

Workshop „Feste Schwämme“ – 2. Juli 2007, Universität Karlsruhe

Multifunktionale Absorbersysteme auf Basis von Keramiksäumen für die solare Reformierung von Methan

Antje Wörner



Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
in der Helmholtz-Gemeinschaft

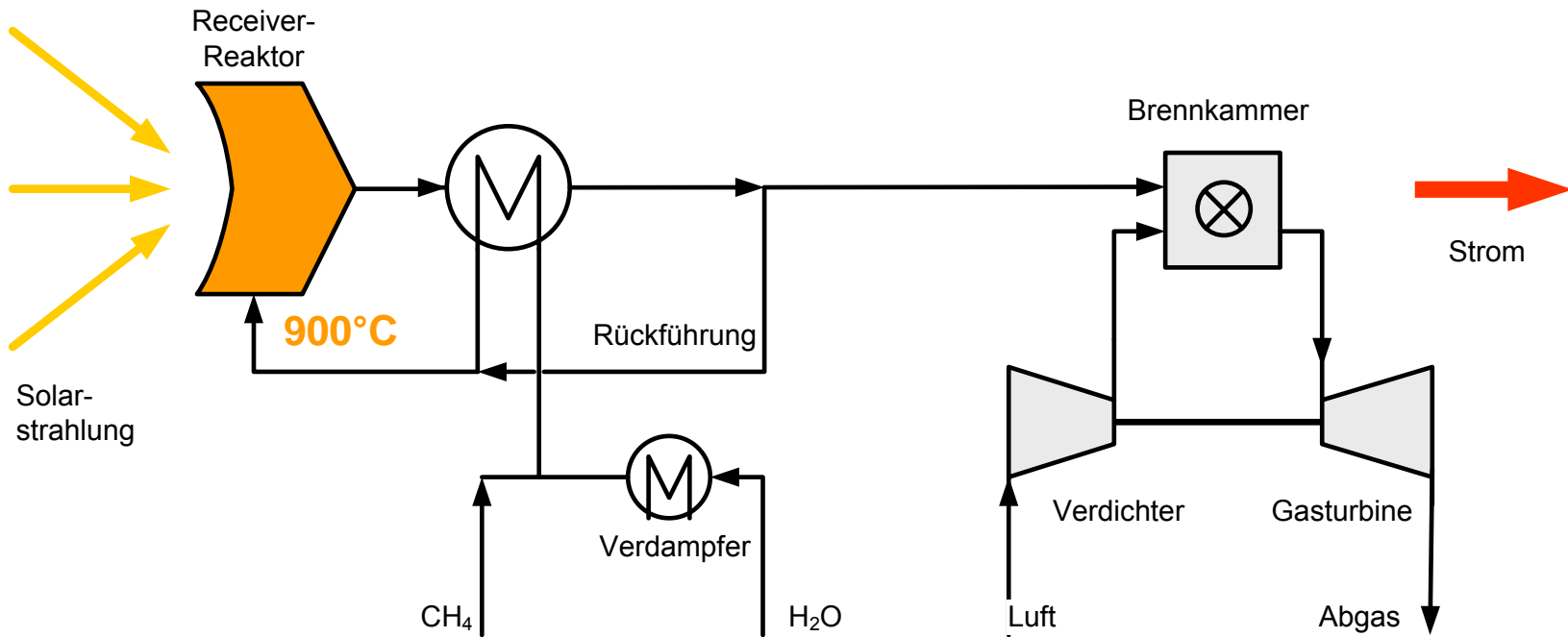


Gliederung

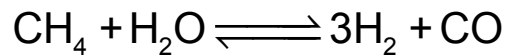
- Solare Reformierung
- Das multifunktionale Absorbersystem
- Laboruntersuchungen
 - Optimierung der Multifunktionalität
 - Belastungsgrenzen
- Experimente auf der Solarturmanlage des WIS
 - Testphasen
 - Nachuntersuchungen
- Fazit

