Untersuchungen zur Wärmeversorgung eines Erdgas-Dampf-Reformers kleiner Leistung

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEUR

genehmigte Dissertation

von

Ulrich Gardemann aus Wesel

Referentin: Prof.'in Dr. rer. nat. Angelika Heinzel Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Dimosthenis Trimis Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juli 2010

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Energietechnik der Universität Duisburg-Essen am Campus Duisburg.

Mein Dank gilt zuerst Frau Prof.'in Angelika Heinzel für die Betreuung und die motivierenden und richtungsweisenden Gespräche während der Arbeit sowie Herrn Prof. Dimosthenis Trimis für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Für die zahlreichen konstruktiven Diskussionen möchte ich mich bei Herrn Dr. Jürgen Roes bedanken. Seine persönliche und fachlichen Anleitung hat wesentlich zum Gelingen der Promotion und zur erfolgreichen Bearbeitung von zahlreichen Projekten beigetragen.

Allen Kollegen und studentischen Hilfskräften des Lehrstuhles möchte ich für die wissenschaftliche, technische und nicht zuletzt auch für die persönliche Unterstützung während der Zeit der Promotion danken. Insbesondere möchte ich Tobias Meijer, Jan Schnitzler und Thomas Seyser erwähnen, die durch Studien- und Projektarbeiten Beiträge zu meiner Promotion geleistet haben.

Yvonne Theußen und Tobias Meijer möchte ich für das Korrekturlesen danken.

Schließlich gilt ein besonderer Dank meiner Frau Melanie, die mit viel Geduld, motivierenden Worten und uneingeschränkter Unterstützung den Abschluß dieser Arbeit ermöglicht hat.

Inhaltsverzeichnis

Та	Tabellenverzeichnis				
Abbildungsverzeichnis					
No	omen	klatur		xi	
1	Einl	eitung		1	
2	Tec	hnologi	scher Hintergrund	5	
	2.1	Brenn	stoffzellenheizgerät (BZH)	5	
		2.1.1	PEM-Brennstoffzelle	6	
		2.1.2	Wasserstofferzeugung	8	
	2.2	Verbre	ennung gasförmiger Brennstoffe	14	
		2.2.1	Verbrennungsrechnung	14	
		2.2.2	Adiabate Verbrennungstemperatur		
		2.2.3	Wärmeübertragung in Brennräumen	16	
		2.2.4	Flammenstabilisierung		
	2.3	Schads	stoffemissionen	20	
		2.3.1	Bildungsmechanismen	21	
		2.3.2	Maßnahmen zur Schadstoffminderung	24	
		2.3.3	Umrechung von Emissionseinheiten	25	
		2.3.4	Emissions-Bewertungskonzept für ein BZH	27	
3	Erst	ellung	eines Anforderungsprofils für Brennersysteme	29	
	3.1	Therm	nodynamisches Modell	29	
	3.2	Anford	derungen an die Systemkomponenten	33	
		3.2.1	Brenner	33	
		3.2.2	Luftversorgung	41	
		3.2.3	Sensorik	43	
4	Star	nd der	Technik für Brennersysteme	47	
	4.1	Brenn	erkonzepte und Multigastauglichkeit	47	
		4.1.1	Flammenbrenner	47	
		4.1.2	Flächenbrenner	49	
		4.1.3	Katalytische Brenner	51	

iv Inhaltsverzeichnis

		4.1.4	Porenbrenner
		4.1.5	FLOX-Brenner
	4.2	Luftve	ersorgungskomponenten
		4.2.1	Konzepte von Luftfördergeräten
		4.2.2	Komponentenauswahl
	4.3	Sensor	rik
		4.3.1	Verbrennungsüberwachung
		4.3.2	Verbrennungsregelung
5	Ent	wicklun	g von Multigastauglichen Brennern für ein BZH 67
	5.1	Bewer	tung von Brennerkonzepten
		5.1.1	Variation der Brenngaszusammensetzung 67
		5.1.2	Variation der Leistung
	5.2	Erstell	lung von Brenner-Funktionsmustern
		5.2.1	Flammenbrenner
		5.2.2	Metallfaser-Flächenbrenner
6	Ехр	eriment	telle Untersuchungen 77
	6.1	Entwu	urf und Aufbau des Teststandes
	6.2	Emiss	ionsmessungen
		6.2.1	Messungen in der Modellbrennkammer (MBK) 81
		6.2.2	Messungen im Reformer
	6.3	Tempe	eraturprofile in der Reformer-Brennkammer
		6.3.1	Einfluss von Brennkammereinbauten
		6.3.2	Axiale Temperaturprofile im Vergleich
		6.3.3	Brennertypen im Vergleich
		6.3.4	Variation der Luftzahl
		6.3.5	Verwendung von Anodenrestgas
		6.3.6	Theoretisches Temperaturprofil nach Simulation
	6.4	Bewer	tung der Brennerkonzepte
	6.5	Luftve	ersorgungskomponenten
		6.5.1	Gebläsekennlinie
		6.5.2	Leistungsaufnahme
	6.6	Sensor	rik
		6.6.1	Verbrennungsüberwachung
		6.6.2	Verbrennungsregelung
	6.7	Brenn	erstrecke
		6.7.1	Brennerstrecke in der Modellbrennkammer
		6.7.2	Brennerstrecke im Reformer
7	Ene	rgetiscl	ne Bilanzierung des Reformers 123
	7.1	Brenn	ertypen im Vergleich

Inhaltsverzeichnis

	7.2 Variation der Luftzahl			
8	Zusammenfassung und Ausblick	129		
Α	Ergänzende Informationen	135		
	A.1 Hilfsmittel zur Umrechnung von Emissionseinheiten	135		
	A.2 Brenner	140		
	A.3 Luftversorgung	142		
В	Messergebnisse	143		
	B.1 Temperaturprofile Brenner	143		
Lit	_iteraturverzeichnis 149			

Tabellenverzeichnis

2.1	Spezifische Massen μ_i und Volumen V_i der Verbrennungsluft- und Rauchgasbestandteile, Verbrennung von CH_4 , [6]
3.1	Parametervorgaben und Vorgaben für das Prozessmodell
3.2	Zusammensetzung und Eigenschaften eingesetzter Brenngase, Simulations-
	ergebnisse
3.3	Emissions-Grenzwerte und Emissionen moderner Gas-Brennwertgeräte 39
3.4	Bewertungsmatrix Brenner
4.1	Gebläsekenndaten im Vergleich, Angaben laut Hersteller [56] [47] [48] 58
6.1	Parameter für Emissionsmessung
6.2	Übersicht λ - und O ₂ -Bereiche für minimale Emissionen
6.3	Bewertungsmatrix Brenner; + gut, O neutral, - schlecht / nicht 103
6.4	Gebläsebewertung: + gut, O neutral, - schlecht / nicht
6.5	Berechnung von Regelparametern nach Ziegler und Nichols
6.6	Sauerstoffgehalt im feuchten Rauchgas, theoretische Werte
7.1	Wirkungsgradbetrachtung bei Einsatz unterschiedlicher Brenner, Nennbe-
	triebspunkt, Brenngas CH_4
7.2	Wirkungsgradbetrachtung bei Variation von λ , Brenngas CH_4 126
7.3	Wirkungsgradvergleich bei Einsatz unterschiedlicher Brenngase, Nennbe-
	triebspunkt (S/C = 3,2; R/B = 2,1) $\dots \dots \dots$
A.1	Zusammensetzung Fecralloy
A 2	Marktübersicht Kleingebläse

Abbildungsverzeichnis

2.4	Gaszusammensetzung nach Reformer-Stufe, Gleichgewicht bei $S/C=3.0$	10
2.5	Gaszusammensetzung nach Shift, Edukt Reformat bei $T_{Ref}=650~^{\circ}\mathrm{C}$	10
3.4	Zusammensetzung von ARG bei Variation des Wasseranteils	35
3.5	Zusammensetzung von ARG; Simulation und Messwerte im Vergleich	35
3.8	Position des Brenners und Verlauf des Rauchgases im Reformer	40
4.2	Schott Ceramat	50
4.3	EcoCeramics Brenner [18]	50
4.4	Metallfaser Brenner, ca. 15 kW [46]	50
4.5	Bekaert-Brennervlies Fecralloy Fasern	50
4.6	Funktionsprinzip eines Porenbrenners [17]	52
4.7	Mehrstofffähiger Porenbrenner [52]	52
4.10	Schematischer Aufbau einer Membranpumpe [3]	54
4.11	Funktionsschema Axialgebläse [5]	55
4.12	Funktionsschema Radialgebläse [5]	55
4.18	Ionenstrom in Abhängigkeit von λ [22]	62
4.19	Verfahren der SCOT-Regelung [55]	62
4.21	O_2 -Sensor LSU 4.9 von Bosch [25]	64
4.22	CO-Sensor von Steinel Solutions [29]	64
4.23	Schadstoffe in Abhängigkeit von λ bei Verbrennung von Erdgas [29]	64
4.24	Kennline Kombi-Sonde KS1 in Abhängigkeit von λ [64]	64
5.10	Metallfaser-Flächen-brenner schematisch	74
5.11	Metallfaser-Flächen-brenner Modell	74
5.12	Wasserstoff-Konzentration im Mischbereich des Metallfaser-Flächenbrenners	75
5.13	Luftüberschuss in Abhängigkeit vom Brennerradius an der Oberfläche des	
	Brenners	75
6.4	CO-Faktor ppm nach mg/kWh $\ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots$	82
6.5	$\mathrm{NO}_{\mathbf{X}}\text{-}\mathrm{Faktor}$ von ppm nach mg/kWh $\ .$	82
6.11	Position Flammenbrenner im Reformer	86
6.12	Position Metallfaser-Flächenbrenner im Reformer	86
6.23	Verteilung der Temperaturmessstellen im Reformer	93
6 24	Schnitt durch Reformerbrennkammer	93

0.30	Theoretische Temperaturvertenung als Ergebnis einer Simulationsberech-
	nung (T / K)
6.31	Flammenausbreitung in Glaszylinder, Flammenbrenner, P = 2,55 kW 100 keV
6.33	Brennervlies 200-fach vor Gebrauch
6.34	Brennervlies 200-fach nach ca. 1000 Std
6.44	Brennerstrecke und Modellbrennkammer schematisch
6.45	Einheit aus Brenner und Gebläse
7.1	Bilanzgrenzen Rauchgas
7.2	$\eta_{H2,ARG}$ in Abhängigkeit von FU (Definition 2.12)
7.3	$\delta_{P,Burn}$ in Abhängigkeit von FU (Definition 2.14)
A.4	Hilfswerte zur Emissionsumrechnung
В.1	Temperaturprofil Flammenbrenner Leistungsvariation, axial Position 0 143
B.2	Temperatur profil Metallfaser Brenner Leistungsvariation, axial Position $0\ $. 143
В.3	Temperatur profil Flammenbrenner Leistungsvariation, axial Position $90\ $ 143
B.4	Temperatur profil Metallfaser Brenner Leistungsvariation, axial Position 90 . 143
B.5	Temperatur profil Flammenbrenner Leistungsvariation, axial Position 180 146
B.6	Temperaturprofil Metallfaser Brenner Leistungsvariation, axial Position 180 144
B.7	Temperaturprofil Flammenbrenner Leistungsvariation, radial
B.8	Temperaturprofil Metallfaser Brenner Leistungsvariation, radial 144

Nomenklatur

Symbol	Einheiten	Bedeutung
\overline{A}	m^2	Fläche
c_p	$\mathrm{kJ/kgK}$	spezifische isobare Wärmekapazität eines Wärmertägers
c_Z	%	Zündgrenze
d	mm	Durchmesser
e	-	Regelabweichung
F_{Br}	-	Brennstoffspezifischer Faktor
FU	-	Fuel Utilisation, Wasserstoffumsatzgrad einer Brennstoffzelle
$\Delta_R H$	$\mathrm{kJ/mol}$	Reaktionsenthalpie
Δh_0	$\mathrm{kJ/mol}$	Bildungsenthalpie
ΔH_i	${ m kJ/mol}$	Heizwert
ΔH_s	${ m kJ/mol}$	Brennwert
k	$\mathrm{W}/(\mathrm{m}^2~\mathrm{K})$	Wärmedurchgangskoeffizient
K	-	allgemeiner Regelparameter
L	-	Luftbedarf
n	-	allgemein Anzahl
n	$1/\min$	Drehzahl
Nu	-	Nußelt-Zahl
O	-	Sauerstoffbedarf
p	bar	Druck
Δp	bar	Differenzdruck
P	W	Leistung
\dot{Q}	W	Leistung / Wärmestrom
R	-	Stöchiometrischer Faktor
R/B	-	Verhältnis Reformerleistung / Brennerleistung
Re	-	Reynoldssche Zahl
S	-	Selktivität einer Reaktion
S/C	-	Steam to Carbon (Verhältnis Wasserdampf / Kohlenstoff)
t	\mathbf{S}	Zeit
T	$^{\circ}\mathrm{C}$	Temperatur
ΔT_m	K	mittlere logarithmische Temperaturdifferenz
u	-	Stellgröße einer Regelstrecke
v	m/s	Geschwindigkeit
V	1	Volumen

xii Nomenklatur

\dot{V}	$1/\min$	Volumenstrom
x	-	Stoffmengenanteil
y	-	Volumenanteil
		Griechische Symbole
α	-	Absorptionskoeffizient
α	$ m W/m^2 K$	Wärmeübergangskoeffizient
δ	m	Wandstärke
δ	%	Deckungsgrad
Δ	_	Differenz
ϵ	-	Emissionskoeffizient
η	%	Wirkungsgrad
λ	-	Luftzahl
λ	$\mathrm{W/mK}$	Wärmeleitungskoeffizient
ν	$ m m^2/s$	kienematische Zähigkeit
ϱ	${ m kg/m^3}$	Dichte
σ	$ m W/m^2~K^4$	$5,\!67\cdot\!10^{-8}$ Stefan-Boltzmann-Konstante
		Indizes / Abkürzungen
ad		adiabat
AP		Arbeitspunkt (z.B. von einem Gebläse)
APU		Auxiliary Power Unit, Hilfsstromaggregat
ARG		Anodenrestgas
(b)		burned
be		Brennstoff-Energiebezogene (Einheit)
bez		Bezugszustand
BEK		Synonym für Metallfaserbrenner
BHKW		Blockheizkraftwerk
Br		Brennstoff
BRG		Bruttoreaktionsgleichung
Burn		Brenner
BZ		Brennstoffzelle
BZH		Brennstoffzellen Heizgerät
D		Deckel
D		Differentialanteil
erf		erforderlich
f		feuchter Zustand (des Gases)
FL		Flamme
g		Gas
gem		gemessener Zustand
ges		gesamt
gew		gewählt

Nomenklatur

GGW Gleichgewichtszustand einer Reaktion

GKL Gebläsekennlinie

h horizontal

HT Hochtemperatur
i Variablenindex
I Integralanteil
k Konvektion
k.A. keine Angabe

krit kritischer Zustand (einer Regelstrecke)

KWK Kraft Wärme Kopplung

l Leitung
max maximal
min minimal

MFC Mass Flow Controller MBK Modellbrennkammer

N Normzustand, -Bedingung

NG Erdgas

NT Niedertemperatur

o obere Oxi Oxidator

P Proportionalanteil

PEM (FC) Polymerelektrolyt Membran (Brennstoffzelle)

Ref Reformer
RG Rauchgas
s Strahlung

SelOx Selektive Oxidationsstufe

spez spezifisch

SR Steam Reforming (Wasserdampfreformierung)

st statisch

stoich stöchometrisch STR Strömung t total

tr trockener Zustand (des Gases)

th thermisch u untere (u) unburned

ü Überdruck, z.B. mbar

v vertikal

VKL Verbraucherkennlinie

W Wand

ZMI Synonym für Flammenbrenner

1 Einleitung

Allgemeine Forderungen und Bestrebungen nach Energieeinsparung und Emissionsminderung sind aus technologischer Sicht in erster Linie durch Innovationen auf allen Gebieten der Energieversorgung und -anwendung zu erreichen. Wie die Aufteilung des Endenergieverbrauches in Deutschland in Bild 1.1 verdeutlicht, spielen Haushalte mit einem Anteil von 30 % eine wesentliche Rolle bei dieser Betrachtung. Wobei hier wiederum eine Aufteilung des Verbrauches in Raumwärme und Warmwasser einerseits und elektrischer Energie andererseits erfolgt.



Bild 1.1: Endenergieverbrauch nach Anwendungsbereichen in Deutschland, 2007 [4]

Die getrennte Bereitstellung von elektrischer und thermischer Energie durch konventionelle Technologien ist weitestgehend ausgereift und bietet daher nur ein vergleichsweise geringes Optimierungspotential. Im Gegensatz dazu stellt die kombinierte Erzeugung von Strom und Wärme eine junge Technologie mit hohem Energieeinsparungspotential dar. Bei der so genannten Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) wird sowohl die durch die Energieumwandlung von Energieträgern erzeugte elektrische Energie als auch die bei der chemischen oder physikalischen Umwandlung entstehende Wärme nutzbar gemacht und somit eine deutliche Wirkungsgradsteigerung erzielt. Im Vergleich zu den modernsten Technologien der getrennten Erzeugung von Strom in Kondensationskraftwerken und Wärme in konventionellen Heizkesseln erzielen KWK-Anlagen Primärenergieeinsparungen von ca. 24 % [51]. Zusätzliche Vorteile entstehen bei der Dezentralisierung der Energieerzeugung, da hierbei Übertragungsverluste minimiert und eine bedarfsgerechte Energieversorgung sichergestellt werden können, so dass diese Technologie insgesamt für die Hausenergieversorgung mit Hilfe von Klein-Blockheizkraftwerken (BHKW) eine vielversprechende Lösung bietet.

2 1 Einleitung

Eine innovative Klein-BHKW-Anwendung stellt das so genannte Brennstoffzellenheizgerät (BZH) dar, in dem Wasserstoff in Strom und Wärme umgewandelt wird. Brennstoffzellen sind besonders effizient, da sie die chemisch gebundene Energie des Wasserstoffes direkt in elektrische Energie umwandeln können. Brennstoffzellen weisen durch den modularen Aufbau eine hohe Leistungsanpassbarkeit auf. Sie sind besonders geräuscharm und versprechen zudem einen wartungsarmen Betrieb, da keine bewegten Teile integriert sind. Da kurzund mittelfristig keine flächendeckende Infrastruktur für Wasserstoff zur Verfügung steht und die Wasserstofferzeugung mit Hilfe von regenerativen Energiequellen einen sehr hohen anlagentechnischen Aufwand mit sich bringt, ist die bedarfsgerechte Wasserstofferzeugung aus verfügbaren, in der Regel fossilen Energieträgern wie z.B. Erdgas, Flüssiggas oder Biogas der Schlüssel zur erfolgreichen Einführung von Brennstoffzelleheizgeräten. Ein BZH der ersten Generation besteht daher aus den zwei Hauptkomponenten Wasserstofferzeuger und Brennstoffzelle. Erfahrungen aus Forschung und Entwicklung haben gezeigt, dass trotz des erforderlichen Prozessschrittes der Wasserstofferzeugung, ein zu konventionellen Techniken energetisch konkurrezfähiges BHKW aufgebaut werden kann.

Die Einsatzmöglichkeiten von BZH stehen im Spannungsfeld zwischen sinkendem Raumwärmebedarf, wachsendem Anteil erneuerbarer Energieträger und konkurrierender KWK-Techniken wie z.B. motorischen BHKW. In dieser Betrachtung weisen BZH jedoch wiederum einen Vorteil gegenüber klassischen KWK-Anlagen auf, da das Verhältnis von elektrischer Energie zu Nutzwärme, gekennzeichnet durch die Stromkennzahl $\sigma = P_{el}/\dot{Q}$, steigt und somit dem sinkenden Wärmebedarf entgegenkommt [36]. Das BHKW WHISPERGEN® der Firma AEM weist beispielsweise eine Stromkennzahl von $\sigma = 0.143$ auf [1], wohingegen typische Werte für ein Brennstoffzellenheizgerät bei $\sigma = 0.5$ - 0.59 liegen werden [2], [12]. Für den Einsatz in Ein- und Zweifamilienhäusern oder in Kleingewerbebetrieben ist ein wärmegeführter Betrieb eines BZH aus energetischen Gründen vorzuziehen. Dabei soll aber eine stromoptimierte Fahrweise z.B. durch die Verwendung von Wärmespeichern angestrebt werden, um ein Jahresnutzungsgrad von ca. 60 % (5000 h/a) zu erreichen [23]. Da derzeit in Deutschland eine massive Erneuerung der Heizgeräte stattfindet, wird mittelfristig ein ausreichendes Marktvolumen zur wirtschaftlichen Einführung von BZH erwartet [36].

Die Wasserstofferzeugung aus Kohlenwasserstoffen nach dem Prozess der Dampfreformierung ist ein endothermer, heterogen-katalytischer Prozess. Es ist eine stetige Wärmezufuhr erforderlich, um diesen Prozess aufrecht zu erhalten. Die technische Verbrennung hat sich als geeignete Variante der Wärmebereitstellung bewährt, da Brenngase als Energieträger zur Verfügung stehen und durch Verbrennung eine energetisch optimale Beheizung möglich ist. Im Bereich herkömmlicher Anwendungen (z.B. als Heizungsbrenner) ist die Brennertechnologie sehr weit ausgereift, so dass die Entwicklung eines Reformerbrennersystems auf dieser Technologie basieren kann.

Die Verbrennung in Zusammenhang mit der Wasserstofferzeugung stellt einige besondere Anforderungen an das Brennersystem bestehend aus dem Brenner, der Luftversorgungs-

komponente, der Sensorik und entsprechender Regelungskonzepte. Der Brenner-Leistungsbereich für ein BZ-Heizgerät zur Hausenergieversorgung eines Einfamilienhauses liegt zwischen 1 und 5 kW, was für herkömmliche Brenner eine sehr geringe Leistung darstellt. Als Brennstoff kommen je nach Betriebspunkt des BZH unterschiedliche Brenngase zum Einsatz. Zur Systemaufheizung in der Startphase wird der Brenner mit Erdgas beaufschlagt. Im Normalbetrieb (stationäre Phase) erfolgt die Verbrennung von niederkalorigem Restgas aus der Anode der Brennstoffzelle, wobei je nach Betriebspunkt die Qualität des so genannten Anodenrestgases (ARG) variieren kann und eine Zudosierung von Erdgas erforderlich ist. Insgesamt sollte also eine hohe Leistungs- und Volumenstrommodulation bei hoher Multigastauglichkeit des Brennersystems gegeben sein. Gleichzeitig ist eine gleichmäßige materialschonende Wärmeeinbringung in den Prozess zu gewährleisten. Ein wesentlicher Gesichtspunkt der Verbrennung stellt schließlich die Minimierung der Schadstoffemissionen, wie z.B. Stickoxide, Kohlenmonoxid und Restkohlenwasserstoffe dar. Im weiteren Verlauf werden diese und weitere besondere Anforderungen, die bei der Anwendung eines Reformerbrenners gegenüber einem herkömmlichen Brenner bestehen und die Möglichkeiten bzw. Schwierigkeiten, die daraus resultieren, detailliert vorgestellt. Die Arbeitsinhalte der vorliegenden Dissertation umfassen somit die systematische Untersuchung aller Komponenten, die zur Erstellung eines Brennersystems zur Wärmeversorgung eines Erdgas-Dampf-Reformers kleiner Leistung erforderlich sind.

Zunächst werden die technologischen Grundlagen von PEM-Brennstoffzellen, der Wasserstofferzeugung und der Verbrennung beschrieben. Für das BZH wird eine thermodynamische Simulation erstellt. Die Energie- und Stoffmengenbilanzierung ermöglicht die theoretische Analyse aller Prozessstufen und durch Parametervariation die Ermittlung aller relevanten Betriebspunkte insbesondere für das Brennersystem. Das Prozessmodell dient während der gesamten Arbeit darüber hinaus dem Vergleich und der Bewertung der erzielten Ergebnisse. Aus den theoretischen Betrachtungen und praktischen Erfahrungen wird das spezielle Anforderungsprofil für das Brennersystem hergeleitet. Im Einzelnen werden die Anforderungen für den Brenner, die Luftversorgung und die Sensorik zur Verbrennungsüberwachung und -regelung definiert. Der Stand der Technik dokumentiert den Status der verfügbaren Technologien zur Erstellung eines derartigen Brennersystems und betrachtet insbesondere die Multigastauglichkeit von Brennern. Die Anwendung und Übertragbarkeit von bestehenden Lösungen zur Verbrennungsüberwachung und -regelung werden diskutiert, so dass eine Vorauswahl für geeignete Komponenten getroffen werden kann. Die Entwicklung von multigastauglichen Brennern berücksichtigt vielversprechende Brennerkonzepte, aus denen Funktionsmuster erstellt werden. In ausführlichen experimentellen Untersuchungen werden schließlich alle beschriebenen Komponenten systematisch getestet. Hierzu erfolgen zunächst separate Tests der Einzelkomponenten Brenner, Luftversorgung und Sensorik und schließlich die Charakterisierung des gesamten Brennersystems inklusive eines Regelungskonzeptes in der realen Reformerumgebung, so dass eine Gesamtbewertung des Systems und somit eine Auswahl der besten Komponenten durchgeführt werden kann.

2 Technologischer Hintergrund

In den folgenden Abschnitten erfolgt die grundlegende Beschreibung von Brennstoffzellenheizgeräten und deren Hauptkomponenten Brennstoffzellenstack und Wasserstofferzeuger. Die technische Verbrennung von Gasen und die damit verbundenen Schadstoffemissionen sind weitere Themengebiete, die im Verlauf der Arbeit von Bedeutung sind. Auch hierzu werden grundlegenden Zusammenhänge erläutert.

2.1 Brennstoffzellenheizgerät (BZH)

Ein vielversprechender Typ von Brennstoffzellenheizgerät basiert auf einer Brennstoffzelle mit protonenleitender Membran (PEM-BZ). Mit Ausnahme von Sulzer-Hexis, die die SOFC Technik einsetzen, haben sich sämtliche europäische Heizgerätehersteller (Baxi, Bosch-Buderus, Vaillant, Viessmann) für die Technik mit PEM-Brennstoffzelle entschieden [26]. Zahlreiche Wasserstofferzeuger wurden in den letzten Jahren erprobt und zeigen vielversprechende Ergebnisse in Bezug auf Wirkungsgrad und Kompaktheit. Hubert et al. berichten z.B. von einem Brennstoffzellenheizgerät mit einer elektrischen Leistung von ca. 4 k W_{el} und einer Wärmeleistung von ca. 6 k W_{th} mit einem Gesamtwirkungsgrad von 64 % [30]. Innerhalb des nationalen Forschungsvorhabens CALLUX werden derzeit Brennstoffzellenheizgeräte verschiedener Hersteller in einer Feldtestphase erprobt, um eine Basis für die Markteinführung zu erstellen [9]. Da es kurz- und mittelfristig noch keine Infrastruktur zur flächendeckenden Versorgung mit reinem Wasserstoff geben wird, sind Brennstoffzellenheizgeräte mit einem Wasserstofferzeuger ausgestattet, der eine bedarfsgerechte lokale Wasserstofferzeugung aus fossilen Energieträgern ermöglicht. Für die Hausenergieversorgung bietet sich Erdgas als Energieträger an, da es mit seinem Hauptbestandteil Methan (CH₄) einen kohlenstoffarmen Energieträger darstellt und da das Erdgasnetz bereits gut ausgebaut ist. Der typische Aufbau eines BZH-Systems ist in Bild 2.1 schematisch dargestellt.

Der Wasserstofferzeuger, bestehend aus den Komponenten Entschwefelung, Reformer, Brenner, Shiftstufe und CO-Feinreinigung, ist im linken Bereich angeordnet. Auf der rechten Seite befindet sich die Brennstoffzelle. Das entschwefelte Erdgas kann sowohl dem Brenner als auch dem Reformer zugeführt. Der Reformer wird zudem mit Wasser versorgt. Das wasserstoffreiche Produktgas des Reformers wird durch eine CO-Feinreinigung geleitet und schließlich der Anode der Brennstoffzelle zugeführt. Die Kathodenseite der Brennstoffzelle

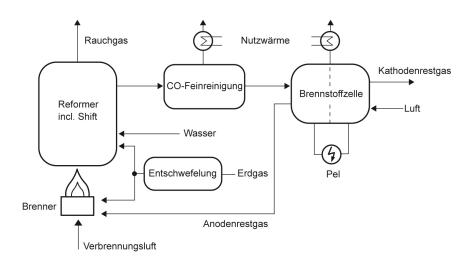


Bild 2.1: Hauptkomponenten eines Brennstoffzellenheizgerätes

wird mit Luft versorgt, so dass die Brennstoffzellenreaktion stattfinden kann und elektrische Leistung zur Verfügung steht. Die Reaktionswärme aus der CO-Feinreinigung und aus der Niedertemperatur-Brennstoffzelle steht auf einem Temperaturniveau von ca. 70 bis 80 °C als Nutzwärme zur Verfügung. Im stationären Betrieb des Systems wird Anodenrestgas auf den Brenner zurückgeführt, so dass die Erdgasversorgung des Brenners stark reduziert werden kann. Je nach Betriebspunkt der Brennstoffzelle ist ein alleiniger Betrieb mit Anodenrestgas möglich. Kennzeichnend für dieses System ist die Verwendung eines einzelnen Brenners sowohl für die Beheizung des Reformers als auch für die Nachverbrennung des Anodenrestgases. Die daraus entstehenden besonderen Anforderungen an das Brennersystem sind Gegenstand der Arbeit und werden im weiteren Verlauf detailliert betrachtet. Die Funktionsweisen der Hauptkomponenten Brennstoffzelle und Wasserstofferzeuger werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

2.1.1 PEM-Brennstoffzelle

In einer Brennstoffzelle wird die im Brennstoff chemisch gebundene Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt. Im Gegensatz zur konventionellen Stromerzeugung in Kondensationskraftwerken entfällt der dem Carnot-Wirkungsgrad unterliegende, und damit stark verlustbehaftete Kreisprozess, bei dem die chemisch gebundene Energie des Energieträgers zunächst in Wärme und erst dann in elektrische Energie umgewandelt wird. Mit Brennstoffzellen können elektrische Wirkungsgrade von 50 bis 68 % erreicht werden [26].

Wie aus der schematischen Darstellung in Bild 2.2 hervorgeht, enthält eine Brennstoffzelle zwei Elektroden und einen Elektrolyten, der bei PEM-Brennstoffzellen aus einer protonenleitenden Membran auf der Basis eines perfluorierten, sulfonierten Polymers besteht.

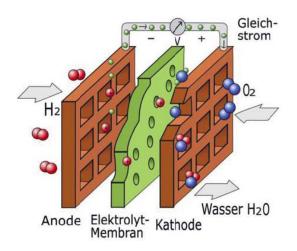


Bild 2.2: Funktionsprinzip einer PEM-Brennstoffzelle [26]

Die Membran hat die Aufgabe, die Reaktionspartner räumlich zu trennen und somit einen kontrollierten Ablauf der Reaktion zu gewährleisten. Zudem dient sie als Katalysatorträger für die anodischen und kathodischen Elektrokatalysatoren. An der Anodenseite werden Wasserstoff oder ein wasserstoffreiches Gas zugeführt. An der Kathodenseite werden reiner Sauerstoff oder Luft zugeführt. Die ablaufenden Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen beschreiben:

Anode:
$$H_2 \to 2H^+ + 2e^-,$$
 (2.1)

Kathode:
$$2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \to H_2O$$
, (2.2)

Kathode:
$$2H^{+} + \frac{1}{2}O_{2} + 2e^{-} \rightarrow H_{2}O,$$
 (2.2)
Summe: $H_{2} + \frac{1}{2}O_{2} \rightarrow H_{2}O,$ $\Delta h_{0} = -241, 8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$ (2.3)

Wasserstoff wird an der Anode oxidiert, wodurch Protonen H⁺ entstehen (Gl. 2.1). Die Protonen wandern durch den Elektrolyten zur Kathode, um dort mit dem kathodenseitig hinzugefügten Sauerstoff zu Wasser zu reagieren (Gl. 2.2). Die an der Anodenseite frei gewordenen Elektronen wandern über den äußeren Stromkreis zur Kathode und können so elektrische Energie an einen zwischengeschalteten Verbraucher abgeben. Als Reaktionsprodukt entsteht Wasser. Ohne die Ionenleitung im Elektrolyten, ohne die Elektronenleitung im äußeren Stromkreis oder wenn sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat, kommt die Reaktion zum Erliegen [26]. Die treibende Kraft dieser Reaktion stellt die durch die Teilreaktionen entstehende Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode dar.

Der Wasserstoffumsatzgrad FU einer Zelle beschreibt das Verhältnis der in der Zelle umgesetzten Wasserstoffmenge $\dot{n}_{H_2,u}$ zur eingebrachten Wasserstoffmenge $\dot{n}_{H_2,ein}$. Mit reinem Wasserstoff betriebene Brennstoffzellen können einen nahezu vollständigen Umsatz des Wasserstoffes erzielen ($FU \approx 100 \%$). Der typische Umsatzgrad einer PEM-Brennstoffzelle, die mit wasserstoffreichem Reformatgas betrieben wird, liegt bei ca. 70 %. Das die Anodenseite der Brennstoffzelle verlassende Gas, auch Anodenrestgas (ARG) genannt, beinhaltet durch den unvollständigen Umsatz für den Prozess nutzbare Energie.

Beispielsweise ist eine thermische Nutzung des ARG in einem Brenner zur Erzeugung von Wärme für den Reformierungsprozess möglich, wodurch der Gesamtwirkungsgrad eines Brennstoffzellen-Heizgerätes (BZH) angehoben werden kann.

Ihr gutes Kaltstartverhalten und die Arbeitstemperatur im Bereich zwischen 60 und 80 °C sprechen für den sinnvollen Einsatz im Hausenergiebereich, da das Temperaturniveau der Zelle der zur Heizungsunterstützung oder Warmwassererzeugung erforderlichen Niedertemperaturwärme entspricht. PEM-Brennstoffzellen, wie die meisten anderen Brennstoffzellen auch, können durch den stapelweisen Aufbau (Stack) an die erforderliche Leistung angepasst werden. Die die Einzelzellen innerhalb eines Stacks elektrisch verbindenden Bipolarplatten werden aus Graphit, Stahllegierungen oder elektrisch leitfähigen Composite-Werkstoffen gefertigt.

Als Nachteil der PEM-Brennstoffzelle kann die hohe Empfindlichkeit gegenüber Kohlenmonoxid angesehen werden. CO stellt ein starkes Katalysatorgift für die PEM-BZ dar. CO wird am anodischen Edelmetallkatalysator adsorbiert und würde diesen nach kurzer Zeit deaktivieren. Es ist somit eine CO-Feinreinigung des Gases erforderlich, was die Systemkomplexität erhöht.

Unter Beachtung der Betriebsbedingungen können PEM-Brennstoffzellen erfolgreich in vielen Anwendungen eingesetzt werden. Zahlreiche Studien belegen, dass in dem für die Hausenergieversorgung interessanten Leistungsbereich zwischen 1 und 10 kW $_{el}$ ein stabiler und dauerhafter Betrieb erzielt und das Potential zur Marktreife erreicht werden kann [20], [65], [27].

2.1.2 Wasserstofferzeugung

Eine Übersicht der Verfahren zur Wasserstofferzeugung ist in Bild 2.3 dargestellt. Je nach verwendetem Brennstoff und einzusetzender Brennstoffzellentechnologie werden die Verfahren Wasserdampfreformierung (SR), autotherme Reformierung (ATR) und partielle Oxidation (POX) in der Praxis angewendet. Mit Fokus auf den Einsatz einer PEM-Brennstoffzelle und mit der Forderung einer möglichst hohen Effizienz wird von den unterschiedlichen Verfahren die Wasserdampfreformierung in Kombination mit Shift-Konvertierung und CO-Feinreinigung bevorzugt [44]. Alle übrigen Betrachtungen fokussieren daher die Dampfreformierung.

Das Prinzip der Dampfreformierung läuft in einem mehrstufigen Prozess ab. Da Schwefel ein äußerst wirksames Katalysatorgift darstellt, ist vor den eigentlichen Umwandlungsschritten eine Entschwefelung des Eduktgases zwingend erforderlich [26]. Im Anschluß erfolgt der Prozess der katalytischen Dampfreformierung. Hierbei werden Kohlenwasserstoffe und Wasser unter der Anwesenheit eines Katalysators (z.B. Ni oder Pt) bei Reaktionstemperaturen von 600 bis 950 °C zu Wasserstoff ($\rm H_2$) und Kohlenmonoxid (CO) umgesetzt.

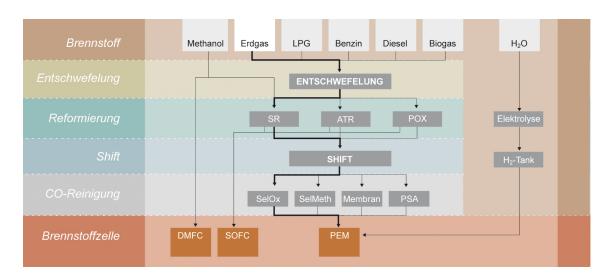


Bild 2.3: Übersicht über Verfahren der Wasserstofferzeugung [26]

Die Gleichung 2.4 zeigt diese Reaktion am Beispiel von reinem Methan:

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2, \qquad \Delta h_0 = +205, 6 \frac{kJ}{mol}.$$
 (2.4)

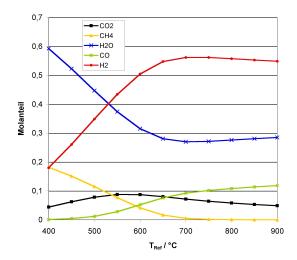
Neben dieser stark endothermen Reaktion läuft unabhängig in einer separaten Prozessstufe die exotherme Water-Gas-Shift-Reaktion (WGS) Reaktion ab, in der ein großer Teil des CO zu H₂ umgewandelt wird (siehe Gl.2.5). Die Shiftkonvertierung läuft häufig zweigeteilt in einer Hochtemperatur- und eine Niedertemperaturshiftstufe (HT- bzw. NT-Shift) ab. Durch unterschiedliche Reaktionstemperaturen und Katalysatoren in diesen Stufen (z.B. 330 bis 500 °C, Fe/Cr für HT und 190 bis 280 °C CuZn für NT) und deren gegenüber dem Reformerkatalysator differierender Selektivität wird eine Rückmethanisierung in der Shiftstufe verhindert [26]. Um die exotherme Shift-Reaktion zur Produktseite hin zu verschieben, ist eine Wärmeabfuhr erforderlich:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2, \qquad \Delta h_0 = -41, 2 \frac{kJ}{mol}.$$
 (2.5)

Aus den beiden Einzelreaktionen ergibt sich als Bruttoreaktionsgleichung für den Gesamtprozess:

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2, \qquad \Delta h_0 = +164, 4 \frac{kJ}{mol}.$$
 (2.6)

Anhand dieser Gleichungen ist ersichtlich, dass pro Methanmolekül ein Wasserbedarf von zwei Molekülen besteht. Das Verhältnis der Stoffmenge Wasser zu der Stoffmenge Kohlenstoff wird als S/C-Verhältnis bezeichnet. Ein S/C-Verhältnis von zwei ist somit mindestens erforderlich, um eine Abscheidung von Kohlenstoff zu verhindern. In der Praxis wird der Reformer in der Regel mit einem S/C-Verhältnis zwischen 2,5 und 4,0 betrieben, da so lokale oder temporäre Wassermangelzonen vermieden und die Gleichgewichtsreaktionen durch den Wasserüberschuss hin zu den Produkten verschoben werden [44].



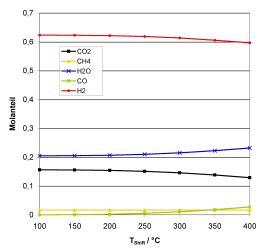


Bild 2.4: Gaszusammensetzung nach Reformer-Stufe, Gleichgewicht bei S/C = 3.0

Bild 2.5: Gaszusammensetzung nach Shift, Edukt Reformat bei $T_{Ref} = 650$ °C

Aus Gleichung 2.6 geht hervor, dass zur Reformierung insgesamt eine externe Energiezufuhr erforderlich ist, die in der Regel durch einen Gasbrenner zur Verfügung gestellt wird. Das Verhältnis von Reformereduktleistung (eintretendes Methan) zu Brennerleistung wird im Folgenden als R/B bezeichnet. Aus energetischer Sicht wird klar, dass dieser Quotient einen möglichst hohen Wert annehmen sollte. Das theoretische Maximum für R/B für die Reformierung von Methan kann aus der Gleichung 2.6 abgeleitet werden. Demnach ist es erforderlich, eine spezifische Energiemenge von 164 kJ/mol aufzubringen. Durch das zu reformierende Methan werden 802 kJ/mol in die Reaktion eingebracht. Der Quotient beträgt $(R/B)_{max} = 4,89$.

Bild 2.4 zeigt exemplarisch das temperaturabhängige Gleichgewicht für die Dampfreformierung von Methan, Bild 2.5 für die anschließende Shift-Konvertierung. Diese theoretischen Idealwerte können bei Einsatz geeigneter Katalysatoren in der Praxis mit guter Näherung erreicht und somit zur optimierten Auslegung von Reaktoren herangezogen werden. Die optimale Temperatur für eine maximale Wasserstoffausbeute während der Reformierung liegt beispielsweise in dem Bereich $T_{Ref} = 650$ bis 700 °C.

