

# Deaktivierung von Edelmetallkatalysatoren eines mit Diesel betriebenen Dampfreformers

## 1 Einleitung

Der stetig wachsende Energiebedarf der Weltbevölkerung bei gleichzeitig sinkendem Angebot an fossilen Rohstoffen macht eine Forschung im Bereich der Energiegewinnung immer wichtiger. Im Fokus der Forschung stehen Energieträger, die in der Lage sind, Benzin und Diesel zu ersetzen. Deren Substitution gilt besonders im Verkehrssektor als große Herausforderung.

Das sogenannte "Fuel-Processing" stellt in diesem Kontext einen Forschungsschwerpunkt dar. Dabei wird aus festen, flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen wasserstoffhaltiges Prozessgas erzeugt, das beispielsweise in Brennstoffzellen sehr effizient zu Strom und Wärme konvertiert werden kann.

Da die Wasserstofferzeugung für Brennstoffzellen, die Diesel als Ausgangsstoff verwenden, bisher hauptsächlich durch partielle Oxidation oder oxidative Reformierung durchgeführt wurden (Thormann, 2009), existiert im Bereich der Wasserdampfreformierung von Diesel noch weiterer Forschungsbedarf.

Daher hat sich das Deutsche Zentrum für Luft und Raumfahrt sowie 7 in Europa angesiedelte Partnerfirmen zum Ziel gesetzt, einen kommerziellen H<sub>2</sub>-Generator für die dezentrale Produktion von Wasserstoff aus Diesel bzw. Biodiesel zu entwickeln.

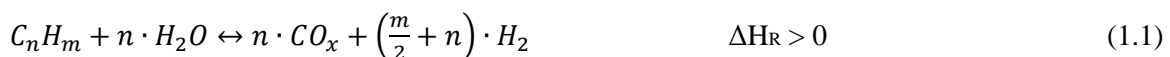
Die Grundidee ist hierbei für eine Übergangszeit, in der H<sub>2</sub>-Autos etabliert werden sollen, eine kostengünstige Wasserstoffinfrastruktur zu erstellen, damit diese Form des Kraftstoffs weitere Verbreitung findet. Hierdurch kann, an strategisch sinnvoll verteilten Tankstellen, Wasserstoff nach Bedarf produziert werden.

Als Lösung soll durch effiziente, stationäre Wasserstoffgeneratoren an den Tankstellen, bedarfsgerecht H<sub>2</sub>-Treibstoff aus Biodiesel und Diesel durch Dampfreformierung bereitgestellt werden.

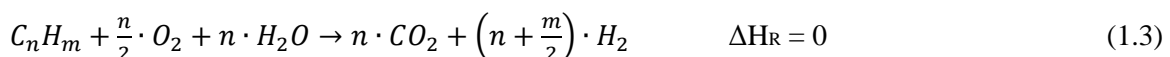
96 % des heute benötigten Wasserstoffs wird in zentralen Raffinerien aus Erdgas oder Rohöl gewonnen (Landesagentur für Elektromobilität und Brennstoffzellentechnologie, 2013).

Als wichtigste katalytische Reformierungsprozesse sind hier zu nennen (Thormann, 2009):

**Wasserdampfreformierung:**



**Autotherme Reformierung:**



Ein Problem bei der Wasserdampfreformierung von Diesel ist die Ablagerung von Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche (Verkokung) und die dauerhafte Anlagerung von Schwefel an den aktiven Zentren der Kats. Dadurch verlieren diese mit der Zeit an Wirkleistung und die Reformierung kann nicht mehr vollständig ablaufen.

Verkokung wird hauptsächlich durch zwei Mechanismen erzeugt: Durch die Boudouard-Reaktion (3.1) und durch den Zerfall langkettiger Kohlenwasserstoffe unter der Abwesenheit von Wasser (Cracking) (2).



Ziel dieser Projektarbeit ist es, Versuche zur Reformierung von Diesel bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen (Druck, Temperatur, Durchflussmenge, Steam-to-Carbon-Verhältnis) durchzuführen und dabei den Einfluss auf die Deaktivierungsrate der Katalysatoren zu untersuchen.