Solare Reformierung

Prozessschema

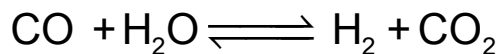


Reformierung



$$\Delta H = +206,1 \text{ kJ/mol}$$

Wassergas-Shift-Reaktion



$$\Delta H = -41,15 \text{ kJ/mol}$$

Solare Reformierung

Technische Umsetzung

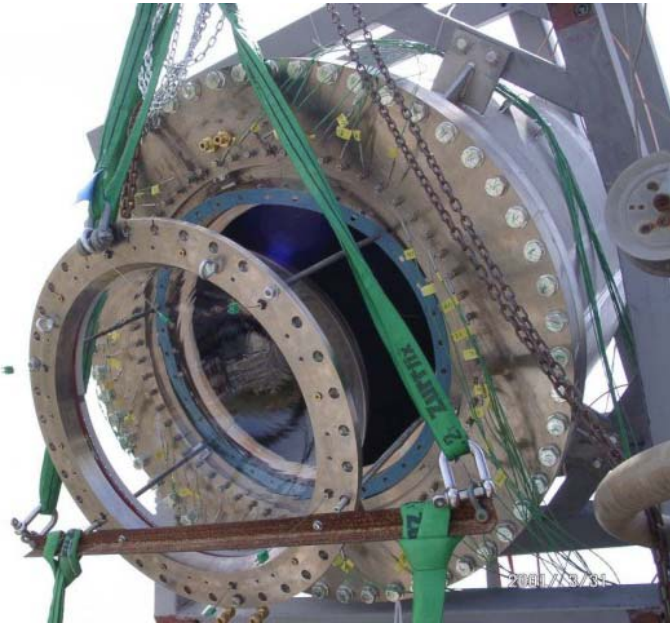


Solarturm-Testanlage
Weizmann Institut, Israel

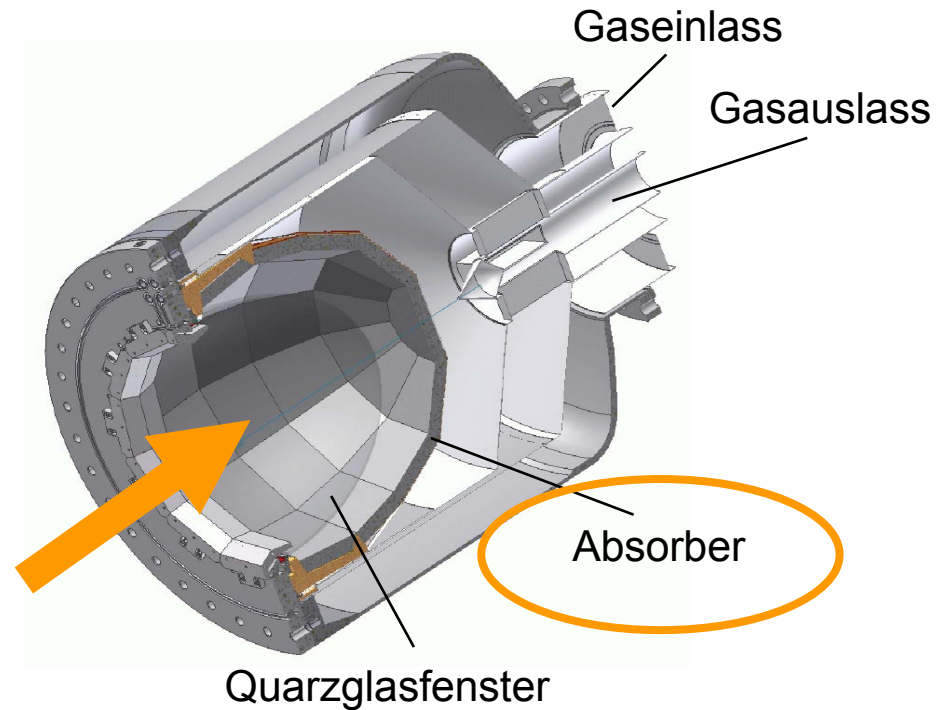


Solare Reformierung

Technische Umsetzung



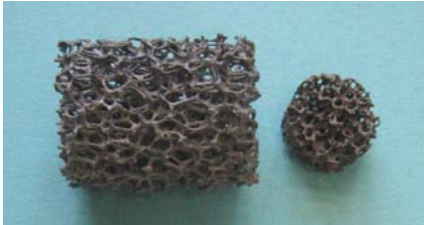
Direkt bestrahlter Receiver-Reaktor



Das multifunktionale Absorbersystem

Aufbau und Anforderungen

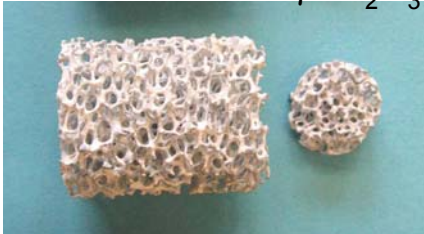
SiC



**Schaum-
keramik**

Hochtemperaturbeständigkeit
Thermoschockstabilität
geometrische Oberfläche
mechanische Festigkeit
chemische Stabilität