Nach der Shiftkonvertierung enthält das Gasgemisch einen Kohlenmonoxidanteil zwischen 0,5 und 1,0 %, der für eine Niedertemperatur PEM-Brennstoffzelle deutlich zu hoch ist. In der Regel ist ein CO-Gehalt von \leq 20 ppmv einzuhalten [26]. Eine Möglichkeit zur weiteren CO-Reduktion mit Hilfe einer so genannten Gasfeinreinigung ist das Verfahren der selektiven Oxidation (SelOx) von Kohlenmonoxid. Dabei wird CO durch die Zufuhr von Sauerstoff (in der Regel Luftsauerstoff) nach Gleichung 2.7 zu CO₂ oxidiert:

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2, \qquad \Delta h_0 = -283, 6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$
 (2.7)

Damit dieser Prozess möglichst selektiv nur für CO abläuft, ist auch hier die Wahl eines

geeigneten Katalysators erforderlich. Momentan finden hauptsächlich Katalysatoren auf Edelmetallbasis Anwendung. Aufgrund des hohen Wasserstoffanteils ist trotz hoher Selektivität der Katalysatoren die Nebenreaktion nach Gleichung 2.8 und damit ein gewisser Wasserstoffverlust nicht zu vermeiden:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O, \qquad \Delta h_0 = -243, 5 \frac{kJ}{mol}.$$
 (2.8)

Reformer-Wirkungsgrad

Zur energetischen Bilanzierung eines Reformers wird der Wasserstoffwirkungsgrad gemäß der folgenden Definition 2.9 zu Grunde gelegt:

$$\eta_{H2,th} = \frac{P_{H2,th}}{P_{CH4,Ref} + P_{CH4,Burn}}
= \frac{\dot{V}_{H2}}{\dot{V}_{CH4,Ref} + \dot{V}_{CH4,Burn}} \cdot \frac{\Delta H_{i,H2}}{\Delta H_{i,CH4}}.$$
(2.9)

Die zur Verfügung stehende Wasserstoffleistung $P_{H2,th}$ wird als Nutzleistung des Reformers definiert. Die Summe aus der Reformer- und der Brennerleistung stehen dem als Aufwand gegenüber. Die erzeugte Wasserstoffmenge ist nicht direkt bestimmbar, da eine Volumenstrommessung des Reformates aufgrund schwankender Gaszusammensetzung nicht zuverlässig wäre. In der praktischen Betrachtung sind jedoch die dosierte Brenngasmenge und die Produktgaszusammensetzung in der Regel bekannt, so dass die erzeugte Wasserstoffmenge mit Hilfe einer Kohlenstoffbilanz ermittelt werden kann. Das setzt voraus, dass die dem Reformer zugeführten C-Atome restlos in dem analysierten Produktgas durch die Komponenten CO, CO₂ und CH₄ enthalten sind. Mit dieser Annahme und der Kenntnis der Produktgaszusammensetzung gilt dann:

$$\dot{V}_{Prod} = \dot{V}_{CH4,Refein} \cdot \frac{1}{x_{CO} + x_{CO2} + x_{CH4}},$$
 (2.10)

$$\dot{V}_{H2} = \dot{V}_{Prod} \cdot x_{H2}. \tag{2.11}$$

Potentialabschätzung

Mit Hilfe von Simulationsdaten wird eine theoretische Potentialabschätzung der Effizienz der Wasserstofferzeugung durchgeführt. Im Folgenden werden theoretisch maximal erreichbare Wirkungsgrade nach der Definition 2.9 mit der Annahme unterschiedlicher Randbedingungen vorgestellt. In Bild 2.6 sind die vier betrachteten Fälle aufgeführt. Es werden jeweils die Ergebniswerte des unteren Heizwertes (ΔH_i) und des oberen Heizwertes (ΔH_s) gegenübergestellt.

Der Fall Simu1 zeigt den theoretisch maximal erreichbaren Wirkungsgrad. Die Simulation wurde so eingestellt, dass keine Wärmeverluste auftreten. Alle Reaktionen stehen im thermodynamischen Gleichgewicht. Das Produktgas und das Rauchgas verlassen den Prozess

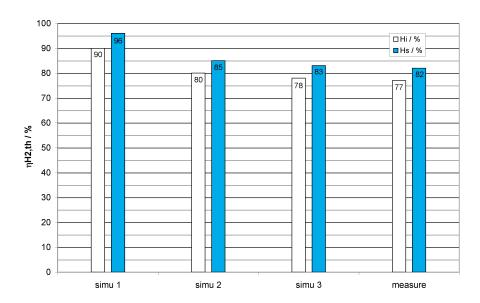


Bild 2.6: Potentialabschätzung Wasserstofferzeugung

bei T=25 °C. Die übrigen Betriebsparameter sind $S/C=3.0,\,T_{Ref,aus}=700$ °C, R/B ca. 4,9. Wie aus Bild 2.4 ersichtlich wird, verbleibt bei einer Gleichgewichtstemperatur von $T_{Ref,aus}=700$ °C ein Restmethangehalt von ca. 0,5 % im Reformatgas, so dass kein vollständiger Umsatz erzielt wird und sich ein Wirkungsgrad < 100 % ergibt.

Der Fall Simu2 zeigt den theoretisch erreichbaren Wirkungsgrad. In diesem Fall wurden Wärmeverluste, die durch das Produktgas und das Rauchgas hervorgerufen werden berücksichtigt ($T_{PG} = T_{RG} = 200$ °C). Die Reaktionen stehen auch hier im thermodynamischen Gleichgewicht, die wesentlichen Parameter sind S/C = 3, $T_{Ref,aus} = 700$ °C, R/B = 2.46.

Die Werte aus Simu3 spiegeln den theoretisch erreichbaren Wirkungsgrad unter Berücksichtigung von Wärmeverlusten und Verlusten aus erhöhtem, unvollständigem Umsatz im Reformer und in der Shiftstufe wider. Das Rauchgas und das Produktgas verlassen den Prozess bei T=200 °C, im Reformer und in der Shiftstufe herrscht kein thermodynamisches Gleichgewicht ($x_{CO,tr}=1\,\%,\,x_{CH4}=1\,\%$ (nach Shift)). S/C beträgt 3, $T_{Ref,aus}=700\,$ °C, R/B=2,46. Dieser Fall weist eine sehr gute Übereinstimmung mit den realen Messwerten aus der letzten Betrachtung auf. Die Einstellungen aus dieser Simulation werden in dieser Arbeit somit als Vergleichsbasis zu Grunde gelegt.

Der Fall Measure zeigt schließlich den realen Wirkungsgrad eines bestehenden BZH-Funktionsmusters mit einer Nennleistung von $P_{H2,th}=2.5$ kW [28]. Die Berechnung der Wasserstoffleistung erfolgt hierbei mit Hilfe der Kohlenstoffbilanz. Weitere Literaturquellen bestätigen das Potential der Wasserstofferzeuger auf Basis eines Dampfreformers. Seo et al. [57] berichten von einem kompakten Gasprozessor mit einer Wasserstoffleistung von $P_{H2,th}=6.0$ kW und einem Wasserstoffwirkungsgrad nach der Selektiven Oxidation von 73 % (ΔH_s). Lee et al. [37] konnten experimentell die folgende Daten ermitteln $P_{H2,th}=2.9$ kW, $\eta_{H2,th}=7.8$ % (ΔH_i) nach Shift.

Anodenrestgasrückführung

Bei Berücksichtigung einer Anodenrestgas- oder ARG-Rückführung reduziert sich bei gleichbleibender erforderlicher Gesamtbrennerleistung der dem Brenner zuzuführende Methanvolumenstrom. Allerdings kann bei der Bilanzierung dann auch nicht mehr der komplette Wasserstoffvolumenstrom als Nutzen angesehen werden. Es bedarf einer detaillierten Betrachtung, um die Effizienz der ARG-Rückführung zu bewerten. Als Grundlage hierfür wird die folgende Definition 2.12 herangezogen:

$$\eta_{H2,ARG} = \frac{P_{H2,th} \cdot FU}{P_{CH4,Ref} + P_{Burn,erf} - P_{ARG,rueck}}.$$
(2.12)

Wobei $P_{ARG,rueck}$ aus der Gleichung

$$P_{ARG,rueck} = (1 - FU) \cdot P_{H2,th} + P_{CH4,rueck} \tag{2.13}$$

berechnet werden kann. Je nach Betriebsparameter können nach dieser Definition sehr hohe Wirkungsgrade erreicht werdeb, da z.B bei stark abgesenkter FU die Leistung $P_{ARG,rueck}$ die erforderliche Brennerleistung zur Reformierung übersteigt. Eine wirklich sinnvolle energetische Bilanzierung der Anodenrestgas-Rückführung ist demnach nur im Gesamtsystem mit Brennstoffzelle möglich, denn Wechselwirkungen wie z.B. sinkender Methanumsatz mit sinkender Brennertemperatur können theoretisch nicht erfasst werden. Detaillierte Ausführungen mit praktischen Tests zum Systemverhalten eines Gesamtsystems werden von Brandt et al. [28] vorgestellt. Hierin wird deutlich, dass bei Nutzung von ARG eine Steigerung des Gesamtwirkungsgrades von ca. 30 % (ohne ARG-Nutzung) auf 35 % (mit ARG-Nutzung) möglich ist.

In der vorliegenden Arbeit werden keine Systemtests mit Brennstoffzelle durchgeführt, so sind im folgenden lediglich theoretische Betrachtungen möglich, die das Potential der Wirkungsgradoptimierung durch ARG-Nutzung aufzeigen. Als Hilfsgröße wird der Deckungsgrad der Brennerleistung $\delta_{P,Burn}$ definiert. Es gilt der folgende Zusammenhang:

$$\delta_{P,Burn} = \frac{P_{ARG,rueck}}{P_{Burn,erf}}. (2.14)$$

Hieraus ist die Ermittlung des zur Leistungsdeckung des Brenners notwendigen Wasserstoffumsatzes in der Brennstoffzelle möglich. Für $\delta_{P,Burn}=1$ kann die erforderliche Brennerleistung komplett aus dem Anodenrestgas zur Verfügung gestellt werden.

2.2 Verbrennung gasförmiger Brennstoffe

Die aus Verbrennung erzeugte Wärmeenergie dient als Wärmequelle für den Reformierungsprozess. Dabei sollen in der zu entwickelnden Brennerstrecke sowohl Erdgas als auch die im Prozess anfallenden Restgase verbrannt werden können. Es findet also eine Variation der Brenngaszusammensetzung während des Betriebes statt, die einen großen Einfluss auf die Verbrennungseigenschaften und somit auf die Funktionsfähigkeit der Brennerstrecke hat. Im Folgenden werden grundlegende Zusammenhänge bei Verbrennungsvorgängen für gasförmige Brennstoffe beschrieben, um die Eigenschaften und die entsprechende Veränderungen bewerten zu können.

2.2.1 Verbrennungsrechnung

Vollständige Verbrennung liegt vor, wenn Brennstoffe mit genügend Oxidationsmittel (Sauerstoff oder Luftsauerstoff) zusammengebracht und in ihre höchsten Oxidationsstufen CO_2 , H_2O und SO_2 überführt werden. Können in den Verbrennungsgasen noch brennbare Komponenten, wie z.B. Kohlenmonoxid (CO) oder Restkohlenwasserstoffe (C_xH_y) nachgewiesen werden, so liegt eine unvollständige Verbrennung vor. Sie ist die Folge von Luftmangel, örtlicher Kühlung oder unzureichender Aufenthaltszeit der Reaktanden in der Reaktionszone. Zur Bestimmung des Luftbedarfes und der Abgasbestandteile wird die Verbrennungsrechnung für gasförmige Brennstoffe vorgestellt. Es gelten allgemein die folgenden elementaren Bruttoreaktionsgleichungen:

$$1 \text{ kmol CO} + \frac{1}{2} \text{ kmol O}_2 \quad \rightleftharpoons \quad 1 \text{ kmol CO}_2,$$
 (2.15)

$$1 \operatorname{kmol} H_2 + \frac{1}{2} \operatorname{kmol} O_2 \quad \rightleftharpoons \quad 1 \operatorname{kmol} H_2 O, \tag{2.16}$$

$$1 \operatorname{kmol} C_x H_y + (x + \frac{y}{4}) \operatorname{kmol} O_2 \quad \rightleftharpoons \quad x \operatorname{kmol} CO_2 + \frac{y}{2} \operatorname{kmol} H_2O, \tag{2.17}$$

$$1 \text{ kmol } H_2S + \frac{3}{2} \text{ kmol } O_2 \quad \rightleftharpoons \quad 1 \text{ kmol } SO_2 + 1 \text{ kmol } H_2O. \tag{2.18}$$

Sauerstoff- und Luftbedarf

Aus den Beziehungen 2.15 bis 2.18 kann der Mindestsauerstoffbedarf $O_{2,min}$ für die jeweiligen Brenngase entnommen werden. Wird beispielsweise die Verbrennung von Methan CH_4 mit reinem Sauserstoff betrachtet, so ergibt sich der folgende Zusammenhang.

$$1 \text{ kmol CH}_4 + 2 \text{ kmol O}_2 \rightleftharpoons 1 \text{ kmol CO}_2 + 2 \text{ kmol H}_2\text{O}. \tag{2.19}$$

Zur vollständigen Verbrennung von 1 Mol Methan sind also 2 Mol Sauerstoff erforderlich, $O_{2,min}=2$. In der Regel steht jedoch Luftsauerstoff zur Verfügung, so dass die anteilige Sauerstoffmenge von ca. 21 % zu berücksichtigen ist. Für den Mindest-Luftbedarf L_{min}

der Verbrennungsreaktion gilt somit:

$$L_{min} = \frac{O_{2,min}}{0,21}. (2.20)$$

Das Verhältnis von tatsächlich zugeführter Luftmenge L zum Luftbedarf L_{min} wird als Luftzahl λ bezeichnet:

$$\lambda = \frac{L}{L_{min}}. (2.21)$$

Bei der stöchiometrischen Verbrennung gilt, $\lambda = 1$. Für $\lambda > 1$ wird die Verbrennung als überstöchiometrischen oder mager für $\lambda < 1$ unterstöchiometrisch bzw. fett bezeichnet.

Rauchgasmenge und -zusammensetzung

Zur Ermittlung der beteiligten Edukt- und Rauchgasmengen nimmt die Bruttoreaktionsgleichung mit Luft die folgende Form an:

$$1 \text{ CH}_4 + L_{min} \cdot (0, 21 \cdot \text{O}_2 + 0, 79 \cdot \text{N}_2) \rightleftharpoons 1 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + \left(\frac{2 \cdot 0, 79}{0, 21}\right).$$
 (2.22)

Die volumetrische Betrachtung, die bei der Verbrennung gasförmiger Brennstoffe häufig angewendet wird, lautet:

$$1~{\rm m^3~CH_4} + 2,003~{\rm m^3~O_2} + 7,561~{\rm m^3~N_2} \rightleftharpoons 0,996~{\rm m^3~CO_2} + 2,005~{\rm m^3~H_2O} + 7,561~{\rm m^3~N_2}. \eqno(2.23)$$

Daraus ergeben sich die spezifischen Volumina V_i (in m_i^3/m_{Br}^3) der beteiligten Komponenten, z.B. $V_{CO2}=0,996~\frac{m_{CO2}^3}{m_{CH4}^3}$. Tabelle 2.1 zeigt die berechneten Größen für die Verbrennung von CH₄ tabellarisch zusammengefasst. Sie enthält zusätzlich die Volumen für Luft und Abgas, die durch einfaches Summieren zu erhalten sind. Damit ist es möglich, für variable Brennstoffzusammensetzungen die Verbrennungsluft- bzw. Rauchgasmengen zu berechnen, was z.B. bei der in Abschnitt 2.3.3 dargestellten Emissionsumrechnung angewendet wird.

Tabelle 2.1: Spezifische Massen μ_i und Volumen V_i der Verbrennungsluft- und Rauchgasbestandteile, Verbrennung von CH_4 , [6]

,	-/ L J	
Bestandteile	$\mu_i \ / \ ext{kg/kg}$	$V_i m^3/m^3$
Sauerstoff O_2	3,9892	2,003
Stickstoff, N_2	13,155	7,561
Kohlendioxid, CO_2	2,743	0,996
Wasser, H ₂ O	2,246	2,005
Luft $(O_2 + N_2)$, L	17,144	9,564
trockenes Rauchgas (${\rm CO_2 + N_2}$) RG,t	15,898	8,557
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	18,144	10,562

2.2.2 Adiabate Verbrennungstemperatur

Zur Berechnung der Abgastemperatur, die sich aufgrund der chemischen Reaktion einstellt, legt man in erster Näherung ein adiabates System ($dQ_{Nutz} = dQ_{Verl} = 0$) ohne Arbeitsleistung (dW = 0) zugrunde [31]. Weiterhin wird festgelegt, dass keine Volumenänderung und keine Druckänderung stattfinden. Die Energieerhaltung gemäß dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik für die in Bild 2.7 dargestellte Modellbrennkammer besagt dann, dass die Enthalpie des Frischgases und die des Rauchgases identisch sind, es gilt $h^{(u)} = h^{(b)}$. Wobei die zugeführte Enthalpie (u0) unburned)

$$h^{(u)} = h_{Br} + h_{Oxi} + \Delta_R H \tag{2.24}$$

und die Enthalpie des Rauchgases ((b) burned) zu

$$h^{(b)} = \sum \left(\int_{j} c_{pj} \cdot dT \right) \tag{2.25}$$

berechnet wird.

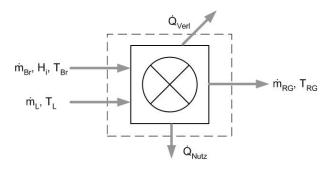


Bild 2.7: Bilanzierung der Brennkammer zur Bestimmung von T_{ad} [51]

2.2.3 Wärmeübertragung in Brennräumen

Eine ausreichende Wärmeübertragung in der Brennkammer ist die Voraussetzung für einen stabilen Reformerbetrieb. Durch den Prozess wird eine bestimmte Wärmestromdichte gefordert, die idealisiert betrachtet über der gesamten Brennkammerfläche konstant ist. Die durch die Verbrennung zur Verfügung gestellte Wärmestromdichte ist allerdings in der Regel nicht konstant über der Fläche, so dass Zonen der ungleichmäßigen Beheizung nicht vermieden werden können. Durch die Gestaltung von Brennkammer und Brenner kann in gewissem Maße auf die Gleichmäßigkeit der Beheizung Einfluss genommen werden. Die grundlegenden Wärmeübertragungsmechanismen sind jedoch nicht beeinflussbar, sie unterliegen vielmehr den im Folgenden dargestellten Gesetzmäßigkeiten. Die zwei wesentlichen Mechanismen der Wärmeübertragung in Brennräumen sind durch Strahlung (s) und Konvektion (k) gegeben. Die Wärmeleitung (l) ist darüber hinaus in der Brennkammerwand

selbst von Bedeutung. Für ein kleines Wandstück gilt die folgende Energiebilanz

$$\dot{Q}_{s1} + \dot{Q}_{k1} + \dot{Q}_{l1} = \dot{Q}_{s2} + \dot{Q}_{k2}. \tag{2.26}$$

In Bild 2.8 sind die Mechanismen und der qualitative Temperaturverlauf für die gekennzeichneten Bereiche dargestellt. Der Index (1) bezeichnet die Heißgasseite inklusive der Wand und (2) die kalte Wandseite (Wärmesenke).

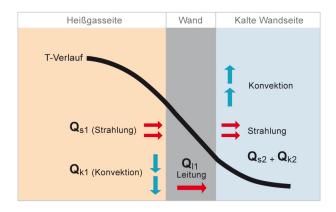


Bild 2.8: Mechanismen bei der Wärmeübertragung in Brennräumen

Strahlung

Thermische Strahlung nimmt in der Regel den Hauptanteil der Wärmeübertragung der Rauchgase an die Wand ein [31] und ist im starken Maß abhängig von der vorherrschenden Temperatur, da für den über Strahlung ausgetauschten Wärmestrom im Allgemeinen gilt:

$$\dot{Q}_s = \varepsilon \cdot A \cdot \sigma \cdot T^4. \tag{2.27}$$

Die Strahlung kann unterteilt werden in Strahlung nichtleuchtender Gase und in Festkörperstrahlung. Insbesondere Ruß aber auch Brennkammerwände nehmen einen Einfluss auf die Wärmeübertragung durch Festkörperstrahlung. Der Netto-Strahlungsaustausch zwischen der Brennkammerwand und dem Rauchgas berechnet sich zu

$$\dot{Q}_s = A \cdot \sigma \cdot (\varepsilon_q \cdot T_q^4 - \alpha_q \cdot T_w^4), \tag{2.28}$$

wobei $\sigma=5,67\cdot 10^{-8}~{\rm W/m^2~K^4}$ Stefan-Boltzmann-Konstante, ε_g Emissionsfaktor des Gases bei Gastemperatur T_g und α_g Absorptionsfaktor des Gases bei Wandtemperatur T_w bedeuten. Die Gastemperatur kann maximal die adiabate Verbrennungstemperatur annehmen.

Im Allgemeinen ist die strahlungsaustauschende Wand kein idealer schwarzer Strahler, so dass der Näherungssatz $1/2 \cdot (1 + \varepsilon_w)$ zu berücksichtigen ist [31] und somit die Berechnung des Netto-Strahlungsaustausches die folgende Form annimmt:

$$\dot{Q}_s = \frac{1}{2} \cdot A \cdot \sigma \cdot (1 + \varepsilon_w) \cdot (\varepsilon_g \cdot T_g^4 - \alpha_g \cdot T_w^4). \tag{2.29}$$

Gase strahlen im Gegensatz zu schwarzen Strahlern nicht über das gesamte Wellenlängenspektrum sondern in bestimmten engen Frequenzbanden. In nichtleuchtenden Flammen tragen die Spektren des CO_2 und des $\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ zur Wärmestrahlung bei. Der Emissionskoeffizient des Gasegemisches ist eine Funktion des Gesamtdruckes, des Partialdruckes der jeweils strahlenden Gasanteile, der Temperatur des Gases und der Strahlungslänge oder Schichtdicke in der Brennkammer. Entsprechende Werte sind in der Regel aus Diagrammen z.B. aus [38] zu ermitteln.

Konvektion

Der Wärmestrom durch den Wandwärmeübergang berechnet sich im Allgemeinen zu:

$$\dot{Q}_k = \alpha_m \cdot A \cdot \Delta T. \tag{2.30}$$

Zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten α können in erster Näherung die Nu-Korrelationen für die parallel angeströmte ebene Platte angenommen werden. Hierfür gilt die Beziehung der mittleren Nußelt-Zahl:

$$Nu_m = \frac{\alpha_m \cdot L}{\lambda}.\tag{2.31}$$

Werte für Nu_m sind anhand von empirischen Gleichungen, die die Strömungsbedingungen und Fluideigenschaften mit einbeziehen, zu ermitteln. Zahlreiche Korrelationen sind beispielweise in [62] aufgeführt.

Die konvektive Wärmeübertragung hat dann einen messbaren Einfluss auf die Wärmeübertragung in Brennräumen, wenn die Verbrennungsprodukte entlang der Brennkammerwände strömen oder wenn die Flamme direkt auf die Brennkammerwände auftrifft.
Auftreffende Flammen weisen erhebliche Vorteile wie z.B. erhöhte Gasgeschwindigkeit und
Erhöhung des Turbulenzgrades (hierdurch Steigerung des Stoffaustausches) in der Umgebung des Punktes, in dem die Flammen auf die Brennkammerwand auftreffen (Staupunkt),
auf. Nachteilig wirkt sich jedoch die örtliche Begrenzung des Staupunktes gerade bei größeren Bauteilen oder komplizierten Geometrien aus, da hierdurch lokale Überhitzung zu
befürchten ist [24].

Leitung

Der durch Leitung übertragene Wärmestrom innerhalb einer Wand mit einer Wandstärke von δ und einer Fläche von A kann durch die allgemeine Beziehung:

$$\dot{Q}_l = -\lambda \cdot A \cdot \frac{\Delta T_{w12}}{\delta} \tag{2.32}$$

ermittelt werden. λ kennzeichnet dabei den Wärmeleitungskoeffizienten des Wandwerkstoffes, ΔT_{w12} die Differenz zwischen der äußeren, heißen und der inneren, kalten Wandtemperatur.

2.2.4 Flammenstabilisierung

"Prinzipiell stellt die Flammenstabilisierung einer stationär brennenden Flamme die kontinuierliche Zündung des anströmenden Frischgemisches dar, …"[31]. Die Aufrechterhaltung der Reaktion findet durch Diffusion von Radikalen und Wärme und durch Wärmeleitung in eine dünne Flammenfront statt. Eine andere Möglichkeit der Flammenstabilisierung ist gegeben, wenn das Frischgemisch z.B. durch Vorwärmung bereits Zündtemperatur aufweist, man spricht dann von spontaner Selbstzündung (vgl. Dieselmotor), woraufhin die Reaktion in weiten Gebieten ohne ausgeprägte Flammenfront stattfindet.

Für die Wärmeversorgung des Reformers ist ein Brenner vorgesehen, der eine ortsfeste Reaktionszone aufweist. Es wird kontinuierlich Frischgemisch in eine Brennkammer eingebracht und soll dort kontrolliert durch Bildung einer Flammenfront abreagieren. Für eine stabilisierte Flamme sollten daher einerseits strömungstechnische Kriterien erfüllt sein. Darüber hinaus ist ein Ausgleich des Radikalen- und Wärmehaushaltes zu gewährleisten. Lokal auftretende Temperatur- und Mischungsgradienten beeinflussen die chemische Reaktion maßgebend. So bilden beispielsweise Wände oder Flächen des Brenners und der Brennkammer Wärmesenken, die die Reaktion abschwächen oder stoppen können. Bei optimaler Gestaltung des Brenners bildet sich in den Bereichen der Wärmesenken ein lokales Temperatur- und Konzentrationsgleichgewicht der Radikalen aus, so dass sich hier die Flammenfront positioniert.

Die Flammenstabilisierung ist von unterschiedlichen Brenngas- und Brennereigenschaften sowie der Gestaltung der Brennkammer abhängig. Die Brenngaszusammensetzung (Erdgas, ARG), die Gemischzusammensetzung (λ) und der Gesamtvolumenstrom (Leistung) spielen ebenso eine Rolle wie die Brenngasführung (z.B. Rezirkulation von Verbrennungsgas, Drallerzeugung). Zudem kann Flammenstabilisierung durch Halteflammen oder durch Turbulenzgradsteigerung erzielt werden.

Zündgrenzen

Die Voraussetzung für die Zündung eines Brenngas-Luft-Gemisches ist die Einhaltung so genannter Zündgrenzen, die die Grenzwerte des Mischungsverhältnisses von Brenngas und Luft oder Sauerstoff angeben. Die Zündgrenzen sind dadurch begründet, dass die bei der Reaktion entstehende Wärmeenergie ausreichen muss, um eine Mindesttemperatur aufrecht zu erhalten. So findet an der oberen Zündgrenze keine Verbrennung mehr statt, da dort durch Luft- (Sauerstoff)-Mangel nur eine kleine Energiemenge freigesetzt werden kann. Die untere Zündgrenze ist dadurch gekennzeichnet, dass durch starken Luftüberschuss eine große Gemischmenge nicht auf der notwendigen Gemischtemperatur gehalten werden kann. Der Zündbereich ist abhängig vom Brenngas, vom Druck und von der Temperatur. Zündgrenzen für reine Brenngase sind beispielsweise $c_{Zu,H2} = 4,0 \%$, $c_{Zo,H2} = 75,0 \%$ und $c_{Zu,CH4} = 5,0 \%$, $c_{Zo,CH4} = 15,0 \%$ [24]. Für Gasgemische können die Zündgrenzen

näherungsweise durch die Le Chatelier-Gleichung 2.33 berechnet werden. Für die untere Zündgrenze werden im Zähler alle und im Nenner nur die brennbaren Gaskomponenten berücksichtigt. Im Gegensatz dazu erfolgt für die obere Zündgrenze sowohl im Zähler als auch im Nenner nur die Berücksichtigung der brennbaren Komponenten:

$$c_z = \frac{y_1 + y_2 + \dots y_x}{\frac{y_1}{c_{Z1}} + \frac{y_2}{c_{Z2}} + \dots \frac{y_x}{c_{Zx}}}.$$
 (2.33)

Mischung Brenngas und Luft

Für vorgemischte Flammen werden Brennstoff und Oxidationsmittel vor der chemischen Reaktion gemischt, so dass die Verbrennung nicht von Mischungsvorgängen beeinflusst wird. Werden hingegen der Brennstoff und das Oxidationsmittel getrennt in den Brennraum eingebracht, so findet die Verbrennung während der Durchmischung der Luft mit dem Brennstoff statt. Derartige Flammen werden als nicht-vorgemischte Flammen, bzw. Diffusionsflammen bezeichnet [31]. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit einer Teilvormischung von Brennstoff und Oxidationsmittel. Das bedeutet, dass ein Teil des Oxidationsmittels in die Brennkammer eingebracht wird, während bereits ein Teil der Verbrennungsreaktion abläuft. Hierdurch wird das lokale stöchiometrische Verhältnis eingestellt, was wiederum Einfluss auf die Entstehung von Schadstoffemissionen oder die Stabilisierung der Flamme hat.

Flammengeschwindigkeit

Die von der Zusammensetzung des Brenngases abhängige Geschwindigkeit der Flammenfront v_{FL} beeinflusst direkt die Stabilität der Flamme. Die Front einer Wasserstoffflamme bewegt sich z.B. schneller in Richtung unverbranntes Gasgemisch (Brennstoff / Luft) als die von Methan ($v_{FL,H2} = 364$ cm/s > $v_{FL,CH4} = 43$ cm/s, [11]). Ein stabiler Brennerbetrieb ohne Abheben oder Rückschlagen der Flamme kann nur gewährleistet werden, wenn in gewissen Grenzen das Gleichgewicht zwischen Flammengeschwindigkeit v_{FL} und Strömungsgeschwindigkeit v_{STR} des Gasgemisches eingehalten wird ($v_{FL} = v_{STR}$).

2.3 Schadstoffemissionen

Emissionen im Sinne des Bundesimmissionsschutzgesetzes (BImSchG) sind die von einer Anlage ausgehenden Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen, Licht, Wärme, Strahlen und ähnliche Erscheinungen. Als Luftverunreinigungen bezeichnet man die Veränderungen der natürlichen Zusammensetzung der Luft, insbesondere durch Rauch, Ruß, Staub, Gase, Aerosole, Dämpfe oder Geruchsstoffe. Bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern entstehen neben den Produkten Kohlendioxid (CO₂) und Wasser (H₂O) gemäß der Bruttoreaktionsgleichung immer auch Begleitprodukte, z.B. durch unvollständige Ver-

2.3 Schadstoffemissionen 21

brennung. All diesen Produkte, die nicht Teil der natürlichen Atmosphäre sind, werden Schadstoffe genannt. In den folgenden Abschnitten werden die Enstehungsmechanismen der Schadstoffe, deren Vermeidung und die möglichen Maßnahmen zur Emissionsminderung näher behandelt. Im Vordergrund der Betrachtung stehen hier die Stickoxide (NO_x), Kohlenmonoxid (CO) und der Restkohlenwasserstoffe (C_xH_y). Aufgrund der vorgelagerten Entschwefelung entfällt die Betrachtung von SO_2 als Schadstoffemission.

2.3.1 Bildungsmechanismen

Bei Verbrennungsreaktionen kommt es u.A. zu Reaktionen zwischen Stickstoff und Sauerstoff. Als Produkte entstehen überwiegend NO und NO₂, wobei das NO mit bis zu 95 % den Hauptanteil stellt. NO₂ hat einen Anteil von ca. 3 - 5 %, alle weiteren Bestandteile bewegen sich im ppm-Bereich [42]. Die Lebensdauer von NO in der Atmosphäre beträgt bei einer typische Konzentration von 30 ppb nur etwa eine Minute [42]. Es reagiert gemäß der Gleichung 2.34 sehr schnell mit dort vorhandenem Ozon zu Stickstoffdioxid:

$$NO + O_3 \rightleftharpoons NO_2 + O_2. \tag{2.34}$$

Die Menge von NO_{x} wird bezüglich der Immissionen daher immer als NO_{2} betrachtet. NO_{2} wird als Luftschadstoff angesehen, weil es bis in die tieferen Atemwege vordringt, dort Körperzellen schädigt und einen Anstieg des Strömungswiderstandes bewirkt. Die Folgen davon können ein Nachlassen der körperlichen Leistungsfähigkeit oder sogar Asthmaanfälle sein [42]. Weiterhin ist NO_{2} verantwortlich für sauren Regen und schädigt damit Böden, Pflanzen, Tiere und auch Gebäude. Die Entstehung von bodennahem Ozon (O₃) ist ebenfalls auf das Vorhandensein von Stickoxiden zurückzuführen. Die Entstehung von NO und damit auch die von NO_{2} kann in die vier Bildungsmechanismen

- Thermisches-NO (Zeldovich-NO),
- Prompt-NO (Fenimore-NO),
- NO-Bildung über Brennstoff-Stickstoff und
- NO-Bildung über Distickstoffoxid

unterteilt werden.

Thermisches-NO (Zeldovich-NO)

Bei der Verbrennung mit Luft entsteht aus den Elementen Stickstoff und Sauerstoff Stickstoffmonoxid gemäß der Reaktionsgleichung

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$$
. (2.35)

Da diese Reaktion stark endotherm ist, läuft sie selbst bei Stoßwellenexperimenten mit Temperaturen von bis zu 6000 K niemals direkt ab [34]. Die Gesamtreaktion basiert auf

einer Verkettung von Elementarreaktionen, deren Ablauf erstmals von Zeldovich postuliert wurde. Die folgenden Reaktionen beschreiben den nach ihm benannten erweiterten Zeldovich-Mechanismus:

$$O + N_2 \rightleftharpoons NO + N,$$
 (2.36)

$$N + O_2 \rightleftharpoons NO + O,$$
 (2.37)

$$N + OH \rightleftharpoons NO + H.$$
 (2.38)

Aufgrund der starken N₂-Dreifachbindung ist die Aktivierungsenergie für die erste Reaktion nach 2.36 sehr hoch. Erst ab Temperaturen oberhalb von 1300 °C läuft diese Reaktion in signifikanter Größenordnung ab [34]. Daher wird dieser Mechanismus auch als *Thermische NO-Bildung* bezeichnet. Weil die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Startreaktion außerdem um Größenordungen kleiner ist als die der folgenden Schritte, ist sie auch geschwindigkeitsbestimmend für die NO-Bildung nach diesem Mechanismus. Der Entstehungsort für thermisches NO liegt in der sekundären Reaktionszone, d. h. in den heißen Rauchgasen direkt hinter der Reaktionszone. Als Stickstoffquelle dient der in der Verbrennungsluft enthaltene Stickstoff. Die Haupt-Einflussfaktoren für die Bildung von thermischem NO sind die Verbrennungstemperatur, der Sauerstoffpartialdruck, die Verweildauer bei hoher Temperatur und schließlich das Zusammenwirken dieser Faktoren.

Prompt-NO (Fenimore-NO)

Die Bildung des zuerst von Fenimore als Prompt-NO bezeichneten Stickstoffmonoxids verläuft sehr viel schneller als die Bildung von thermischem NO. Es entsteht in der Flammenfront (primäre Reaktionszone), wobei Kohlenwasserstoffradikale (CH_i mit i = 0, 1, 2), die besonders in sauerstoffarmen Vormischflammen entstehen, die stabilen Dreifachbindungen des Stickstoffmoleküls aufbrechen. Als Stickstoffquelle dient der molekulare Stickstoff der Verbrennungsluft [66]:

$$CH + N_2 \rightleftharpoons HCN + N.$$
 (2.39)

Gleichung 2.39 stellt die Startreaktion dar. Sie ist hierbei der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt, über den es in der Literatur bisher aber nur sehr wenige Informationen gibt [63]. Die entstehenden Produkte (HCN, N) sind Zwischenprodukte, die weiteren Reaktionen unterliegen, z.B. reagieren sie mit den sauerstoffhaltigen Radikalen OH und O zu NO [66]. Da die Aktivierungsenergie für die Startreaktion viel niedriger ist als bei der Bildung von thermischem NO (75 kJ/mol statt 318 kJ/mol), tritt das Prompt-NO schon bei viel tieferen Temperaturen auf als dies bei thermischen NO der Fall ist [63]. Wie oben beschrieben, ist für die Entstehung von Prompt-NO wesentlich, dass brennstoffreiche Bedingungen ($\lambda < 1$) vorherrschen. Wenn dies der Fall ist, kann das Prompt-NO einen großen Einfluss auf die Gesamthöhe der NO_x-Emissionen haben. Wird aber unter stöchiometrischen oder überstöchiometrischen Bedingungen verbrannt ($\lambda \geq 1$), so trägt das Prompt-NO nur zu maximal 10 % zur gesamten NO_x-Emission bei [66].

2.3 Schadstoffemissionen 23

NO-Bildung über Brennstoff-Stickstoff

Die Stickstoffquelle beim Brennstoff-NO Mechanismus ist nicht die Verbrennungsluft, sondern der im Brennstoff chemisch gebundene Stickstoff. Hauptsächlich kommen diese Verbindungen in den fossilen Brennstoffen Kohle und Öl, aber auch in Prozessrückständen der chemischen Industrie vor. Der molekulare Stickstoff, wie er in Erdgas vorkommt, spielt bei diesem Mechanismus keine Rolle [66], [34].

In der Flammenfront der Verbrennungsreaktion entstehen aus dem gebundenen Stickstoff Verbindungen wie HCN (Blausäure) oder NH₃ (Ammoniak), die wiederum zu NO weiter reagieren. Hierbei zeigt sich eine Analogie zum Prompt-NO Mechanismus, bei dem die gleichen Zwischenprodukte entstehen, als Stickstoffquelle jedoch die Verbrennungsluft dient. Deswegen ist es im weiteren Prozessverlauf sehr schwierig diese beiden Mechanismen zu unterscheiden.

Da die Bindungsenergie des gebundenen Stickstoffs geringer als die des molekularen Stickstoffs ist, läuft die Reaktion im Vergleich zum thermischen NO schneller und bei niedrigeren Temperaturen (800 °C) ab [34]. Der wichtigste Einflussfaktor ist daher die Luftzahl als Maß für die Partialdrücke der Reaktionspartner. Dabei ist das lokale Angebot an atomarem Sauerstoff entscheidend. Unter luftreichen Bedingungen ($\lambda > 1$) entsteht in der Flammenfront mehr atomarer Sauerstoff, so dass mehr NO entstehen kann. Unter luftarmen Bedingungen ($\lambda < 1$) verschiebt sich die Reaktion hin zu Aminen (NH₃) [34].

NO-Bildung über Distickstoffoxid (N₂O)

Eine weitere Möglichkeit der Entstehung von NO besteht über die Bildung von N_2O (Lachgas) als Zwischenschritt. Bei der Verbrennung von Gasen wie Methan oder Propan kann es zu einem Dreierstoß mit einem weiteren Molekül M kommen:

$$N_2 + O + M \rightleftharpoons N_2O + M.$$
 (2.40)

Dabei entsteht N₂O, welches in einer Folgereaktion

$$N_2O + O \rightleftharpoons 2NO$$
 (2.41)

zu Stickstoffmonoxid abgebaut werden kann [63], [42]. Normalerweise trägt diese Reaktion kaum zum insgesamt erzeugten NO bei. Sind jedoch die Verbrennungstemperaturen niedrig und herrscht eine magere Verbrennung, so dass sowohl wenig Zeldovich-NO als auch wenig Fenimore-NO erzeugt werden, so gewinnt dieser Mechanismus an Bedeutung [63].

Bildung von Stickstoffdioxid NO₂

Lediglich ein geringer Teil des Stickoxids wird unmittelbar als NO₂ emittiert. Das liegt daran, dass es sich um eine stark exotherme Reaktion handelt:

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2.$$
 (2.42)

Diese verschiebt sich bei niedrigen Temperaturen, welche im Brennraum normalerweise nicht zu erwarten sind, zum Produkt. Erst bei Verbrennungstemperaturen unterhalb von 600 - 650 °C kann man von einer nennenswerten Bildung von NO_2 sprechen. Jedoch tritt der Großteil der messbaren Immissionen, d.h. der in der Luft als Schadstoff schließlich enthaltenen Stickoxide als NO_2 auf. Bei der Abkühlung des Rauchgases verbindet sich das reaktionsfreudige NO mit Sauerstoff zu NO_2 .

Kohlenmonoxid (CO)

Kohlenmonoxid ist ein starkes Atemgift, da es über eine hohe Affinität zum Hämoglobin verfügt. Damit stört es den Sauerstofftransport im Organismus und führt bereits bei geringen Konzentrationen zu Vergiftungserscheinungen. Es schädigt das zentrale Nervensystem und führt unter anderem zu Kopfschmerzen, Sehstörungen, Übelkeit oder sogar bis zur Bewusstlosigkeit. Die Emission von Kohlenmonoxid während technischer Verbrennungsvorgänge ist hauptsächlich auf unvollständige Verbrennung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe zurückzuführen. Mögliche Gründe für unvollständige Verbrennung sind durch Sauerstoffmangel im nah- bzw. unterstöchiometrischen Bereich, durch unzureichende Durchmischung von Brennstoff und Luft und durch zu hohen Luftüberschuss gegeben, wodurch die Reaktionszeit verkürzt und die Temperatur abgesenkt wird. Die unvollständige Verbrennung kann sowohl global als auch lokal, z.B. durch örtlich schlechte Durchmischung und Wandeffekte auftreten und somit mehr oder weniger starke Auswirkungen auf die Schadstoffemissionen haben.