## 2 Material und Methoden

Um herauszufinden, unter welchen Betriebsbedingungen die Deaktivierung der Katalysatoren am geringsten ist, wurden folgende Versuchsparameter in 13 Versuchen untersucht:

<b>Druck:</b>		3 bar
<b>Volumenstrom:</b>	<u>Diesel:</u>	5, 10 und 15 g/h
	<u>Wasser:</u>	32,4, 64,7 und 97,2 g/h
<b>Reformer-Kat.-Länge:</b>		38 mm, 76 mm
<b>Steam to Carbon-Verhältnis (S/C):</b>		5
<b>Temperatur:</b>		700 °C

## 3 Ergebnisse

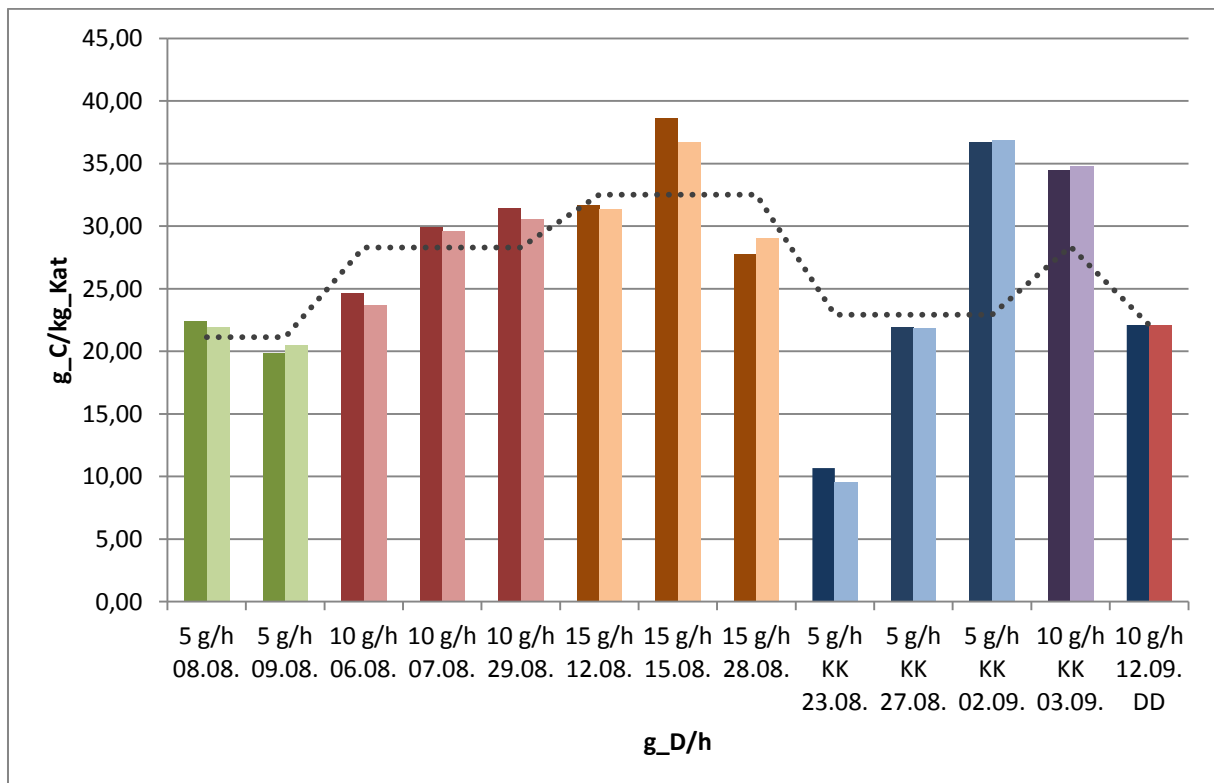
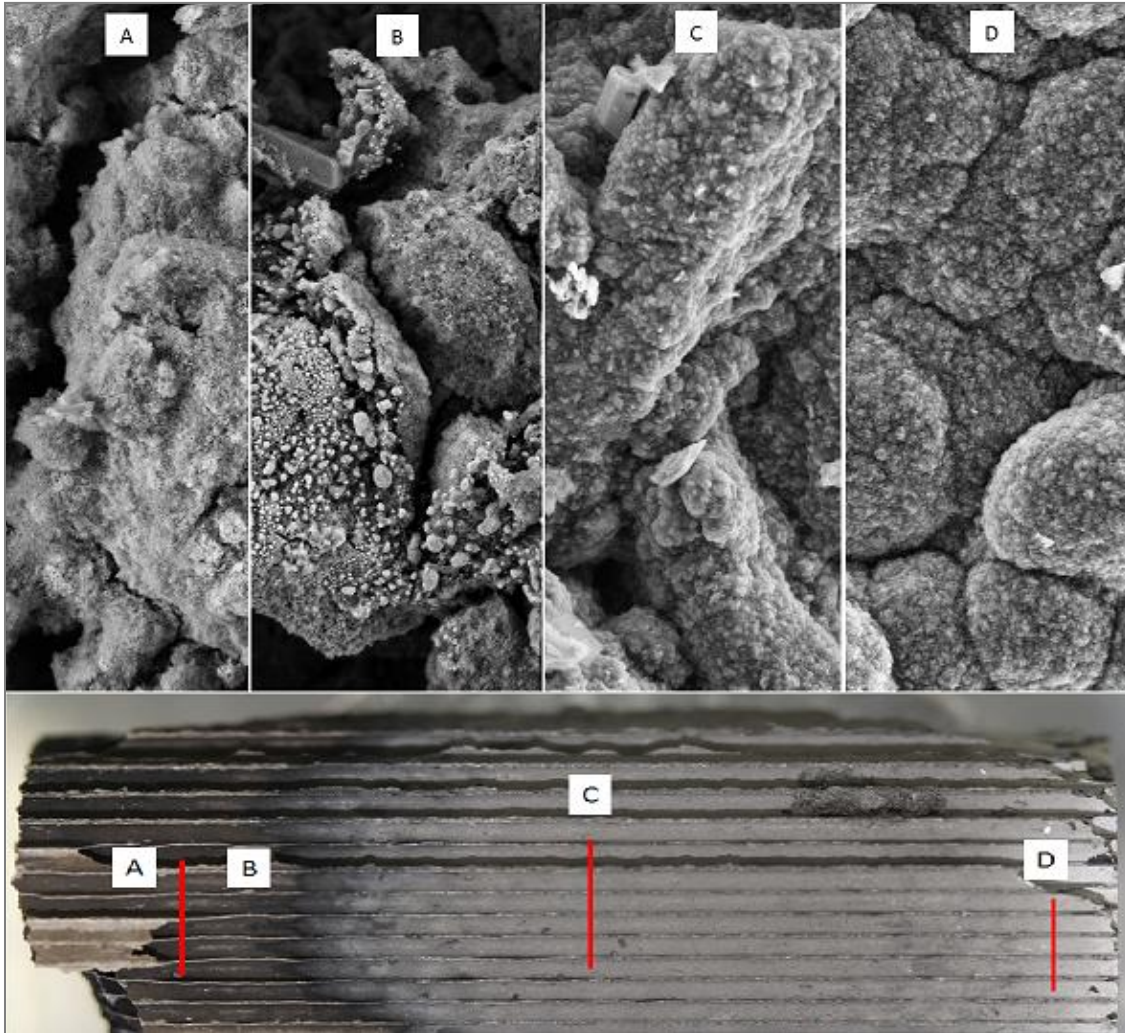