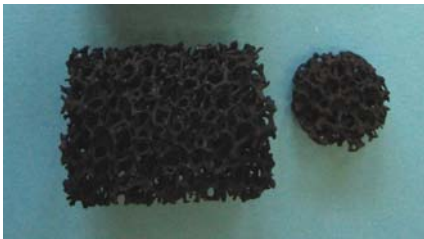
γ -Al₂O₃



Washcoat

katalytische Aktivierung
große Oberfläche
Sinterstabilität

Rh



**aktive
Komponente**

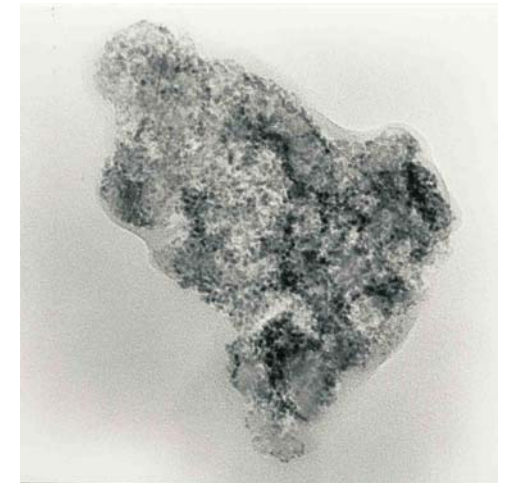
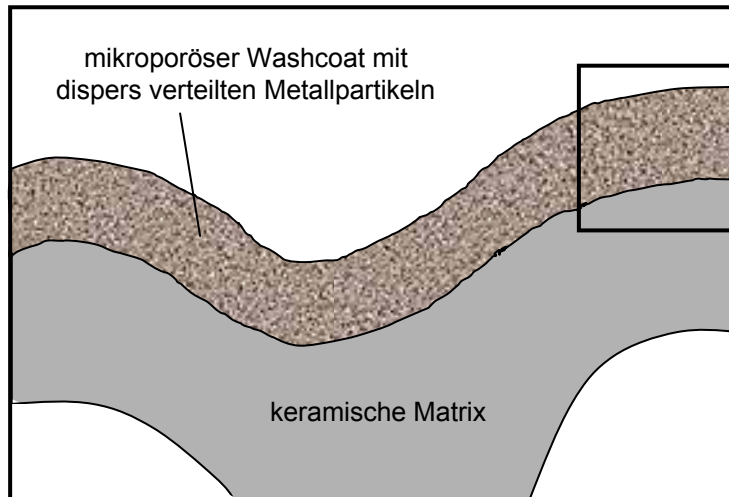
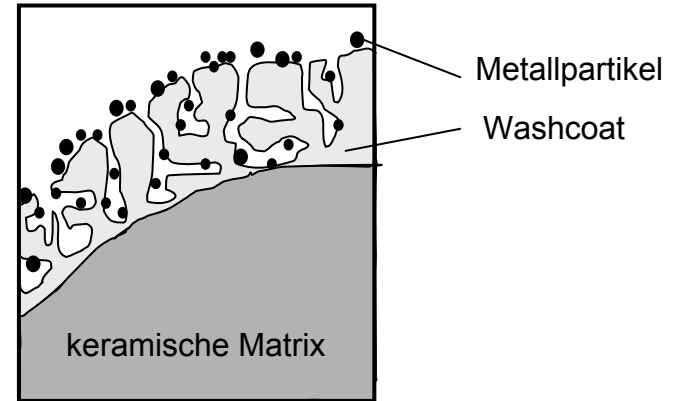
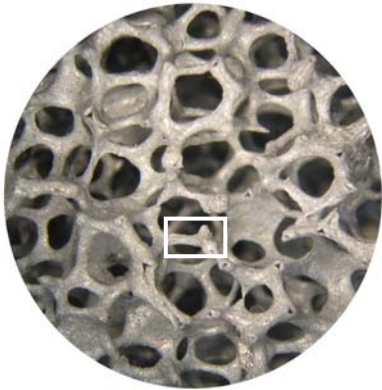
geringe Reflexion