Restkohlenwasserstoffe (C_XH_Y)

Bei der Verbrennung von kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen treten bei überstöchiometrischen Bedingungen ($\lambda > 1$) nach der Reaktion theoretisch keine C_xH_y -Konzentrationen auf. Dennoch können Restkohlenwasserstoffe emittieren. Grund hierfür ist zum einen die unvollständige Verbrennung bedingt durch eine lokale Flammenlöschung, z.B. durch Flammenstreckung oder Kühlung an der Brennkammerwand und zum Anderen die unvollständige Verbrennung aufgrund eines örtlich gehemmten Reaktionsablaufes. Dabei setzen sich die unverbrannten Kohlenwasserstoffe aus einer Vielzahl von Komponenten zusammen, die entweder vollständig unverbrannt oder aber schon teiloxidiert sein können [45].

2.3.2 Maßnahmen zur Schadstoffminderung

Reduzierung der NO_X-Emissionen

Bei den Maßnahmen zur Emissionsreduzierung wird zwischen primären und sekundären Maßnahmen unterschieden. Die primären Maßnahmen greifen in die Prozessführungen ein, um die Entstehung von NO_{x} zu minimieren. Sekundäre Maßnahmen hingegen versuchen

mittels Abgasreinigungsanlagen bereits entstandenes NO_x aus dem Abgasstrom zu entfernen.

Die primären Maßnahmen können aus den Bildungsmechanismen abgeleitet werden. Ziel ist es demnach, eine niedrige effektive Verbrennungstemperatur, kurze Verweilzeiten in Bereichen mit hohen Temperaturen und eine optimale Einstellung der Luftzahl zu erreichen. Die wesentlichen Verfahren, um eine Minimierung der NO_x -Entstehung zu erreichen sind die direkte oder indirekte Abgasrückführung, die überstöchiometrische Verbrennung (Magerkonzept) oder die gestufte Verbrennung.

Als Sekundärmaßnahmen zur Abgasreinigung sind die Selektive Katalytische Reduktion (SCR) und die Selektive Nicht-Katalytische Reduktion (SNCR) bekannt [63], [42]. Diese Verfahren spielen aufgrund der damit verbundenen Anlagenkomplexität im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle und werden deswegen hier nicht weiter betrachtet.

Reduzierung der CO- und C_XH_V-Emissionen

Die Maßnahmen zur Reduzierung der CO-Emissionen und der Restkohlenwasserstoffe zielen im Wesentlichen darauf ab, den Verbrennungsprozess soweit zu optimieren, dass eine gute Durchmischung erreicht wird und dass durch stöchiometrische Verbrennung oder mäßigen Luftüberschuss und sorgfältige Gestaltung der Brennkammer eine zu starke Abkühlung der Flamme vermieden wird.

Zielkonflikt

Bei Betrachtung der beiden hauptsächlich emittierten Schadstoffe zeigt sich, dass es bei den Maßnahmen zur Reduzierung gegenläufige Forderungen gibt. Während aus Sicht der NO_X -Minimierung möglichst niedrige Verbrennungstemperaturen angestrebt werden, führt dies möglicherweise zu höheren CO-Emissionen. Es gilt also die theoretischen Überlegungen durch experimentelle Untersuchungen zu verifizieren und so Maßnahmen zur Verbrennungsoptimierung und Kompromissfindung offenzulegen.

2.3.3 Umrechung von Emissionseinheiten

Die Messung von Gaszusammensetzungen erfolgt zumeist in Volumenanteilen, die Angabe von Emissionswerten ist daher in volumenbezogenen Einheiten ppmv bzw. vol.-% üblich. Im Bereich der Hausenergieversorgung (z.B. Heizkessel) werden zur Bewertung von Schadstoffemissionen hingegen oft energiebezogene Einheiten wie z.B. mg/kWh verwendet. Auch gesetzliche Grenzwerte und Angaben anderer Hersteller werden häufig in dieser Einheit angegeben. Da der Zusammenhang zwischen volumenbezogenen und energiebezogenen Einheiten nicht direkt ersichtlich ist und im starken Maße von der Brenngaszusammensetzung abhängt, wird im Zuge dieser Arbeit ein Hilfsmittel erstellt, um die ermittelten Abgase-

missionswerte in andere Einheiten umrechnen zu können. Basierend auf der VDI-Richtlinie 4660 [61] werden zunächst die Berechnungsschritte für die Umrechnung der Emissionseinheiten aufgezeigt, wobei berücksichtigt wird, dass der Abgasstrom vor der Analyse mittels eines Gaskühlers getrocknet (trockenes Gas) wird. Die schrittweise Erstellung des Hilfsmittels wird schließlich im Anhang A.1 erläutert.

Umrechnung in volumenbezogene Einheiten

Um die Einheit ppmv in die Einheit mg/m³ umzurechnen, wird der gemessene Emissionswert $\varepsilon_{i,ppmv}$ mit der Normdichte $\varrho_{i,N}$ ($T_N=0$ °C, $p_N=1013,25$ mbar) der Abgaskomponente multipliziert (Gl. 2.43):

$$\varepsilon_{i,mq/m^3} = \varepsilon_{i,ppmv} \cdot \varrho_{i,N}. \tag{2.43}$$

Diese Maßgabe ist jedoch noch nicht ausreichend, um Emissionswerte in dieser Einheit miteinander vergleichen zu können. Um Verdünnungseffekte auszuschließen werden die gemessenen Emissionswerte auf einen anzugebenden Bezugs-Sauerstoffanteil $(O_{2,bez})$ umgerechnet. Als weitere Angaben für die Umrechnung werden noch der gemessene Sauerstoffanteil $(O_{2,gem}$ in %) im Abgas und die Normdichte der umzurechnenden Abgaskomponente $(\varrho_{i,N}$ in mg/m³) benötigt. Als allgemeine Formel ergibt sich nach VDI 4660 für die Umrechnung:

$$\varepsilon_{i,mg/m^3} = \varepsilon_{i,ppmv} \cdot \left(\frac{21 - \mathcal{O}_{2,bez}}{21 - \mathcal{O}_{2,gem}}\right) \cdot \varrho_{i,N} . \tag{2.44}$$

Für die beiden Schadstoffe CO und NO_x gilt:

$$\varepsilon_{CO,mg/m^3} = \varepsilon_{CO,ppmv} \cdot \left(\frac{21 - \mathcal{O}_{2,bez}}{21 - \mathcal{O}_{2,gem}}\right) \cdot 1,25 \,\frac{\text{mg}}{\text{m}^3},\,\,(2.45)$$

$$\varepsilon_{NO_x, mg/m^3} = \varepsilon_{NO_x, ppmv} \cdot \left(\frac{21 - \mathcal{O}_{2,bez}}{21 - \mathcal{O}_{2,gem}}\right) \cdot 2,05 \,\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \,. \tag{2.46}$$

Umrechnung in energiebezogene Einheiten

Die allgemeine Formel zur Berechnung der brennstoffenergiebezogenen Emission $\varepsilon_{i,be}$ (z.B. mg/MJ oder mg/kWh) nach VDI 4660 zeigt Gleichung 2.47:

$$\varepsilon_{i,be} = \varepsilon_{i,ppmv} \cdot \frac{V_{gbv}}{\Delta H_{i,N}} \cdot \varrho_{i,N} . \tag{2.47}$$

Diese Umrechnung erfordert die Einführung von Hilfsgrößen wie beispielsweise das auf das Brennstoffvolumen bezogene Abgasvolumen V_{gbv} . Die Hilfsgrößen können wiederum mit Hilfe der Grundlagen aus Abschnitt 2.2.1 und den Ausführungen in der VDI-Richtlinie 4660 bestimmt werden. Zur Berücksichtigung der Sauerstoffanteile des Rauchgases wird die Formel durch einen entsprechenden Term ergänzt, so dass gilt:

$$\varepsilon_{i,be} = \varepsilon_{i,ppmv} \cdot \left(\frac{21 - O_{2,bez}}{21 - O_{2,gem}}\right) \cdot \frac{V_{gbv}}{\Delta H_{i,N}} \cdot \varrho_{i,N} . \tag{2.48}$$

2.3.4 Emissions-Bewertungskonzept für ein BZH

Bei dem vorliegenden BZH treten sowohl aus der Brennstoffzelle als auch aus dem Reformer Gase in die Umgebung aus. Die Kathodenabluft ist dabei frei von Schadstoffen. Es treten prinzipbedingt lediglich Produkt-Wasser, Stickstoff und überschüssiger Sauerstoff aus. Das Abgas des Reformers ist hingegen die mögliche Quelle für Schadstoffemissionen, da es mit dem Rauchgas des Reformer-Brenners gleichzusetzen ist. Die Bewertung des Brennstoffzellenheizgerätes bezüglich der Schadstoffemissionen auf der Basis von brennstoffenergiebezogenen Emissionswerten erfordert eine exakte Definition der Bilanzierungsgrenzen, da die Menge der eintretenden Energie bei der Umrechnung der Emissionswerte mit berücksichtigt wird. Dem BZH wird an zwei unterschiedlichen Stellen Energie in Form von Brenngas zugeführt. Zum Einen wird das zu reformierende Erdgas (bzw. Methan) in den Reformer geleitet, zum Anderen wird der Brenner mit Brenngas (Erdgas bzw. Methan oder ARG) versorgt. Die Rückführung des Anodenrestgases auf den Brenner stellt sicher, dass ebenfalls nicht umgesetzes Kohlenmonoxid mit in die Schadstoffbilanzierung einfließt.

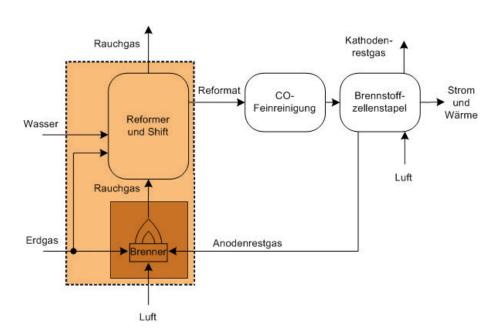


Bild 2.9: Bilanzgrenzen für die Emissionsbewertung

In Bild 2.9 sind zwei unterschiedliche Bilanzierungsmöglichkeiten dargestellt. Der helle Bereich beinhaltet Erdgas, Luft und das rezyklierte ARG für den Brenner sowie Erdgas, Wasser und das Rauchgas, dass den Reformer verlässt. Somit sind alle für diese Betrachtung relevanten Gasströme erfasst. Der dunkle Bereich markiert hingegen die Bilanzgrenzen bei alleiniger Betrachtung des Brenners. Erdgas, Luft und ARG sowie das Rauchgas stellen die Ein- und Ausgangsströme dar. Da weder die Rauchgaszusammensetzung noch die Rauchgasmenge auf dem späteren Weg durch den Reformer eine Änderung erfahren, ist diese Bilanzierung möglich. Der absolute Energieeintrag ist ohne das Reformer-Erdgas um ca.

2/3 geringer und somit werden die brennstoffenergiebezogenen Emissionswerte bei alleiniger Brennerbilanzierung deutlich höher ausfallen. Um sicherzustellen, dass das BZH hohe Anforderungen an die Emissionswerte erfüllen und mit modernen Heizgeräten konkurrieren kann, wird für die weiteren Betrachtungen diese striktere Bilanzgrenze festgelegt.

3 Erstellung eines Anforderungsprofils für Brennersysteme

Zur Erarbeitung des Anforderungsprofils wird ein thermodynamisches Modell für ein Brennstoffzellenheizgerät erstellt. Durch umfangreiche Parametervariationen und Sensitivitätsanalysen können alle relevanten Stoff- und Energieströme des Prozesses abgeleitet und energetische Bewertungen durchgeführt werden. Für die einzelnen Komponenten der Brennerstrecke werden darüber hinaus technische Spezifikationen und Eigenschaften definiert und so Bewertungsgrundlagen für den speziellen Einsatzfall im Brennstoffzellenheizgerät geschaffen.

3.1 Thermodynamisches Modell

Das thermodynamische Modell für ein Brennstoffzellenheizgerät beinhaltet die wesentlichen Komponenten, die zur Untersuchung der Wärmeversorgung durch den Reformerbrenner dienlich sind. Der Fokus liegt in der Modellierung der Reformer- und der Brennersektion sowie dem Zusammenwirken dieser Sektionen. Elektrische und thermische Verbraucher wurden in diese Betrachtung nicht mit einbezogen. Die theoretische Betrachtungsweise dient im Detail der Ermittlung der folgenden Betriebsgrößen bzw. Abhängigkeiten, die im Zusammenhang mit der Brennerentwicklung eine wesentlichen Rolle spielen:

- Wärmebedarf des Reformers,
- Stoffmengenbilanz, Brenngasmengen,
- Brenngaszusammensetzung in Abhängigkeit typischer Betriebszustände,
- Brenngaseigenschaften $(H_i, T_{ad}, c_{p,RG}, \text{ relative Feuchtigkeit usw.}),$
- Einfluss von Luftüberschuss (λ) bei der Verbrennung und
- Reformatgaszusammensetzung.

Topologie des thermodynamischen Modells

In Bild 3.1 ist das Fließbild des Prozessmodells dargestellt. Es liegt eine Unterteilung in drei Hauptsektionen vor. Im oberen Bereich ist der eigentliche Gasprozessor bestehend aus den Blöcken Reformer, Shift, Selox und Wärmeübertragern angeordnet, im unteren

Bereich die Brennstoffzelle FC und die Brennersektion bestehend aus Kondensatableiter, Mischern, Wärmeübertragern und dem eigentlichen Block Burner.

Die Randbedingungen und Betriebsparameter für den Gasprozessor wie beispielsweise Reaktionstemperaturen, Umsatzgrad und Prozessleistung wurden anhand von Erfahrungswerten festgelegt und während der Analysen nicht verändert. Einflussgrößen, die für die Verbrennung eine wesentliche Rolle spielen und die durch Sensitivitätsanalysen variiert werden, sind S/C, FU und λ . Als Brenngas und als Reformeredukt wird Methan (CH₄) verwendet, da so eine hohe Vergleichbarkeit zu den später ebenfalls mit Methan durchgeführten experimentellen Untersuchungen gegeben ist. Die Zusammensetzung von realem Erdgas unterliegt zeitlichen und örtlichen Schwankungen, so dass dessen Verwendung keine eindeutige Vergleichbarkeit der Ergebnisse erlaubt.

Nach der Umwandlung der Edukte (Wasser und Methan) in den Blöcken Reformer, Shift und Selox gemäß der Ausführungen in Abschnitt 2.1.2 wird das Reformatgas (Syngas) an die Sektion Brennstoffzelle übergeben. Durch den Block Stoc kann S/C variiert und so die erforderliche Wassermenge angepasst werden. Die Brennstoffzelle wird als einfache Trenneinheit im Block Fcell betrachtet, in der der zugeführte Wasserstoff gemäß der Brennstoffausnutzung (FU) abgetrennt wird. An die Brennersektion wird schließlich das Anodenrestgas (hier Anodeoff) übergeben.

Die Brennstoffzelle arbeitet bei einer Temperatur von 70 °C, das ARG wird auf dem Weg in den Brenner auf 40 °C gekühlt und der kondensierte Wasseranteil abgeschieden. Im realen Prozess erfolgt eine Auskopplung dieses Wassers, um den Wasserbedarf des Reformers zu decken oder zumindest zu unterstützen. Die Wassermenge, die in den Brenner geleitet wird, ist somit auch abhängig von der Kondensationstemperatur.

Durch den Block Lambda wird die benötigte Luftmenge in Abhängigkeit der Stöchiometrie des jeweiligen Gases zudosiert. Im Block Burner findet die Verbrennung des Eduktgases (Mischung aus ARG und CH_4) statt, die entstehende Wärme wird durch den Wärmeübertrager (Heatex) an den Gasprozessor übertragen. Die beiden Sektionen Gasprozessor und Brenner sind rechnerisch so miteinander gekoppelt, dass die zur Reformierung benötigte Wärmemenge vom Brenner zur Verfügung gestellt werden muss. Durch Zumischung von Methan im Block Repower kann bei Bedarf die erforderliche Brennerleistung angepasst werden. Falls die Energiemenge des ARG zu klein ist, findet eine Zudosierung von CH_4 statt, falls ein Energieüberschuss besteht, wird im Simulationsergebnis eine Warnung angezeigt. Hierdurch ist auch die Ermittlung des Deckungsgrades $\delta_{P,Burn}$ möglich.

Die Prozessleistung ist auf eine nominale Brennerleistung von 1 kW angepasst, so sind die Ergebnisse leicht auf andere Betriebsfälle zu skalieren. Die eingestellten Randbedingungen und variablen Parameter sind in Tabelle 3.1 noch einmal zusammenfassend dargestellt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird das Prozessmodell zur Bewertung der Messergebnisse verwendet.

 ${\bf Tabelle~3.1:}~{\bf Parametervorgaben~und~Vorgaben~f\"ur~das~Prozessmodell$

	Parameter	Status	Wertebereich	Bemerkung	
Reformer	S/C / -	variabel	2,5 - 3,5		
	Refch4 / mol/s	variabel		gekoppelt mit P_{H2}	
	T_{Ref} / °C	fix	650	thermodyn. GGW	
	T_{Shift} / °C	fix	240	thermodyn. GGW	
	$S_{SelOx,ges}$ / -	fix	0,40	realisiert durch 2	
				getrennte Stufen,	
				in 1 CO-Oxidation,	
				in 2 H ₂ -Oxidation	
	T_{SelOx1} / °C	fix	80	thermodyn. GGW	
	T_{SelOx2} / °C	fix	100	thermodyn. GGW	
	$T_{sysngas}$ / °C	fix	70	Kühlung durch	
				Block B6	
	$P_{H2,Syngas}/\mathrm{kW}$	fix	2,674	Vorgabe für 1 kW Bren-	
				nerleistung, von hier	
				Anpassung möglich	
Brennstoffzelle	FU / -	variabel	0,6 - 0,8	Sensitivitätsanalyse	
Brenner	CH ₄ / mol/s	variabel		Zusatz-Methan, falls	
				P_{ARG} zu klein, gekop-	
				pelt mit Wärmebedarf	
				Reformer	
	T_{Cond} / °C	fix	40		
	λ / -	variabel	0,9 - 1,6	Sensitivitätsanalyse	
	Heat / kW	variabel		gekoppelt mit Wärme-	
				bedarf aus Reformer-	
				sektion, ist Zielgröße	
	T_{flue}	fix	140	Berücksichtigung von	
				Rauchgasverlust und	
				Wärmeverlust Refor-	
				merhülle	

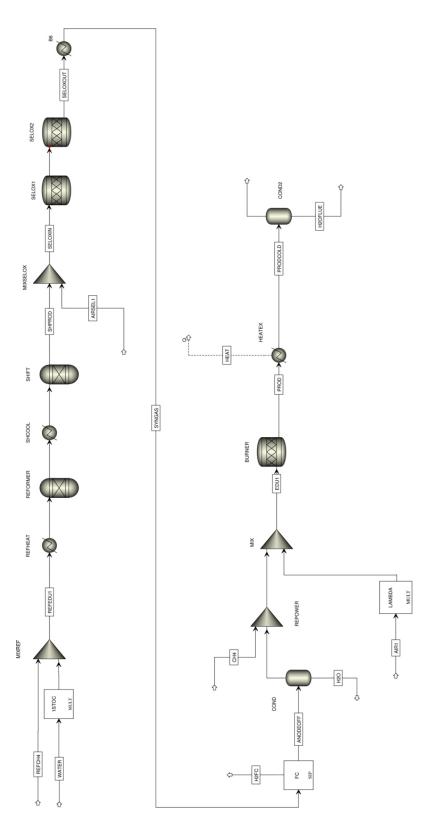


Bild 3.1: Fließschema des thermodynamischen Modells

3.2 Anforderungen an die Systemkomponenten

Das Brennersystem besteht im Wesentlichen aus den Komponenten Brenner, Luftversorgung und Sensorik. Die speziellen Anforderungen an diese Komponenten leiten sich aus den zuvor dargestellten Ausführungen ab. Zudem liegen Erfahrungswerte vor, die mit in die Erstellung des Anforderungsprofils der einzelnen Komponenten einfließen. In den folgenden Abschnitten wird die detaillierte Erarbeitung des Anforderungsprofils erläutert.

3.2.1 Brenner

Durch den Einsatz in einem Wasserdampfreformer, dessen Brennkammer hier als definierte Schnittstelle angesehen wird, ergeben sich Anforderungen für den Reformerbrenner, die von typischen Brenneranforderungen z.T. stark abweichen. Zur Vereinfachung der Systemkomplexität wird angestrebt, für alle Betriebspunkte, nur einen Brenner einzusetzen. Alle verfahrenstechnischen und konstruktiven Gesichtspunkte werden im Folgenden erarbeitet.

Brenngaseigenschaften

Die Brenngaseigenschaften für einen Reformerbrenner variieren im Betrieb. Während der Startphase (Min. 0 - 30) wird Erdgas dosiert, es folgt eine Übergangsphase, in der das Reformatgas zur Vermeidung der Überhitzung bei Teillast an der Brennstoffzelle vorbei auf den Brenner geführt wird (Min. 30 - 45). Im Normalbetrieb wird zur energetischen Optimierung das ARG auf den Brenner zurückgeführt. In Bild 3.2 ist der zeitliche Verlauf der Brennerleistung, des Heizwertes der jeweiligen Brenngase und des Gesamtvolumenstroms inklusive Luft dargestellt. Es wird deutlich, welche Bandbreite an Gaseigenschaften verarbeitet werden muß.

Mit Hilfe des Prozess-Modells lassen sich sowohl die Gaszusammensetzung als auch die Gasmengen für die unterschiedlichen Betriebspunkte des Brenners ableiten. Es können verbrennungstechnische Eigenschaften, wie z.B. der Heizwert H_i , die adiabate Verbrennungstemperatur T_{ad} oder die benötigte Luftmenge zur stöchiometrischen Verbrennung ermittelt werden. Durch die energetische Prozessbilanzierung können der Energiebedarf des Reformers Q_{ref} , der Energieertrag aus dem Brenner Q_{Burn} und auftretende Energieverluste ermittelt und berücksichtigt werden.

Die Gaszusammensetzung am Austritt der Anode der Brennstoffzelle (ARG) in Abhängigkeit der FU ist in Bild 3.3 dargestellt. Die Gaszusammensetzung vor der Brennstoffzelle ist mit den folgenden Werten gegeben und entspricht dem Fall FU=0; $\mathbf{x}_{CH4}=1,6$ %, $\mathbf{x}_{H2}=60,1$ %, $\mathbf{x}_{H2O}=21,1$ %, $\mathbf{x}_{CO2}=15,3$ % .

Es ist zu erkennen, dass der Wasserstoffanteil kontinuierlich abnimmt und die anderen Bestandteile entsprechend steigen. Mit diesem Verlauf geht auch die Reduktion der im ARG zur Verfügung stehenden Leistung (Q_{Burn}) einher. In dem betrachteten Fall beträgt die

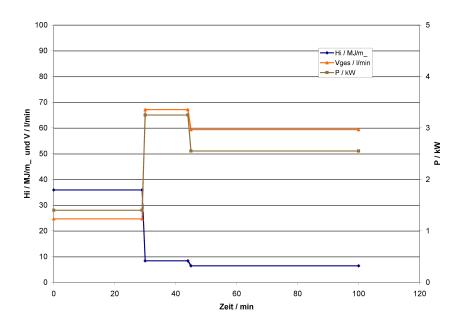


Bild 3.2: Zeitliche Änderung der Brenngaszusammensetzung, simulierte Werte

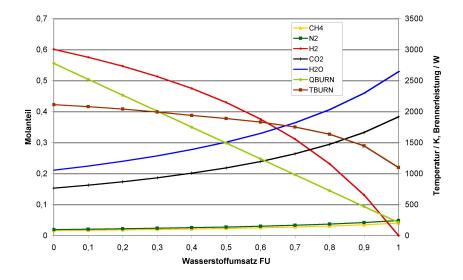
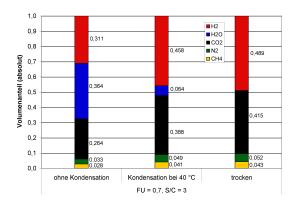


Bild 3.3: Gaszusammensetzung ARG in Abhängigkeit von FU

erforderliche Brennerleistung genau 1,0 kW (normierts Modell), so dass bei einem Wasserstoffumsatz von FU=0,69 die Selbsterhaltung des Systems ohne Zudosierung von Methan stattfindet ($\delta_{P,Burn}=1$).

Die Variation von S/C als Refomereintrittsvariable hat nur einen geringen Einfluss auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften des ARG, das tatsächlich auf den Brenner geführt wird, da die überschüssige Wassermenge vor Eintritt in den Brenner bei einer Temperatur von 40 °C kondensiert und abgeschieden wird (siehe hierzu auch Bild 3.4). Für die weiteren Betrachtungen wird der Reformer mit S/C=3.0 und das ARG immer als gesättigt bei $T_{cond}=40$ °C betrachtet.



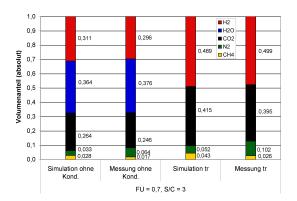


Bild 3.4: Zusammensetzung von ARG bei Variation des Wasseranteils

Bild 3.5: Zusammensetzung von ARG; Simulation und Messwerte im Vergleich

Dass das Modell die realen Betriebsbedingungen des Reformerbrenners in guter Weise wiedergibt, zeigt schließlich der Vergleich von Simulationswerten und Messwerten für die Zusammensetzung von ARG in Bild 3.5 (jeweils ohne Kondensation und trocken). Die Messwerte wurden bei der Reformercharakterisierung gewonnen. Da zu diesem Zweck keine Brennstoffzelle zur Verfügung stand, wurde für die Berechnung der Gaszusammensetzung nach der Zelle eine FU von 0,7 angenommen. Im realen Betrieb mit Brennstoffzelle ist zu erwarten, dass auch Produktwasser von der Kathodenseite auf die Anode gelangt und so die reale Gaszusammensetzung beeinflusst, aber aufgrund der Wasserabscheidung vor Eintritt in den Brenner wiederum nur einen geringen Einfluss auf die Verbrennung selbst nimmt.

Die Zusammensetzung des ARG im Normalbetrieb wird durch alle in Tabelle 3.1 dargestellten Systemparameter beeinflusst. Der stärkste Effekt ist durch den Wasserstoffumsatz in der Brennstoffzelle zu erwarten. Es wurden daher drei typische ARG-Qualitäten mit unterschiedlichen Wasserstoffanteilen definiert ($FU=0,6,\,0,7$ und 0,8), die die realen Betriebsbedingungen eines Reformers und einer Brennstoffzelle in guter Weise wiedergeben. Der Wassergehalt im ARG ist von der verfügbaren Kühltemperatur des Kondensators zwischen Brennstoffzelle und Brenner abhängig. Für die folgenden Betrachtungen wird eine Gleichgewichtstemperatur von $T_{cond}=40\,^{\circ}\mathrm{C}$ angenommen. Bei steigender Temperatur wäre ein höherer Wasseranteil im ARG zu erwarten. In Tabelle 3.2 werden die Eigenschaften der definierten Brenngase ausführlich dargestellt.

Tabelle 3.2: Zusammensetzung und Eigenschaften eingesetzter Brenngase, Simulationsergebnisse

	Methan	Reformat	ARG 1	ARG 2	ARG 3
$oxed{FU}$ / -		0,0	0,6	0,7	0,8
Komponente / %					
\mid H ₂	_	71,3	52,5	45,8	36,5
CH_4	100	1,9	3,5	4,1	4,8
CO_2	-	18,1	33,4	38,8	46,4
N_2	-	2,3	4,2	4,9	5,9
$H_2O (T_{cond} = 40^{\circ}C)$	-	6,4	6,4	6,4	6,4
Eigenschaften					
Heizwert					
$H_i/MJ/m^3$	35,88	8,37	6,91	6,39	5,67
Wobbeindex					
$H_i/MJ/m^3$	48,07	13,1	8,57	7,43	6,11
spez. Volumenstrom Gas					
/ l/(min kW)	1,67	7,23	8,64	9,34	10,52
Luftbedarf					
$R_{stoich} / m_{Luft}^3 / m_{Gas}^3$	9,52	1,88	1,582	1,477	1,330
spez. Luftmenge					
/ l/(min kW)	15,90	13,58	13,67	13,80	13,99
Volumenstrom Edukt					
/ l/(min kW)	17,57	20,82	$22,\!31$	23,14	24,51
Flammengeschwindigkeit					
$v_{Fl}/\mathrm{\ m/s}$	0,42		$0,\!55$	0,38	0,23
Zündgrenzen (Gl. 2.33)					
$c_{Zu}/~\%$	5,0	5,5	7,2	8,2	9,9
$c_{Zo}/\ \%$	15,0	68,0	60,0	56,5	51,2

Nach den Ausführungen in Comiak et al. [10] werden die hier vorliegenden Gase mit Heizwerten unter 7 MJ/m³ als niederkalorige Gase definiert. Die besonderen Herausforderungen bei der Verbrennung derartiger Gase stellt die durch die Verdünnung mit inerten Gasen (z.B. N₂ oder CO₂) hervorgerufene Absenkung der Verbrennungstemperatur und Beeinflussung der Flammenstabilität dar. Der Brenner sollte in der Lage sein, in allen möglichen Betriebspunkten eine stabile Verbrennung zu gewährleisten. Zudem ist eine Kondensation des feuchten ARG im Brennerkörper zu vermeiden. Als Hilfsmittel zur Bewertung dieser Kriterien steht lediglich die Methode der subjektiven Sichtkontrolle zur Verfügung.

Thermische Belastung

Das zur Wasserdampf-Reformierung erforderliche Temperaturniveau von 500 bis 700 °C wird in dem zu Grunde liegenden System durch Wärmeübertragung bereitgestellt. Die Temperatur des Rauchgases sollte demnach deutlich oberhalb von 700 °C liegen, um eine effiziente Wärmeübertragung zu gewährleisten. Im Gegensatz hierzu ist eine zu hohe thermische Belastung der Brennkammerwände und des Brennerkörpers selbst zu vermeiden, um so die Langzeitstabilität der Werkstoffe zu gewährleisten. Anders als bei Heizungssystemen, in denen die Brennkammerwände durch das Wärmetragermedium (Wasser) effektiv gekühlt werden liegt im Reformer ein hohes Temperaturniveau vor. Insbesondere die direkte Beaufschlagung mit der Flamme stellt nach Herstellerangaben [59] eine außerordentliche Belastung für den Werkstoff dar. Das zeigt, dass die Verbrennungstemperatur und deren Beeinflussbarkeit wesentliche Aspekte bei der Reformierung darstellen.

In Bild 3.6 ist die adiabate Verbrennungstemperatur unterschiedlicher Brenngase in Abhängigkeit von Lambda dargestellt. Zu erkennen ist, dass das Maximum der Verbrennungstemperatur bei $\lambda=1$ liegt. Die Reduktion der Luftmenge führt zu unvollständiger Verbrennung und dadurch zu einer Absenkung der Temperatur. Eine Erhöhung der Luftmenge hat ebenfalls eine Temperaturabsenkung zur Folge, da hier durch die überschüssige Luftmenge eine Kühlung hervorgerufen wird. Des Weiteren ist zu verzeichnen, dass die Verbrennung von Anodenrestgas generell zu einer niedrigen Verbrennungstemperatur führt. Die Inertgasbestandteile CO_2 und H_2O sind die Hauptursache für diesen Effekt. Im realen Betrieb kann diese theoretische Temperatur nicht erreicht werden, die Betrachtung zeigt jedoch deutlich, dass sowohl die Änderung des Brenngases als auch die Variation der Luftmenge einen erheblichen Einfluss auf das zur Verfügung stehende Temperaturniveau haben.

Leistung und Modulierbarkeit

Dem Reformer werden im Nennbetriebspunkt ca. 5,4 kW Methan zugeführt. Mit R/B=2,1 beträgt die erforderliche Brennerleistung zur Reformierung $P_{Br}=2,6$ kW. Eine Mindest-Teillastfähigkeit des Brenners bis zu 30 % sollte aufgrund von Erfahrungswerten gewährleistet werden können. Des Weiteren ist ein kurzzeitiger Betrieb bei Lastabwurf abzude-

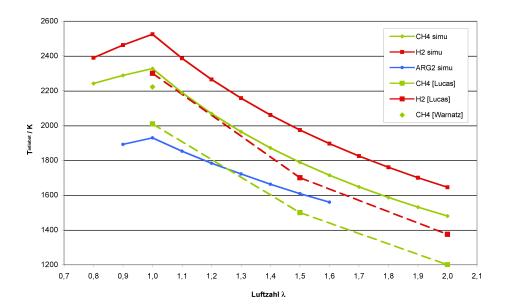


Bild 3.6: Adiabate Verbrennungstemperatur über Luftzahl, Simulationswerte im Vergleich zu Literaturangaben, [63], [41]

cken, woraus eine Leistungserhöhung bis auf ca. 6 kW resultieren kann. Vom Brenner wird demnach insgesamt eine Modulationsfähigkeit von ca. 1/6 verlangt. Die Stabilität der Verbrennung in allen Leistungsstufen kann durch Sichtkontrolle geprüft werden.

Schadstoffemissionen

Die Bewertung der Schadstoffemissionen spielt eine wesentliche Rolle bei der Wahl eines geeigneten Brennerkonzeptes. Es ist zu erwarten, dass unterschiedliche Konzepte und deren Ausgestaltung nach den zuvor beschriebenen Mechanismen auch unterschiedliche Emissionen hervorbringen. Die Entstehung von Emissionen wird darüber hinaus durch die Brenngaszusammensetzung und die Stöchiometrie der Verbrennung (λ) beeinflusst. Ebenso spielen Faktoren wie die Temperatur der Edukte, die Verweilzeit des Rauchgases im heißen Bereich und die Rauchgasführung eine Rolle. Für alle Betriebsbedingungen sind minimale Schadstoffemissionen zu gewährleisten. Der gesetzliche Maßstab für Emissionswerte von Brennstoffzellenheizgeräten wird in der DIN EN 50465 [14] festgelegt. Hier werden die Grenzwerte mit $\varepsilon_{CO,max}=1000$ ppm und $\varepsilon_{NOx,max}<70$ mg/kWh angegeben. Eine deutlich strengere Limitierung ist allerdings durch den Vergleich mit artverwandten Anwendungen aus dem Bereich der Hausenergieversorgung gegeben. So werden für einen modernen Brennwertkessel beispielsweise Emissionswerte von $\varepsilon_{CO}=15$ mg/kWh und $\varepsilon_{NOx}=20$ mg/kWh angegeben. In Tabelle 3.3 sind relevante Emissionswerte vergleichend gegenübergestellt.

Durch die kontinuierliche Rauchgasanalyse kann eine quantitative Bewertung der Emissionen für alle Betriebsbedingungen und die gewählten Brennerkonzepte erfolgen. Die Ergeb-

 ε_{CO} ε_{NOx} ε_{CxHy} / mg/kWh / mg/kWh mg/kWh DIN EN 50465 [14] 1000 ppm < 70Grenzwert Blauer Engel 60 70 Gas-Brennwertgerät allgem. [32] < 50 40 <10 Vaillant ecoTEC < 20 Buderus Logano plus < 15 < 20Brötje Eco Therm Plus < 5< 15

Tabelle 3.3: Emissions-Grenzwerte und Emissionen moderner Gas-Brennwertgeräte

nisse können schließlich Aufschluß über die anzuwendenden Maßnahmen zur Emissionsminderung geben.

Wärmeübertragung

Die Wärmeübertragung spielt im gesamten Reformersystem (einschließlich Eduktkonditinierung, CO-Konvertierung und Feinreinigung) eine wesentliche Rolle. Insbesondere im Bereich der Brennkammer wird eine optimale Übertragungsrate angestrebt. Maßgebliche Aspekte bei dieser Betrachtung sind die Geometrie der Brennkammer, die zur Verfügung stehende Oberfläche und die beteiligten Wärmeübertragungsmechanismen (Strahlung, Konvektion und Leitung). Die Geometrie des Reformers und der Brennkammer sind als fix vorgegeben. Die Gestalt des Brenners sollte also an die Umgebung angepasst sein. Der Anteil an Strahlung und Konvektion ist u.a. vom gewählten Brennerkonzept abhängig, so wird der Strahlungsanteil des Brennerkörpers bei einem Flächenbrenner oder einem volumetrischen Brenner höher sein als bei einem Flammenbrenner mit punktförmig konzentrierter Reaktionszone, da bei den erst genannten Konzepten die Brennermaterialien eine hohe Temperatur erreichen und ebenso eine signifikante Oberfläche zum Strahlungsaustausch aufweisen. Darüber hinaus kann durch Einbauten in der Brennkammer der Strömungsweg des Rauchgases und dadurch wiederum die Wärmeübertragung beeinflusst werden.

Die Wärmekapazität c_p des Rauchgases ist ebenfalls eine für die Wärmeübertragung bedeutende Eigenschaft. In Bild 3.7 wird c_p der Rauchgase in Abhängigkeit von λ für die möglichen Brenngase bei T_{ad} miteinander verglichen. Es wird deutlich, dass die Wärmekapazität des Rauchgases mit steigendem Luftüberschuss fällt und umgekehrt mit steigendem H_2 -Anteil im Brenngas steigt.

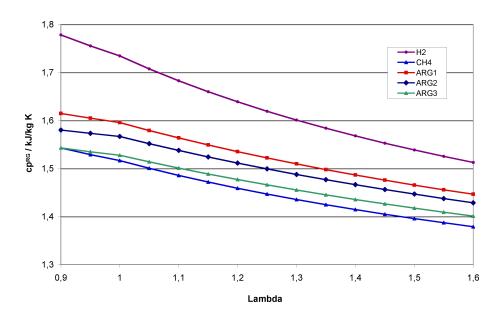


Bild 3.7: Wärmekapazität des Rauchgases unterschiedlicher Brenngase über Lambda bei $T_{ad} = \text{konst.}$ (Simulation)

Druckverlust

Im Hinblick auf effiziente Förderaggregate für Luft und Brenngas ist eine Minimierung des Druckverlustes anzustreben. Die Wahl des Brennerkonzeptes hat direkte Auswirkung auf die entstehenden Druckverluste im diesem Bereich. Zur Vormischung der Gase ist in der Regel eine Düsenanordnung erforderlich, die örtliche Fixierung der Flamme erfordert z.B. gezielte Querschnittsreduzierungen zur Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit. Diese Maßnahmen haben stets eine Erhöhung des Druckverlustes zur Folge.

Im Druckbereich bis ca. 100 mbar können für die Gasförderung effiziente und kostengünstige Gebläse verwendet werden, daher sollte dies die Obergrenze darstellen. Richtlinien besagen, dass der Druck im Luftstrang nicht höher sein darf als im Gasstrang, um Rückströmungen zu unterbinden. Für hocheffiziente Anwendungen ist die direkte Gasdosierung mittels Proportio-

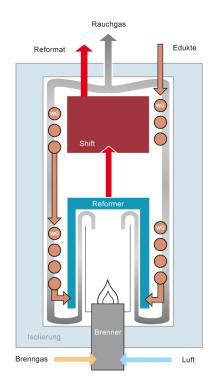


Bild 3.8: Position des Brenners und Verlauf des Rauchgases im Reformer

nalventilen vorgesehen, d.h. dass der im Gas-Leitungsnetz zur Verfügung stehende Druck von ca. 18 bis 24 mbar nicht überschritten werden darf und so extrem kleine Druckverluste angestrebt werden.

Konstruktion

Die Position des Brenners ist in Bild 3.8 schematisch dargestellt. Der Brenner sollte kompakt aufgebaut sein und eine einfache, zuverlässige und reproduzierbare Platzierung von Komponenten zur Zündung und Überwachung ermöglichen. Im Bereich des Reformerbodens, in dem der Brenner in die Brennkammer geführt wird, ist eine Isolierung angebracht, um Wärmeverluste zu minimieren. Dieses sollte bei der Gestaltung der Brennergeometrie berücksichtigt werden. Darüber hinaus sollten für die Konstruktion Werkstoffe und Komponenten zu Einsatz kommen, die den Anforderungen (z.B. hohe thermische Beanspruchungen) gerecht werden können und dennoch geringe Kosten verursachen.

Zusammenfassung der Anforderungskriterien

In Tabelle 3.4 sind alle Anforderungskriterien für den Brenner zusammengefasst. Anhand dieser Matrix erfolgt die Bewertung der Brenner.

Kriterium Anforderung / Werte Brenngaseigenschaften CH₄, ARG 1 bis 3, (Reformat) Thermische Belastung / °C > 900, heiße Brennkammerwände, Strahlung Leistung / Modulierbarkeit / kW 0.5 bis 3.0Schadstoffemissionen $\varepsilon / \text{mg/kWh}$ $CO < 60, NO_x < 70$ Wärmeübertragung Strahlung und Konvektion, Wirkungsgrad Druckverlust Δp / mbar < 100, < 20Konstruktion Kompaktheit, thermische Beständigkeit, Integrierbarkeit

Tabelle 3.4: Bewertungsmatrix Brenner

3.2.2 Luftversorgung

Druckerhöhung

Die mögliche Druckerhöhung Δp ist ein entscheidendes Kriterium für die Auswahl eines Förderaggregates. Die Werte für die Druckerhöhung können zwar meist den Kennlinien

oder Datenblättern der Hersteller entnommen werden, jedoch geben nur wenige Hersteller das angewendete Prüfverfahren zur Ermittlung der Leistungsfähigkeit an. Daher ist es schwierig, Gebläse unterschiedlicher Hersteller nur auf der Basis dieser Angaben miteinander zu vergleichen. Eine Vergleichbarkeit ist z.B. dann gewährleistet, wenn die Gebläse nach einem normierten Verfahren (z.B. VDI 2044 oder DIN 24163 [60]) oder im direkten Vergleich auf ein und demselben Teststand vermessen wurden.

