				(Ø3x1x60)											
	11	1	6-PX30-A-01 01-xxx 11	Probennahme oben	1.4876	1									
				(Ø3x1x60)											
_	12	1	6-PX30-A-01_02-xxx	Drehteil	1.4841 X15CrNiSi25-21]									
	13	1	6-PX30-A-01_02-xxx_2	Drehteil (Katalysator)	1.4876]									
	14	1	6-PX30-A-01_06-xxx_4_2	TC_Membran oben	Тур К]									
	15	1	6-PX30-A-01_06-xxx_4_1	TC_Membran Mitte	Тур К										
C	16	1	6-PX30-A-01_06-xxx_4	TC_Membran unten	Тур К										C
	17	1	6-PX30-A-01_06-xxx_4_3	TC_Vorkammer	Тур К										
	18	1	6-PX30-A-01_06-xxx_4_6	TC_POX oben	Тур К										
	19	1	6-PX30-A-01_06-xxx_4_5	TC_POX Mitte	Тур К										
	20	1	6-PX30-A-01_06-xxx_4_4	TC_POX unten	Тур К										
	21	1	6-PX30-A-01_06-xxx_4_9	TC_Katalysator oben	Тур К										
в															в
						Г									
						F									1
-						Ar	nd. Beschreib dex Descritpt	lung					Datum Date	Name Name	╋
						A	lgemeintólenensen n	Benennung Designation				Z	Zentrum für		1
							compliance with ISO 2768-mK					B	Brennstoffzel ZBT GmbH Dui	lenTechnik shura	
						⊢			H-2-+	1.0	Devial divergentity of	7.00			-
A							CONFIDEN	VTIAL	Scale ISO	128 Fir	regerionsmethode 1 rst angle projection method	Drawing-No.:			A
						F	Name Name	Datum Date	Werkstoff Material		Projekt Project	Format Dateir Size File N	name Jame	And.	
						Gi	iz. lited	02.04.2014							1
						Gi Ri	pr. Øv.		Fairt aur			RI COLO			
		8	7	6	5	- P	or car citt	1 1	Colois			CAD Blaff	van		1





2				1		ц.
			3			ш
				6)		٥
						c
						8
						1
				Datum Date	Name Name	
tionsmethode 1 e projection method	Z B T Zeichnu Drawin	ngs-Nr.: g-No.:	Zentru Brenns ZBT Gr 6-PX30-	m für toffzellen nbH Duisb A-01	Technik urg	A
t t	Format Size	Dateinam File Nam	9		Änd. Index	r
	AB		6-PX30-/	A-Oliam		
	CAD	Blatt Sheet	3	van of	9	1