hohe Aktivität
keine Degradation
keine Verkokung



Das multifunktionale Absorbersystem

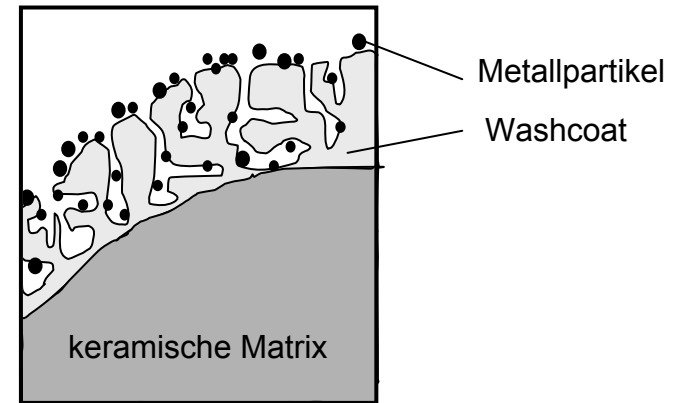
Katalysator- und Absorberfunktion



Das multifunktionale Absorbersystem

Katalysator- und Absorberfunktion

- Optimierung der Multifunktionalität
 - hohe katalytische Aktivität



Belegung

$$b = \frac{m_{\text{Washcoat}}}{m_{\text{Matrix}}}$$

volumenbezogene Beladung

$$a_v = \frac{m_{\text{Edelmetall}}}{V_{\text{Absorbersystem}}}$$

massenbezogene Beladung

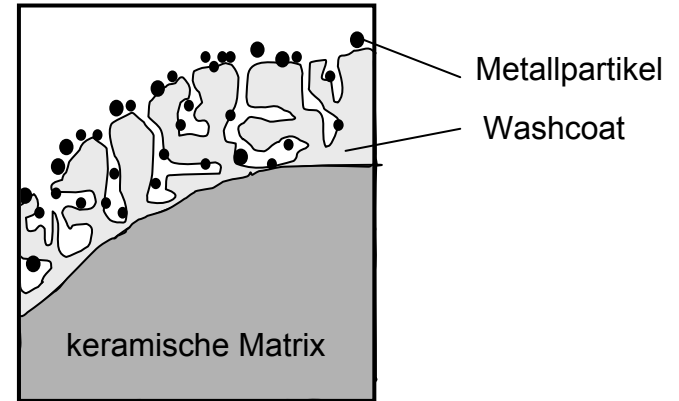
$$a_m = \frac{m_{\text{Edelmetall}}}{m_{\text{Washcoat}}}$$

Das multifunktionale Absorbersystem

Katalysator- und Absorberfunktion

➤ Optimierung der Multifunktionalität

- hohe katalytische Aktivität
- gute Absorptivität (Reflexionsgrad < 5%)



Belegung

$$b = \frac{m_{\text{Washcoat}}}{m_{\text{Matrix}}}$$

volumenbezogene Beladung

$$a_v = \frac{m_{\text{Edelmetall}}}{V_{\text{Absorbersystem}}}$$

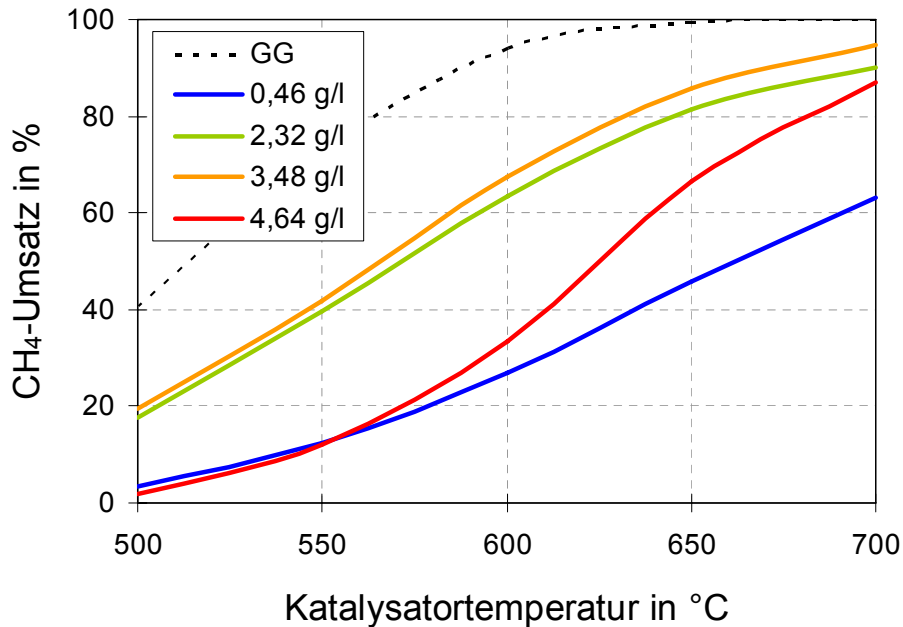
massenbezogene Beladung

$$a_m = \frac{m_{\text{Edelmetall}}}{m_{\text{Washcoat}}}$$

Laboruntersuchungen

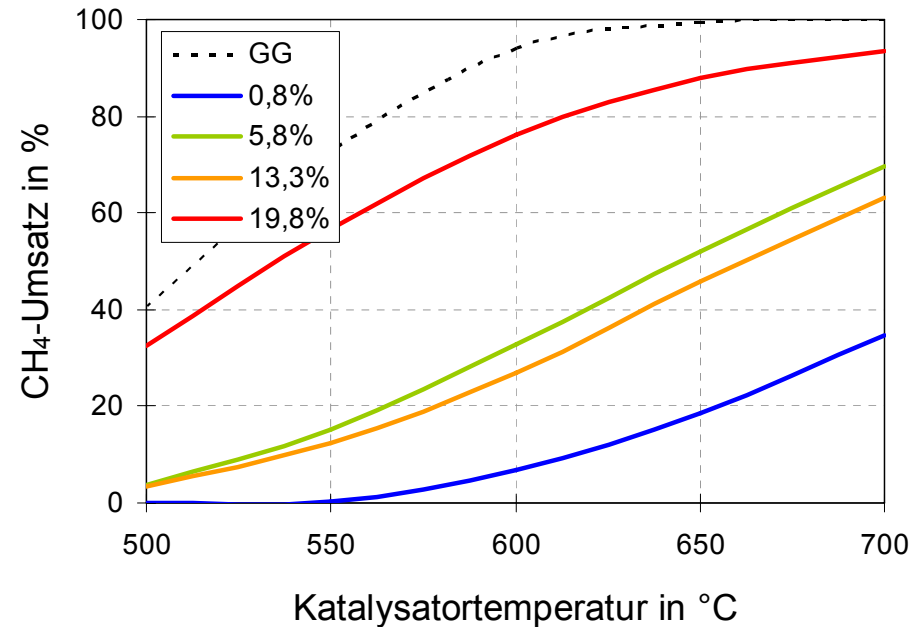
Optimierung der Multifunktionalität – katalytische Aktivität