Volumenstrom

Der Volumenstrom ist ein weiteres wichtiges Kriterium bei der Auswahl der Gebläse. Wie aus den Verbrennungsrechnungen in Abschnitt 2.2.1 hervorgeht, sollten die Gebläse einen Volumenstrom von 80 l/min fördern können. Analog zur Druckerhöhung ist auch hier zu beachten, dass nur wenige Hersteller angeben, auf welche Art die charakteristischen Messwerte bestimmt werden. Es sei darauf hingewiesen, dass Volumenstrom und Druckerhöhung in einem bestimmten Zustand nur dann bewertbar sind, wenn sie als Wertepaar für diesen Zustand angegeben sind.

Modulierbarkeit

Die Gebläse sollen möglichst den gesamten Volumenstrombereich von 5 bis 80 l/min abdecken können, um eine große Bandbreite von λ -, Leistungs- und Brennstoffvariationen zu ermöglichen.

Leistungsaufnahme

Die Leistungsaufnahme ist in Bezug auf die Effizienz des Gesamtsystems ein entscheidendes Kriterium bei der Bewertung eines Gebläses. Die Leistungsaufnahme des Gebläsemotors P_M sollte höchstens 1 % der elektrischen Leistung der Brennstoffzelle ($P_{el}=2,0$ kW) betragen, also $P_{M,max}=20$ W.

Regelbarkeit

Die genaue Dosierung des Luftvolumenstromes ist eine Grundvoraussetzung, um niedrige Emissionswerte zu gewährleisten, da in Grenzbereichen kleine Änderungen des Luftvolumenstroms große Emissionänderungen zur Folge haben können. Darüber hinaus ist eine hohe Drehzahl-Dynamik gefordert, um schnell auf Änderungen des Betriebszustandes des Brenners reagieren zu können. Es ist zu klären, ob zum Betrieb eine zusätzliche Steuerungselektronik erforderlich ist.

Pulsation

Die Pulsation, d.h. konzeptbedingte Schwankungen von Volumenstrom und Druck, ist ein ungewollter Effekt, der die Gerätegattung der oszillierenden Verdränger (z.B. Membranpumpen) betrifft. Die Schwankungen können sich u.U. auf die Verbrennung auswirken und Schadstoffemissionen negativ beeinflussen. Durch einen zusätzlichen konstruktiven Aufwand (z.B. Erhöhung der Kolbenzahl, Puffervolumen) kann dieser Effekt minimiert werden. Bei der Wahl von Strömungsmaschinen mit kontinuierlicher Förderung ist ein pulsationsfreier Betrieb möglich.

Lebensdauer und Wartungsfreundlichkeit

Bei der Auswahl von Komponenten für eine Serienfertigung muss beachtet werden, dass sich ein Brennstoffzellenheizsystem im Dauerbetrieb befindet. Daher ist eine hohe Lebensdauer von großer Bedeutung. Hier werden um die 40.000 h angestrebt. Darüber hinaus sollte der Wartungsaufwand möglichst gering sein und wenn möglich auf wartungsfrei arbeitende Komponenten zurückgegriffen werden.

Geräuschentwicklung

Die Geräuschentwicklung ist ein Kriterium, welches zunächst nur subjektiv bewertet wird. Inwiefern die Geräuschentwicklung in Kombination mit der Vielzahl anderer Komponenten im Hinblick auf eine Serienfertigung an Bedeutung gewinnt, kann zu diesem Zeitpunkt der Entwicklung noch nicht gesagt werden. Da BZH möglicherweise in der Nähe von Wohnräumen aufgestellt werden, ist generell eine möglichst niedrige Geräuschentwicklung anzustreben.

Abmessungen

Um Druckverluste über lange Leitungswege zu minimieren, sollte das Gebläse mit dem Brenner im Idealfall eine Einheit bilden können. Die Baugröße und Geometrie des Gebläses ist diesbezüglich zu bewerten.

3.2.3 Sensorik

Grundanforderungen

Sensoren setzen eine physikalische oder chemische Eingangsgröße unter Berücksichtigung von Störgrößen in eine elektrische Ausgangsgröße um. Die hier betrachtete Sensorik soll in den Einsatzgebieten Verbrennungsüberwachung und Verbrennungsoptimierung (Regelung) verwendet werden. Dabei ist die Kombination eines Sensors für beide Aufgaben oder auch

die Verwendung von zwei getrennten Sensoren denkbar. Sowohl die Überwachung als auch die Regelung erfordern messbare Größen (Parameter), die fortwährend Informationen über den Zustand der Verbrennung geben können. Der ausgewählte Sensor sollte eine eindeutige und reproduzierbare Abbildung der Eingangsgröße auf die Ausgangsgröße innerhalb des spezifizierten Messbereichs liefern können. Eine Beeinflussung der zu messenden Größe oder der Verbrennung durch den Sensor selbst ist zu vermeiden. Die Ausgangsgröße sollte möglichst nur von der Eingangsgröße abhängen. Querempfindlichkeiten zu anderen Messgrößen sollten ausgeschlossen werden oder durch Auswertung bzw. Nachbearbeitung der Signale berücksichtigt werden können.

Multigaskompatibilität

Der Sensor sollte in der Lage sein, die Verbrennung für alle in Abschnitt 3.2.1 aufgeführten Betriebsfälle zuverlässig überwachen und ein Signal zur Regelung liefern zu können. Das physikalische Wirkprinzip des Sensors sollte sowohl bei der Verbrennung von reinem Erdgas, von Anodenrestgas sowie von Reformatgas sichergestellt sein. Zwei wesentliche Parameter, die durch die Änderung der Brenngaseigenschaften beeinflusst werden und somit Auswirkungen auf die Sensorik haben können, sind das Ionisationspotential der Flamme und die Flammenposition. Wasserstoff hat z.B. ein geringeres Ionisationspotential als Erdgas. Leistungsmodulation und Änderung der Gaszusammensetzung resultieren in einer Verschiebung der Reaktionszone, was je nach Art des verwendeten Brenners starke Auswirkungen auf gemessene Größen haben kann.

Einige Parameteränderungen, die während des Betriebs auftreten, wie z.B. Änderungen von FU, P, S/C, R/B, sind beabsichtigt und werden durch andere, messbare Betriebsgrößen gekennzeichnet, so dass einer übergeordneten Steuerung der aktuelle Betriebspunkt bekannt ist. Hierdurch sind mögliche Abweichungen berechenbar und es kann gezielt Einfluss genommen werden. Ein Steuerungskonzept mit entsprechenden Kennlinien wäre anwendbar.

Darüber hinaus treten allerdings auch unvorhersehbare Änderungen auf, wie beispielsweise die örtliche und zeitliche Schwankung der Erdgaszusammensetzung, die Änderung der ARG-Zusammensetzung durch Alterung von Katalysatoren oder variierende Umgebungsbedingungen. Diese sollten von der Sensorik erkannt und entsprechend auf die Überwachung und Regelung übertragen werden können, so dass zu jeder Zeit ein sicherer emissionsarmer Betrieb möglich ist. Diese Unvorhersehbarkeit erfordert einen geschlossenen Regelkreis für die Brennerregelung.

Geometrie / Konstruktion

Aus Bild 3.8 geht schematisch die Position des Brenners innerhalb des Reformers hervor. Der Zugang zum Brennraum ist praktisch nur über den Reformerboden möglich. Hier

wird der Brenner eingeführt und es besteht die Möglichkeit, unter Berücksichtigung der ca. 70 mm starken Bodenisolierung, Sensoren in die Verbrennungszone einzubringen. Je nach gewähltem Brennerkonzept ist der Platz stark eingeschränkt und eine gasdichte und wärmeisolierte Montage wird erschwert. Außerhalb der Reformerhülle ist der Platz nicht eingeschränkt und der Zugang vergleichsweise einfach, jedoch sind hier die zur Verfügung stehenden Messgrößen weiter entfernt vom Prozeß.

Lebensdauer / Wartung

Die Umgebungsbedingungen in der Brennkammer sind sehr anspruchsvoll. Es herrschen Temperaturen um 500 bis 900 °C. Es liegt eine oxidierende Atmosphäre vor. Das stellt an die verwendeten Werkstoffe sehr hohe Anforderungen. Zudem sind Signalleitungen außerhalb der heißen Zone zu führen. Die Möglichkeit der einfachen Wartung sollte gegeben sein. Für einzusetzende Sensoren wird eine Lebensdauer von ca. 20.000 Stunden angestrebt, wenn für die Gesamtlebensdauer des System ein Wechsel des Sensors toleriert wird.

4 Stand der Technik für Brennersysteme

Innerhalb dieses Abschnittes erfolgt die Bewertung verfügbarer Komponenten zum Aufbau eines Brennersystems für die eingangs definierte Anwendung. Es werden mögliche Arten von Brennerkonzepten und deren spezifischen Eigenschaften aufgezeigt. Des Weiteren werden Komponenten für die Luftversorgung und Sensoren beschrieben, bewertet und ausgewählt.

4.1 Brennerkonzepte und Multigastauglichkeit

Wie in Abschnitt 3 beschrieben, werden an den Brenner hohe Anforderungen bezüglich der Gasbeschaffenheit, insbesondere durch den Wechsel zwischen Methan (Erdgas) mit relativ hohem Heizwert und niederkalorischem ARG gestellt. Bislang ist keine kommerzielle Lösung für Brenner in der Leistungsklasse mit derartiger Multigastauglichkeit verfügbar. Wie die folgenden Darstellungen belegen, wird dieses Themengebiet durch eine Vielzahl von Forschungsaktivitäten bearbeitet, woraus wiederum Erfolg versprechende Konzepte abgeleitet werden können.

4.1.1 Flammenbrenner

Typische Flammenbrenner zeichnen sich durch die Verbrennung von Gasen in einer offenen, örtlich fixierten Flamme aus. Die Reaktionszone kann sich in der Regel frei ausbreiten, daher ist es erforderlich, die Strömungsbedingungen detailliert zu betrachten und für ausgewogene Bedingungen gemäß der Ausführungen in Abschnitt 2.2.4 zu sorgen. Flammenbrenner können als vollvormischende, teilvormischende oder als Diffusionsbrenner ausgeführt sein, was die Art der Vermischung von Brenngas und Oxidator (Luft) kennzeichnet. In Bild 4.1 ist beipielhaft der vollvormischende Ionisations-Zündbrenner ZMI 25 der Firma Kromschröder dargestellt. Im Fuß des Brenners werden Luft und Brenngas vorgemischt und in ein Brennerrohr geleitet. Unterhalb der Mündung des Rohres erfolgt die Zündung des Gemisches z.B. mit Hilfe einer Elektrode. Rohrdurchmesser und Volumenstrom des Gasgemisches sind bei Nennleistung so aufeinander abgestimmt, dass die Strömungsgeschwindigkeit v_{STR} im optimalen Gleichgewicht mit der Flammenausbreitungsgeschwindigkeit v_{FL} steht. Die örtliche Fixierung wird häufig durch wirbelbildende Einbauten wie z.B. Drallscheiben oder Leitschaufeln unterstützt. Hierdurch wird die Strömung lokal beschleunigt und umgelenkt, was ein Rückschlagen der Flamme in gewissen Grenzen auch

außerhalb des Nennlastpunktes sicher verhindert und somit eine Teillastfähigkeit gewährleistet werden kann.

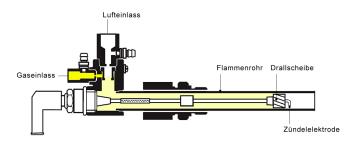


Bild 4.1: Schematisch Darstellung eines Vormischbrenners [21]

Brandt berichtet in [7] von einem zuverlässigen Betrieb dieses Brenners in einem Wasserstofferzeugungssystem bei der Verbrennung von Standard-Gas (CH₄, NG). Zudem konnte die prinzipielle Funktionsfähigkeit bei der Verbrennung von niederkalorigem Anodenrestgas gezeigt werden, jedoch wurden Probleme des Rückzündens und der Kondensatbildung im Brennerfuß beobachtet. Weitere Entwicklungen auf dieser Basis erscheinen sinnvoll.

Nach Ausführungen von Chomiak et al. [10] können durch interne Wärmerückgewinnung zur Vorheizung der Reaktanden oder durch Zumischung von hochkalorigen Brenngasen in Flammenbrennern für industrielle Anlagen den negativen Eigenschaften niederkaloriger Gase entgegengewirkt werden. Hier werden Brenner mit einer Nennleistung von mehreren hundert kW vorgestellt, in denen durch interne Konvektion oder Strahlung die Stabilität der Verbrennung erhöht wird. Die Übertragbarkeit auf Brenner kleiner Leistung ist denkbar.

Koseki berichtet in [35] von der Verwendung eines Diffusions-Wirbelbrenners kleiner Leistung im Zusammenhang mit Wasserstofferzeugung und der Verbrennung von Anodenrestgas. Hierin konnte für unterschiedliche Gaszusammensetzungen ein stabiler Brennerbetrieb mit niedrigen Emissionen ermittelt werden. Das Konzept des Diffusionsbrenners verhindert hierbei ein Rückschlagen der Flamme.

Shidoda et al. stellen in [58] Untersuchungen an einem keramischen Diffusions-Brenner mit interner Wärmerückgewinnung vor. Das dargestellte Funktionsmuster ist geeignet, besonders niederkalorige Gase ($H_i < 4 \text{ MJ/m}^3$) zuverlässig umzusetzen.

Insgesamt erscheint die detaillierte Betrachtung des Flammenbrennerprinzips für den Einsatz in Brennsoffzellenheizgeräten sinnvoll. Besondere Vorzüge sind durch die Kompaktheit gegeben, es werden zudem vergleichsweise niedrige Kosten bei einer hohen Lebensdauer erwartet. Die Adaption eines Flammenbrenners auf die hier vorliegende Anwendung wird in Abschnitt 5 beschrieben.

4.1.2 Flächenbrenner

Im Gegensatz zu einfachen Flammenbrennern, bei denen die Reaktionszone (Flamme) in der Regel oberhalb oder innerhalb eines Rohres fixiert wird und sich mehr oder weniger frei ausbilden kann, zeichnen sich Oberflächenbrenner durch eine zweidimensionale, örtlich durch die Geometrie des Brenners begrenzte Flammenfront aus. Die Geometrie kann an den Anwendungsfall angepasst werden und resultiert idealerweise in einer homogenen Beheizung, was wiederum eine materialschonende Fahrweise des Reformers ermöglicht.

Eine Hauptkomponente von Oberflächenbrennern ist der Brennerkopf, der gleichzeitig als Verteilerstruktur und Flammenhalter dient. Für die Herstellung des Brennerkopfes kommen unterschiedliche metallische oder keramische Werkstoffe zum Einsatz. Faserige, poröse oder schaumartige Strukturen werden bevorzugt.

Die Maßgabe, dass die Flammenausbreitungsgeschwindigkeit v_{FL} und die Strömungsgeschwindigkeit des Brenngasgemisches v_{STR} im Gleichgewicht stehen müssen, wird durch speziellen Eigenschaften der Brennerköpfe außer Kraft gesetzt oder zumindest abgeschwächt. Ein Schlüssel zur erfolgreichen Anwendung von Oberflächenbrennern ist die sorgfältige Ausgestaltung der Mischbereiche und der Verteilstruktur sowie die Dimensionierung und Formgebung der Brennerfläche.

Keramische Flächenbrenner

Von der Firma Schott steht das keramische Brennervlies Ceramat FP zur Verfügung, dass gute thermische Eigenschaften verspricht und beispielsweise für Gasfeuerstellen eingesetzt wird (siehe Bild 4.2). Im Einzelnen werden eine hohen Modulationsfähigkeit, ein geringer Druckverlust, eine hohe Beständigkeit gegen thermische Schocks, auch bei stark wechselnden Bedingungen und hohen Spitzentemperaturen von bis zu 1000°C, angegeben [54]. Zudem sind geringe CO und NO_x-Emissionen zu erwarten.

Eine weitere Option bieten keramische Flächenbrenner der Firma ECOCERAMICS. Der Flammenkopf besteht aus einer porösen Schaumkeramik aus Mullit (Silikat), die ebenfalls sehr gute thermische Beständigkeiten aufweist. In Bild 4.3 ist ein Brenner im Betrieb mit Erdgas abgebildet. Nach Herstellerinformationen [18] versprechen eine hohe Modulierbarkeit (100 bis 2000 kW/m²), eine hohe Lebensdauer bei Oberflächentemperaturen bis zu 1150°C, niedrige Schadstoffemissioen und vor allen Dingen die mögliche Verwendung unterschiedlicher Gasqualitäten einen erfolgreichen Einsatz für die beschriebene Anwendung.

Metallische Flächenbrenner

Ein typischer Metallfaserbrenner, wie er beispielsweise in Heizungsanlagen zum Einsatz kommt, ist in Bild 4.4 dargestellt. Die Mantelfläche des Zylinders besteht aus einem Gestrick aus feinen Metallfasern. Bild 4.5 zeigt einen Brennerkopf, bei dem die Fasern zu einer



Bild 4.2: Schott Ceramat

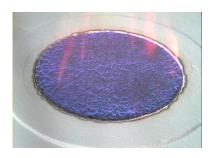


Bild 4.3: EcoCeramics Brenner [18]



Bild 4.4: Metallfaser Brenner, ca. 15 kW [46]

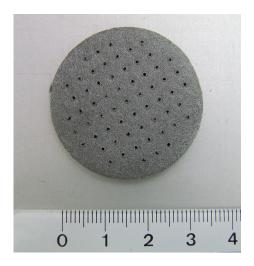


Bild 4.5: Bekaert-Brennervlies Fecralloy Fasern

dünnen Matte versintert wurden. Die Firma Bekaert bietet Fasermatten oder Gestricke an, die aus der hochwarmfesten metallischen Legierung Fecralloy bestehen (Zusammensetzung siehe Anhang A.2). Das Material weist eine hohe Korrosionsbeständigkeit bei Temperaturen bis zu $1000~^{\circ}$ C auf.

Diese Art von Brennermaterial lässt nach Marrecau et al. [43] hohe flächenbezogene Leistungsvariationen von ca. 100 kW/m² bis zu 5000 kW/m² zu. Gleichzeitig ist aufgrund von anisotropen Wärmeübertragungseigenschaften des Brennerkopfes das Risiko eines Rückzündens sehr gering. Da die thermische Leitfähigkeit der Faserstruktur in horizontaler Richtung ca. zehnfach höher ist als in vertikaler Richtung ($\lambda_h = 1,14$ W/mK, $\lambda_v = 0,13$ W/mK [43]), findet eine bevorzugte Wärmeleitung in horizontaler Richtung der Brenneroberfläche statt. Die Wärmeübertragung von der Reaktionsfront (Brenneroberfläche) in die Vormisch-

kammer ist gering. Dieser Effekt trägt ebenfalls zu einer Reduzierung der $\mathrm{NO_x}$ -Emissionen bei. Durch die horizontale Wärmeleitung und die flächige Verbrennung werden Temperaturspitzen abgebaut und so die thermische NO-Bildung reduziert.

Es können zwei Betriebsmodi für derartige Brenner unterschieden werden. Im so genannten Strahlungsmodus (spez. Last < 1000 kW/m²) findet die Reaktion direkt in der Brenneroberfläche statt, das Material beginnt zu glühen. In diesem Betriebsbereich erfolgt der Einsatz als Strahlungsbrenner. Trotz hoher thermischer Materialbelastung in diesem Betriebsmodus weist das eingesetzte Material im Gegensatz zu keramischen Brennern eine hohe Lebensdauer auf [39], [40]. Mit steigender Flächenlast entsteht eine Art Flammenteppich, der blaue Leuchterscheinungen hervorruft (Flammenmodus). Die Wärmeübertragung findet zum Großteil durch Konvektion statt. Durch gezielte Auslegung der Fläche können diese Eigenschaften genutzt werden.

Zwar wird nicht ausdrücklich von der Multigastauglichkeit dieser Brenner berichtet, jedoch ist aufgrund der hohen Modulationsfähigkeit und nach Angaben von Bekaert ein zuverlässiger Betrieb mit niederkalorigen Gasen möglich. Anhand der Betrachtungen erscheint daher der Metallfaser-Brenner geeignet zu sein, die geforderte Multigastauglichkeit und hohe Leistungsvariation ohne Rückzünden erfüllen zu können. Die detaillierte Auslegung eines Brenners auf Basis des vorgestellten Brennerkopfes ist in Abschnitt 5 dokumentiert.

4.1.3 Katalytische Brenner

Bei diesem Brennerkonzept erfolgt eine Reaktion von Sauerstoff und Brennstoff an einer katalytischen Schicht ohne die Bildung von Flammen. Die Reaktion wird beschleunigt bzw. verstärkt, zudem findet die Verbrennung in einem fest definierten Volumen statt. Bei gleichmäßiger Katalysatorbeschichtung und gleichmäßiger Strömungsverteilung entsteht ein homogenes Temperaturprofil. Die Neigung zur NO_x -Bildung kann herabgesetzt und die Energiedichte erhöht werden. Bröckerhoff et al. berichten in [8] von einem katalytischen Heizer mit einer Nennleistung von 11,5 kW, der unter Verbrennung von CH_4 und H_2 äußerst geringe Emissionen erzeugt. Die Teillastfähigkeit des Brenners ist allerdings eingeschränkt, bei Leistungen < 50% ist ein starker Anstieg der Emissionen zu verzeichnen.

Dokupil et al. berichten in [16] von der Verwendung eines katalytischen Brenners für den Betrieb mit Anodenrestgas in einer Brennstoffzellen-APU der 1 kW Leistungsklasse. Die Anforderungen an den Brenner bezüglich der Brenngasqualitäten sind vergleichbar, jedoch sind die Randbedingungen und die Leistungsklasse nicht auf die hier vorliegende Anwendung übertragbar. Insbesondere die angestrebte Betriebsdauer eines Brennstoffzellenheizgerätes ist um das Vielfache höher als die einer mobilen APU.

Für die Aktivierung der katalytischen Reaktion ist eine Vorwärmung der Edukte oder der Reaktionszone erforderlich. Aufgrund der hohen Energiedichte ist für eine gesicherte Wärmeabfuhr zu sorgen. Da Katalysatoren zumeist auf keramischen Trägerstrukturen mit

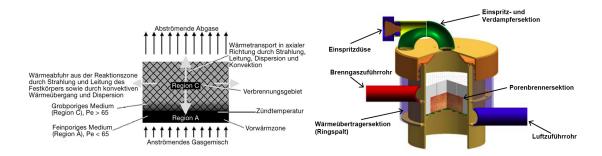


Bild 4.6: Funktionsprinzip eines Porenbrenners [17]

Bild 4.7: Mehrstofffähiger Porenbrenner [52]

vergleichsweise schlechten Wärmeübertragungseigenschaften aufgebracht sind, besteht die Gefahr der lokalen Überhitzung. Die Langzeitstabilität von Brennerkatalysatoren unter den geforderten Bedingungen ist bislang nicht ausgiebig untersucht worden und katalytische Brenner stellen hohe Kosten dar. Zudem erfordert der Einsatz eines katalytischen Brenners in der Regel eine Gesamtkonzeption des Reformersystems, was im Zuge dieser Arbeit nicht angestrebt wird. In den nachfolgenden Betrachtungen werden katalytische Brenner daher nicht weiter berücksichtigt.

4.1.4 Porenbrenner

Porenbrenner ermöglichen eine Verbrennung innerhalb von porösen Körpern, die Reaktionszone ist dreidimensional. Die unterschiedlichen Bereiche eines Porenbrenners sind beispielhaft in Bild 4.6 dargestellt. Das voll vorgemischte Luft/Brennstoffgemisch wird in die Vorwärmzone (Region A) geleitet, die als feinporiges Medium die Aufgabe der Flammensperre übernimmt. Die nachfolgende Region B weist eine höhere Porosität auf und stellt die eigentliche Reaktionszone dar, in der sich die Verbrennung stabilisiert. Ein typischer Werkstoff für die Porenkörper ist Silizium-infiltriertes SiliziumCarbid (SiSiC). Der Wärmetransport aus dem Porenkörper findet durch Strahlung, Leitung und Konvektion statt.

Durch die Festkörperleitung und -strahlung ist eine extrem schnelle Wärmeabfuhr in alle Richtungen möglich, wodurch eine hohe Modulierbarkeit erzielt werden kann. Brenner, die auf dieser Technologie basieren, zeichnen sich des Weiteren durch eine hohe Leistungsdichte und eine hohe Stabilität bei geringen Schadstoffemissionen aus [17]. Die Wahl des Porenmaterials und die Formgebung des Porenkörpers ermöglichen eine umfangreiche Anpassung der Brennereigenschaften an die Anwendung. Zudem konnte eine hohe Multigastauglichkeit nachgewiesen werden. Diezinger [52] berichtet von der Entwicklung eines mehrstofffähigen Brenners auf der Basis der Porenbrennertechnologie für den speziellen Einsatz in Brennstoffzellensystemen. Das dort vorgestellte Konzept erlaubt die zuverlässige und saubere Verbrennung für einen weiten Bereich an Brennstoffen, von Benzin mit einem Heizwert von $H_i = 44,6 \text{ MJ/kg}$ über Wasserstoff mit $H_i = 10 \text{ MJ/m}^3$ bis hin zu ARG mit $H_i = 7,9 \text{ MJ/m}^3$, in einem Leistungsbereich von 1 bis 7 kW. Eine Schnittdarstellung des Brenners

zeigt Bild 4.7. Rampe beschreibt in [50] die Verwendung eines Porenbrenners bestehend aus einer porösen SiSiC-Schaumkeramik. Der Brenner stellt einen Teil des im Rahmen dieser Dissertation entwickelten Bioethanol-Dampfreformers dar und ermöglicht die Verbrennung von unterschiedlichen Gasqualitäten, die bei der Wasserstofferzeugung relevant sind. Es ist eine Leistungs-Modulierbarkeit von 1/18 bei $P_{max} = 4,3$ kW möglich.

Porenbrenner sind mittlerweile kommerziell verfügbar. Die Firma Promeos bietet beispielsweise Lösungen für die industrielle Prozessenergie- und die Hausenergieversorgung an. In Bild 4.8 ist der Axialporenbrenner Areo dargestellt. Die Verwendung derartiger Brenner erscheint technisch gesehen sehr viel versprechend zu sein. Allerdings sind aufgrund des Einsatzes hochwertiger Spezialkeramiken und des vergleichsweise komplexen Aufbaus hohe Kosten zu erwarten. In den folgenden Betrachtungen werden derartige Brenner daher nicht weiter berücksichtigt.



Bild 4.8: Porenbrenner Areo der Firma Promeos [33]

4.1.5 Flox-Brenner

Bei der FLOX®-Technologie werden Brennstoff und Verbrennungsluft durch das Abgas vorgewärmt und stark durchmischt. Zu diesem Zweck hat die Brennkammer eine spezielle Geometrie, durch die die Gasströmung umgelenkt wird und die Abgase zunächst zurück zur Reaktionszone geleitet werden, bevor sie den Brennraum verlassen. Dadurch entsteht eine Verbrennung ohne Flammenbildung (Flameless Oxidation FLOX). Aus der schematischen Darstellung in Bild 4.9 geht hervor, dass in der Brennkammer eine homogene Temperaturverteilung vorherrscht, was eine starke Reduktion der thermischen NO-Bildung hervorruft. Des Weiteren ist durch die fehlende Notwendigkeit zur Flammenstabilisierung insgesamt eine hohe Multigastauglichkeit gegeben und durch eine effiziente Verbrennungsluftvorwärmung eine Verringerung des Primärenergieeinsatzes zu erzielen [68].

Die Flox-Technologie wird von der Firma Ws-Reformer unter Ausnutzung der oben dargestellten Vorteile in Wasserstofferzeugern für die Hausenergieversorgung erfolgreich angewendet [67]. Flox erlaubt die problemlose Verbrennung von Anodenrestgasen in einem weiten Luftzahlbereich [53]. Der Flox-Betrieb startet allerdings erst oberhalb von ca. 650 °C, so dass ein konventioneller Brenner zum Anfahren erforderlich ist. Zudem ist ein einfacher Austausch von konventionellen Verbrennungssystemen durch Flox-Brenner

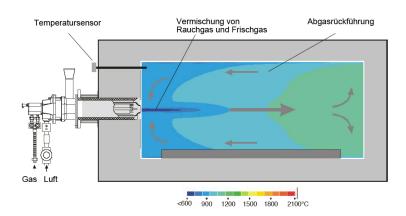


Bild 4.9: Schematische Darstellung des Flox-Prinzips [68]

aufgrund der hohen Komplexität dieses Systems nicht möglich. Es wäre eine Gesamtentwicklung von Reformer und Brenner erforderlich, so dass auch diese Technologie hier nicht weiter betrachtet wird.

4.2 Luftversorgungskomponenten

Unterschiedliche Konzepte können für die Förderung der Verbrennungsluft eingesetzt werden. Prinzipiell kommen für diese Anwendung Membranpumpen, Radial- oder Axialgebläse und Seitenkanalgebläse zum Einsatz. Die im Folgenden dargestellte systematische Analyse zeigt, dass das Konzept der kontinuierlich fördernden Aggregate viel versprechend ist.

4.2.1 Konzepte von Luftfördergeräten

Membranpumpen

In Bild 4.10 ist der schematische Aufbau einer Membranpumpe dargestellt. Die Membranpumpen gehören zur Familie der oszillierenden Pumpen. Durch die Aufund Abwärtsbewegung eines Kolbens (4) wird ein Förderraum (7) verkleinert und vergrößert, wodurch abwechselnd das zu fördernde Medium ausgestoßen oder angesaugt wird. Der Förderraum ist durch eine Membran (1) vom Innenraum der Pumpe druckdicht getrennt. Im Pumpenkopf (2) befinden sich ein Druck- (9) und ein Saugventil (8), die entsprechend der Hubrichtung schließen. Membranpumpen sind besonders geeignet für die Förderung kleiner Volumenströme bei relativ großer Druckerhöhung, da der Förderstrom praktisch

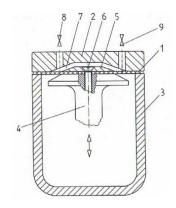
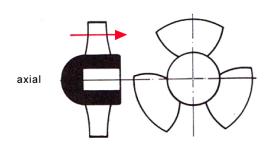


Bild 4.10: Schematischer Aufbau einer Membranpumpe [3]



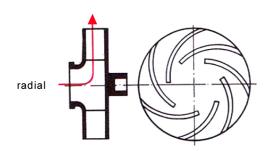


Bild 4.11: Funktionsschema Axialgebläse [5]

Bild 4.12: Funktionsschema Radialgebläse [5]

unabhängig von dem aufgeprägten Gegendruck ist. Zudem eignet sich der durch die Membran dicht geschlossene Förderraum auch zur Förderung aggressiver Medien. Nachteilig steht dem gegenüber ein komplizierter Aufbau und relativ große Abmessungen, was hohe Herstellungskosten mit sich bringt. Prinzipbedingt ergibt sich ein pulsierender Förderstrom, was ebenfalls nachteilige Auswirkungen auf den Verbrennungsporzess haben kann. Aufgrund hoher Reibungsverluste besteht schließlich ein erhöhter Wartungsaufwand und darüber hinaus eine hohe Leistungsaufnahme.

Axialgebläse

Axialgebläse sind Strömungsmaschinen, in denen durch die Drehbewegung eines Laufrades das Fördermedium in axialer Richtung gefördert wird (siehe Bild 4.11). Axialgebläse sind geeignet für die kontinuierliche, pulsationsfreie Förderung mittlerer bis großer Volumenströme. Durch den einfachen Aufbau, ohne innere Absperrorgane (wie z.B. Ventile oder Schieber) sind niedrige Herstellungskosten realisierbar und es entstehen nur sehr geringe Reibungsverluste, wodurch wiederum ein langer wartungsfreier Betrieb ermöglicht wird. Die erzielbare Druckerhöhung von Axialgebläsen ist allerdings vergleichsweise klein und der Volumenstrom wird sehr stark vom Gegendruck beeinflusst.

Radialgebläse

Kennzeichnend für Radialgebläse ist die radiale Umlenkung des Strömungsmediums. Das Arbeitmedium tritt axial durch den Saugstutzen ein, wird umgelenkt und verlässt die Maschine radial durch den tangentialen Druckstutzen (siehe Bild 4.12). Durch die Differenz der Umfangsgeschwindigkeiten zwischen dem Eintritts- und dem Austrittsdurchmesser des Laufrades entsteht ein Fliehkrafteffekt, der einen Druckanstieg verursacht. Für eine zusätzliche Druckerhöhung sorgt ein Sammelgehäuse. Es umschlingt das Laufrad spiralförmig, wobei sich der Querschnitt stetig erweitert. Es wirkt somit als Diffusor und führt zu einer Absenkung der Strömungsgeschwindigkeit. Ein Teil der kinetischen Energie wird hier in

Druckenergie umgewandelt. Neben den genannten Vorteilen des Axialgebläses kann durch ein Radialgebläse zudem ein hoher Druckaufbau bei gleichzeitig relativ geringem Fördervolumenstrom erzielt werden. Die Gegendruckabhängigkeit des Volumenstroms ist ebenfalls geringer.

Seitenkanalgebläse

Das Funktionsprizip eines Seitenkanalgebläses ist in Bild 4.13 dargestellt. Das Fördermedium wird über den Einlass (1) angesaugt. Beim Eintritt in den Seitenkanal (2) beschleunigt das rotierende Laufrad (3) das Medium spiralförmig in Umlaufrichtung. Die Wirkung der Zentrifugalkraft in den Schaufelrädern beschleunigt das Gas nach außen, der Druck erhöht sich und das Medium wird durch die Innenwandung des Seitenkanals dem Laufrad wieder zugeführt. Mit jedem Wiedereintritt in das Laufrad wird kinetische Energie in Umlaufrichtung (entlang des Seitenkanals) zugeführt. Am Unterbrecher verringert sich der Querschnitt des Seitenkanals, somit wird das Gas vom Schaufelrad abgestreift und verlässt die Maschine durch den Auslass (4) [48]. Seitenkanalgebläse weisen als Strömungsmaschine ebenfalls die zuvor genannten Vorteile eines Axialgebläses auf. Zudem ist eine sehr hohe Druckerhöhung bei vergleichsweise kleinen Volumenströmen möglich. Nachteilig wirken sich jedoch die aufwändige Geometrie des Laufrades und des Gehäuses auf die Herstellungskosten aus.

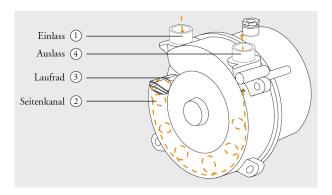


Bild 4.13: Seitenkanalgebläse schematisch [48]

4.2.2 Komponentenauswahl

Bei der Auswahl von passenden Gebläsen wurden zunächst die Grundanforderungen für Volumenstrom und Druckerhöhung aus Abschnitt 3.2.2 berücksichtigt. Allein hierdurch wurde eine starke Einschränkung der verfügbaren Gebläse deutlich. Das Ergebnis einer ausführlichen Marktrecherche ist im Anhang tabellarisch dokumentiert (siehe Tabelle A.2 in Abschnitt A.3). Es wurden schließlich die in Bild 4.14 dargestellten Gebläse EBM PAPST CPAP 24 V, MICRONEL U51DL-024-KK-5 und NASH-ELMO G 2BH1000-0AB32 zur praktischen Untersuchung ausgewählt.

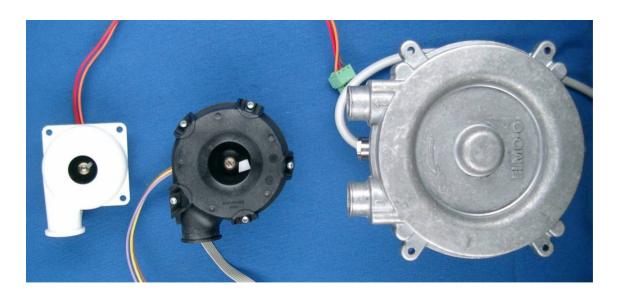


Bild 4.14: Ausgewählte Gebläse, MICRONEL, EBM PAPST und NASH-ELMO

Mit maximalen statischen Druckerhöhungen von $\Delta p_{st}=42$ bzw. 48 mbar laut Herstellerangaben, scheinen die beiden Radialgebläse von MICRONEL bzw. EBM PAPST sehr gut für eine Kombination mit einem Vliesbrenner geeignet zu sein. Das Seitenkanalgebläse von NASH-ELMO mit seiner Druckerhöhung von bis zu $\Delta p_{st}=89$ mbar scheint darüber hinaus auch für den Betrieb mit einem konventionellen Gasbrenner, der in der Regel höhere Druckverluste erzeugt, geeignet zu sein. In der Tabelle 4.1 sind die Eigenschaften der drei Gebläse detailliert gegenübergestellt.

Tabelle 4.1: Gebläsekenndaten im Vergleich, Angaben laut Hersteller [56] [47] [48]

Bezeichnung	Formelzeichen	EBM PAPST	Micronel	Nash-Elmo
Nennspannung	U_N / VDC	24	24	24
Nenndrehzahl	$n_N \ / \ 1/{ m min}$	18130	42500	7400
Nennvolumen-	\dot{V}_N / l/min	32	224	k.A.
strom				
Druckerhöhung	Δp_N / mbar	$10\pm5~\%$	24	k.A.
Nennbetrieb				
Nennleistung	P_N / W	9	32	80
Drehzahl	$n_{St} \ / \ 1/{ m min}$	$40400 \pm 10 \%$	50050	k.A.
im Stau				
Staudruck	Δp_{St} / mbar	$48\pm20~\%$	42	89
Drehzahl	$n_{frei} \ / \ \mathrm{VDC}$	$35600 \pm 10 \%$	41261	k.A.
freiblasend				
Volumenstrom	\dot{V}_{frei} / l/min	530	450	530
freiblasend				
Lebensdauer	L10 bzw.	< 20.000	10.000 / 25 °C	20.000
	MTTF / h			
Motorsteuerung		extern	extern	intern
Art des Motors		3-Phasen	3-Phasen	bürstenloser
		bürstenlos	bürsten-,	Außenläufer
			sensorlos	
Abmessungen	/ mm	73,5 x 57,7	50 x 30	145 x 66
Gewicht	m / g	250	90	1000
Kosten	/ EUR	95	145	580
(+ Steuerung $)$		(85)	(141)	

4.3 Sensorik 59

4.3 Sensorik

In der Gasanwendung werden wie in Bild 4.15 dargestellt folgende Parameter-Messverfahren nach ihrer Position im Verbrennungsprozess unterschieden [55].

1. Vor der Verbrennung:

Es erfolgt die Messung von physikalischen Größen wie z.B. Dichte, Viskosität, Wärmeleitfähigkeit, Schallgeschwindigkeit oder der Gaszusammensetzung im Edukt-Gas.

2. Während der Verbrennung:

Hier wird die Flammenionisation oder -Strahlung z.B. durch Widerstands-Temperatursensoren oder optische Verfahren erfasst.

3. Nach der Verbrennung:

Hier bietet sich die Messung der Gaszusammensetzung bzw. die Bestimmung einzelner Gasbestandteile wie z.B. O_2 , NO_x oder CO an.

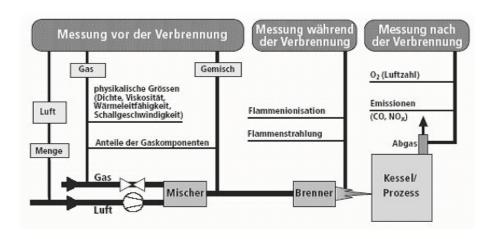


Bild 4.15: Messverfahren in der Gasanwendung [55]

In den folgenden Abschnitten werden potentiell anwendbare Lösungen vorgestellt, die gemäß dieser Messverfahren in konventionellen Anwendungen zur Verbrennungsüberwachung einerseits und zur Verbrennungsregelung bzw. -Optimierung andererseits, eingesetzt werden. Neben den Sensoren selbst, die sowohl für die Überwachung als auch für die Regelung eingesetzt werden können, werden angewandte Regelungs-Konzepte beschrieben. Docquier et al. geben in [15] einen umfassenden Überblick über Sensoren und Regelungskonzepte. Es erfolgt eine Bewertung ausgewählter Konzepte hinsichtlich der in Abschnitt 3.2.3 dargestellten Anforderungen.

4.3.1 Verbrennungsüberwachung

Die Flammenüberwachung findet bevorzugt nach dem zweiten Messverfahren während der Verbrennung statt. Der Verbrennungszustand kann unmittelbar detektiert werden. Eine gekoppelte Sicherheitsabschaltung sorgt dann ggf. für eine Unterbrechung der Brennstoffzufuhr.