Abbildung 1: Kat.-Verkokung der 13 Versuche (jeweils 2 Proben) in Gramm Kohlenstoff pro Kilogramm Kat., Temperatur: 700 °C, Druck: 3 bar, Volumenstrom: 5, 10, 15 g/h Diesel, S/C: 5

Abb. 1 fasst die Ergebnisse der Kohlenstoffbeladung der Katalysatoren zusammen. Zu beobachten ist ein Anstieg der Kohlenstoffmenge pro kg Katalysator mit steigender Menge an umgesetztem Diesel (5->15 g/h). Der Versuch mit entschwefeltem Diesel (0,3 ppm Schwefel) zeigte keine signifikante Veränderung im Vergleich zu den Versuchen mit normalem Diesel ( 6 ppm Schwefel).



**Abbildung2: REM-Aufnahmen eines verbrauchten Kats in 10000-facher Vergrößerung, Versuchsbedingungen: Temperatur: 800 °C, Druck: 3 bar, Volumenstrom: 10 g/h, S/C: 5**

Abb. 2 zeigt Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines verbrauchten Katalysators mit 10000-facher Vergrößerung. Gut zu erkennen ist die farbliche und strukturelle Veränderung, bedingt durch die Reformierung (Gaseintritt in Abschnitt D). Von Abschnitt A nach D scheint eine Art Verschmelzung der Oberfläche, hin zu einer kantigen, kristallinen Struktur stattgefunden zu haben.

#### 4 Diskussion und Schlussfolgerung

Die hier betrachteten Vorversuche haben einen ersten Einblick auf die Verkokungsmechanismen gegeben. Dieser Mechanismus ist jedoch so komplex, dass weitere Versuche notwendig sind, um detaillierte Aussagen über Gründe und Ursachen für die Deaktivierung von Edelmetallkatalysatoren bei der Dampfreformierung treffen zu können.