Abhängigkeit von der
volumenbezogenen Beladung a_v
($b = 10\%$)



$a_v > 2,3 \text{ g/l}$

Abhängigkeit von der Belegung b
($a_m = 0,46 \text{ g/l}$)

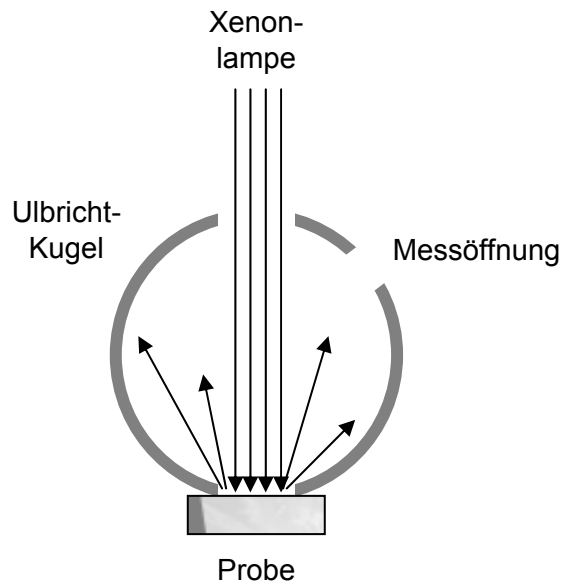


CH₄-Umsatz ↑ für b ↑

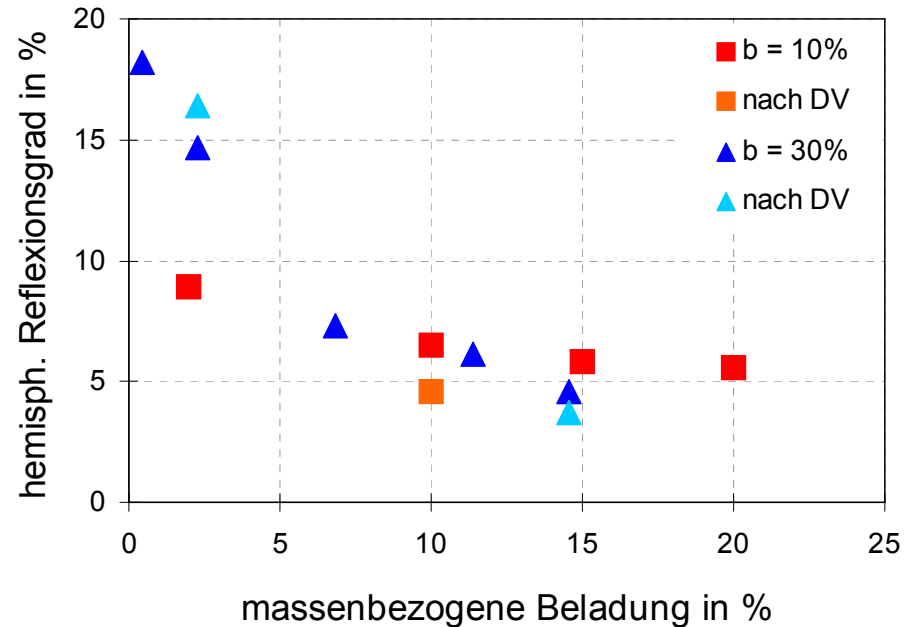
Laboruntersuchungen

Optimierung der Multifunktionalität – Absorptivität

Bestimmung des hemisphärischen Reflexionsgrads mit Hilfe der Ulbricht-Kugel



Abhängigkeit von der massenbezogenen Beladung a_m

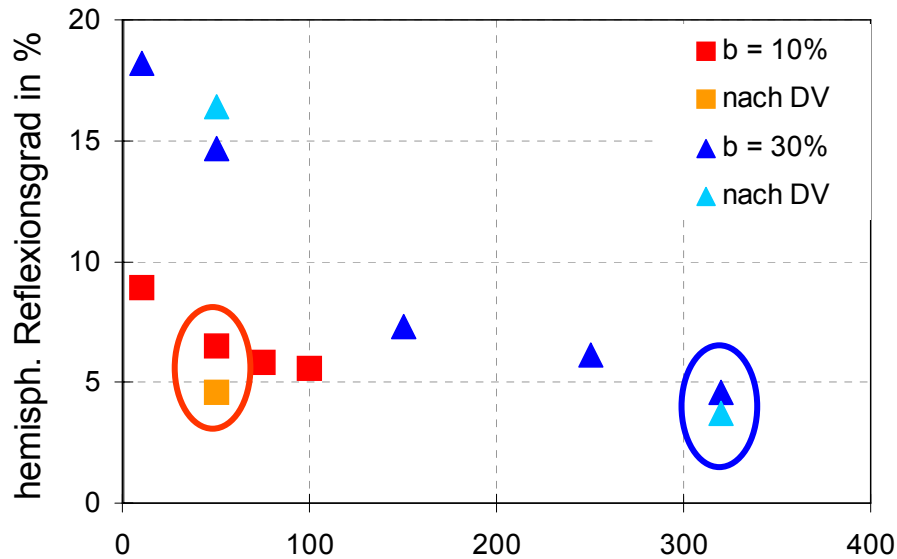


$a_m > 10\%$

Laboruntersuchungen

Optimierung der Multifunktionalität – Absorptivität

Abhängigkeit von der absoluten Masse an Edelmetall



MAS II

Masse Rh in mg