Ionenstromüberwachung

Eine häufig angewandtes Verfahren ist die Ionisationsstromüberwachung. Das Messverfahren beruht auf der Entstehung von Ionen, die im elektrischen Feld bei Anlegen einer Wechselspannung zwischen einer Kathode und einer Anode zu einem pulsierenden Ionenstrom I>0 μ A führen. Der Signalstrom entsteht durch Ionen, die durch Chemo-Ionisation in der Flammenfront (Zone 2 in Bild 4.16) gebildet werden. Bei der Verbrennung der $C_XH_{Y^-}$ Moleküle entstehen Kohlenstoffatome oder Kohlenstoffcluster, die leicht ionisiert werden können.

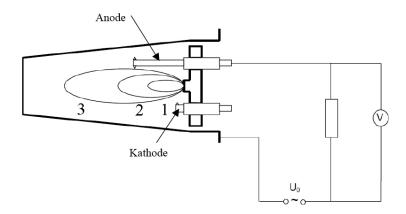


Bild 4.16: Schema Ionenstrommessung [22]

Die Stromstärke ist abhängig von der Höhe der angelegten Spannung, von der geometrischen Form der Kathode und Anode und deren Abstand zueinander sowie von unterschiedlichen Brennerparametern, wie z.B. der eingestellten Leistung des Brenners [22]. Eine wesentliche Beeinflussung ist wiederum durch die Qualität des Brenngasgemisches gegeben. Die Stromstärke ist proportional zur Anzahl der C-Atome, die an der Verbrennung teilnehmen. In der Anwendung als Reformerbrenner ist bei ARG-Betrieb ein hoher Wasserstoffgehalt und niedriger Kohlenwasserstoffgehalt im Brenneredukt zu erwartern, hierdurch sinkt die Anzahl der C-Atome, der Ionisationsstrom wird schwächer, und eine zuverlässige, störungsfreie Überwachung wird somit erschwert. In [22] wird von der Verwendung einer Ionenstromüberwachung im Zusammenhang mit wasserstoffhaltigem Gas berichtet. Ein zuverlässiges Ionenstromsignal konnte für einen Wasserstoffgehalt im Brenngas von $x_{H2} < 50 \%$ gemessen werden.

4.3 Sensorik 61

Temperaturmessung, thermoelektrische Zündsicherung

Eine Alternative zur Überwachung der Flammenstabilität stellt die Temperatur- oder Temperaturfeldmessung dar, die ebenfalls direkt in der Flamme (Flammennähe) platziert wird. Temperaturen und Temperaturgradienten geben Aufschluss über den Status der Flamme. Eine einfache Anwendung ist die thermoelektrische Zündsicherung (Bild 4.17). Sie basiert auf dem Prinzip des Thermoelementes in Kombination mit einer Magnetspule und einer Schließfeder, die das Schließen eines Ventils in Abhängigkeit der gemessenen Temperatur ermöglicht. Zur Aktivierung der Überwachung ist die Ankerplatte so lange gegen die Magnetspule zu drücken, bis die durch die Thermospannung erzeugte Kraft ausreicht, um der Federkraft entgegenzuwirken und das Ventil somit geöffnet bleibt. Erlischt die Flamme, schließt das Ventil aufgrund der Abkühlung (Absinken der Thermospannung). Dieses System findet vorrangig bei Gasgeräten im Haushalt oder zur Überwachung der Zündflamme seine Anwendung.

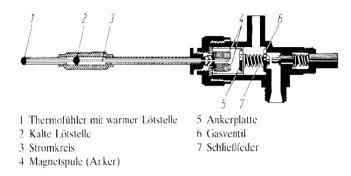


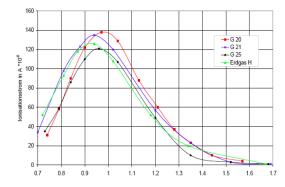
Bild 4.17: Thermoelektrische Zündsicherung [11]

UV-Flammenüberwachung

Bei diesem Sensor erfolgt die Registrierung einer Flamme über die lichtelektrische Methode. Eine UV-Diode besteht aus einem gefüllten Quarzkolben, in dem sich zwei gleiche Elektroden gegenüberstehen. An die Elektroden wird eine Wechselspannung angelegt. Sobald in dem Raum zwischen den Elektroden UV-Strahlen eindringen, wird das im Glaskolben befindliche Gas ionisiert und verursacht einen Stromimpuls. Die Röhre zündet durch. Dies geschieht bei fast jeder Halbwelle, sodass sich ein Wechselstrom einstellt [11]. Die Verwendung von UV-Dioden erfordert einen optischen Zugang zur Flamme. In der Reformerbrennkammer wird die Montage schwierig.

4.3.2 Verbrennungsregelung

Die Qualität der Verbrennung spielt eine zentrale Rolle für die gesamte Brennerthematik. Es wird angestrebt, in jedem Betriebspunkt eine vollständige Verbrennung mit gerings-



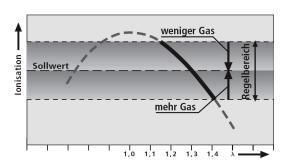


Bild 4.18: Ionenstrom in Abhängigkeit von λ [22]

Bild 4.19: Verfahren der SCOT-Regelung [55]

ten Emissionen zu gewährleisten. Eine Regelung, die jeweils das optimale Luftverhältnis und den entsprechenden Volumenstrom des Brenngases für die aktuell geforderte Leistung einstellen kann, ist daher unerlässlich. Im weiteren Verlauf wird zwischen der Verbrennungsoptimierung auf Basis des Wirkungsgrades und der Optimierung hinsichtlich der Emissionen unterschieden. Während das Wirkungsgradoptimum der Verbrennung bei λ = 1 liegt, können Schadstoffemissionen gerade im diesem Bereich besonders hohe Werte annehmen (siehe Bild 4.23). Das zeigt, dass die unmittelbare oder mittelbare Kenntnis vom Sauerstoffüberschuss elementar ist. In der Verbrennungstechnik werden unterschiedliche Verfahren zur Verbrennungsoptimierung angewendet, von denen im Folgenden viel versprechende Verfahren beschrieben werden.

SCOT-Verfahren

Das SCOT-Verfahren (Safety COntrol Technology) bietet eine Möglichkeit der mittelbaren Lambda-Regelung mit Hilfe des Ionisationsstromes nach Messverfahren 2. Es wird in der Heizungstechnik als ein flexibles Verfahren eingesetzt, da die Stromstärke unabhängig von der Gaszusammensetzung bei einer Luftzahl von $\lambda=1$ sein Maximum aufweist (siehe Bild 4.18) und somit den für die Regelung markanten Punkt aufzeigt. Diese Flexibilität gilt für eine Bandbreite herkömmlicher Gase, bei Verwendung von Anodenrestgas ist dieser Zusammenhang jedoch noch zu prüfen. In Bild 4.19 ist die prizipielle Wirkungsweise des SCOT-Verfahrens dargestellt. Für $\lambda>1$ ergibt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Ionenstrom und λ . So kann eine die Drehzahl des Gebläses beeinflussende Regelung erstellt werden, die die entsprechende Luftmenge bereitstellt. Durch den Punkt des Maximums bei $\lambda=1$ erfolgt eine regelmässige Autokalibrierung der Regelung [55]. Der Wertebereich des Ionenstroms ist empirisch zu ermitteln, da dieser abhängig vom Brenneraufbau variieren kann.

4.3 Sensorik 63

λ -Regelung

Eine häufig angewandte Methode zur Beeinflussung der Verbrennungsqualität ist die λ -Regelung mit Hilfe einer λ -Sonde, die als Festelektrolytsensor nach Messverfahren 3 den Sauerstoffanteil im Abgas ermittelt. Wie aus Bild 4.20 hervorgeht, besteht bei neuartigen λ -Sonden ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Sauerstoffkonzentration bzw. λ und dem Messsignal des Sensors. Im Gegensatz zu früheren Grenzwertsonden, die lediglich den Betriebspunkt $\lambda=1$ eindeutig detektieren konnten, besteht nun die Möglichkeit, eine zuverlässige Regelung der Luftzufuhr zu erstellen. In Bild 4.21 ist die im Weiteren verwendete

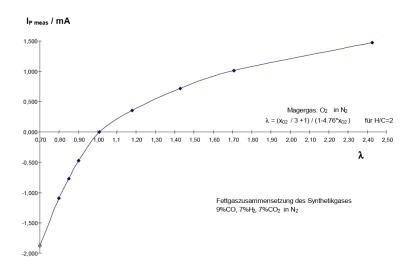


Bild 4.20: Messignal LSU 4.9 in Abhängigkeit von λ [25]

Breitband Lambda-Sonde LSU 4.9 der Firma Bosch dargestellt. Es handelt sich um eine planare $\rm ZrO_2$ Zweizellen-Grenzstromsonde mit integriertem Heizer, die als Massenbauteil aus der Automobilindustrie zur Verfügung steht.

In [49] berichtet Pfannstiel von dem Einsatz eines Sauerstoffsensors zur Verbrennungsoptimierung im Zusammenhang mit Brennstoffzellen-Heizgeräten. Demnach ist es möglich mittels Sauerstoffsensor, für eine große Bandbreite von Brenngasgemischen eine betriebssichere Regelung aufzubauen. Die Wirkungsweise des Sensors unter den hier speziell vorliegenden Bedingungen ist allerdings noch genauer zu betrachten. Darüber hinaus ist die Kenntnis der erforderlichen Luftmenge des jeweiligen Gases Voraussetzung für eine eindeutige Zuordnung vom Sauerstoffgehalt zum λ -Wert. Daher ist die Bestimmung von geeigneten Kennfelder erforderlich.

CO-Regelung

Eine weitere Möglichkeit der Verbrennungsregelung stellt die direkte Detektion der unvollständigen Verbrennung dar. Durch einen Abgassensor erfolgt die Erfassung von unver-



Bild 4.21: O_2 -Sensor LSU 4.9 von Bosch [25]

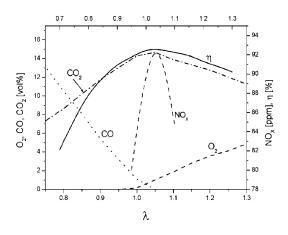


Bild 4.23: Schadstoffe in Abhängigkeit von λ bei Verbrennung von Erdgas [29]



Bild 4.22: CO-Sensor von Steinel Solutions [29]

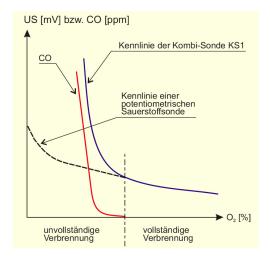


Bild 4.24: Kennline Kombi-Sonde KS1 in Abhängigkeit von λ [64]

brannten Bestandteilen wie beispielsweise Kohlenmonoxid oder Wasserstoff im Rauchgas nach dem Messverfahren 3. Hoefer stellt in [29] ein Verfahren vor, das mittels Festelektolytsensor den CO-Gehalt im Abgas ermittelt. Für die Verbrennung herkömmlicher Gase besteht der in Bild 4.23 qualitativ dargestellte Zusammenhang zwischen dem CO-Gehalt und der dosierten Luftmenge. Bei Luftmangel ($\lambda < 1$) tritt unvollständige Verbrennung auf und der CO-Anteil im Rauchgas steigt an. Mit $\lambda = 1$ als charakteristischer Grenze kann wiederum eine Regelung aufgebaut werden, wobei jedoch der Bereich $\lambda > 1$ nicht eindeutig erfasst werden kann.

In [64] stellt Weber einen modifizierten Zirkonoxid-Sensor (KS1) der Firma Lamtec vor, der eine binäre Brennerregelung über die Nebenprodukte der Verbrennung (CO und H_2) und den Sauersoffgehalt ermöglicht. Im Gegensatz zur einer reinen λ -Sonde mit katalytisch hoch aktiver Arbeitselektrode, wurde bei dieser kombinierten Sonde die katalytische Aktivität der CO/ H_2 selektiven Elektrode gezielt herabgesetzt. Dadurch wird die Reaktion

4.3 Sensorik 65

oxidierbarer Gasbestandteile, wie z.B. CO, H_2 etc. mit O_2 an der Elektrodenoberfläche behindert und es entsteht ein Mischpotential, das Auskunft über den Zustand der Verbrennung gibt. In Bild 4.24 ist qualitativ der Verlauf der Sensorkennlinie in Abhängigkeit von λ dargestellt. Es wird deutlich, dass im Bereich unvollständiger Verbrennung das Sensorsignal U_S vom CO-Wert und im Bereich vollständiger Verbrennung vom Sauerstoffwert beeinflusst wird.

Für die weiteren Untersuchungen wird ein CO-Sensor SGAS 220 der Firma Steinel Solutions näher betrachtet (siehe Bild 4.22). Der Sensor besteht aus dem Festelektrolyt Galliumoxid Ga_2O_3 , welcher besonders für die Detektion von Methan, Kohlenmonoxid, Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, flüchtigen Kohlenwasserstoffe und Aerosolen geeignet ist. Die Selektivität des Sensors kann durch die Wahl der Arbeitstemperatur sowie durch Filterund Katalysatorschichten erreicht werden. Für den Sensor wird eine Lebensdauer von ca. 8000 h in rußbelasteter Atmosphäre und bei Temperaturen von bis zu 400°C angegeben. Die Auswertung des Sensorsignals erfolgt über die Auswertekarte Eva200, es wird ein Signal zwischen $U_S = 0.0$ und 5,0 Volt ausgegeben. Der Verlauf des Spannungssignals und der CO-Konzentration bei Variation von λ ist in Bild 4.25 dargestellt.

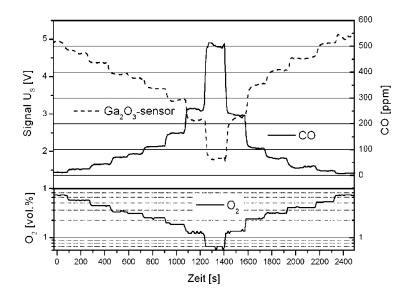


Bild 4.25: Signal CO-Sensor bei Variation von λ [29]

Insgesamt sind die vorgestellten Verfahren prinzipiell geeignet, um in der zu entwickelnden Brennerstrecke eine geeignete Regelung aufzubauen. Die hierbei verwendeten Sensoren sind als Massenprodukt verfügbar und können die Anforderungen an die geometrische Einbindung und an die geforderte Lebensdauer erfüllen. Jedoch ist die Funktion der Sensoren einerseits und der Regelungskonzepte andererseits in Bezug auf die Multigaskompatibilität und die spezielle Einbindung in einem Reformer nicht ausreichend bekannt, so dass praktische Tests erforderlich sind.

5 Entwicklung von Multigastauglichen Brennern für ein BZH

In folgenden Abschnitten wird zunächst die praktische Bewertung potentieller Brennerkonzepte für den beschriebenen Anwendungsfall beschrieben und im Anschluss das Vorgehen bei der Entwicklung und Modifikation der am besten geeigneten Brenner dargestellt.

5.1 Bewertung von Brennerkonzepten

Auf Basis der im Abschnitt 4.1 gewonnenen Erkenntnisse wurden vier Brennerkonzepte in die nähere Auswahl gezogen und zunächst hinsichtlich der wesentlichen Aspekte Gasbeschaffenheit und Leistungsmodulierbarkeit bewertet. Konkret wurden der Vormisch-Flammenbrenner ZMI 25 der Firma Kromschröder ($P_{Nenn,CH4} = 1,2$ bis 3,4 kW), ein Brennerfunktionsmuster der Firma EcoCeramics ($P_{Nenn,CH4} = 3,0$ kW) sowie Flächenbrennermaterialien der Firmen Bekaert und Schott ($P_{Nenn,CH4}$ bis 5000 kW/m² bzw. bis 4000 kW/m²) praktisch untersucht. Für die Materialien von Bekaert und Schott wurden dabei ein Brennerkörper konstruiert, der gleichzeitig als Gasmischvorrichtung und Trägerstruktur eingesetzt wurde und einen einfachen Wechsel des Brennerkopfes erlaubte. Die Blendendurchmesser wurde mit d=30 mm so gewählt, dass bei Verbrennung von Methan (2 bis 3 kW) eine flächenspezifische Leistung von ca. 2800 bis 4200 kW/m² resultierte, was nach Marrecau et al. [43] in etwa der Auslegungsempfehlung für den Metallfaserbrenner bei Verwendung von Erdgas entspricht (3500 kW/m²). Die Mediendosierung des in Abschnitt 6.1 beschriebenen Teststandes konnte bereits für diese Voruntersuchungen genutzt werden.

5.1.1 Variation der Brenngaszusammensetzung

Durch Verwendung unterschiedlicher Gasqualitäten wurde die generelle Tauglichkeit der Brenner geprüft. Neben reinem Methan wurde hier die in Tabelle 3.2 definierte Anodenrestgas-Qualität ARG 2 sowie Reformatgas, das kurzzeitig in der Startphase auf den Brenner geführt wird, bei einer Leistung von 2 kW den Brennern aufgeprägt. In den Bildern 5.1 bis 5.4 sind für die getesteten Brenner resultierende Flammenbilder bei Verbrennung von Methan und ARG 2 dargestellt. Es wird der wesentliche Unterschied der Konzepte Flammenbrenner und Flächenbrenner ersichtlich. Die horizontale Ausdehnung der Flamme im ZMI ist mit ca. 40 mm vergleichsweise hoch. Die flächige Verbrennung findet hingegen

oberhalb oder in der Oberfläche mit geringer horizontaler Ausdehnung statt. Zudem ist zu erkennen, dass bei der Verwendung von ARG eine blaue Flamme mit geringerer Höhe auftritt als bei Verwendung von CH_4 .

Die Untersuchungen haben ergeben, dass der Flammenbrenner prinzipiell geeignet ist, um die anfallenden Gase verbrennen zu können. Es konnten keine auffälligen Instabilitäten durch Abheben oder Zurückschlagen der Flamme im Freibrand unter Verwendung von Methan ermittelt werden. Bei Verwendung von ARG und Reformat ist allerdings aufgefallen, dass Wasser im Mischbereich (Brennerfuß) auskondensiert, was einerseits Korrosion hervorruft und andererseits einen Kurzschluss des Ionisationsstromes zur Folge haben kann, so dass die Flammenüberwachung gestört wird. Unter extremen Betriebspunkten wie z.B. kleiner Leistung und Verbrennung von Reformat wurde zudem eine Neigung zum Zurückschlagen der Flamme beobachtet. Diese Beobachtungen machen für den erfolgreichen Einsatz im Reformer eine Modifikation dieses Brenners erforderlich.





Bild 5.1: Flamme ZMI Flammenbrenner 2 KW, CH₄ links, ARG rechts



Bild 5.2: Flamme EcoCeramics, 2 kW, ARG

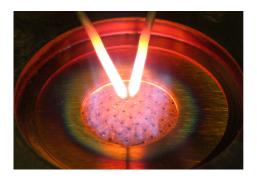




Bild 5.3: Flamme Bekaert 2 KW, CH₄ links, ARG rechts

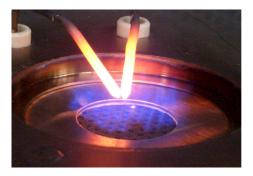




Bild 5.4: Flamme Schott Ceramat 2 kW, CH₄ links, ARG rechts

Der Betrieb des EcoCeramics-Brenners mit Methan ist problemlos möglich, zeigt bei der Verwendung von ARG und Reformat allerdings deutliche Instabilitäten. In Bild 5.2 ist zu erkennen, dass starke Temperaturunterschiede in der Brennerkeramik auftreten, was lokal im Zurückschlagen der Flamme resultiert. Die Verwendung im Reformer stellt eine weitere Erhöhung der Temperatur und somit eine Steigerung der Gefahr des Rückschlagens dar. In den folgenden Betrachtungen wird dieser Brenner aufgrund dessen nicht weiter berücksichtigt.

Der Metallfaser-Flächenbrenner von Bekaert ist sowohl für die Verbrennung von Methan als auch für ARG und Reformat gut geeignet. Es wurde stets eine stabile Flamme erzielt, wobei der Betrieb mit ARG sogar ein subjektiv besseres Verhalten aufweist. Die Flamme ist gleichmäßig über die gesamte Fläche verteilt, wohingegen sich die Methanflamme an den Rändern ablöst (vgl. Bild 5.3).

Das Vliesmaterial von Schott zeigte bei der Verbrennung von ARG und Reformat eine hohe Neigung zum Zurückschlagen. Umgekehrt neigte die Flamme zum Abheben, wenn $\mathrm{CH_4}$ als Brenngas eingesetzt wurde und die Flächenanpassung auf ARG erfolgte (siehe Bild 5.4). Da kein dauerhaft stabiler Betrieb erzielt werden konnte, wird der Einsatz dieses Brennermaterials nicht weiter verfolgt.

5.1.2 Variation der Leistung

Der Flammenbrenner und der Metallfaser-Flächenbrenner zeigen ein viel versprechendes Betriebsverhalten. Beide Brenner wurden mit Methan und ARG beaufschlagt und jeweils eine Variation der Leistung von 0,5 bis 3,0 kW durchgeführt.



Bild 5.5: Flammenbrenner, CH₄, Leistungsstufen 0,5 - 1,0 - 1,5 - 2,0 und 3,0 kW



Bild 5.6: Flammenbrenner, ARG, Leistungsstufen 0,5 - 1,0 - 1,5 - 2,0 und 3,0 kW

Die Leistungsvariation im ZMI-Brenner hat in erster Linie eine Änderung der Flammenhöhe zur Folge. Bei P=0.5 kW findet die Verbrennung innerhalb der Rohrmündung statt (siehe Bilderreihen 5.5 und 5.6). Aufgrund der niedrigen Strömungsgeschwindigkeit besteht hier die Gefahr des Flammenrückschlags. Mit steigender Leistung stabilisiert sich die Verbrennung zunehmend, es bildet sich eine blaue kegelförmige Flamme mit einem leichten Drall aus. Das Verhalten bei Verwendung von Methan als Brenngas ist sehr stabil, es konnte eine deutliche Flammenerscheinung beobachtet werden. Ebenso ist die Verbrennung von Anodenrestgas stabil. Die Flammenerscheinung fällt hier subjektiv betrachtet etwas schwächer aus.

Aus der Bilderreihe 5.7 ist zu erkennen, dass der Metallfaser-Flächenbrenner während der Leistungsmodulation die zwei typischen Modi der Verbrennung aufweist. Bei kleiner Leistung findet die Reaktion innerhalb der Fasern statt, die Oberfläche beginnt rot zu glühen (Strahlungsmodus). Bei erhöhter Leistung ist ein deutlicher blauer Flammenteppich ober-

halb der Oberfläche zu erkennen (Flammenmodus). Der Wechsel zwischen diesen beiden Modi findet bei Verbrennung von Methan zwischen 0,5 und 1,0 kW statt. Das entspricht einer spezifischen Flächenbelastung von ca. 810 bzw. 1620 kW/m². Nach Marrecau et al. [43] findet der Übergang vom Strahlungsmodus in den Flammenmodus bei Verbrennung von Erdgas bei ca. 1000 kW/m² statt, somit ist das beobachtete Verhalten plausibel. Bei einer Leistung von 3,0 kW beginnt langsam die Ablösung der Flamme von der Oberfläche, die Verbrennung ist allerdings noch ausreichend stabil. Wird ARG als Brenngas eingesetzt, so findet der Wechsel vom Strahlungsmodus zur blauen Flamme zwischen 1,5 und 2,0 kW (2430 und 3280 kW/m²), also bei deutlich höherer Leistung statt (siehe hierzu Bilderreihe 5.8). Auch bei P=3 kW ist die Flamme noch auf der Brenneroberfläche stabilisiert.

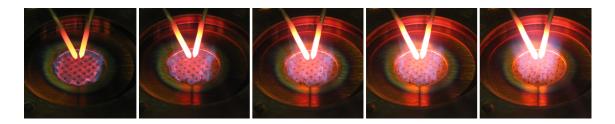


Bild 5.7: Flächenbrenner, CH₄, Leistungsstufen 0,5 - 1,0 - 1,5 - 2,0 und 3,0 kW

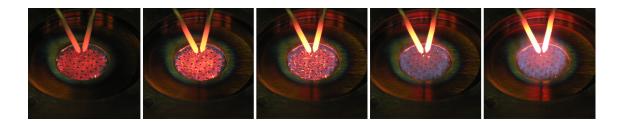


Bild 5.8: Flächenbrenner, ARG, Leistungsstufen 0,5 - 1,0 - 1,5 - 2,0 und 3,0 kW

5.2 Erstellung von Brenner-Funktionsmustern

Aufgrund der generellen Funktion und dem einfachen, kompakten Aufbau, besteht mit den beiden Konzepten Flammenbrenner und Metallfaser-Flächenbrenner das Potential, technisch und wirtschaftlich viel versprechende Brennersysteme aufzubauen. Daher erfolgt für die weiteren Betrachtungen die Auswahl dieser Konzepte. Im Folgenden wird die Auslegung und Konstruktion der Brenner-Funktionsmuster erläutert.

5.2.1 Flammenbrenner

Wie zuvor erläutert, eignet sich der für den Einsatz mit Methan ausgelegte Brenner ZMI 25 prinzipiell zum Einsatz im Reformer, allerdings weist er Schwächen bei der Verwendung von

Anodenrestgas auf. Es besteht die Gefahr des Rückzündes der Flamme und der Kondensation von Wasser im Brennerfuß. Um diesen Problemen zu begegnen, wurde der Brenner konstruktiv und verfahrenstechnisch modifiziert, so dass der Brenner in der entstandenen neuen Form eine Mischung aus Vormisch- und Diffusionsbrenner darstellt. Aus Bild 5.9 geht hervor, dass der Brenner nun über drei getrennte Gasanschlüsse für Luft, Methan und ARG verfügt. Das eigentliche Brennerrohr ist von einem weiteren Rohr umgeben. In dem entstehenden Ringspalt wird das ARG getrennt von der Luft bis auf die Höhe der Drallscheibe geführt und dort über radiale Umfangsbohrungen nach innen in die Reaktionszone geleitet.

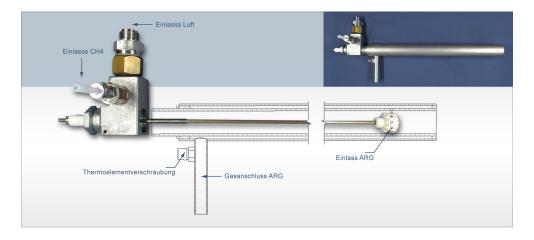


Bild 5.9: Flammenbrenner-Funktionsmuster

Der Betrieb mit Methan findet weiterhin auf die konventionelle Weise durch Vormischung von Luft und Brenngas im Brennerfuß statt. Im Betrieb mit Anodenrestgas werden hingegen Brenngas und Luft getrennt in den Reaktionsraum geführt, so dass eine Diffusionsflamme entsteht. Die Vermischung von ARG und Luft ist ausreichend schnell, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten. Der hohe Diffusionskoeffizient von Wasserstoff trägt zu einem stabilen Betrieb als Diffusionsbrenner bei. Sowohl das Rückzünden der Flamme als auch die Kondensation von Wasser im Brennerfuß und die damit verbundene Gefahr eines Kurzschlusses des Ionisationsstromes werden durch diese Anordnung verhindert.

Durch den sehr kompakten Aufbau des Brenners mit integrierter Zündelektrode und einfachem Kreisquerschnitt ist eine einfache Integrierbarkeit in die Reformerbrennkammer gegeben. Abdichtung und Wärmeisolierung stellen keine Probleme dar. Die Position des Brenners kann in der Höhe variiert werden und zu Wartungszwecken ist eine leichte Demontage gegeben.

5.2.2 Metallfaser-Flächenbrenner

Für den Brennerkopf wird das Metallfaservlies der Firma Bekaert verwendet. Es handelt sich um ein Vlies aus dem Material AC 200 FeCrAlloy, wie in [43] beschrieben. Die Eigenschaften und Vorzüge für die vorliegende Anwendung werden in Abschnitt 4.1.2 erläutert. Die Fasern haben einen Durchmesser von ca. 22 μ m, die Stärke des Vlies beträgt ca. 2,3 mm und die Oberfläche ist in einem gleichmäßigem Raster perforiert, wobei die Löcher einen Durchmesser von 0,8 mm aufweisen (siehe auch Bild 4.5). Die erforderliche Fläche für den Brenner wurde anhand der Herstellerangaben und den Erkenntnissen aus den Vorversuchen ausgelegt. Für die Verbrennung von Methan (Erdgas) wird zum Erreichen des Flammenmodus eine flächenspezifische Leistung von 3500 kW/m² empfohlen. Daraus leitet sich bei Annahme eines Kreisquerschnittes für den Nennlastpunkt ($P_{Br,Nenn}=2,6~{\rm kW}$) ein Durchmesser von 30,75 mm ab. Die Voruntersuchungen aus Abschnitt 5.1 zeigen, dass bei dieser Querschnittsfläche auch für typische Anodenrestgase eine sehr stabile Flamme ausgebildet wird.

Die Auslegung des Brennerkörpers erfolgte im Hinblick auf eine gute Durchmischung der Edukte und eine einfache Integrierbarkeit in die Brennkammer. Das Konzept Mischdüse mit Umfangsbohrungen so wie es in Bild 5.10 skizziert ist, erscheint hinsichtlich der Anforderungen an die Durchmischung als besonders geeignet. Das Brenngas wird in einem stirnseitig geschlossenen Rohr geführt. Über Umfangsbohrungen tritt das Gas radial aus dem Rohr aus und gelangt in einen Ringspalt, in dem wiederum in axialer Richtung die Verbrennungsluft strömt. Durch das rechtwinkelige Zusammentreffen von Gas und Luft wird eine gute Durchmischung initiiert. Auf dem weiteren Weg in den Mischraum findet durch Querschnittserweiterung eine Verzögerung der Strömung statt. Das Gasgemisch durchmischt sich nahezu vollständig, bevor es durch den Brennerkopf strömt und an der Oberfläche reagiert.

Anhand von Abschätzungen der Strömungsbedingungen werden die Düsendurchmesser und Rohrquerschnitte festgelegt. Die zugehörigen Berechnungsdaten sind tabellarisch im Anhang in Abschnitt A.2 aufgeführt. Das resultierende Funktionsmuster ist in dem Bild 5.11 dargestellt. Die Fixierung des Brennerkopfes erfolgt mit Hilfe einer Ringblende, die mit dem Brennerkörper punktuell verschweißt wird.

Die Brennergeometrie wird mit Hilfe eines dreidimensionalen Modells in einer strömungstechnischen Simulation hinsichtlich der Durchmischung betrachtet. Bei der Dosierung von ARG 2 als Brenngas und Luft ist in Bild 5.12 beispielhaft der Verlauf der Wasserstoffkonzentration dargestellt. Im Brenngasrohr liegt eine Konzentration von ca. 45 % vor (roter Bereich), das Gas tritt radial aus dem Rohr aus und vermischt sich mit der Luft. Aus der farblichen Gleichverteilung (grün/blau) vor dem Austritt geht hervor, dass eine gute Mischung von Gas und Luft stattfindet. Der Luftanteil ist im Zentrum zwar etwas erhöht, die Betrachtung vom λ an der Oberfläche des Metallfaservlies in Abhängigkeit des Brennerradius in Bild 5.13 zeigt jedoch, dass über dem gesamten Querschnitt stets ein ausreichender

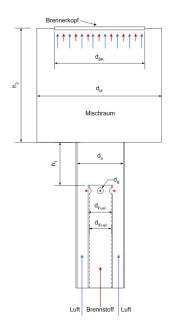


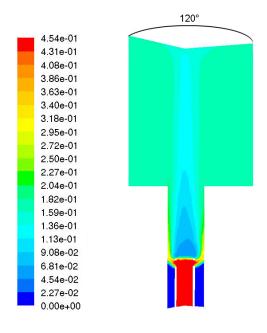


Bild 5.10: Metallfaser-Flächenbrenner schematisch

Bild 5.11: Metallfaser-Flächenbrenner Modell

Luftüberschuss ($\lambda > 1,2$) vorliegt. Die Stelle x=0 kennzeichnet dabei den Mittelpunkt des Brennes, x=15 mm ist der äußere Rand. Die eingestellte Luftzahl λ beträgt im Mittel 1,225.

Die Integrierbarkeit des Brenners in die Brennkammer ist bei dem Konzept Metallfaser-Flächenbrenner etwas aufwändiger im Vergleich zum Flammenbrenner. Erforderliche Zündelektroden müssen an der Außenseite des Brenners positioniert werden (siehe Bild 5.14), es besteht die Notwendigkeit, entstehende Lücken abzudichten und sowohl thermisch als auch elektrisch zu isolieren, so dass Wärmeverluste und fehlerhafte Zündung unterbunden werden. Dennoch ist der Aufbau einfach und die Anzahl der einzusetzenden Teile und Materialien vergleichsweise klein. Darüber hinaus ist der entstehende Druckverlust bei diesem Konzept vermutlich gering, so dass auch dieses Funktionsmuster ein hohes Potential zum Aufbau eines Reformer-Brennersystems aufweist.



1,6
1,5
1,4
1,2
1,1
1,0
0
5
10
15
Brennerradius / mm

Bild 5.12: Wasserstoff-Konzentration im Mischbereich des Metallfaser-Flächenbrenners

Bild 5.13: Luftüberschuss in Abhängigkeit vom Brennerradius an der Oberfläche des Brenners

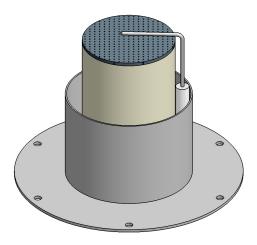


Bild 5.14: Metallfaser-Flächenbrenner mit Zündelektrode schematisch

6 Experimentelle Untersuchungen

Zur ausgiebigen Bewertung der Brennerkonzepte, der Luftversorgungskomponenten sowie der Sensorik und schließlich der Kombination aller Komponenten in Form einer Brennerstrecke sind praktische Untersuchungen von essentieller Bedeutung. Die Basis für die Untersuchungen bildet ein komplexer Teststandsaufbau, der es ermöglicht, alle relevanten Betriebsbedingungen einzustellen. Die wesentlichen Erkenntnisse für eine Brennerbewertung werden aus Emissionsmessungen und Temperaturprofilmessungen in der Brennkammer ermittelt. Zur Charakterisierung der Luftversorgung werden entsprechende Kennfelder erstellt, die Funktionsprüfung der Sensorik erfolgt unter realitätsnahen Betriebsbedingungen. Schließlich wird eine Brennerstrecke errichtet und sowohl in einer Modellbrennkammer als auch im realen Reformer unter definierten Bedingungen erprobt.

6.1 Entwurf und Aufbau des Teststandes

Zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen wurde der in Bild 6.1 schematisch dargestellte Teststand entworfen. Aus den theoretischen Betrachtungen und der Definition des Anforderungsprofils für die Brennerstrecke wurden die Anforderungen für den Teststand abgeleitet. Es erfolgte eine Zusammenstellung der erforderlichen Teststandskomponenten und schließlich die Errichtung des Teststandes, der in die drei Hauptbereiche Medienversorgung, Reaktorbereich und Gasanalyse unterteilt werden kann. Ein Foto des Teststandes zeigt das Bild 6.2.

Die Medienversorgung besteht aus Massendurchflussreglern (MFC), Ventilen, Heiz- und Befeuchtungsvorrichtungen, durch die alle erforderlichen Gaszusammensetzungen für die Brenner- und Reformeruntersuchungen zur Verfügung gestellt und entsprechend konditioniert werden können. So besteht eine hohe Flexibilität bei der Wahl der Brenngaszusammensetzung. Die Medien werden von dort aus in den Reaktorbereich geleitet, der wiederum in eine Modellbrennkammer und den Reformer unterteilt ist.

Die Modellbrennkammer besteht aus einem zylindrischen Körper, dessen Form der Reformerbrennkammer nachempfunden ist und einer Abgashaube. Sie ermöglicht gezielte und reproduzierbare Untersuchungen zum Vergleich potentieller Brennerkonzepte. Die prinzipielle Funktion unterschiedlicher Brenner kann unter den gegebenen Betriebsbedingungen (Brenngase nach Tabelle 3.2) zunächst ohne Beeinflussung durch die Reformierung geprüft und somit eine Vorauswahl getroffen werden. Zur Bewertung der Abgasemissionen wur-

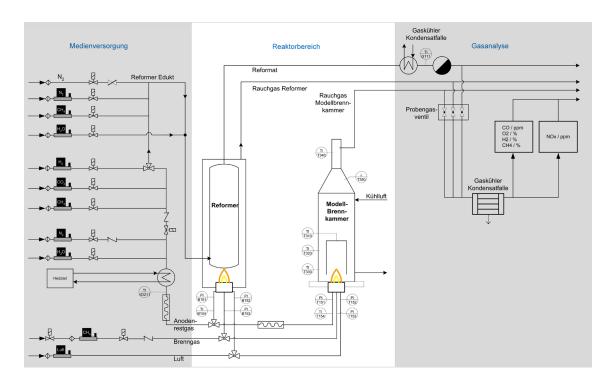


Bild 6.1: Fließschema des Teststandes mit Modellbrennkammer und Reformer



Bild 6.2: Foto des Teststandes mit Modellbrennkammer und Reformer

de eine Gasentnahmestrecke in Anlehnung an die Euro-Norm EN 676 [19] errichtet. Die Modellbrennkammer wird durch einen Luftvolumenstrom gekühlt und ist mit Temperatur und Drucksensoren ausgestattet.

Die Validierung der Tauglichkeit vorausgewählter Brenner und weiterführende Untersuchungen zum Beispiel im Hinblick auf die Wärmeeinbringung werden dann in einem realen Reformer durchgeführt. Es handelt sich hierbei um einen Wasserdampfreformer mit einer nominalen Wasserstoffleistung von ca. $P_{H2} = 6$ kW, der für den Betrieb mit Erdgas ausgelegt ist. Der Reformer beinhaltet neben der Reformerstufe des Weiteren eine CO-Konvertierungsstufe (Shift) und ist im hohen Maße wärmeintegriert. Er ist standardmäßig mit Temperatur- und Druckmessstellen zur Prozessführung und zur thermodynamischen Bewertung der Reaktionen ausgestattet. Die Temperaturmessung in der Reformerbrennkammer und somit die Bestimmung der genauen Rauchgastemperatur stellt eine besondere Herausforderung dar. Eine technische Lösung wäre z.B. durch Laser-Messmethoden gegeben. Diese erfordern jedoch einen erheblichen apparativen Aufwand, der zudem das reale Systemverhalten stark beeinflussen würde, da ein optischer Zugang erforderlich wäre. In dem bestehenden System wird daher eine indirekte Temperaturmessung an der Brennkammerwand mittels Thermoelementen durchgeführt, die von der Seite der Reformerstufe an der Brennkammerwand herangeführt werden. Die Position der 16 zusätzlichen Messstellen ist in Bild 6.23 dargestellt. Es handelt sich um Thermoelemente (Typ K), die als Kontaktsensoren die Materialtemperatur der Brennkammerwand detektieren. So ist eine detaillierte Betrachtung der Temperaturverteilung an der Schnittstelle Reaktionsstufe/Brennkammer während der Wasserstofferzeugung unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen möglich.

Der Bereich der Gasanalyse beinhaltet alle notwendigen Komponenten zur Konditionierung der Probengase, wie z.B. Kühler und Wasserabscheider, sowie entsprechende Analysemodule, so dass eine standardisierte Untersuchung der Produktgase durchgeführt werden kann. Im Einzelnen sind Wasserstoff-, Methan-, Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidsensoren im Prozentbereich und Kohlenmonoxid-, Stickstoffmonoxid- und Stickstoffdioxidsensoren im ppm-Bereich integriert, die eine kontinuierliche Messung der Gaszusammensetzung ermöglichen. Zeitweise stand ein Flammenionisationsdetektor zur Analyse von Restkohlenwasserstoffen zur Verfügung, was in Ergänzung zum Kohlenmonoxidsensor Aufschluss über die Vollständigkeit der Verbrennung gibt. Durch ein Mehrkanalventil erfolgt die Auswahl des zu untersuchenden Gases. So kann die Rauchgaszusammensetzung aus der Modellbrennkammer, aus dem Reformer oder die Produktgaszusammensetzung des Reformers bestimmt werden. Durch regelmäßige Kalibrierung mit zertifizierten Prüfgasen wird die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse sichergestellt.

Die Steuerung des Teststandes erfolgt mit Hilfe der Prozess-Automatisierungssoftware LabView® der Firma National Instruments. Hier wurde eine Bedieneroberfläche errichtet, die eine komfortable Einstellung aller Prozessparameter und die Visualisierung der Messgrößen ermöglicht. Das Bild 6.3 zeigt einen Auszug der Bedieneroberfläche.

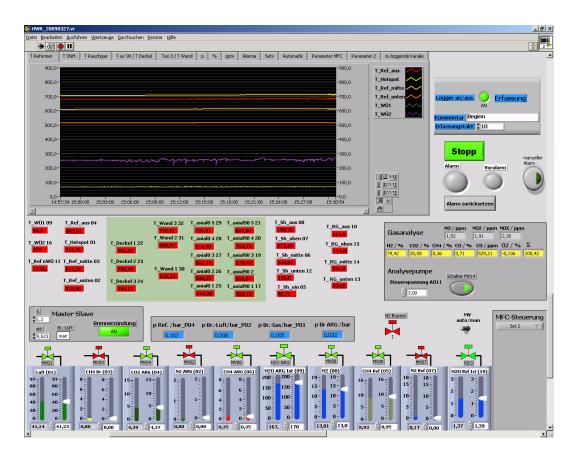


Bild 6.3: LabView Bedieneroberfläche Teststand

Durch eine Set-Steuerung können beispielsweise Volumenstromkombinationen voreingestellt und in einer definierten Abfolge aktiviert werden. So ist eine hohe Reproduzierbarkeit der Messdaten gewährleistet. Darüber hinaus können Alarmgrenzen definiert werden, bei deren Überschreitung ein festgelegtes Szenario (z.B. Reformierung beenden und Stickstoffspülung starten) ausgelöst wird. Der Teststand kann somit nach Aktivierung und Durchführung einiger Startroutinen automatisch betrieben werden. Dauerversuche über einen längeren Zeitraum sind möglich. Alle Prozessdaten werden aufgezeichnet und stehen für die Auswertung als umfangreiche Wertetabelle zur Verfügung.