MAS I

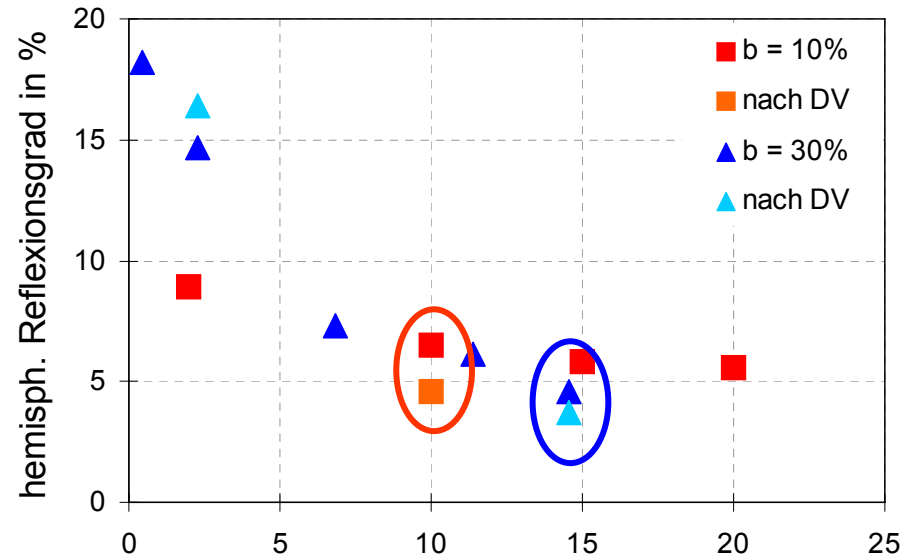
$$a_m = 11\%$$

$$a_v = 2,2 \text{ g/l}$$

$$a_m = 11\%$$

$$a_v = 10,3 \text{ g/l}$$

Abhängigkeit von der massenbezogenen Beladung a_m



massenbezogene Beladung in %

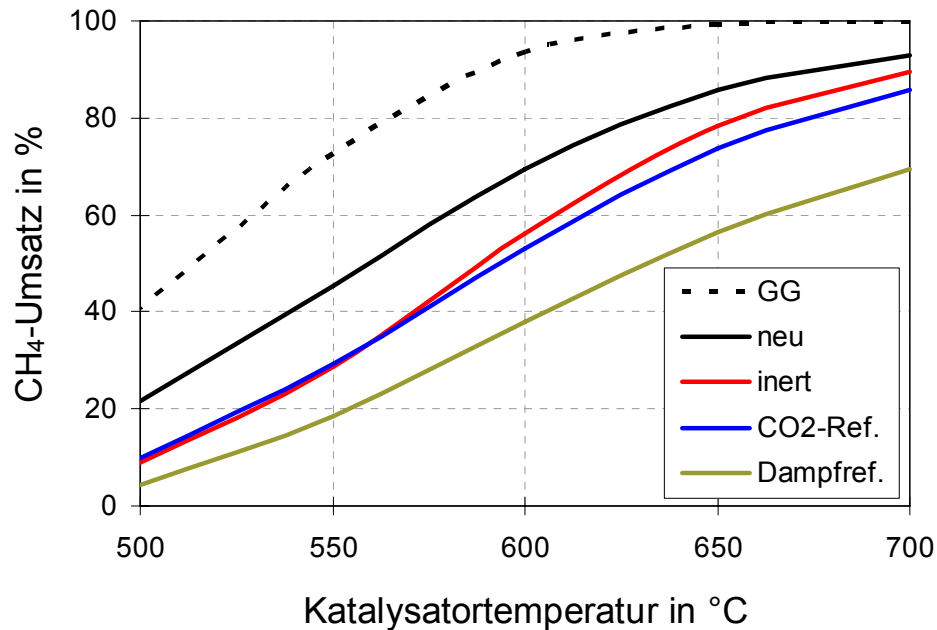
$$a_m > 10\%$$



Laboruntersuchungen

Belastungsgrenzen der Absorbersysteme

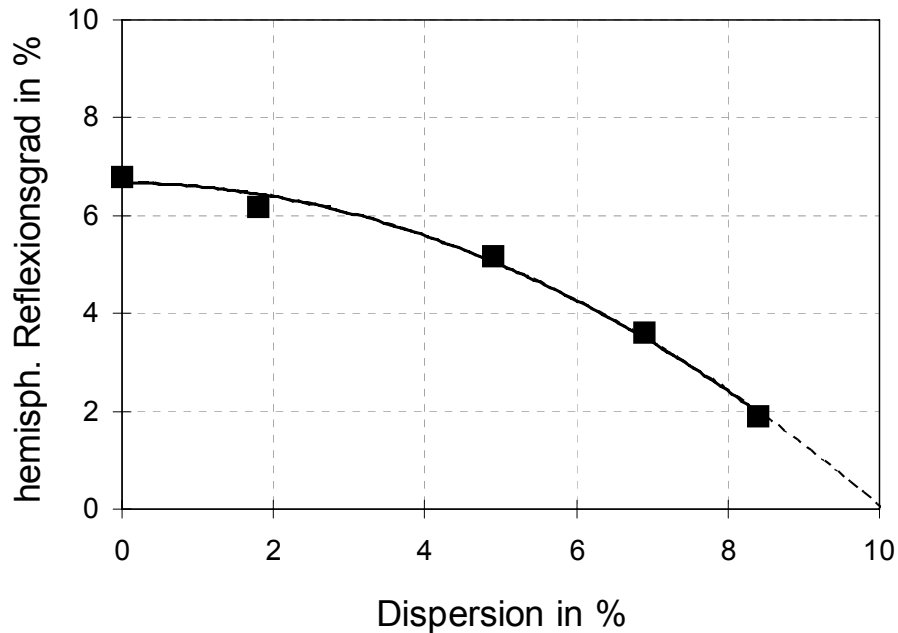
Alterung für 100h bei 950°C
mit $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 1:1$



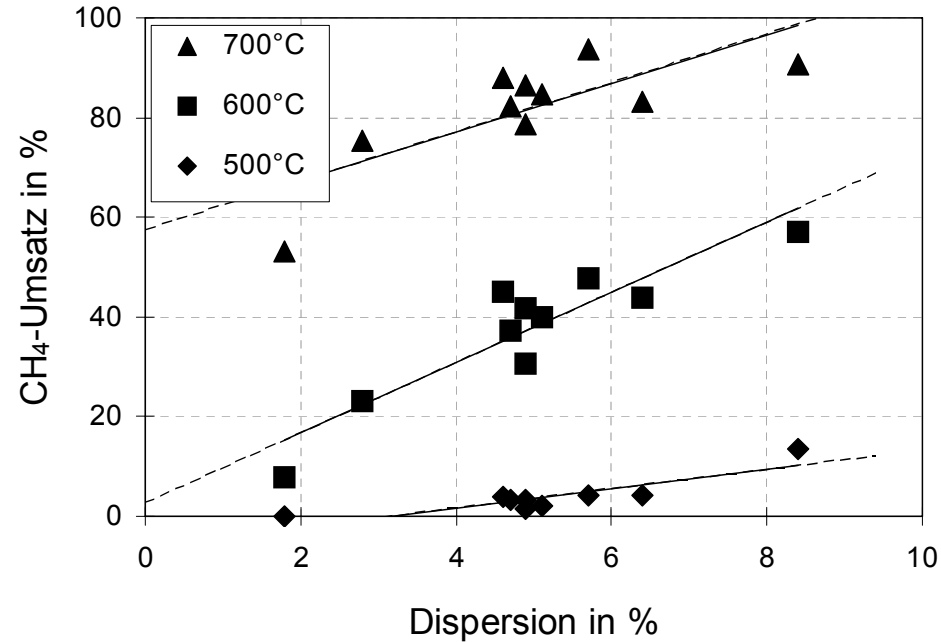
Laboruntersuchungen


Belastungsgrenzen der Absorbersysteme

Zusammenhang zwischen Dispersion und Absorptivität



Zusammenhang zwischen Dispersion und Aktivität





Laboruntersuchungen

Belastungsgrenzen – Ergebnisse

- Sinterung des Washcoats erst oberhalb 1000°C
- durch Temperatureinfluss sinkt die Dispersion
 - Abnahme der katalytischen Aktivität
 - Zunahme des hemisphärischen Reflexionsgrads
- Anwesenheit von Dampf verstärkt die Reduzierung der aktiven Oberfläche
- maximale Betriebstemperaturen:
 - CO₂-Reformierung: 950°C
 - Dampfreformierung: 850°C
- keine Degradation durch Kohleablagerungen erkennbar

Experimente auf der Solarturmanlage des WIS

Daten der Testphasen

➤ Auslegungsdaten

- absorbierte Leistung 280 kW
- Druck 3,5 bar_{abs}
- Gaseintrittstempertur 500°C
- Methanumsatz 80%