6.2 Emissionsmessungen

Die Tests zur Ermittlung der Abgasemissionen wurden für die zwei ausgewählten Brenner-Typen vorgenommen. Da die Luftmenge als Einflussgröße für die Emissionen angesehen wird und als weitestgehend unabhängig vom Systembetrieb variiert werden kann, erfolgt für die definierten Brenngase und unterschiedliche Leistungsstufen eine Variation der Verbrennungsluftmenge. Reformat als Brenngas spielt bei dieser Betrachtung eine untergeordnete Rolle, da die kurze Betriebsdauer in der Startphase insgesamt nur einen geringen Einfluss auf die Emissionen hat. Beide Brenner wurden zunächst in der Modellbrennkammer und anschließend im Reformer betrachtet. In der Tabelle 6.1 sind die wesentlichen Parameterbereiche für die Emissionsmessungen aufgelistet. Als Ergebnisgrößen werden die Emissionen von $\rm CO,\,NO_x$ und $\rm C_xH_v$ aufgezeichnet.

Tabelle 6.1: Parameter für Emissionsmessung

Brenngase	P / kW	λ
ARG 1 - 3; CH ₄	0,5 - 3,0	1,0 - 1,6

6.2.1 Messungen in der Modellbrennkammer (MBK)

Die Konditionierung der Brenneredukte erfolgt wie in Abschnitt 6.1 beschrieben. Die geforderte Gasmischung wird im Befeuchter mit der entsprechenden Wassermenge beladen und anschließend auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Zum Zünden des Brenners wird eine Luftmenge eingestellt, die für eine leicht überstöchiometrische Verbrennung erforderlich ist ($\lambda=1,10$). Nach dem Zünden des Brenners erfolgt eine Aufheizphase von ca. 30 Minuten bis die Temperaturen in der Modell-Brennkammer nahezu stationär sind. Um Überhitzung zu vermeiden und reproduzierbar stationäre Bedingungen zu erhalten, wird die Außenwand der Modellbrennkammer mit Luft gekühlt.

Für alle Lastpunkte und Gasmischungen erfolgt gemäß der Tabelle 6.1 eine λ -Variation. Die kontinuierliche Messung der Rauchgaszusammensetzung mit Hilfe der Gasanalysen ermöglicht die Erstellung von Emissionsprofilen in Abhängigkeit der Luftüberschussmenge (λ) und einen anschließenden Vergleich der Messergebnisse mit den Werten aus Tabelle 3.3. Zur energetischen Bewertung der Emissionen erfolgt eine Umrechnung der Messwerte nach dem in Abschnitt 2.3.3 vorgestellten Verfahren. In Bild 6.4 und Bild 6.5 sind die anzuwendenden Umrechnungsfaktoren als Funktion der Luftüberschussmenge für die betrachteten Brenngase dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem Luftüberschuss ein höherer Umrechnungswert erforderlich ist, um die gemessenen Volumenanteile (ppm) in energiebezogene Einheiten (mg/kWh) umzurechnen, da mit steigendem O₂-Anteil im Rauchgas bei gleichem ppm-Messwert der relative, energetische Emissionswert sinkt. Darüber hinaus wird klar, dass aufgrund der höheren Dichte von NO_{x} gegenüber CO für NO_{x} ein höherer Wert einzusetzen ist.

In Bild 6.6 ist der zeitliche Verlauf einer Variationsmessung dargestellt. Die einzelnen λ Stufen werden durch die Sauerstoffkonzentration, hier als grau gestrichelte Linie dargestellt,
gekennzeichnet. Jeder Betriebspunkt bleibt unverändert, bis sich ein stabiler Messwerte
einstellt.

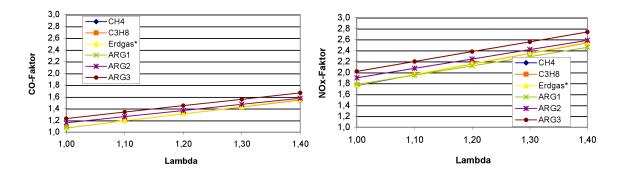


Bild 6.4: CO-Faktor ppm nach mg/kWh

Bild 6.5: NO_X -Faktor von ppm nach mg/kWh

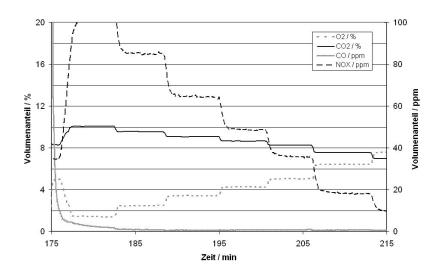


Bild 6.6: zeitlicher Verlauf der λ -Variationsmessung

Flammenbrenner in der Modellbrennkammer

Der modifizierte Flammenbrenner konnte mit allen vorgesehenen Brenngasen in der Modellbrennkammer betrieben werden. Beim Betrieb mit Methan wurden allerdings im nahstöchiometrischen Bereich ($\lambda=1,0$ bis 1,25) thermoakustische Effekte (Schwingungen der Gassäule in der MBK) festgestellt, die die Stabilität der Verbrennung stark beeinflussten. Die Bewertung der Messungen ist daher nur für den Bereich von $\lambda>1,25$ möglich. Aus Bild 6.7 geht hervor, dass sehr geringe CO-Emissionen im Bereich von $\lambda=1,3$ auftreten. Im Teillastbetrieb wurden erhöhte CO-Emissionen bei $\lambda>1,4$ festgestellt. Für minimale NO_{x} -Werte ist wiederum ein Luftüberschuss von $\lambda>1,4$ erforderlich.

Die NO_x -Werte sind bei Verbrennung von Anodenrestgas (ARG 2) über dem gesamten Bereich nahezu konstant, das Maximum liegt bei $\varepsilon_{NOX,max}=20~\text{mg/kWh}$. Die Minimalwerte für CO bei Nennleistung liegen bei $\lambda=1,3$ und unterschreiten Werte von $\varepsilon_{CO,min}=5~\text{mg/kWh}$ (siehe Bild 6.8). Bei Reduktion der Leistung auf 1000 W ist wie-

derum eine starke Abhängigkeit der CO-Emissionen von Lambda zu verzeichnen. Lediglich in dem Bereich $\lambda = 1,20$ bis 1,40 können minimale Werte erzielt werden.

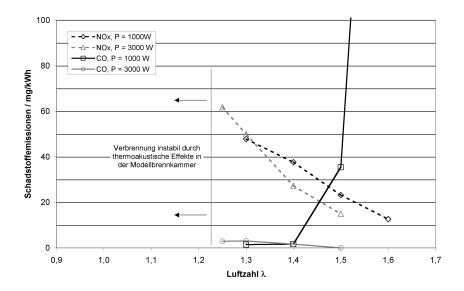


Bild 6.7: Emissionen Flammenbrenner in Modellbrennkammer, Brenngas CH4

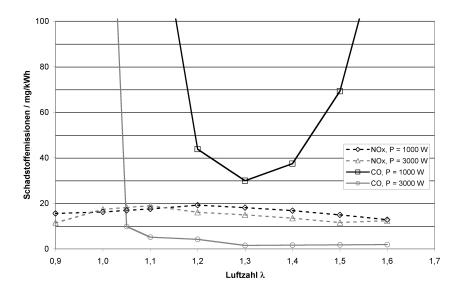


Bild 6.8: Emissionen Flammenbrenner in Modellbrennkammer, ARG 2

Metallfaser-Flächenbrenner in der Modellbrennkammer

Vergleichend zum Flammenbrenner wird der Metallfaser-Flächenbrenner im Hinblick auf die Emissionen untersucht. Bei der Verbrennung von Methan fallen die sehr hohen CO-Emissionen negativ ins Gewicht (siehe Bild 6.9). Gerade im Teillastbetrieb werden inakzeptable Werte von $\varepsilon_{CO} > 1000$ mg/kWh für den gesamten λ -Bereich gemessen. Die

 ${
m NO_x}$ -Emissionen lassen sich wieder durch hohen Luftüberschuss verringern, wobei geringste Emissionen bei kleiner Leistung auftreten.

Bei der Verbrennung von ARG 2 treten nur noch auffällig hohe CO-Emissionen im Bereich kleiner Leistungen auf mit steigender Tendenz zu hohem Luftüberschuss. In den übrigen Betriebspunkten konnten sehr geringe CO- und $\mathrm{NO_x}$ -Emissionen gemessen werden (Bild 6.10).

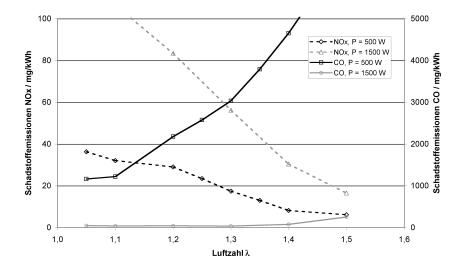


Bild 6.9: Emissionen Metallfaser-Flächenbrenner in Modellbrennkammer, CH₄

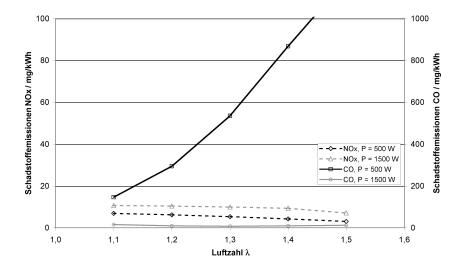


Bild 6.10: Emissionen Metallfaser-Flächenbrenner in Modellbrennkammer, ARG 2

Fazit Brenner in der Modellbrennkammer

Insgesamt konnten durch die Messungen in der Modellbrennkammer für beide Brennertypen deutliche Abhängigkeiten der Schadstoffemissionen von der eingestellten Luftmenge ermittelt werden. Bei der Verbrennung von Methan besteht ein typischer Zielkonflikt zwischen minimalen CO und $\mathrm{NO_{x}}$ -Werten. Ein Betriebsbereich von $\lambda=1,2$ bis 1,3 ist für den Nennbetriebspunkt zu empfehlen, um Emissionswerte im Bereich unter 60 mg/kWh zu erhalten und so die in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Grenzwerte nach dem Blauen Engel zu unterschreiten. Für den Betrieb mit Anodenrestgas sind unter Einhaltung eines Mindest-Luftüberschusses von $\lambda=1,05$ hingegen beide Brennertypen sehr empfehlenswert, da hier insbesondere für den Nennbetriebspunkt über dem gesamten λ -Bereich jeweils niedrigste Emissionen zu verzeichnen sind. Im Teillastbetrieb weist der Metallfaser-Flächenbrenner Schwächen bezüglich CO auf. Des Weiteren fällt auf, dass sich die Leistungsabhängigkeit der $\mathrm{NO_{x}}$ -Emissionen für die beiden Brennertypen umkehrt. Der Flammenbrenner weist bei hohen Leistungen hohe $\mathrm{NO_{x}}$ -Emissionen auf, der Metallfaser-Flächenbrenner erzielt bei hohen Leistungen niedrige $\mathrm{NO_{x}}$ -Emissionen.

6.2.2 Messungen im Reformer

Anhand der vorliegenden Ergebnisse ist eine weitere Betrachtung beider Brennerkonzepte im realen Reformerbetrieb empfehlenswert. Die Untersuchungen mit Reformierung sind zeitlich und anlagentechnisch wesentlich aufwändiger als Brenneruntersuchungen in der Modellbrennkammer. Letztlich ist aber ein Betrieb der verwendeten Brennerkonzepte in ihrer realen Umgebung unumgänglich, um eine umfassende Bewertung durchführen und somit eine Auswahl des Brenners treffen zu können. Die folgenden Bilder 6.11 und 6.12 zeigen die Position der verwendeten Brenner in der Reformerbrennkammer. Hierin sind qualitativ der Strömungsweg des Rauchgases und der des Reformatgases markiert.

Der Reformer wird während aller Untersuchungen stets mit Methan gespeist, um eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Testergebnisse zu gewährleisten. Der definierte Nennbetriebspunkt ist durch S/C=3.0 und R/B=2.0, was einer erforderlichen Brennerleistung von 2,55 kW entspricht (vgl. auch Absch. 2.1.2). Die Bewertung der Abgasemissionen im Reformer erfolgt im stationären Betriebspunkt. Während der Startphase wird der Reformer zunächst mit dem Brenner aufgeheizt, ohne die Reformeredukte zuzuführen. Eine möglichst gleichmäßige Aufheizung wird durch den 50 % Teillastbetrieb des Brenners erzielt. Bei Erreichen definierter Temperaturschwellen wird zunächst Wasser in den Reformer geleitet und so die Aufheizung beschleunigt und vergleichmäßigt. Sind sowohl der Reformer als auch die Shift-Stufe auf Betriebstemperatur, dann wird Methan zudosiert, so dass die Wasserdampfreformierung startet. Nach ca. 50 Minuten ist stabiler Reformierbetrieb bei 50 % Teillast erreicht und es kann entweder eine Last- oder Brenngasvariation durchgeführt werden. Wenn die Temperaturen in der Reformer-Brennkammer stationär sind kann die λ -Variation erfolgen.

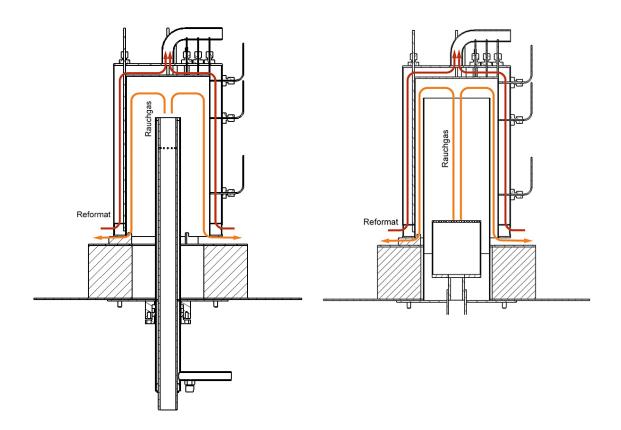


Bild 6.11: Position Flammenbrenner im Reformer

Bild 6.12: Position Metallfaser-Flächenbrenner im Reformer

Flammenbrenner im Reformer

Durch λ -Variation wird unter Verwendung des Flammenbrenners in bekannter Weise der Verlauf der Schadstoffemissionen aufgezeichnet. Vorausgesetzt, dass ein ausreichender Luft- überschuss besteht ($\lambda > 1,05$), ist die Verbrennung von Methan im Reformer nahezu frei von CO-Emissionen (siehe Bild 6.13). Auch für den Teillastbetrieb und einen hohen Luft- überschuss konnten keine signifikanten CO-Emissionen ermittelt werden.

Im Gegensatz dazu ist wieder eine starke Abhängigkeit der ${\rm NO_x}$ -Entstehung von Luftüberschuss und eingestellter Leistung zu erkennen mit der Tendenz zu sinkenden Emissionen mit steigendem Luftüberschuss. Auffällig ist, dass selbst bei einem relativ hohen Luftüberschuss ($\lambda=1,55$) die ${\rm NO_x}$ -Emissionen 10 mg/kWh nicht unterschreiten.

Die Ergebnisse der λ -Variation für Verbrennung mit ARG2 können aus dem Bild 6.14 entnommen werden. Im Vergleich zu den Messungen in der Modellbrennkammer ist die Abhängigkeit der CO-Emissionen vom Luftüberschuss und der Leistungsstufe weniger stark ausgeprägt. Lediglich nahstöchiometrische Verbrennung ($\lambda < 1,10$) führt zu einer erhöhten CO-Emission, selbst für kleine Leistungen. Für den übrigen Bereich (1,10 $< \lambda < 1,60$) liegen die Emissionswerte stets unterhalb von $\varepsilon_{CO,min} = 10 \text{ mg/kWh}$.

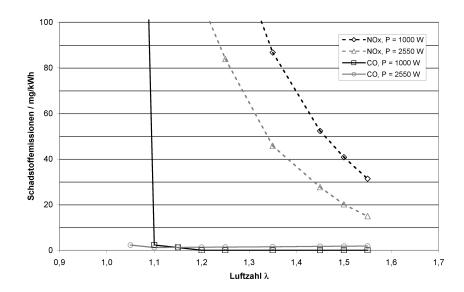


Bild 6.13: Emissionen Flammenbrenner im Reformer, CH₄

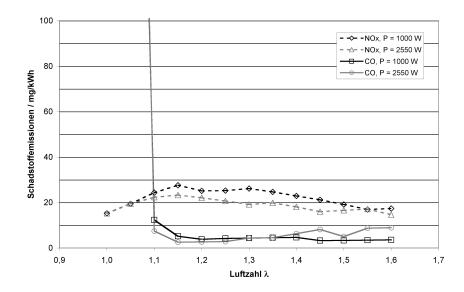
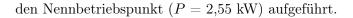


Bild 6.14: Emissionen Flammenbrenner im Reformer, ARG 2

Insgesamt konnte ein leichter Anstieg der NO_x -Emissionen festgestellt werden, die im Reformer für einen weiten λ -Bereich zwischen 20 und 30 mg/kWh liegen. Beide Effekte, sowohl die Erhöhung der NO_x -Emissionen als auch die Reduktion der CO-Emissionen werden auf gesteigerte Temperaturen in der Reformerbrennkammer gegenüber der Modellbrennkammer zurückgeführt. Die maximale Brennkammer-Wandtemperatur direkt oberhalb des Brenners liegt bei sonst gleichen Betriebsbedingungen in der MBK zwischen 550 °C und 600 °C und im Reformer zwischen 700 °C und 750 °C (vgl. auch Abschnitt 6.3). Zonen unvollständiger Verbrennung werden hierdurch minimiert, allerdings wird auch die thermische NO_x -Bildung nach dem Zeldovich-Mechanismus gemäß Abschnitt 2.3.1 begünstigt. In Bild 6.15 sind noch einmal die Emissionsverläufe für alle betrachteten Brenngase und



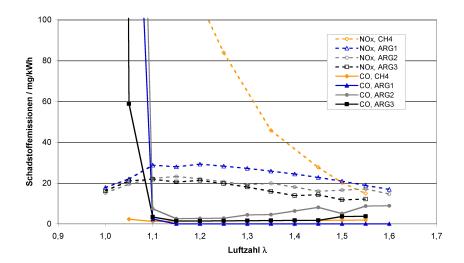


Bild 6.15: Emissionen Flammenbrenner im Reformer, Vergleich der Brenngase

Metallfaser-Flächenbrenner im Reformer

Die Bilder 6.16 bis 6.18 zeigen die Ergebnisse der Emissionsmessungen für den Metallfaser-Flächenbrenner im Detail. Im Vergleich mit dem Flammenbrenner sind insgesamt deutlich kleinere Emissionen zu verzeichnen. Insbesondere die NO_x-Emissionen liegen in dem betrachteten λ -Bereich für alle verwendeten Gase (CH₄ und ARG 1 bis ARG 3) deutlich unter $\varepsilon_{NOx,max}=10~{\rm mg/kWh}$.

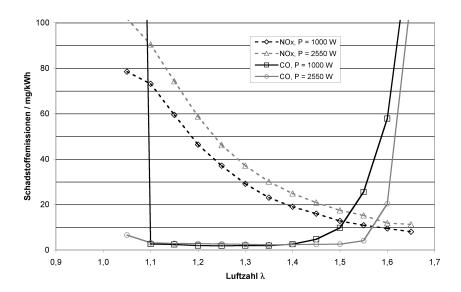


Bild 6.16: Emissionen Metallfaser-Flächenbrenner im Reformer, CH₄

Die Umkehrung der Abhängigkeit der NO_{x} -Emissionen von der Brennerleistung für die zwei unterschiedlichen Brennertypen konnte wie bereits bei den Messungen in der Modellbrenn-

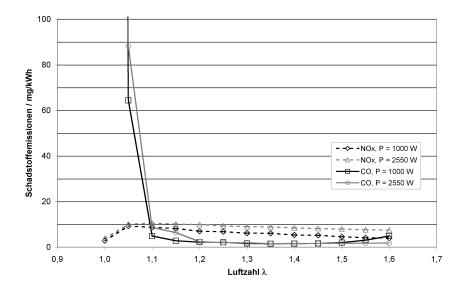


Bild 6.17: Emissionen Metallfaser-Flächenbrenner im Reformer, ARG 2

kammer festgestellt werden. Eine Leistungserhöhung führt zu erhöhten NO_{x} -Emissionen bei der Verbrennung im Metallfaser-Flächenbrenner und umgekehrt zu reduzierten Emissionen im Flammenbrenner. Dieser Effekt ist qualitativ unabhängig vom verwendeten Brenngas jedoch stärker ausgeprägt für die Methan-Verbrennung.

Bei Nennlastbetrieb können für alle Brenngase CO-Emissionen von 5 mg/kWh und kleiner gemessen werden, vorausgesetzt dass $\lambda < 1{,}10$ ist. Allerdings ist eine deutliche Zunahme der CO-Emissionen bei der Verbrennung von CH₄ und ARG 3 mit sinkender Leistung einerseits und steigendem Luftüberschuss andererseits zu erkennen. Hier ist der Effekt wiederum stärker ausgeprägt für ARG 3 (siehe Bild 6.18).

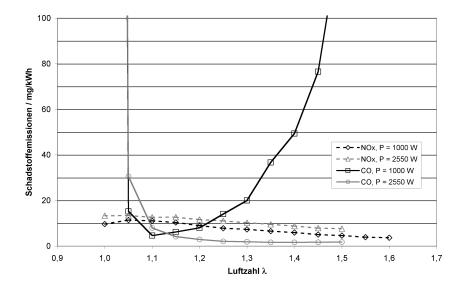


Bild 6.18: Emissionen Metallfaser-Flächenbrenner im Reformer, ARG 3

Das Anodenrestgas ARG 3 repräsentiert den Betriebspunkt einer hohen Wasserstoffausnutzung in der Brennstoffzelle (FU=0.8) und hat somit von den betrachteten Gasen
den geringsten Energieinhalt. Das bedeutet, dass in diesem Fall zur Aufrechterhaltung der
Brennerleistung eine deutliche Zumischung von Methan stattfindet und so ein erhöhter
Anteil an C-Atomen an der Verbrennungsreaktion beteiligt ist. Allerdings führt der relativ hohe Inertgasanteil (N_2 , CO_2) zu einer Förderung der unvollständigen Verbrennung
und dadurch wiederum zu erhöhten CO-Emissionen. Durch die flächige Verbrennung im
Metallfaser-Flächenbrenner erfolgt eine Kühlung der Reaktionszone, was niedrige NO_x Emissionen begünstigt, allerdings auch die CO-Emissionen verstärkt.

In Bild 6.19 sind zusammenfassend noch einmal die Emissionsverläufe für alle betrachteten Gase (Methan und ARG 1 bis ARG 3) im Nennlastpunkt (P = 2,55 kW) aufgeführt. Es wird deutlich, dass über einen weiten λ -Bereich niedrige Emissionen erzielt werden können.

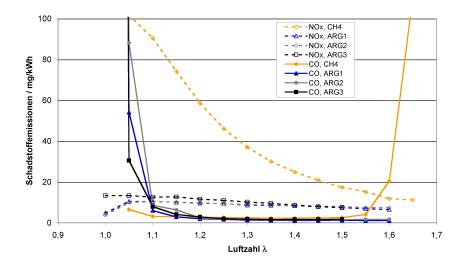


Bild 6.19: Emissionen Metallfaser-Flächenbrenner im Reformer, Vergleich der Brenngase

Für ausgewählte Betriebspunkte konnten Messungen mit Fokus auf die Restkohlenwasserstoffe (C_xH_y) durchgeführt werden. In den Bildern 6.20 und 6.21 ist jeweils der Verlauf von C_xH_y in Abhängigkeit von λ dargestellt. Die Messergebnisse wurden wiederum von der volumenbezogenen in die energiebezogene Einheit (mg/kWh) umgerechnet. Es ist zu erkennen, dass für beide Brenngase mit zunehmendem Luftüberschuss zunächst eine Abnahme der Restkohlenwasserstoffe einhergeht. Mit steigender Leistung wird der vollständige Umsatz begünstigt, so dass im Nennbetriebspunkt (2,55 kW) geringere Restkohlenwasserstoff-Konzentrationen verzeichnet werden. Ein zu hoher Luftüberschuss ($\lambda > 1,5$) führt jedoch bei der Verbrennung von CH_4 zu einem erneuten Anstieg der Emissionen. Schlechte Vermischung, Abheben der Flamme und Absenkung der adiabaten Flammentemperatur kommen als mögliche Ursachen hierfür in Frage. Für Restkohlenwasserstoffe bestehen keine definierten Emissionsgrenzwerte, der Vergleich zu bestehenden Techniken zeigt hier wiederum, das Emissionswerte kleiner 10 mg/kWh anzustreben sind (siehe Tabelle 3.3). Somit wäre der Metallfaser-Flächenbrenner für den Betrieb mit Methan noch zu optimieren.

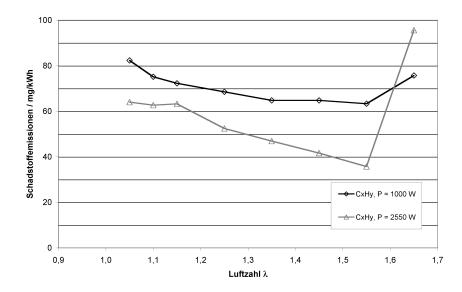
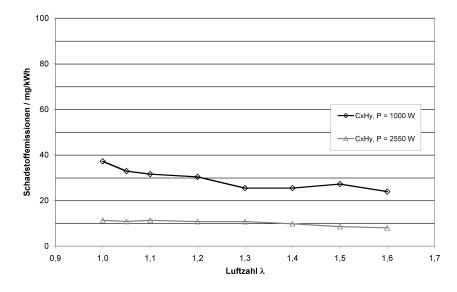


Bild 6.20: Restkohlenwasserstoffe Metallfaser-Flächenbrenner im Reformer, CH_4



 ${\bf Bild~6.21:}$ Restkohlenwasserstoffe Metallfaser-Flächenbrenner im Reformer, ARG 2

Fazit Brenner im Reformer

Die nun vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass beide Brenner hinsichtlich der Emissionen prinzipiell das Potential haben, einen schadstoffarmen Betrieb des Reformersystems zu gewährleisten. Der Metallfaser-Flächenbrenner ist diesbezüglich im Vorteil, da in dem λ -Bereich von 1,1 bis 1,4 für alle Brenngase und Leistungsstufen nach der Auflistung in Tabelle 3.3 sehr geringe Emissionen erzielt werden können. Zur Übersicht sind die λ -Bereiche für minimale Emissionen (Kompromiss für alle betrachteten Komponenten CO, NO_x, C_xH_y) in der Tabelle 6.2 aufgeführt. Zur Verbrennungsoptimierung soll voraussichtlich eine λ -Sonde eingesetzt werden, daher ist die Kenntnis der zugehörigen Sauerstoffkonzentration im Rauchgas ebenfalls in der Tabelle aufgeführt (Vergleiche hierzu auch Bild 6.22).

Tabelle 6.2: Übersicht λ - und O₂-Bereiche für minimale Emissionen

	Flamme	Flamme	Metallfaser	Metallfaser
	ARG 2	CH_4	ARG 2	CH_4
$\lambda_{arepsilon,min}$	>1,10	> 1,25	1,10 - 1,30	1,10 - 1,40
${ m O}_{2feucht}$ / %	> 1,3	> 3,9	1,3 - 3,5	1,7 - 5,6

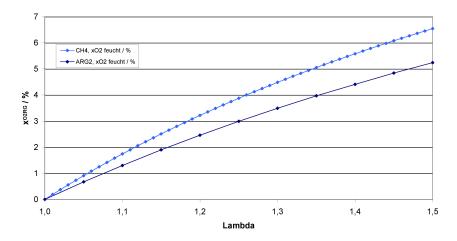


Bild 6.22: Theoretischer Sauerstoffanteil im Rauchgas (T = 40 °C) abhängig von λ

6.3 Temperaturprofile in der Reformer-Brennkammer

Zur Beurteilung des Temperaturprofils im Reformer wurde die Schnittstelle zwischen Reaktionsstufe und Brennkammer mit einer Vielzahl von Temperaturmessstellen ausgestattet. In dem Bild 6.23 sind die Messstellen dargestellt. Es sind zwei Stufenthermoelemente mit jeweils fünf Messstellen im horizontalen Abstand von 50 mm installiert. Die aufsteigende Nummerierung kennzeichnet den Strömungsweg im Reformer. Über dem Umfang haben diese einen Winkel-Abstand von 90 ° und werden daher mit 5-fach axial 0 ° und 90 ° bezeichnet. Die Position 0 $^{\circ}$ kennzeichnet die Ebene, in der die Edukte in den Reformer geleitet werden. Stufenthermoelemente besitzen einen Schutzmantel aus Edelstahl, so dass zum einen die Direktheit der Messung beeinflusst wird und darüber hinaus Wärmeleitung in axialer Richtung stattfinden kann, sie besitzen allerdings den Vorteil, dass mit nur einer Verschraubung fünf Temperaturmessstellen abgedeckt werden können. Als Vergleich und zur Bewertung der Messstellen sind drei Thermoelemente mit direktem Kontakt zur Brennkammerwand (Wand 1 bis 3) in der Position 180 $^{\circ}$ installiert. Schließlich wird der Deckel mit drei weiteren direkten Messstellen überwacht, die vom äußeren Rand mit einem Abstand von 15 mm zum Zentrum führen und somit weiter dem Strömungsweg des Reformates folgen (Deckel 1 bis 3). Die Schnittdarstellung des Reformers in Bild 6.24 verdeutlicht die gesamte Anordnung der Messstellen und den Strömungsweg der Prozessgase in der Ebene 0 $^{\circ}$ - 180 $^{\circ}$.

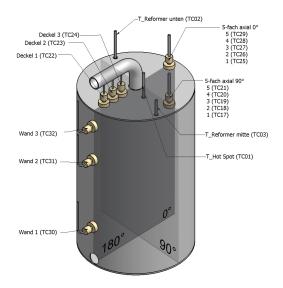


Bild 6.23: Verteilung der Temperaturmessstellen im Reformer

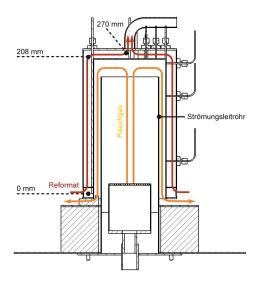


Bild 6.24: Schnitt durch Reformerbrennkammer

6.3.1 Einfluss von Brennkammereinbauten

Das Konzept des Metallfaser-Flächenbrenners erfordert den Einsatz eines Strömungsleitrohres, wie in Bild 6.24 dargestellt. Da dieser Brenner im unteren Bereich der Brennkammer angeordnet ist, wo ebenfalls der Austritt des Rauchgases aus der Brennkammer stattfindet, besteht ohne Leitrohr die Gefahr des Erlöschens der Flamme. Rauchgas gelangt in die Verbrennungszone und beeinträchtigt lokal die Verbrennung. Praktische Tests haben gezeigt, dass ohne Leitrohr der Betriebsbereich des Brenners stark eingeschränkt ist. Lediglich für den Nennbetriebspunkt konnte ein stabiler Betrieb ohne Strömungsleitrohr erzielt werden. Die Variation der Brennerleistung war nicht möglich.

Um den Einfluss des Strömungsleitrohres auf die Wärmeeinbringung qualitativ zu ermitteln, wurde das Temperaturprofil im Nennbetriebspunkt aufgenommen. Der Vergleich ohne und mit Strömungsleitrohr wird in Bild 6.25 dargestellt. Die mit XX - W - 180 gekennzeichnete Kurve beinhaltet die Temperaturmessstellen Wand 1 bis 3 aus Bild 6.23, die Kurve XX - D die Messstellen Deckel 1 bis 3. In dem Diagramm entspricht der Strömungsweg Reformer der Strecke entlang der Reformer-Brennkammer-Wand vom Eintritt des Eduktgases (Position 0 mm, Bild 6.24) bis zum Austritt des Produktgases aus dem Rohr an der Oberseite des Reformerdeckels (Position 270 mm). Die 90 °-Umlenkung von der axialen Wand zum Deckel wird bei allen folgenden Grafiken als gerade Strecke angenommen. Das Rauchgas des Brenners strömt auf der Innenseite der Brennkammer in entgegengesetzter Richtung. Generell wird deutlich, dass die Temperatur vom Reformerdeckel über die Wand bis hin zum Austritt abnimmt. Die maximale Temperatur befindet sich in der äußeren Hälfte und nicht wie zu vermuten wäre im Zentrum des Deckels.

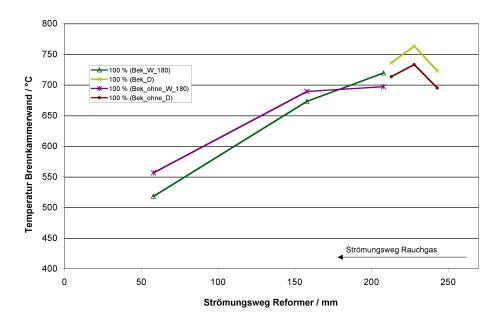


Bild 6.25: Temperaturprofil Brennkammerwand, Metallfaser-Flächenbrenner mit und ohne Strömungsleitrohr (SLR), Brenngas CH₄

Ohne Leitrohr wird im Brennkammerdeckel eine Maximaltemperatur von $T_{max}=730\,^{\circ}\mathrm{C}$ erreicht. Im weiteren Verlauf sinkt die Temperatur schnell unter 700 °C, bleibt aber für den gesamten Bereich oberhalb von 560 °C. Der Temperaturgradient entlang der Brennkammerwand beträgt Δ $T_{Wand}=170\,^{\circ}\mathrm{C}$, das Gesamtprofil ist somit vergleichsweise ausgeglichen und würde eine materialschonende Betriebsweise des Reformers begünstigen. Allerdings ist kein dauerhaft stabiler Betrieb des Metallfaser-Flächenbrenners ohne Leitrohr möglich, dar bei Variation der Leistung und Änderung des Brenngases starke Instabilitäten zu verzeichnen waren, die zum Erlöschen der Flamme führten.

Durch den Einsatz des Strömungsleitrohres hingegen ist eine stabile Verbrennung für alle Betriebspunkte möglich. Das Rauchgas wird in einem definierten Ringspalt geführt, was in einer verbesserten Wärmeübertragung resultiert und somit zur Temperaturerhöhung im oberen Bereich des Reformers führt. Die Maximaltemperatur erreicht $T_{max}=760\,^{\circ}\mathrm{C}$, wodurch ein vollständiger Umsatz der Reformierung begünstig wird. Im weiteren Verlauf folgt eine stetige Abnahme der Temperatur bis hin zu ca. 530 °C im unteren Bereich des Reformers. Der Temperaturgradient beträgt $\Delta T_{Wand}=230\,^{\circ}\mathrm{C}$ was zu einer höheren thermischen Materialbelastung für die Brennkammerwand führt.

6.3.2 Axiale Temperaturprofile im Vergleich

Die Ausprägung des Temperaturprofils über den Umfang des Refomers wird durch die Gegenüberstellung aller axialen Messstellen aus Bild 6.23 (ohne Deckeltemperaturen) in Bild 6.26 deutlich. Es ist zu erkennen, dass die Temperaturen in der Ebene 0°-180° qualitativ einen ähnlichen Verlauf annehmen. Im oberen Bereich des Reformers (Position 210 mm) sind die Messwerte nahezu identisch. Die Messstellen Wand180° weisen Richtung Eintritt des Reformers jedoch kleinere Werte auf. Das kann durch den Effekt der thermischen Leitung bedingt sein, denn es besteht durch das Mantelrohr des Stufenthermoelementes eine axiale Verbindung der Messstellen zwischen dem oberen, heißen und dem unteren, kalten Bereich des Reformers. Dieses Verhalten konnte qualitativ sowohl für unterschiedliche Leistungsstufen als auch für die unterschiedlichen Brennertypen beobachtet werden.

Die Messstellen $Axial90^{\circ}$ weisen im oberen Bereich des Reformers ein abweichendes Profil auf. Das Temperaturmaximum liegt in dem Fall an der Position 158 mm und nimmt Werte vergleichbar zur T_{max} auf dem Brennkammerdeckel an. Auch dieser Verlauf kann charakteristisch für alle Betriebspunkte und Brennertypen festgestellt werden. Da die Edukte an nur zwei Stellen dem Reformerraum zugeführt werden, ist es wahrscheinlich, dass sich trotzt Verteilstruktur im Reformerboden eine ungleichmäßige Strömung über dem Umfang einstellt, mit Vorzugsströmung in der Ebene 0 ° - 180 °. So entstehen Zonen, in denen für die endotherme Reformierreaktion mehr Energie erforderlich ist. Das Strömungsprofil des Rauchgases in der Brennkammer kann hingegen als homogen angesehen werden, da Zu- und Abströmung jeweils über den gesamten Umfang erfolgen. Als Folge daraus nimmt lokal die Temperatur ab.

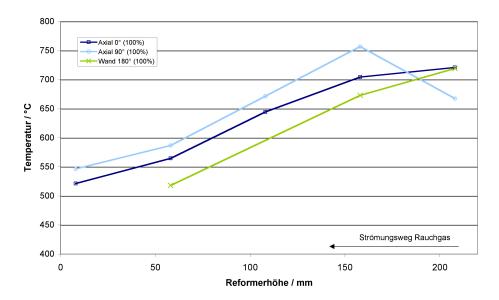


Bild 6.26: Temperaturprofil axial, Vergleich der Messstellen, Metallfaser-Flächenbrenner, Brenngas CH₄

In der Position 90 $^{\circ}$ findet weniger Umsatz statt, die Temperatur bleibt auf erhöhtem Niveau.

6.3.3 Brennertypen im Vergleich

Unter Variation der Leistung wurde für beide Brennertypen das Temperaturprofil entlang der Brennkammerwand aufgezeichnet. In Bild 6.27 sind die Verläufe für 33 und 100 % dargestellt. Die Bezeichnung Bek ist das Synonym für den Metallfaser-Flächenbrenner, ZMI für den Flammenbrenner, D kennzeichnet die Temperaturen im Deckel, W die an der Wand.

Die Maximaltemperatur für beide Brennertypen beträgt ca. $T_{max} = 760$ °C und liegt wiederum im äußeren Bereich des Deckels. Hier wird aufgrund von Konvektion und Strahlung die größte Energiemenge vom Rauchgas auf die Wand übertragen. Für den Teillastfall liegen die Temperaturen um ca. 100 °C niedriger als im Nennbetriebspunkt. Das resultierende Temperaturprofil des Metallfaser-Flächenbrenners (Bek) ist gleichförmig und über einen weiten Bereich auf einem hohen Niveau. Die Stelle der Gasumlenkung (Übergang 208 zu 213 mm) weist bei Nennlast nur eine geringe Temperaturdifferenz auf, zwischen der Maximaltemperatur und der Umlenkungsstelle werden ca. 40 °C gemessen. Der obere Bereich des Reformers wird somit gleichförmig beheizt. Im Gegensatz hierzu weist das Profil des Flammenbrenners (ZMI) im oberen Bereich eine starke Temperaturabnahme auf. Die Differenz zwischen der Maximaltemperatur und der Umlenkungsstelle beträgt ca. 75 °C. Die Temperaturdifferenz über der gesamten Strecke beträgt für beide Brenner im Nennlastpunkt ca. $\Delta T_{Wand} = 230$ °C, im Teillastbereich $\Delta T_{Wand} = 165$ °C für den

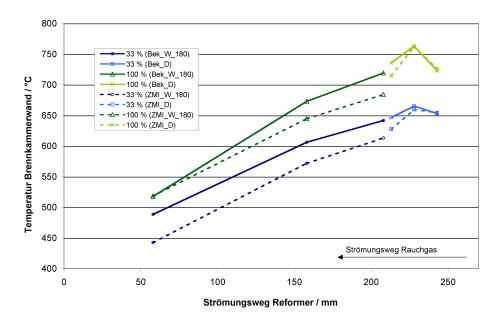


Bild 6.27: Temperaturprofil Brennkammerwand, Metallfaser-Flächenbrenner und Flammenbrenner, Brenngas CH_4

Metallfaser-Flächenbrenner, $\Delta T_{Wand} = 210^{\circ} \text{C}$ für den Flammenbrenner.

Über den gesamten Leistungsbereich betrachtet liegen die Temperaturen für den Metallfaser-Flächenbrenner dichter zusammen, die maximale Temperaturdifferenz zwischen dem unteren Bereich (Eintritt, 0 mm) und dem oberen Bereich des Reformers ist geringer. Eine ausführliche Darstellung aller Temperaturprofile ist dem Anhang B.1 Bild B.1 bis B.8 zu entnehmen. Im Hinblick auf gleichmäßige Wärmeeinbringung ist somit der Metallfaser-Flächenbrenner in Verbindung mit einem Strömungsleitrohr gegenüber dem Flammenbrenner zu bevorzugen.

6.3.4 Variation der Luftzahl

Der Einfluss der λ -Variation auf das Temperaturprofil im Reformer ist in Bild 6.28 dargestellt. Unter Verwendung des Metallfaser-Flächenbrenners und Dosierung von ARG 2 wird deutlich, dass die Luftzahl einen deutlichen Einfluss auf die Temperatur der Brennkammerwand hat. Im oberen Bereich der Brennkammer liegt für $\lambda=1,45$ die Temperatur ca. 50 bis 60 °C niedriger als für $\lambda=1,05$. Zum Eintritt des Reformers reduziert sich die Differenz, die Vorwärmung der Reformeredukte ist somit nahezu unabhängig von λ . Möglicherweise wird durch den erhöhten Volumenstrom die vorgelagerte Wärmeübertragung positiv beeinflusst und so die abgesenkte Temperatur kompensiert.

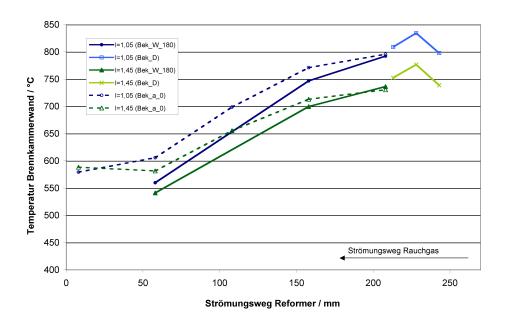


Bild 6.28: Temperaturprofil Brennkammerwand, Metallfaser-Flächenbrenner λ -Variation, Brenngas ARG 2

6.3.5 Verwendung von Anodenrestgas

Die Verwendung unterschiedlicher Brenngase hat messbare Auswirkungen auf die Temperaturverteilung in der Brennkammer. Bei Verwendung des Flammenbrenners wurden unterschiedliche Brenngase auf den Brenner geführt und bei stationären Bedingungen entsprechende Temperaturprofile aufgezeichnet. In Bild 6.29 wird beispielhaft das Profil bei Verbrennung von Methan und ARG 2 miteinander verglichen. Es ist zu erkennen, dass die gemessenen Temperaturen bei Verwendung von ARG 2 durchgängig um ca. 15 bis 25 °C höher liegen als bei CH₄. Im Deckelbereich ist der Unterschied allerdings weniger stark ausgeprägt. Die Ursache hierfür ist durch die unterschiedlichen Brenngaseigenschaften begründet, so liegt nach Abschnitt 3 bei der Verbrennung von ARG 2 für dieselbe Leistung sowohl ein höherer Gesamtvolumenstrom als auch eine höhere spezifische Wärmekapazität des entstehenden Rauchgases vor, was sich positiv auf die Wärmeübertragung auswirkt. Trotz niedrigerer adiabater Verbrennungstemperatur sind höhere Temperaturen zu verzeichnen.

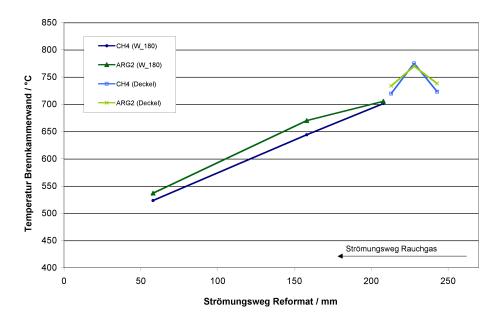


Bild 6.29: Temperatur
profil Brennkammerwand, Flammenbrenner $\lambda=1,2,$ Variation Brenn
gas

6.3.6 Theoretisches Temperaturprofil nach Simulation

Zur Bewertung der Messergebnisse wurden der Flammenbrenner und die Brennkammer des Reformers in einem 3D-CFD Programm vereinfacht modelliert. Die Anfertigung des Modells erfolgte mit fachlicher Unterstützung im Bereich der Strömungssimulation. Die theoretischen Ergebnisse geben lediglich qualitativ die Zusammenhänge in der Brennkammer wieder und dienen dazu, die Messergebnisse zu interpretieren. Es kann sowohl die Strömungs- als auch die Temperaturverteilung des Rauchgases in der Brennkammer qualitativ bewertet werden. Als Randbedingung wurde festgelegt, dass der Brenner mit Anodenrestgas (ARG 2) bei der Nennleistung von $P_{Br} = 2,55 \text{ kW}$ und $\lambda = 1,2 \text{ betrieben}$ wird. Über die Brennkammerwand wird die zur Reformierung im Nennbetriebspunkt erforderliche Wärmeleistung abgeführt. Als Vereinfachung wird eine konstante Wärmestromdichte über die gesamte Brennkammeroberfläche angenommen. Das reale Verhalten der Reformierungsreaktion, die in diesem Fall die Wärmesenke darstellt, ist äußerst komplex und deren Modellierung sehr aufwändig, da der Wärmebedarf der Reformierung mit fortlaufendem Methanumsatz abnimmt und so lokal Unterschiede in der Wärmestromdichte auftreten.

In Bild 6.30 ist die theoretische Temperaturverteilung als axialer Schnitt durch die Brennkammer dargestellt. Aus dem farblichen Verlauf ist zu erkennen, dass die Zonen der maximalen Temperatur (roter Bereich) nicht wie vermutet im Zentrum oberhalb der Flamme auftreten, sondern sich in Form eines Wirbels ringförmig um die Brennermündung zunächst in axialer und dann in radialer Richtung ausbreiten. Durch das Auftreffen der Gase auf den Brennkammerdeckel und die damit verbundene Umlenkung der Gase wird die Reaktionszone verzerrt. Aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit von $v_{str} \approx 3,5$ - 4,5 m/s findet

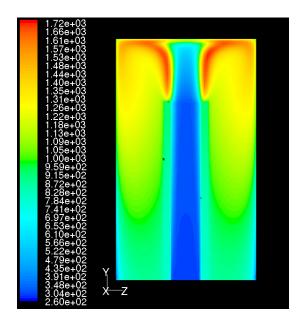


Bild 6.30: Theoretische Temperaturverteilung als Ergebnis einer Simulationsberechnung (T / K)



Bild 6.31: Flammenausbreitung in Glaszylinder, Flammenbrenner, P = 2,55 kW

im Zentrum selbst noch keine Reaktion statt. So ist der charakteristische Verlauf der gemessenen Brennkammerdeckeltemperaturen mit dem Maximum im äußeren Deckelbereich zu erklären. Die berechnete maximale Temperatur entspricht mit 1720 K in etwa der adiabaten Verbrennungstemperatur des ARG 2 für $\lambda=1,2$ ($T_{ad,ARG2}=1780$ K). Im weiteren Verlauf nimmt die Rauchgastemperatur ab, bis das Gas mit einer mittleren Temperatur von ca. 750 bis 850 K die Brennkammer im unteren Bereich verlässt, was in guter Näherung der gemessenen Temperatur des Rauchgases am Brennkammeraustritt entspricht. Auch der Vergleich zu dem Bild 6.31, in dem die reale Flammenausbreitung in einem Glaszylinder bei vergleichbarer Strömungsgeometrie beobachtet werden kann, zeigt, dass die Simulationsergebnisse qualitativ plausibel sind. Die reale Form der Flammenausbreitung entspricht der theoretischen Form mit Wirbelbildung am Deckel.

Das Bild 6.32 zeigt schließlich den Temperaturverlauf entlang der Brennkammerwand. Hierin werden die Simulationswerte den gemessenen Werten für den oben dargestellten Betriebspunkt gegenübergestellt. Es bestätigt nochmals, dass das Temperaturmaximum nicht an der Position 270 mm (Zentrum Brennkammerdeckel), sondern der Position 230 mm liegt. Der starke Temperaturabfall in Richtung Eintritt des Reformers bei der Simulation ist durch die vereinfachte Annahme der gleichmäßigen Wärmeabfuhr über der gesamten Brennkammerwand zu begründen und stimmt nicht mit dem gemessenen Verlauf überein. Die mittlere Austrittstemperatur des Rauchgases ist jedoch wiederum plausibel.

Es wird darüber hinaus deutlich, dass im Übergang vom Deckel zur Wand, der von der Messung nicht detailliert genug erfasst werden kann, sehr starke Temperaturgradienten von $\Delta T \approx 10$ °C/mm auftreten können, was wiederum negative Auswirkungen auf die

Dauerhaltbarkeit der Reformerbrennkammer haben kann.

Um auch quantitativ gültige Aussagen durch die Modellierung zu erhalten und so eine Übertragbarkeit des Modells auf andere Fragestellungen zu gewährleisten, ist eine ausführlichere Betrachtung insbesondere der Reformierungsreaktion und der daraus folgenden örtlich veränderlichen Wärmeabfuhr mit einzubeziehen.

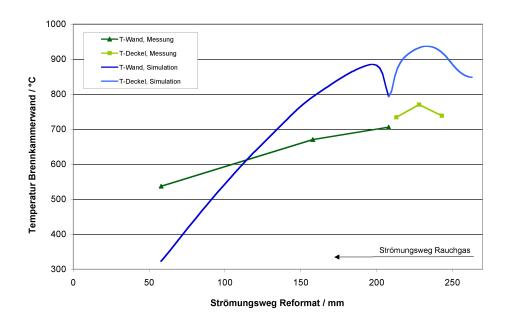


Bild 6.32: Temperaturprofil Brennkammerwand, Flammenbrenner, ARG 2, Vergleich Simulation Messung

6.4 Bewertung der Brennerkonzepte

In diesem Abschnitt werden die getesteten Brennerkonzepte abschließend gegenübergestellt. Die zwei Brennertypen können mit allen definierten Brenngaszusammensetzungen erfolgreich betrieben werden. Trotz guter thermischer Eigenschaften des Brennervliesmaterials weist der Metallfaser-Flächenbrenner voraussichtlich Schwächen bei der Lebensdauer auf. Anhand der mikroskopischen Aufnahmen der Vliesoberfläche bei 200-facher Vergrößerung ist zu erkennen, dass die dünnen Metallfasern nach einer Betriebsdauer von ca. 1.000 h eine deutliche Veränderung in der Struktur erfahren haben (siehe Bild 6.33 und 6.34). Einzelne Fasern sind sehr spröde und lösen sich aus dem Vlies, so dass dauerhafte und zyklische Belastungen zu einer frühzeitigen Alterung des Brenners führen können. Der ZMI Brenner weist aufgrund seiner Kompaktheit hingegen voraussichtlich eine höhere thermische Belastbarkeit und somit eine höhere Lebensdauererwartung auf, hier können innerhalb der Tests keine signifikanten Schwächen festgestellt werden.

Die Leistungs-Modulierbarkeit ist mit einer Spreizung von 1/6 für beide Brenner ausreichend. Bezüglich der Schadstoffemissionen ist es für beide Brenner möglich, durch Luftmen-

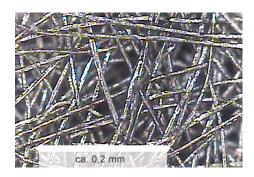


Bild 6.33: Brennervlies 200-fach vor Gebrauch

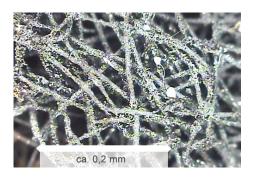


Bild 6.34: Brennervlies 200-fach nach ca. 1000 Std.

genanpassung einen emissionsarmen Betriebspunkt einzustellen, wobei hier der Metallfaser-Flächenbrenner insgesamt über einen größeren Bereich kleinste Emissionen aufweist. Bezüglich der Wärmeübertragung in der Brennkammer zeigt der Flächenbrenner ebenfalls ein vorteilhaftes Verhalten. Hier nimmt der Strahlungsanteil der Brennerfläche einen positiven Einfluss. Des Weiteren entstehen durch den Metallfaser-Flächenbrenner sehr geringe Druckverluste (Luft- und Gasseitig kleiner 20 mbar), was sich vorteilhaft auf die Mediendosierung auswirkt. Der Flammenbrenner bietet allerdings im Hinblick auf den Druckverlust noch Optimierungspotential, so dass er in diesem Punkt mit dem Flächenbrenner konkurrieren kann. Die Konstruktion des ZMI ist deutlich kompakter, was für die voraussichtlichen Herstellungskosten einen Vorteil darstellt. Die Materialkosten für das Metallvlies sind dagegen hoch, die Konstruktion ist aufwändiger, beispielsweise ist einer Positionierung der Zünd- und Überwachungselektroden an der Brenneraußenseite erforderlich, wodurch spezielle Lösungen zur Integration und Isolierung des Brenners in dem Reformer zu entwerfen sind.

Beide Brennerkonzepte bieten somit technisch konkurrenzfähige Alternativen mit jeweils spezifischen Vor- und Nachteilen. Für die geplante Anwendung spielen im hohen Maße auch wirtschaftliche Gesichtspunkte eine Rolle, die innerhalb dieser Arbeit allerdings nicht adressiert wurden. Die zusammenfassende Bewertung der beiden Brennerkonzepte ist in der Tabelle 6.3 dargestellt.

Kriterium	Anforderung / Werte	Flammen-	Flächen-
		brenner	brenner
Brenngaseigenschaften	CH ₄ , ARG 1 bis 3	+	+
Thermische Belastung / °C	> 900	+	О
Leistung / Modulierbarkeit / kW	0,5 bis 3,0 / 1/6	+	+
Schadstoffemissionen ε / mg/kWh	$\mathrm{CO} < 60,\mathrm{NO_x} < 70$	+	++
Wärmeübertragung	Strahlung u. Konvektion	О	+
Druckverlust Δp / mbar	< 100, (< 20)	-	+
Konstruktion	Kompaktheit, thermische	++	-
	Beständigkeit, Integrier-		
	barkeit		
Kosten (Abschätzung)		+	_

Tabelle 6.3: Bewertungsmatrix Brenner; + gut, O neutral, - schlecht / nicht

6.5 Luftversorgungskomponenten

Die in Abschnitt 4.2 vorgestellten Gebläse wurden auf einem separaten Teststand vermessen. Mit der in Bild 6.35 dargestellten Anordnung bestand die Möglichkeit, reproduzierbare Testbedingungen zu erzeugen und so die Gebläse objektiv miteinander zu vergleichen. Es wurden Gebläsekennlinien aufgenommen und die zugehörige Leistungsaufnahme ermittelt. Mit den Messergebnissen können die Gebläse in Bezug auf die in Abschnitt 3.2.2 aufgeführten Kriterien bewertet und ausgewählt werden.

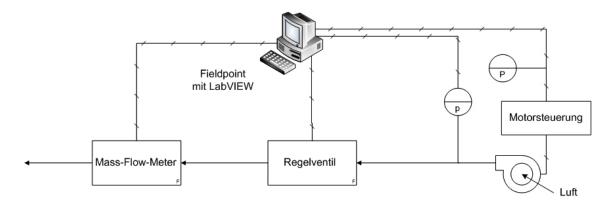


Bild 6.35: Teststand zur Gebläsevermessung

6.5.1 Gebläsekennlinie

Die Erstellung von Gebläsekennlinien, die den erzielbaren Fördervolumenstrom eines Gebläses in Abhängigkeit des Gegendruckes wiedergeben, erfolgte für jeweils konstante Drehzahlen durch gezieltes Androsseln des Druckes mit Hilfe eines Regelventils. Mit steigendem Gegendruck, gemessen anhand von Δp_{st} , sinkt der förderbare Volumenstrom. So ergibt sich für jedes Gebläse ein charakteristischer Verlauf. In Bild 6.36 ist zusammenfassend der Vergleich der Kennlinien bei den eingestellten Minimal- bzw. Maximaldrehzahlen der jeweiligen Gebläse dargestellt. Zwischen den Drehzahlgrenzen befindet sich jeweils das Kennfeld eines Gebläses. Zusätzlich ist beispielhaft die Verbraucherkennlinien (VKL) des Flammenbrenners ZMI 25 im realen Reformerbetrieb eingezeichnet (Trendlinie ab $\dot{V}=45$ l/min). Auch bei der Aufzeichnung der VKL wurde lediglich Δp_{st} berücksichtigt. Werden Gebläse und Verbraucher zu einem System zusammengeschaltet, so ergibt sich der Arbeitspunkt des Systems in dem Schnittpunkt von GKL und VKL. Das bedeutet, dass durch Drehzahlvariation alle Punkte im Gebläsekennfeld auf der VKL eingestellt werden können, sofern sie im Drehzahlbereich zwischen n_{min} und n_{max} des Gebläses liegen.

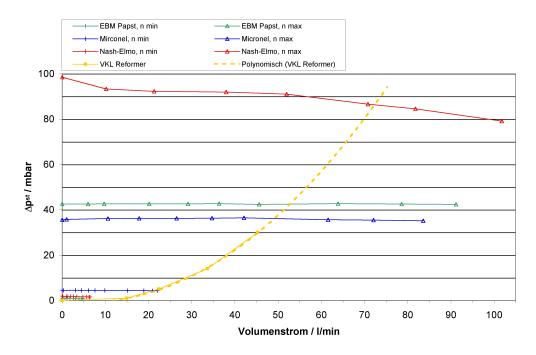


Bild 6.36: Vergleich Gebläsekennlinien und Verbraucherkennlinie

Der Vergleich zeigt, dass das Gebläse von Micronel den geringsten Druckaufbau erzielt und zudem über die kleinste Modulationsbreite verfügt. Für den Einsatz mit einem Flammenbrenner, der einen höheren Druckaufbau erfordert, ist es nur beschränkt geeignet. Das Gebläse von EBM Papst erreicht einen etwas höheren Druckaufbau als das Micronel-Gebläse. Auch kann die Drehzahl weiter abgesenkt werden, was die Modulationsbreite vergrößert. Damit ist das Gebläse von EBM sehr gut geeignet für die Kombination mit dem Vliesbrenner. Das Gebläse von Nash-Elmo weist die größten Reserven im Bezug auf Volumenstrom

und Druckaufbau auf. Für die dargestellte Anwendung ist dieses Gebläse eigentlich überdimensioniert. Durch seinen weiten Modulationsbereich wäre es zwar für beide betrachteten Brennerkonzepte prinzipiell geeignet. Die Baugröße und vor allen Dingen der Preis sprechen jedoch gegen den Einsatz in einem Brennstoffzellenheizgerät.

6.5.2 Leistungsaufnahme

Die Bewertung der Leistungsaufnahme erfolgt mit Hilfe der in Bild 6.37 dargestellten Messgrößen für Volumenstrom und Druckerhöhung. Es wird deutlich, dass alle Gebläse im Leistungsbereich zwischen 10 und 25 W liegen und damit prinzipiell die gestellten Anforderungen erfüllen können. Für die beiden Radialgebläse besteht eine deutliche Abhängigkeit zwischen Leistung und Volumenstrom, das Seitenkanalgebläse weist hingegen keine eindeutige Staffelung auf, was ein weiterer Hinweis auf die Überdimensionierung des Seitenkanalgebläses ist. Zur genauen Bewertung sind beispielhaft zwei mögliche Arbeitspunkte (AP1 und 2) eingezeichnet, aus denen hervorgeht, dass das Gebläse von EBM Papst die geringste Leistungsaufnahme aufweist (z.B. P=19 W in AP2). Unter Berücksichtigung des Dauerbetriebs dieser Gebläse ist auch ein kleiner Unterschied als klarer Vorteil zu bewerten.

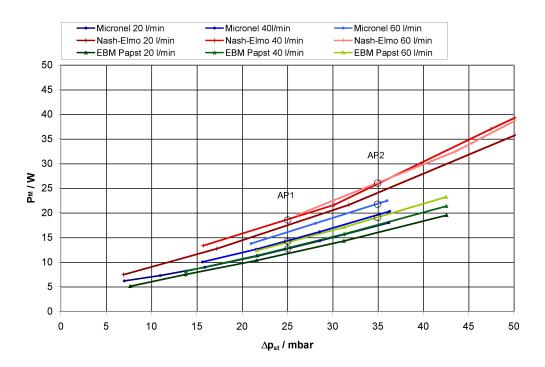


Bild 6.37: Leistungsaufnahme der Gebläse

Die Gesamtbewertung aller Gebläse ist in der Tabelle 6.4 zusammengefasst. Unter Berücksichtigung der wesentlichen Kriterien insbesondere der zu erwartenden Herstellungskosten bei Massenfertigung, ist das Gebläse von EBM Papst für die Kombination mit dem Vliesbrenner am Besten geeignet. Es vereint kompakte Abmessungen, eine gute Modulierbar-

keit und eine befriedigende Druckerhöhung, mit der geringsten Leistungsaufnahme und den niedrigsten Kosten in diesem Vergleich. Für den Einsatz mit einem konventionellen Gasbrenner, könnte auf das Gebläse von Nash-Elmo zurückgegriffen werden. Es bietet wesentlich größere Druckreserven bei ansonsten ähnlich guten Eigenschaften. Der hohe Preis und die Baugröße fallen jedoch sehr negativ ins Gewicht. Die Stärke des Gebläses von Micronel ist die extreme Kompaktheit, die durch eine hohe Drehzahl gewonnen wird. Hieraus resultiert jedoch wiederum eine hohe Materialbelastung und eine starke Geräuschentwicklung, dessen Reduktion weitere Maßnamen erfordert.

Tabelle 6.4: Gebläsebewertung: + gut, O neutral, - schlecht / nicht

Kriterium	Micronell	EBM Papst	NashElmo
Druckerhöhung Δp_{st}	O	О	++
Volumenstrom \dot{V}_L	+	+	++
Modulierbarkeit	O	О	+
Leistungsaufnahme P_M	+	++	О
Regelbarkeit	+	+	+
Pulsation	+	+	+
Lebensdauer	-	+	+
Geräuschentwicklung	-	О	О
Abmessungen	++	+	_
Kosten	O	+	_
Probleme im Betrieb	Anlaufprobleme,	keine	keine
	frühzeitiger		
	Ausfall		
geeignet für Vliesbrenner	+	++	++
geeignet für ZMI 25	О	О	+

6.6 Sensorik

6.6 Sensorik

In den folgenden Abschnitten soll die Funktionsprüfung von unterschiedlichen Sensoren beschrieben werden. Anhand der Betrachtungen in Abschnitt 4.3 werden die Ionenstrommessung zur Flammenüberwachung, der Sauerstoffsensor und der CO-Sensor zur Regelung näher betrachtet und hinsichtlich der in Abschnitt 3.2.3 definierten Anforderungen bewertet.

6.6.1 Verbrennungsüberwachung

Als sinnvolles Verfahren zur Verbrennungsüberwachung in einem BZH wird derzeit die Ionenstrommessung angesehen. Für ein Ionenstromsignal von I=5 bis 50 μ A ist beispielsweise laut Herstellerangaben eines Feuerungsautomaten ein sicherer Betrieb mit stabiler Flamme gewährleistet [21]. Um die generelle Funktion der Ionenstrommessung zur Flammenüberwachung für beide Brennerkonzepte nachzuweisen, wurden unter Variation von λ für unterschiedliche Leistungen und Gasqualitäten das Ionenstromsignal aufgenommen. In den Bildern 6.38 und 6.39 ist die am Feuerungsautomat gemessene Ionenstromstärke in Abhängigkeit von λ dargestellt. Es wird unterschieden nach der Verbrennung von Methan und ARG.

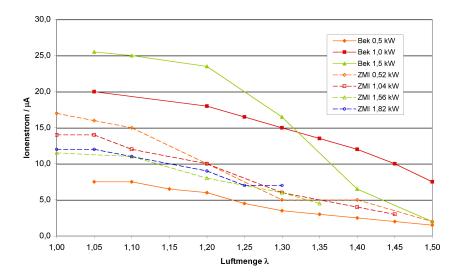


Bild 6.38: Ionisationsstrom in Abhängigkeit von λ , CH₄

Bei der Verbrennung von Methan ist eine deutliche Abhängigkeit der Stromstärke von λ zu erkennen. Bei stöchiometrischer Verbrennung ($\lambda=1$) sind jeweils die maximalen Werte zu verzeichnen. Mit steigendem λ sinkt die Strömstärke unter 5 μ A. Diese Abhängigkeit ist bei der Verbrennung von ARG 2 deutlich schwächer ausgeprägt. Zwar liegen die absoluten Werte insgesamt tiefer, für den gesamten λ -Bereich und beide Brenner kann jedoch ein nahezu konstantes Ionenstromsignal detektiert werden.

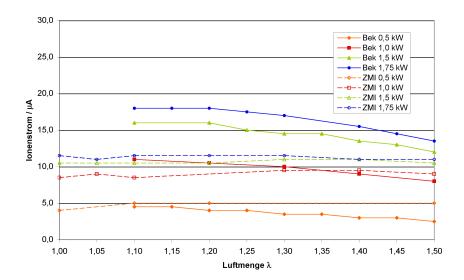


Bild 6.39: Ionisationsstrom in Abhängigkeit von λ , ARG 2

Vergleicht man nun die Brennertypen untereinander, so wird deutlich, dass im Flammenbrenner (ZMI) das Ionenstrommaximum lediglich bei 17 μ A liegt, jedoch nur eine geringe Abhängigkeit von der eingestellten Leistung zu verzeichnen ist. Das Ionisierungspotential des Metallfaser-Flächenbrenners ist hingegen deutlich höher. Bei hoher Leistung und der Verbrennung von Methan können bis zu 26 μ A detektiert werden. Allerdings ist auch eine deutliche Abhängigkeit von der eingestellten Leistung zu verzeichnen. Hier wirkt sich die Variation des Flammenbildes unter Variation der Leistung bzw. der Leistungsdichte aus. Hohe Leistungen erzeugen eine stärkere Aufheizung der Ionisationselektroden, so dass relativ ein höheres Potential gemessen wird (siehe hierzu auch Bild 5.7 und 5.8).

Zur Bewertung des Ionisationspotentials bei der Verbrennung von Anodenrestgas wurde auf Basis von ARG 2 der Anteil von Methan im Brenngas stufenweise abgesenkt. In Bild 6.40 ist zu erkennen, dass die Stromstärke mit fallendem Methananteil stark absinkt, bis schließlich kein Ionsisationsstrom mehr gemessen werden kann. Der Betrieb ohne signifikanten ${\rm CH_4}$ Anteil ist demnach nicht möglich.

Für beide Brennerkonzepte ist es schließlich möglich, mit Hilfe der Ionisationsstrommessung eine zuverlässige Verbrennungsüberwachung aufzubauen. Jedoch zeigt der Flächenbrenner eine hohe Empfindlichkeit in Bezug auf die Elektrodenposition. Es ist eine präzise Justage der Elektroden erforderlich.

6.6.2 Verbrennungsregelung

Die Messergebnisse des Ioninisationsstroms zeigen, dass eine SCOT-Regelung kein sicheres Konzept zur Verbrennungsregelung bietet. Aufgrund der stark variierenden Gaszusammensetzung und der Variation der Leistung entsteht eine Mehrdeutigkeit des Sensorsignals in Abhängigkeit von λ . Eine eindeutige Interpretation des Messsignals wäre ohne Kenntnis

6.6 Sensorik

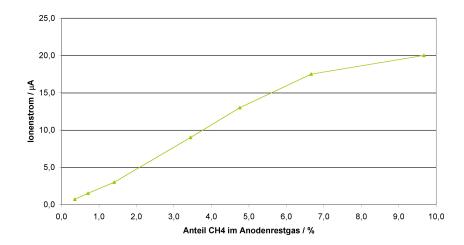


Bild 6.40: Ionisationsstrom in Abhängigkeit von CH₄-Anteil im ARG, Flächenbrenner, $\lambda=1,3,\,P=1,5$ kW

der Gaszusammensetzung nicht möglich. Dieses Verfahren bietet für die Anwendung in einem BZH somit nicht die versprochene Flexibilität und wird daher nicht weiter verfolgt.

Im Folgenden wird die Funktion der in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen λ -Sonde praktisch getestet. Hierzu wird bei der Verbrennung von Methan in der Modellbrennkammer eine gezielte λ -Variation mittels MFC durchgeführt und dabei das Messsignal der λ -Sonde aufgezeichnet. In der Grafik 6.41 ist der theoretische und der gemessene Verlauf des Sauerstoffgehaltes im Rauchgas dargestellt. Die Messergebnisse zeigen im Vergleich zu den theoretischen Werten eine sehr gute Übereinstimmung, so dass der betrachtete Sensor zur Detektion des Restsauerstoffgehaltes prinzipiell gut geeignet ist und zur Verbrennungsregelung und -optimierung eingesetzt werden kann. Detailliertere Betrachtungen zu der Anwendung des Regelungskonzeptes folgen in Abschnitt 6.7.

Der praktische Funktionsnachweis des CO-Sensors erfolgte zunächst durch die gezielte Beaufschlagung mit CO. Der Sensor wurde einem Probengas mit variierendem CO-Anteil (225 bis 5 ppm in N_2) ausgesetzt und dabei das Sensorsignal und das Messsignal der Gasanalyse (CO ppm) aufgezeichnet. Aus Bild 6.42 geht hervor, dass die vorgegebenen CO-Stufen vom Sensor deutlich detektiert werden. Das Ansprechverhalten ist allerdings recht träge, erst nach einer Dauer von ca. 10 Minuten strebt das Signal gegen einen Grenzwert. Bei geringeren CO-Anteilen sinkt die Ansprechzeit.

Im Anschluss erfolgt wiederum der Test in der Modellbrennkammer mit realem Rauchgas. Durch gezielte λ -Variation wird eine Änderungen der CO-Emissionen provoziert. Als Vergleichsmass für den Sensor wurde wiederum das Messsignal der Gasanalyse zu Grunde gelegt. Die λ -Stufen sind durch den Sauerstoffgehalt im Rauchgas gekennzeichnet. Die Darstellung in Bild 6.43 verdeutlicht, dass keine eindeutige Zuordnung vom gemessenen CO-Anteil zum Sensorsignal hergestellt werden kann. Trotz deutlicher Stufen von ca. 10 bis 20 ppm findet nur eine marginale Änderung des Sensorsignals statt. Zudem wird im Gegensatz

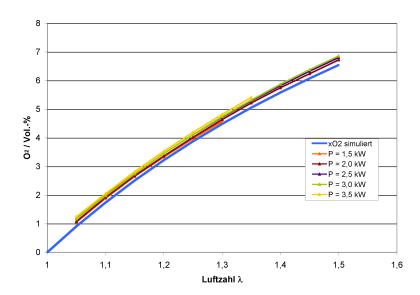


Bild 6.41: Restsauerstoff im Rauchgas, λ -Sonde im Vergleich zu theoretischen Werten

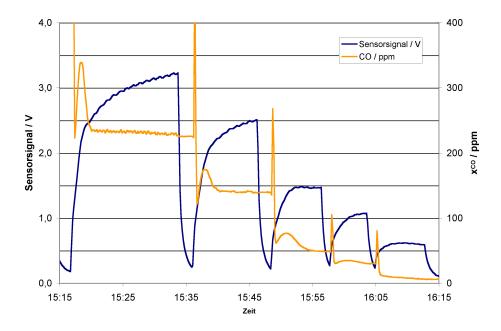


Bild 6.42: CO-Sensorsignal im Probengas (CO in N₂)

zu dem Verhalten bei Probengas das minimale Sensorsignal für hohe CO-Anteile erreicht. In der vorliegenden Gasmatrix (Rauchgas) ist demnach die Verwendung des Sensors zur Verbrennungsregelung nicht zu empfehlen, dar die Grundanforderungen nicht erfüllt werden. Der Zusammenhang zwischen der CO-Konzentration und der Luftmenge, die durch den Sensor z.B. durch Drehzahlregelung des Gebläses beeinflusst werden soll, ist nicht eindeutig. Der Sensor wird daher in den weiteren Untersuchungen nicht berücksichtigt.

6.7 Brennerstrecke 111

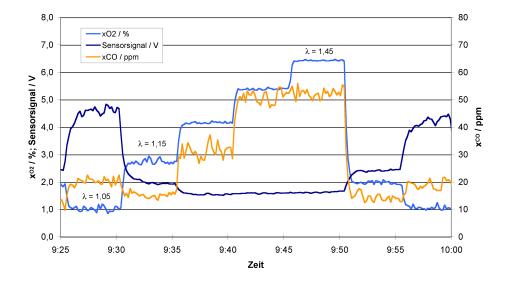


Bild 6.43: CO-Sensorsignal im Rauchgas, Verbrennung CH_4 , λ -Variation

6.7 Brennerstrecke

Zur Erstellung einer einsatzfähigen Brennerstrecke wurden die Komponenten Brenner, Gebläse und Sauerstoff-Sensor in der in Bild 6.44 dargestellten Weise miteinander verschaltet. Es kam der Metallfaser-Flächenbrenner von Bekaert, das Gebläse von EBM Papst und die beschriebene λ -Sonde von Bosch zum Einsatz. Das Bild 6.45 zeigt die Kombination aus Brenner und Gebläse. Das Signal des Lambda-Meters wurde durch einen in LabVIEW integrierten PID-Regler mit der Motorsteuerung gekoppelt. Durch die Vorgabe des Restsauerstoffgehaltes war es möglich, die Drehzahl des Gebläses und somit die geförderte Luftmenge an den Betriebspunkt des Brenners anzupassen.

6.7.1 Brennerstrecke in der Modellbrennkammer

Die Brennerstrecke wurde wie in Bild 6.44 dargestellt in die Modellbrennkammer integriert, so dass neben der generellen Funktionsprüfung der Brennerstrecke zudem die Schadstoffemissionen aufgezeichnet werden konnten. Zunächst erfolgte die Bewertung und Einstellung der Regelstrecke. Hierzu wurden die Totzeit des Systems bestimmt, was einen qualitativen Eindruck über die Regelbarkeit des Systems erbringt. Zudem wurden nach dem empirischen Verfahren von Ziegler und Nichols die PID-Parameter ermittelt. Die eigentliche Funktionsprüfung beinhaltete die Punkte Lambda-Variation, Leistungsvariation und Brenngasvariation, wodurch die typischen Betriebspunkte des Reformerbrenners wiedergegeben werden. Im Folgenden wird die Funktionsprüfung detaillierter beschrieben.

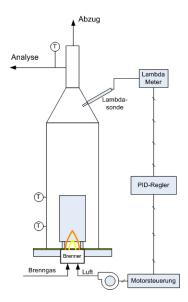


Bild 6.44: Brennerstrecke und Modellbrennkammer schematisch



Bild 6.45: Einheit aus Brenner und Gebläse

Bestimmung der Totzeit des Systems

Die Totzeit eines Regelsystems ist ein qualitativer Indikator für die Regelbarkeit dieses Systems. In Bild 6.46 ist die Bestimmung der Totzeit des System und der Ansprechzeit des Sensors dokumentiert. Zum Zeitpunkt t=3 Sekunden wird dem stabilen System eine Sollwertänderung der Steuerspannung aufgeprägt, um den Luftvolumenstrom zu erhöhen. Ca. eine Sekunde später reagiert das Gebläse mit einer Drehzahlerhöhung. Zum Zeitpunkt t=7 Sekunden antwortet der Sensor auf diese Änderung mit einer ersten Erhöhung des Sauerstoffsignals, die Totzeit beträgt also ca. 4 Sekunden. Bis der neue Sauerstoffendwert konstant ist, vergehen weitere 20 Sekunden, die gesamte Ansprechzeit des Sensors in dem dargestellten System beträgt also ca. 24 Sekunden. Das System reagiert demnach relativ träge auf Änderungen. Da in einem stationären BZH keine hohe Dynamik gefordert wird, kann dieses Verhalten zunächst als unkritisch betrachtet werden. Die weiteren Messungen müssen die Funktionsfähigkeit zeigen.

Ermittlung der PID-Parameter nach Ziegler und Nichols

Für die vorhandene Anwendung wird ein PID-Regler ausgewählt. Dieser Regler besteht aus aus einem proportional, einem integral und einem differentiell wirkenden Anteil, für die jeweils systemspezifische Parameter K_P , K_I und K_D zu ermitteln sind. Der Wert der Stellgröße $u_R(t)$ berechnet sich aus der Summe der drei Parameter-Anteile zu:

6.7 Brennerstrecke 113

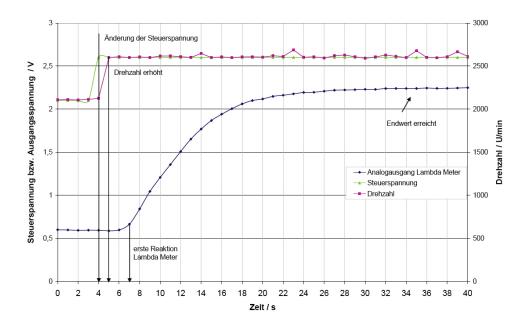


Bild 6.46: Bestimmung der Totzeit in der MBK durch Aufprägung einer Drehzahländerung

$$u_R(t) = K_P \cdot e(t) + K_I \cdot \int e(T)dT + K_D \cdot \frac{de(t)}{dt}$$
 wobei gilt (6.1)
 $K_I = \frac{K_P}{T_I}$ und $K_D = K_P \cdot T_D$.

$$K_I = \frac{K_P}{T_I} \quad \text{und} \quad K_D = K_P \cdot T_D.$$
 (6.2)

Der P-Anteil $(K_P \cdot e(t))$ der Stellgröße wirkt proportional zur momentanen Regelabweichung e(t). Über den I-Anteil fließt die Zeitdauer ein. Je länger die Regelabweichung dauert, desto stärker wird der I-Anteil an der Stellgröße. Daraus folgt auch, dass Regler mit I-Anteil im Idealfall keine bleibende Regelabweichung aufweisen. Die Änderungsgeschwindigkeit der Regelabweichung geht schließlich über den D-Anteil in die Stellgröße ein $(K_D \cdot de(t)/dt)$. Im Augenblick des Auftretens einer Regelabweichung (t=0) reagiert ein PID-Regler sofort, da in diesem Moment auch die Änderungsgeschwindigkeit (de/dt) sehr groß ist. Hier bildet also der D-Anteil den maßgeblichen Wert für Stellgröße.

Die rein theoretische Bestimmung der Regelparameter einer Regelstrecke setzt eine sehr genaue mathematische Beschreibbarkeit des Regelsystems voraus. Durch die Vielzahl der Einflussparameter auf das System ist die theoretische Ermittlung sehr aufwändig. In der Praxis wird daher häufig das empirische Verfahren von Ziegler und Nichols angewendet, was in der Regel ein befriedigendes Übertragungsverhalten des geschlossenen Regelkreises zur Folge hat. Bei diesem Schwingungsverfahren wird ausgenutzt, dass die dynamischen Eigenschaften eines einfachen Regelkreises (Regelstrecke und einfacher P-Regler) stark vom Verstärkungsfaktor K_P abhängen. Der PID-Regler wird also zunächst als einfacher P-Regler betrachtet und so charakteristische Werte des Regelkreises ermittelt. Das Verfahren läuft insgesamt nach den folgenden Schritten ab:

- 1. Einstellung als reiner P-Regler: $K_I = 0, K_D = 0,$
- 2. Erhöhung von K_P bis zur Stabilitätsgrenze, an der die Regelgröße gleichmäßig zu schwingen beginnt,
- 3. Ablesen von $K_{P,krit}$,
- 4. Bestimmung der kritischen Periodendauer T_{krit} ,
- 5. Berechnung der Regelparameter nach der Vorschrift aus Tabelle 6.5.

 Tabelle 6.5: Berechnung von Regelparametern nach Ziegler und Nichols

Reglertyp	K_P	T_{I}	T_D
P	$0.5 \cdot K_{P,krit}$	-	-
PI	$0.45 \cdot K_{P,krit}$	$0.85 \cdot T_{krit}$	-
PID	$0.6 \cdot K_{P,krit}$	$0.5 \cdot T_{krit}$	$0.12 \cdot T_{krit}$

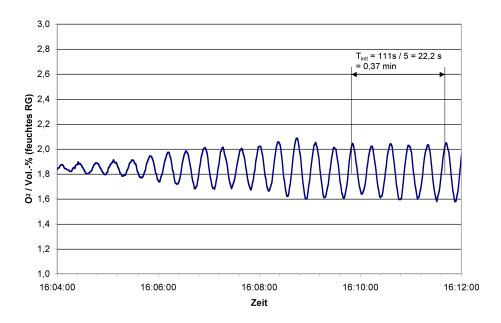


Bild 6.47: Ermittlung der kritischen Periodendauer, Brennerstrecke in Modellbrennkammer, Verbrennung von CH_4

Der Verlauf der gemessenen Regelgröße $O_{2,ist}$ in Bild 6.47 zeigt für die oben beschriebene Brennerstrecke die Anwendung des Verfahrens bei der Verbrennung von Methan, einer Leistung von $P_{Br}=1,5$ kW und einer Sollwertvorgabe des Sauerstoffgehaltes von $O_{2,soll}=1,76\%$ ($\lambda=1,1$). Nach einer Aufheizzeit von etwa 30 Minuten, wurde der P-Regler aktiviert. Der Verstärkungsfaktor wurde zunächst auf einen Wert von $K_P=0,030$ eingestellt (16:04 Uhr) und im Anschluss schrittweise erhöht. Bei einem Wert von $K_P=0,115$

6.7 Brennerstrecke 115

stellte sich schließlich eine stabile Dauerschwingung ein (16:09 Uhr). Der Regelkreis befindet sich im so genannten kritischen Zustand. Mit Hilfe der aufgezeichneten Daten läßt sich dann die zugehörige kritische Periodendauer zu $T_{krit}=22,2$ s=0,37 min bestimmen. Mit Hilfe der Berechnungsvorschrift aus Tabelle 6.5 ergeben sich insgesamt die folgenden Parameter:

- $K_{P,krit} = 0.115$,
- $T_{krit} = 0.37 \text{ min},$
- $K_P = 0.069$,
- $T_I = 0.185 \text{ min},$
- $T_D = 0.044 \text{ min.}$

Diese Parameter wurden in den durch die Steuerung des Teststandes zur Verfügung stehenden PID-Regler eingegeben und so die weiteren Untersuchungen durchgeführt.