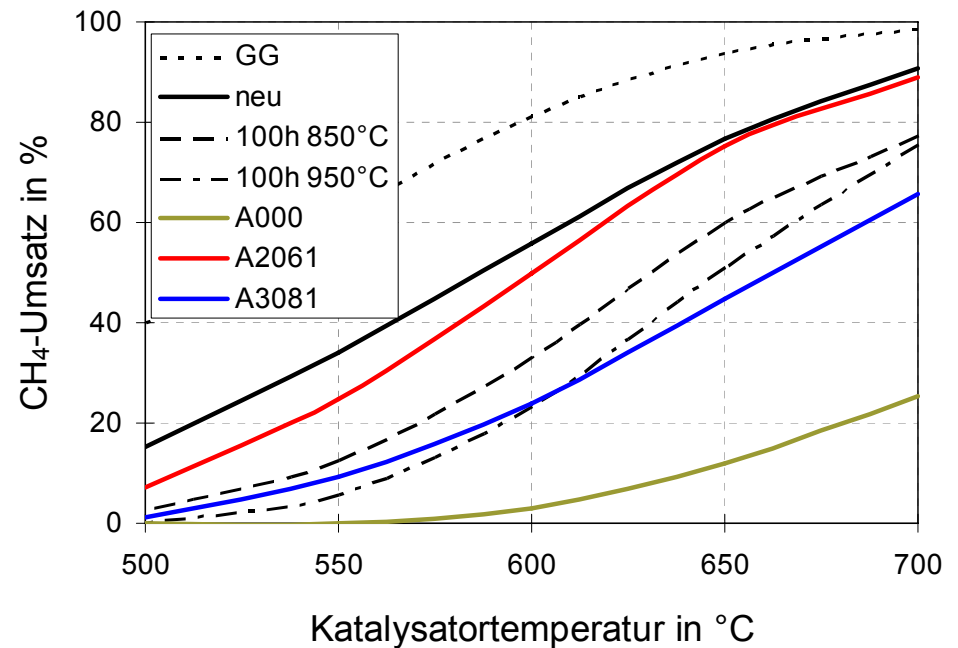
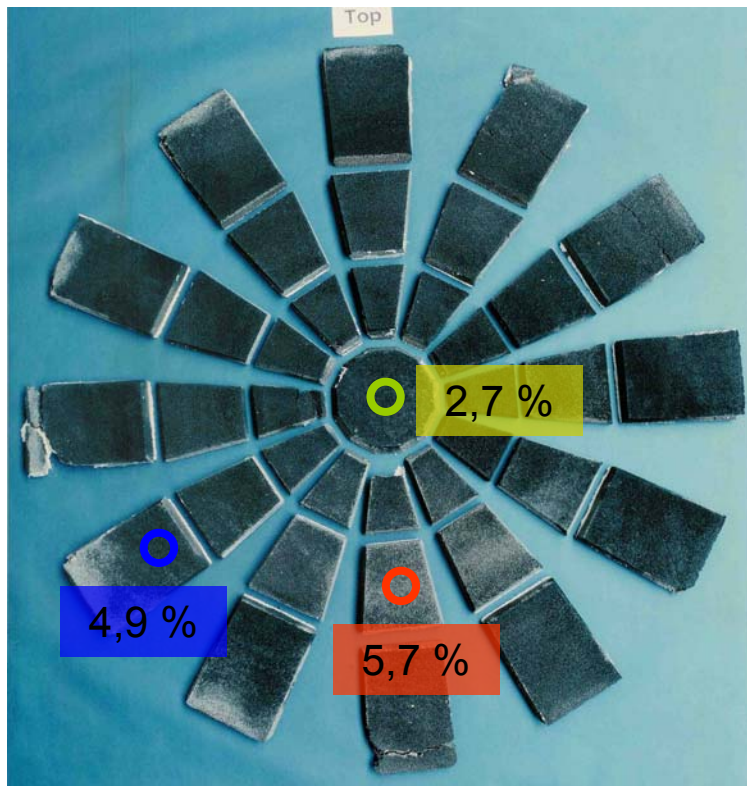
➤ zwei Testphasen mit **MAS I** und **MAS II**

➤ Testdauer	100h	97h
➤ max. T_{mittel}	829°C	858°C
➤ max. T_{lokal}	925°C	977°C
➤ max. X_{CH_4}	80%	88%



Experimente auf der Solarturmanlage des WIS

Nachuntersuchungen



Dispersion neu: 8,4%

Fazit

- keramische Schäume gut geeignet als Matrixstruktur für multifunktionale Absorbersysteme in solaren Receiver-Reaktoren
- Edelmetall-Katalysator sorgt für katalytische Aktivität und Schwärzung
- Optimierung durch Anpassung von Belegung mit Washcoat sowie massenbezogener und volumenbezogener Beladung mit Edelmetall
- entwickelte Absorbersysteme unter solaren Bedingungen erfolgreich getestet
- weiteres Potenzial durch Entkopplung von Absorber- und Katalysatorfunktion, bessere Temperaturbeständigkeit und konstruktive Maßnahmen an den Absorbersegmenten