Variation von λ

Um eine gezielte λ -Variation durchführen zu können, ist die Kenntnis der zugehörigen Sauerstoffkonzentrationen im Rauchgas bei der Verbrennung von CH₄ und ARG erforderlich. Aus den Betrachtungen der Verbrennungsrechnungen in Abschnitt 2.2.1 wurden diese Werte ermittelt und in der Tabelle 6.6 aufgelistet (vergleiche hierzu auch Bild 6.22).

Tabelle 6.6: Sauerstoffgehalt im feuchten Rauchgas, theoretische Werte

	x_{O2} / $\%$		
λ	CH_4	ARG	
1,1	1,76	1,32	
1,2	3,25	2,49	
1,3	4,25	3,53	
1,4	5,62	4,45	
1,5	6,54	5,24	
1,6	7,39	6,00	

Für den Funktionstest wurde der Brenner mit den zuvor eingestellten Regelparametern zunächst in einen stationären Punkt gefahren. Durch Änderung der Sollwertvorgabe des Rest-Sauerstoffgehaltes erfolgte die Variation von λ für die beiden Brenngase. Im Bild 6.48 ist zu erkennen, dass bei der Verbrennung von Methan nach einer kurzen Einschwingdauer der geforderte Sauerstoff-Sollwert stabil eingeregelt werden kann. Sowohl eine Erhöhung als auch ein Absenken der Wertes ist möglich.

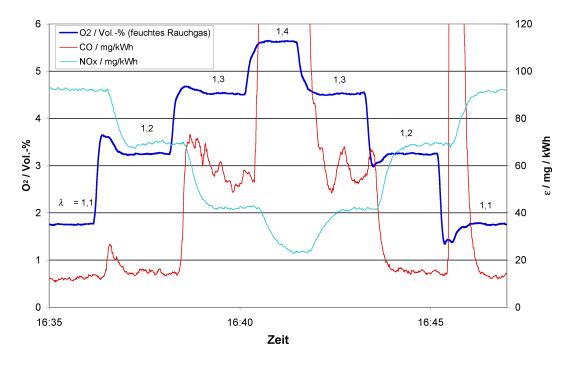


Bild 6.48: Brennerstrecke in MBK, λ -Variation, Brenngas CH₄

Der Betrieb mit Anodenrestgas zeigt ein noch stabileres Verhalten (Bild 6.49). Ein Überschwingen des Reglers bei Sollwertänderung war weder bei steigendem noch bei fallendem λ zu beobachten. Durch den insgesamt höheren Volumenstrom bei Verbrennung von ARG (vgl. hierzu Tabelle 3.2) steigt der Gegendruck im Brenner. Kleine Ungenauigkeiten oder Schwankungen in der Drehzahl, die durch die Regelung verursacht werden, resultieren somit nicht direkt in Abweichungen des gemessenen Sauerstoffwertes, das System ist stabiler.

Der in Abschnitt 6.2.1 ermittelte Verlauf der Schadstoffemissionen in Abhängigkeit von λ konnte für beide Brenngase bestätigt werden.

Variation der Leistung

Die Funktionsprüfung der Brennerstrecke bei Leistungsvariation erfolgte mit einem konstanten λ -Wert in einem Leistungsbereich zwischen 0,5 und 3,5 kW. Die Verbrennung von Methan wurde bei $\lambda=1,1$ durchgeführt, was einem Sauerstoffsollwert von $x_{O2}=1,76$ % entspricht. Aus Bild 6.50 geht hervor, dass prinzipiell ein stabiler Brennerbetrieb möglich ist. Die Leistungsänderung erfolgte mit Hilfe einer rampenförmigen Volumenstromerhöhung. Innerhalb von 30 Sekunden wurde von der aktuellen auf die neue Leistung umgeschaltet. In dieser Umschaltphase ist ein starkes Überschwingen des Sauerstoffwertes zu beobachten, der Regler ist erst nach Erreichen des Endwertes in der Lage, den geforderten Sollwert von 1,76 % einzuregeln, was zwar direkte Auswirkungen auf die Emissionen hatte, jedoch die Stabilität der Verbrennung nicht beeinflusste.

6.7 Brennerstrecke

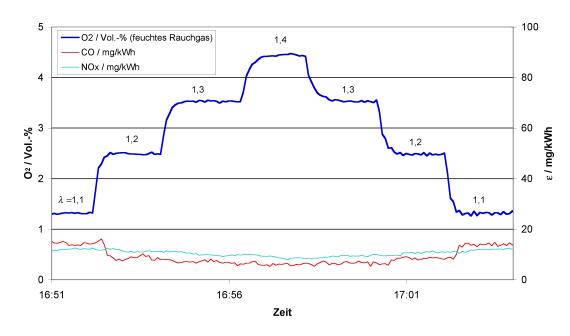


Bild 6.49: Brennerstrecke in MBK, λ -Variation, Brenngas ARG

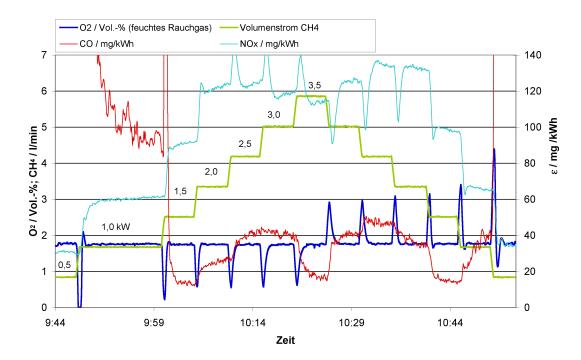


Bild 6.50: Brennerstrecke in MBK, Leistungs-Variation, Brenngas CH_4 , $\lambda = 1,1$

Die Verbrennung von Anodenrestgas wurde bei $\lambda=1,2$ durchgeführt, was einem Sauerstoffsollwert von $x_{O2}=2,49$ % entspricht. Wie aus Bild 6.51 hervorgeht, ist hier ebenfalls die stabile Verbrennung bei konstantem λ mit Hilfe des Reglers möglich. Der Effekt des Überschwingens in der Umschaltphase tritt zwar verstärkt auf, resultiert jedoch nicht in einem Erlöschen der Flamme. Die Beeinflussung der Emissionen ist zu erkennen, fällt jedoch

geringer aus als bei der Methan-Verbrennung.

Die Leistungsänderung wird im realen System einen vergleichsweise kurzen Zeitraum einnehmen, so sind erhöhte Emissionen in dieser Phase tolerabel.

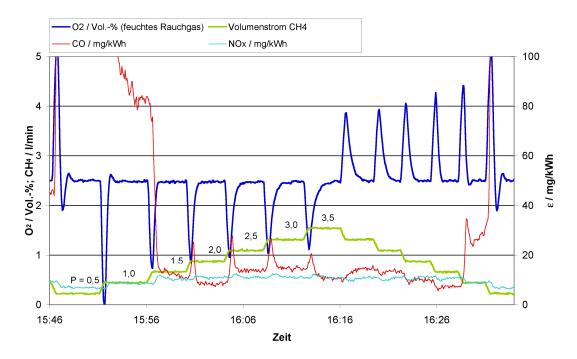


Bild 6.51: Brennerstrecke in MBK, Leistungs-Variation, Brenngas ARG, $\lambda = 1.2$

Variation des Brenngases

Für die Variation des Brenngases wurde beispielhaft eine Leistung von 2 kW gewählt und dem Regler ein konstanter Restsauerstoffgehalt von $x_{O2}=1,76$ % vorgegeben. Es erfolgte eine Umschaltung von Methan auf Anodenrestgas und wieder zurück auf Methan. Die Umschaltung erfolgte wiederum mit Hilfe einer Rampe, bei der alle beteiligten Volumenstromregler innerhalb von zwei Minuten den neuen Sollwert einstellen. In Bild 6.52 ist zu erkennen, dass während der Umschaltung kein konstanter Sauerstoffwert eingestellt werden kann. Das System befindet sich in einem undefinierten Zustand, die Trägheit des Sensors ermöglicht keine fortlaufende Sollwertanpassung in diesem Zeitbereich. Zudem ist zu erkennen, dass nach Erreichen des Rampenendes weitere 20 - 30 Sekunden vergehen, bis der Regler den Sollwert erreicht. Diese Zeit korrespondiert direkt mit der ermittelten Ansprechzeit des Sensors und stützt vorangegangene Aussagen.

Insgesamt hat die vorgestellte Kombination aus Brenner, Gebläse und Sauerstoffsensor das Potential, das in Tabelle 6.2 vorgeschlagene Kennfeld für minimale Emissionen in den getesteten Betriebspunkten zuverlässig einzuregeln.

6.7 Brennerstrecke

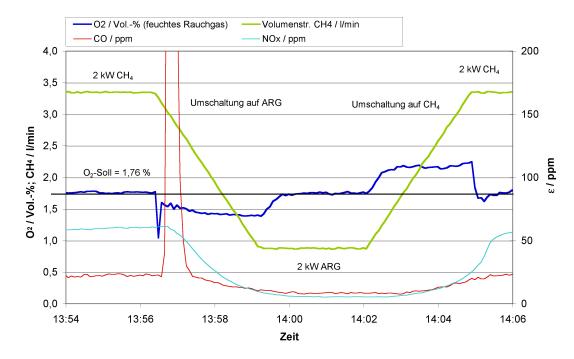


Bild 6.52: Brennerstrecke in MBK, Brenngas-Variation, P=2 kW, $x_{O2,soll}=1.76$ %

6.7.2 Brennerstrecke im Reformer

Die Brennerstrecke wird schließlich in den Reformer integriert, um die Funktionsfähigkeit unter realen Betriebsbedingungen zu bestätigen und alle vorangegangenen Untersuchungen abzurunden.

Bestimmung der Totzeit im Reformer

In Bild 6.53 ist die Bestimmung der Totzeit des System und der Ansprechzeit des Sensors für den Betrieb der Brennerstrecke im Reformer dokumentiert. Die Luftdosierung erfolgt zunächst noch mit einem Mass-Flow-Controller. Der Datenaufzeichnungstakt betrug 5 Sekunden. Zum Zeitpunkt t=14:22:14 wird der Luftvolumenstrom von ca. 46 auf 50 l/min erhöht. Zum Zeitpunkt t=14:22:19 antwortet der Sensor auf diese Änderung mit einer ersten Erhöhung des Sauerstoffsignals, die Totzeit beträgt also ebenfalls ca. 4 - 5 Sekunden. Bis der neue Sauerstoffendwert konstant ist, vergehen in diesem Fall weitere 25 Sekunden, die gesamte Ansprechzeit des Sensors in dem dargestellten System beträgt also ca. 30 Sekunden und ist somit geringfügig höher als in der Modellbrennkammer. Dieser Vergleich läßt die Schlussfolgerung zu, dass die zuvor ermittelten PID-Regelparameter ebenfalls erfolgreich angewendet werden können. Auch für diesen Aufbau werden schlißlich Messungen zur generellen Funktionsfähigkeit durchgeführt.

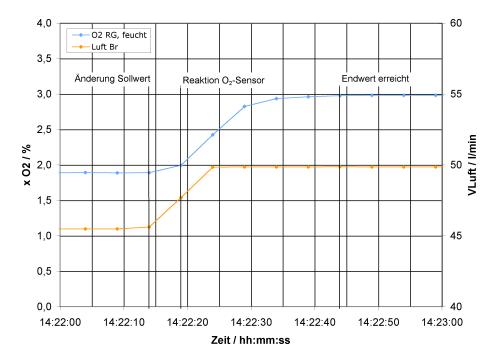


Bild 6.53: Bestimmung der Totzeit im Reformer durch Änderung der Luftmenge

Variation der Luftzahl

Durch Änderung der Sollwertvorgabe des Rest-Sauerstoffgehaltes erfolgte wiederum die Variation von λ . Im Bild 6.54 ist der Verlauf der Sauerstoffkonzentration für Methan und ARG 2 und der Brenngasmedienströme dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei der Verbrennung von Methan (Minute 80 bis 400) der Verlauf der Sauerstoffkonzentration prinzipiell der Sollwertvorgabe folgt, jedoch deutliche Schwankungen detektiert werden, die auf eine schwankende Drehzahl des Gebläses aufgrund der gesteigerten Ansprechzeit des Sensors zurückzuführen sind. Dennoch ist im gesamten Bereich eine stabile Verbrennung sowohl bei Erhöhung als auch bei Absenken des Sollwertes möglich. Der Betrieb mit Anodenrestgas zeigt vergleichbar zum Betrieb in der Modellbrennkammer einen stabileren Verlauf der Sauerstoffkonzentration.

6.7 Brennerstrecke

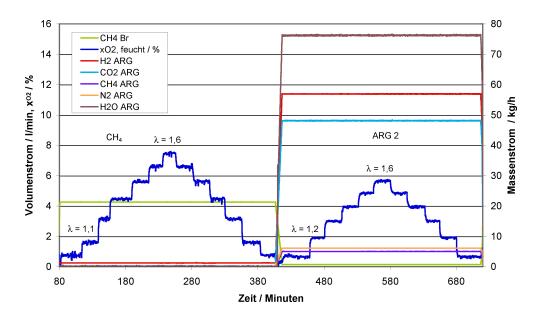


Bild 6.54: Brennerstrecke im Reformer, λ -Variation, Brenngas CH₄ und ARG 2

Variation Leistung und Brenngas

Bei der Betrachtung der Leistungsänderung und der Gasvariation wurde der Brennerstrecke ein Sauerstoffgehalt von $x_{O2}=3{,}15$ % vorgegeben, bei dem zuvor im Reformer für unterschiedliche Brenngase gute Schadstoffemissionen gemessen wurden. Im Betrieb mit Methan erfolgte zunächst eine Leistungserhöhung von 1,28 kW auf 2,55 kW, was für den Reformerbetrieb einem Wechsel von 50 auf 100 % Leistung entspricht. In Bild 6.55 ist diese Umschaltung zum Zeitpunkt t=79 Min zu erkennen. Auch hier kann zwar erst nach Beenden der Rampe der Sollwert eingeregelt werden, die Stabilität der Verbrennung ist jedoch stets ausreichend.

Die Umschaltung von Methan auf Anodenrestgas (in diesem Fall ARG 1) in Minute 93 stellt auch im Reformerbetrieb keine Schwierigkeit für die Regelstrecke dar. Mit Abschluss der Umschaltrampe kann der geforderte Sauerstoffwert stabil eingeregelt werden. Kleine Schwankungen und auch die Differenz in der Umschaltphase können durch Anpassung der PID-Parameter für den Regler noch optimiert werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass trotz relativ hoher Ansprechzeit des Sensors die vorgestellte Brennerstrecke auch im realen Reformer zuverlässig und emissionsarm betrieben werden kann.

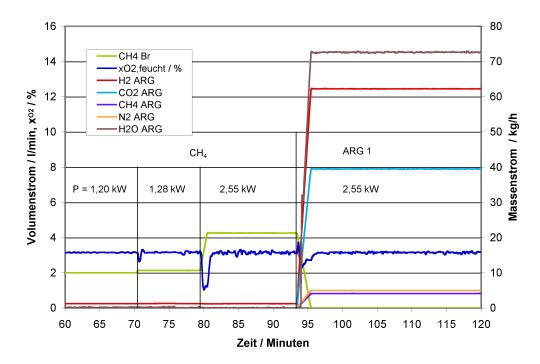


Bild 6.55: Brennerstrecke im Reformer, Leistungs- und Brenngas-Variation, $x_{O2,soll} = 3{,}15~\%$

7 Energetische Bilanzierung des Reformers

In den folgenden Abschnitten erfolgt eine energetische Bilanzierung des Reformers mit Fokus auf die unterschiedlichen, durch den Brennertyp, die Fahrweise des Brenners (λ) und die verwendeten Brenngase (ARG-Nutzung) vorgegebenen Randbedingungen und Besonderheiten. Hierzu wurden die zwei vorgestellten Brennerfunktionsmuster in den Reformer integriert und entsprechende Messungen durchgefürht. Die eingestellten Volumenströme und die gewonnenen Messdaten bilden die Grundlage zur energetischen Betrachtung. Mit Hilfe der Kohlenstoff-Bilanz werden nach Definition 2.10 beispielsweise die Austrittsvolumenströme und somit die zur Verfügung stehende Wasserstoffleistung ermittelt.

7.1 Brennertypen im Vergleich

In Tabelle 7.1 ist eine Gegenüberstellung ausgewählter Messdaten für die verwendeten Brennertypen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass trotz niedrigerer Austrittstemperatur am Reformer der gemessene Restmethangehalt beim Betrieb mit dem Metallfaser-Flächenbrenner und sonst identischen Betriebsparametern deutlich niedriger ist und somit ein höherer Umsatzgrad erreicht wird. Wie die Betrachtung in Bild 6.27 zeigt, weist der Betrieb mit diesem Brenner eine andere Wärmeverteilung auf, die offenbar den Methanumsatz begünstigt. Die Temperatur $T_{Ref,mitte}$ liegt um ca. 50 °C höher, daher ist insgesamt einen höherer Wasserstoffwirkungsgrad nach Definition 2.9 erreichbar ($\eta_{H2,thBek} = 79,25$ % gegenüber $\eta_{H2,thZMI} = 77,63$ %). Das stellt bei der ersten Betrachtung nur einen kleinen Vorteil dar, hat jedoch aufgrund des hohen geplanten Jahresnutzungsgrades eines BZH einen deutlichen Einfluss. Der Einsatz eines Metallfaser-Flächenbrenners wäre demnach zu bevorzugen.

Zur weiteren Bewertung der Messergebnisse erfolgt eine Energiebilanz auf der Rauchgasseite. Wie in Bild 7.1 dargestellt, werden die zwei Bilanzräume Brennkammer (B1) und Rauchgasraum (B2) unterschieden. Der vom Rauchgas übertragene Wärmestrom kann durch die Beziehung

$$\dot{Q} = \dot{m}_{RG} \cdot c_{p,RG} \cdot \Delta T \tag{7.1}$$

und unter Zuhilfenahme der thermodynamischen Simulation zur Ermittlung von $c_{p,RG}$ berechnet werden.

Brennertyp	Flamme	Metallfaser
λ	1,2	1,2
$T_{Ref,ein} = T_{ax0^{\circ}1} \ / \ ^{\circ}\mathrm{C}$	572	572
$T_{Ref,aus}$ / °C	679	654
$T_{Ref,mitte} \ / \ ^{\circ}\mathrm{C}$	552	600
$T_{RG,unten} \ / \ ^{\circ}\mathrm{C}$	588	579
$T_{RG,aus}$ / $^{\circ}\mathrm{C}$	142	136
x_{H2} / %	79,300	79,167
$x_{CO2} / \%$	18,954	18,654
$x_{CH4} / \%$	1,233	0,474
x_{CO} / %	0,609	0,898
∑ / %	100,10	99,50
\dot{V}_{H2} / l/min	34,06	34,77
P_{H2} / kW	6,12	6,25
$\eta_{H2,th}$ / %	77,63	79,25

Tabelle 7.1: Wirkungsgradbetrachtung bei Einsatz unterschiedlicher Brenner, Nennbetriebspunkt, Brenngas CH₄

Für den Anteil der Wärmeübertragung innerhalb von B1 ergibt sich mit den gemessenen Temperaturen $(T_{RG.unten})$ und den Annahmen, dass das Rauchgas die adiabate Verbrennungstemperatur von T_{ad} = 1796 °C (Brenngas CH₄, λ = 1,2) annimmt und dass die mittlere spezifische Wärmekapazität des Rauchgases konstant ist $(\bar{c}_{p,RG,B1} = 1,357 \text{ kJ/kgK})$, eine übertragene Leistung von $\dot{Q} = 1801$ W für den Flammenbrenner und 1814 W für den Metallfaser-Flächenbrenner. Hierin sind die in Abschnitt 2.2.3 dargestellten Anteile an Strahlung und Konvektion enthalten, wobei der erhöhte Strahlungsanteil durch die Brenneroberfläche den leichten Vorteil von ca. 0,7 % zusätzlicher Wärmeleistung bringt.

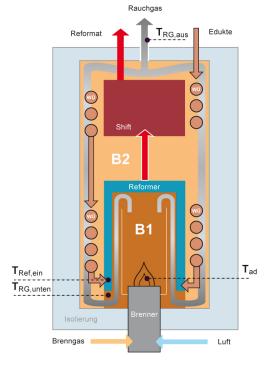


Bild 7.1: Bilanzgrenzen Rauchgas

Das die Brennkammer verlassende Rauch-

gas wird in Bilanzraum B2 mittels integrierter Wärmeübertrager zur Vorwärmung der Re-

125

formeredukte verwendet. Durch Berücksichtigung der Temperaturdifferenz des Rauchgases $(T_{RG,unten}$ - $T_{RG,aus})$ zwischen Brennkammeraustritt und Austritt aus dem gesamten Reformer, kann eine Wärmeleistung von $\dot{Q}=632$ bzw. 628 W ermittelt werden. Hierbei wird eine mittlere Wärmekapazität von $\bar{c}_{p,RG,B2}=1,287$ kJ/kg K = konst. angenommen. Die Betrachtung der Wärmeübertragung zeigt demnach auch nach der Reformerstufe für beide Brennertypen nahezu identische Wärmeströme, was zudem durch die für beide Brenner identisch gemessene Reformereintrittstemperatur $(T_{Ref,ein}=572~{}^{\circ}\mathrm{C})$ bestätigt wird.

Die energetische Betrachtung des Rauchgases anhand der zwei beschriebenen Bilanzräume gibt nur einen Hinweis auf den realen Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen Brennertypen und der Effizienz der Wasserstofferzeugung.

7.2 Variation der Luftzahl

Es konnte ein Einfluss von der Lambda-Variation auf den Wasserstoff-Wirkungsgrad des Reformers nach Definition 2.9 festgestellt werden. Durch hohen Luftüberschuss ($\lambda > 1,45$) erfolgt eine Kühlung der Reformer-Reaktionsstufe wodurch der Umsatzgrad des Reformers sinkt. D.h., dass der Restmethangehalt steigt und schließlich der Wirkungsgrad sinkt. In Tabelle 7.2 sind die Ergebnisse der entsprechenden Messreihe aufgelistet. Eine Kühlung des Reformers um ca. 40 °C hat ein Wirkungsgraddefizit von ca. 4 Prozentpunkten zur Folge. Die Ergebnisse konnten durch die Simulation bestätigt werden. Hierzu wurden in dem eingangs beschriebenen Simulations-Modell die jeweils gemessenen Reformer-Austrittstemperaturen ($T_{Ref,out}$) für die beiden λ -Stufen als Zielwerte der Berechnung vorgegeben. Die wesentliche Ergebnisdaten aus der Simulation sind ebenfalls in Tabelle 7.2 aufgelistet.

Die Betrachtung der Wärmeverteilung innerhalb der Brennkammer zeigt darüber hinaus, dass die Kühlung im oberen Bereich (100 bis 240 mm) stärker ausgeprägt ist als im unteren Bereich des Reformers (0 bis 50 mm), in dem die Edukte eintreten (siehe Bild 6.28). Das eintretende Gas-Wasser-Gemisch weist bei beiden λ -Einstellungen fast identische Temperaturen auf.

Anhand dieser Betrachtung wird zunächst deutlich, dass für die Betriebsweise des Reformerbrenners die Wirkungsgradoptimierung in Konkurrenz zur Minimierung der Schadstoffemissionen steht. So ist es bezüglich der Reformer-Effizienz erwünscht, einen möglichst geringen Luftüberschuss einzustellen, was allerdings die Gefahr steigender Schadstoffemissionen, insbesondere von NO_X , mit sich bringt.

Berücksichtigt man jedoch rein rechnerisch die Möglichkeit, das Anodenrestgas im Brenner zu nutzen, dann kann nach der Definition 2.12 für beide λ -Einstellungen durch Anpassung der FU ein identischer Wirkungsgrad ($\eta_{H2,ARG}$) erreicht werden. Der Nachteil durch den schlechtere Methanumsatz kann in dem Fall dadurch kompensiert werden, dass das Methan im Produktgas durch Rückführung wieder dem Prozess zur Verfügung gestellt wird. In Bild

	CH4		Simulation	
	$\lambda = 1{,}05$	1,45	a	b
$T_{Ref,out}$ / °C	683	640	683	640
x_{H2} / %	79,977	78,970	79,270	78,132
x_{CO2} / %	18,798	18,467	19,419	19,197
x_{CH4} / %	0,832	1,984	0,780	2,223
x_{CO} / %	0,742	0,704	0,531	0,448
Σ / %	100,316	100,125	100,000	100,000
\dot{V}_{H2} / l/min	35,09	33,38		
P_{H2} / kW	6,3	6,0		
$\eta_{H2,th}$	79,88	75,98	79,50	74,60
FU / $%$	0,63	0,66		
$\eta_{H2,ARG}$	74,43	73,86		

Tabelle 7.2: Wirkungsgradbetrachtung bei Variation von λ , Brenngas CH_4

7.2 ist der Verlauf des Wirkungsgrades $\eta_{H2,ARG}$ für zwei unterschiedliche Lambda-Werte in Abhängigkeit von FU aufgetragen. Trotz deutlich geringerem CH₄-Umsatz bei höherem λ ist der Wirkungsgradverlauf nur geringfügig schlechter.

Die Darstellung des Deckungsgrades der Brennerleistung $\delta_{P,Burn}$ in Bild 7.3 zeigt, dass bei Rückführung von ARG mit den zu Grunde liegenden Messdaten bei $FU \leq 0,63$ für $\lambda = 1,05$ und $FU \leq 0,66$ für $\lambda = 1,45$ ausreichend Energie durch das ARG zur Verfügung steht und somit der vermeintlich schlechtere Betriebspunkt einen höheren Wasserstoffumsatz in der Brennstoffzelle ohne die Erfordernis der externen Brenngaszufuhr erlaubt. Als Vergleich ist der theoretische Verlauf aus der Simulation dargestellt, hier ergibt sich eine Leistungsdeckung bei $FU \leq 0,69$.

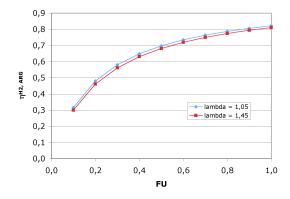


Bild 7.2: $\eta_{H2,ARG}$ in Abhängigkeit von FU (Definition 2.12)

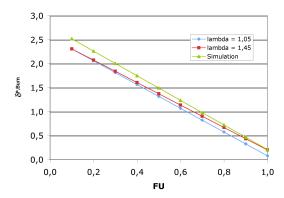


Bild 7.3: $\delta_{P,Burn}$ in Abhängigkeit von FU (Definition 2.14)

7.3 Rückführung von Anodenrestgas

Durch die reale Rückführung von Anodenrestgas kann neben den zuvor beschriebenen Effekte bei λ -Variation insgesamt eine Erhöhung des Gesamtwirkungsgrades erzielt werden. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhaltes werden zwei Fälle gegenübergestellt. In Fall eins wird der Betrieb des Reformers ohne die Nutzung von Anodenrestgas beschrieben. Hier ist es möglich, einen hohen Wasserstoffumsatzgrad von z.B. FU = 0.80 % einzustellen. Für den Fall zwei wird bei ARG-Rückführung ein passender Wasserstoffumsatzgrad zur Deckung der Brennerleistung (z.B. $FU=0.63,\,\delta_{P,Burn}=1)$ angenommen. In beiden Fällen werden zunächst die Ergebnisse einer Langzeitmessung des Reformers bei dem Betrieb mit Methan und einem λ von 1,05 zu Grunde gelegt, um den direkten Einfluss rechnerisch zu ermitteln. Die Bilanzierung zeigt, dass im Fall eins der Wasserstoffwirkungsgrad nach Definition 2.12 einen Wert von $\eta_{H2,ARG} = 64 \%$ annimmt, wohingegen im Fall zwei trotz abgesenktem Wasserstoffumsatz in der Brennstoffzelle ein Wirkungsgrad von $\eta_{H2,ARG}=74~\%$ möglich ist. In Bild 7.4 und 7.5 sind diese Zusammenhänge graphisch als Sankey-Diagramm dargestellt. Es ist zu erkennen, dass im Fall eins die überschüssige Wasserstoffleistung und nicht umgesetztes Methan als Systemverlust gewertet werden. Im Fall zwei steht die Leistung des rückgeführten ARG zur Deckung der erforderlichen Brennerleistung zur Verfügung. Hierbei wird vereinfachend vorausgesetzt, dass der Brennstoffzellenwirkungsgrad 50 % beträgt und die gesamte thermische Energie der Brennstoffzelle z.B. zur Brauchwassererwärmung genutzt werden kann.

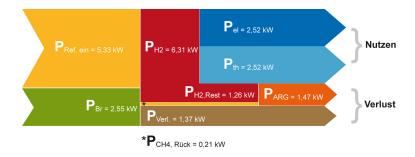


Bild 7.4: Energieströme im Gesamtsystem, $\lambda = 1.05$, $\delta_{P,Burn} = 0$, $\eta_{BZ} = 0.5$

Die Betrachtungen mit den Messergebnissen der Methanverbrennung als Grundlage veranschaulichen bereits den positiven Effekt der ARG-Nutzung. Wird schließlich synthetisches Anodenrestgas als Brenngas verwendet, verändern sich die Betriebsbedingungen in der Brennkammer durch Änderung der Temperaturprofile, so dass eine weitere Wirkungsgradsteigerung erfolgt. Entsprechende Werte sind in der Tabelle 7.3 aufgelistet (vergl. auch Abschnitt 6.3). Es ist zu erkennen, dass das gesamte Temperaturniveau im Reformer, der Methanumsatz und somit auch der Wasserstoffwirkungsgrad steigt. Bei sonst identischen Eintrittsbedingungen ist eine Steigerung des Wirkungsgrades um ca. fünf Prozentpunkte möglich.

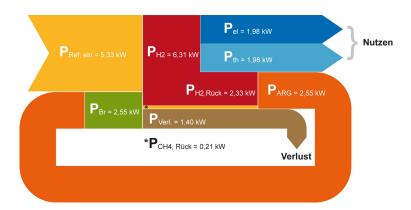


Bild 7.5: Energieströme im Gesamtsystem, $\lambda=1{,}05,\,\delta_{P,Burn}=1,\,\eta_{BZ}=0,5$

Tabelle 7.3: Wirkungsgradvergleich bei Einsatz unterschiedlicher Brenngase, Nennbetriebspunkt (S/C = 3,2; R/B = 2,1)

Brenngas	CH_4	ARG 2
$T_{Ref,ein} = T_{ax0^{\circ}1} \ / \ ^{\circ}\mathrm{C}$	572	588
$T_{Ref,aus}$ / °C	679	721
$T_{Ref,mitte} \ / \ ^{\circ}\mathrm{C}$	552	577
$T_{RG,unten} / {}^{\circ}\mathrm{C}$	588	615
$T_{RG,aus}$ / °C	142	170
$x_{H2} / \%$	79,300	80,230
x_{CO2} / $\%$	18,954	19,047
x_{CH4} / %	1,233	0,520
x_{CO} / $\%$	0,609	0,550
\(\sum_ / \%	100,10	100,350
\dot{V}_{H2} / l/min	34,06	36,26
P_{H2} / kW	6,12	6,52
$\eta_{H2,th}$	77,63	82,58

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Fokus dieser Arbeit stand die Untersuchung zur Wärmeversorgung eines Erdgas-Dampf-Reformers, der innerhalb eines Brennstoffzellenheizgerätes für die Wasserstofferzeugung eingesetzt werden soll. Die Wärmeversorgung erfolgt in der Regel durch einen Brenner, der zusammen mit den Komponenten Luftversorgung, Sensorik und Regelung das Brennersystem darstellt. Aspekte wie die generelle Funktion unter den speziellen Betriebsbedingungen, die Emission von Schadstoffen und die Effizienz des Reformers wurden durch entsprechende theoretische und praktische Betrachtungen adressiert.

Zur allgemeinen Erläuterung der Thematik wurden zunächst die relevanten technologischen Grundlagen der Brennstoffzellentechnik, der Wasserstofferzeugung und der Verbrennungstechnik beschrieben. Hierbei lag der Schwerpunkt auf der Polymerelektrolyt-Membran Brennstoffzelle und der Wasserdampfreformierung. Diese Technologien gelten als vielversprechend für den Einsatz in Brennstoffzellenheizgeräten und prägten im weiteren Verlauf die Anforderungen für das Brennersystem. Zur objektiven Bewertung der Emissionen ist die Umrechnung der Emissionseinheit von volumetrischer in brennstoffenergiebezogener Einheit erforderlich. Es wurde ein Hilfsmittel zur Umrechnung nach Vorgaben aus der VDI-Richtlinie 4660 erstellt. Zudem wurde ein Emissions-Bewertungskonzept für Brennstoffzellenheizgeräte erstellt, dass unter Berücksichtigung der brennstoffenergiebezogenen Emissionseinheit mg/kWh eine strikte Beurteilung des Brenners und somit des gesamten BZH in Hinblick auf Schadstoffemissionen zuläßt.

Zur theoretischen Betrachtung wurde ein thermodynamisches Modell eines Brennstoffzellenheizgerätes aufgebaut. Mit Hilfe von Energie- und Stoffmengenbilanzen wird für die unterschiedlichen Betriebsbedingungen zunächst die speziellen Bedingungen für das Brennersystem abgeleitet. Es konnten Brenngaszusammensetzungen, Heizwerte, der Luftbedarf, der Restsauerstoffgehalt und weitere Parameter ermittelt werden. Wesentliche Betriebspunkte für das Brennersystem sind dabei die Startphase mit Erdgas (CH₄ als Ersatz) und der Normalbetrieb, in dem Anodenrestgas in unterschiedlicher Qualität als Brenngas zur Verfügung steht. Des Weiteren konnten durch Sensitivitätsanalysen in der Simulation markante Parameter wie z.B. der theoretische Leistungsdeckungsgrad des Anodenrestgases zur Aufrechterhaltung der Reformierung ermittelt werden. Durch bestehende Messergebnisse aus vorangegangenen Arbeiten wurde das Simulationsmodell validiert.

Ergänzend zu den Ergebnissen der Simulation wurde das Anforderungsprofil für das Brennersystem aus praktischen Erfahrungen mit dem zur Verfügung stehenden Reformer abge-

leitet. Es wurde deutlich, dass neben der kleinen Nennleistung von ca. 3 kW die Leistungsmodulierbarkeit und die Multigastauglichkeit, d.h. die Funktionsfähigkeit aller Komponenten des Brennersystems bei stark variierender Gaszusammensetzung, im Vordergrund der Anforderungen stehen. Insbesondere die Verbrennung von niederkalorigen Restgasen mit einem Heizwert von $H_{\rm i} < 7~{\rm MJ/m^3}$ stellt eine große Herausforderung für einen Brenner dar, der ebenfalls für die Verbrennung von Erdgas mit einem Heizwert von ca. 35 MJ/m³ ausgelegt sein sollte. Des Weiteren ist ein emissionsarmer Betrieb des Brenners eine wesentliche Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz eines Brennstoffzellenheizgerätes. Moderne Brennwertheizgeräte erzielen CO- und NO_x-Emissionen von $\varepsilon_i < 20~{\rm mg/kWh}$ und legen somit den Maßstab für die Umweltverträglichkeit fest. Konstruktive und materialtechnische Aspekte runden schließlich das Profil ab.

Ausführliche Recherchen zum Stand der Technik haben gezeigt, dass kommerziell verfügbare Brennersysteme die Anforderungen insbesondere im Hinblick auf eine stark variierende Brenngaszusammensetzung nicht erfüllen können und so die Erfordernis zur Entwicklung eines passendes Brennersystems besteht. In Forschung und Entwicklung werden unterschiedliche Brennerkonzepte wie z.B. metallische und keramische Flächenbrenner, katalytische Brenner, Porenbrenner oder Brenner, die nach dem Prinzip der flammenlosen Oxidation (Flox) arbeiten vorgestellt, die das Potential aufweisen, für die Anwendung zum Einsatz zu kommen. Aus praktischen Erfahrungen ist bekannt, dass einfache Flammenbrenner prinzipiell in der Lage sind, ebenfalls niederkalorige Gase zu verbrennen. Aufgrund des einfachen Aufbaus und der beschriebenen Zuverlässigkeit im dauerhaften Einsatz werden Flammenbrenner und Flächenbrenner im Weiteren näher betrachtet. Als Luftversorgungskomponente werden in Zusammenhang mit kleinen Brennern häufig Radialgebläse oder Seitenkanalgebläse eingesetzt, da diese die geforderte Druckerhöhung von ca. 50 bis 100 mbar bei gleichzeitig kompakter Bauweise und geringer Leistungsaufnahme erbringen können. Zum Aufbau einer Flammenüberwachung ist der Einsatz eines Ionenstromsensors, eines UV-Sensors oder eines Temperatursensors in der Verbrennungstechnik üblich. Die Verbrennungsregelung kann mit Hilfe von Ionenstromsensor, λ -Sonde oder CO-Sensor aufgebaut werden. Diese Regelungskonzepte zielen darauf ab, durch Anpassung der Luftmenge geringe Schadstoffemissionen zu erreichen. Für die hier beschriebene Anwendung liegen jedoch wenige Erfahrungen vor, so dass entsprechende Komponenten zur Flammenüberwachung und Regelungskonzepte zu entwerfen und zu erproben sind.

Innerhalb von Voruntersuchungen wurden zunächst zwei keramische Flächenbrenner, ein Metallfaser-Flächenbrenner und ein Flammenbrenner im Hinblick auf die generelle Funktion unter den gegebenen Bedingungen getestet. Die zwei Brennerkonzepte Flammenbrenner und Metallfaser-Flächenbrenner stellten sich als tauglich heraus und bieten ein hohes Potential, in den bestehenden Reformer ohne größeren Aufwand integriert werden zu können. Es erfolgte eine verfahrenstechnische und konstruktive Entwicklung dieser Brenner unter den Gesichtspunkten Gemischbildung, Sicherheit gegen Flammenrückschlag und Integrierbarkeit in die Reformerbrennkammer, so dass zwei Funktionsmuster für den Einsatz im

Reformer zur Verfügung standen.

Um einen systematischen Vergleich von Brennerkonzepten durchführen zu können, wurde ein komplexer Teststand entworfen und errichtet. Er erlaubt die Dosierung und Konditionierung aller relevanten Gasgemische, die Erfassung von zahlreichen Betriebsparametern wie Druck und Temperatur und die Analyse von Gaszusammensetzungen. Es ist möglich, in einer Modellbrennkammer vergleichende Messungen zur schnellen Bewertung der generellen Funktion und der Schadstoffemissionen von unterschiedlichen Brennern durchzuführen. Den Kern des Teststandes bildet ein spezieller Erdgas-Dampfreformer, dessen Reformerbrennkammer mit einer Vielzahl von Temperaturmessstellen ausgestattet ist, um dort ein detailliertes Temperaturprofil aufnehmen und somit die Wärmeversorgung bewerten zu können.

Die Bestimmung der Schadstoffemissionen erfolgte für beide Brenner sowohl in der Brennkammer als auch im Reformer unter Variation der Luftzahl λ , der Gaszusammensetzung und der Leistung. Die Ergebnisse zeigten, dass eine große Abhängigkeit der Schadstoffemissionen vom vorliegenden Betriebspunkt besteht. Es ist jedoch möglich, durch die Wahl der geeigneten Luftmenge einen schadstoffarmen Betrieb beider Brenner zu gewährleisten. Es konnten im Durchschnitt CO- und $\mathrm{NO_x}$ -Emissionen von $\varepsilon_i < 40~\mathrm{mg/kWh}$ erzielt werden. Der Metallfaser-Flächenbrenner ist in diesem Punkt im Vorteil, da ein größerer Bereich mit sehr niedrigen Emissionen gerade im Bereich kleiner Luftüberschussmengen ($\lambda = 1,10~\mathrm{bis}\ 1,40$) möglich ist. Für beide Brennertypen und zwei definierte Gaszusammensetzungen wurde ein Kennfeld minimaler Emissionen in Abhängigkeit von λ bzw. des Restsauerstoffgehaltes im Rauchgas erstellt, das für eine Regelung durch eine λ -Sonde eine geeignete Basis darstellt.

Durch Betrachtung der Brennkammer-Temperaturprofile konnte für beide Brenner die Wärmeeinbringung bei Aufprägung unterschiedlicher Betriebsparameter jeweils im stationären Betrieb des Reformers bewertet werden. Der Effekt der gleichmäßigen Wärmeverteilung durch flächige Verbrennung war kleiner als vermutet. In dem betrachteten Leistungsbereich von 1 bis 3 kW ist es nicht möglich große Brenneroberflächen bereitzustellen, somit wurde für beide Brennerkonzepte ein charakteristisches Temperaturprofil mit Maximum im Brennkammerdeckel und Minimum am Austritt des Brenners ermittelt. Der Metallfaser-Flächenbrenner weist hier wiederum kleine Vorteile auf, da weniger starke Gradienten gerade im oberen Bereich des Reformers zu verzeichnen waren.

Auf einem separaten Komponententeststand wurden unter definierten Bedingungen Gebläsekennlinien und die entsprechenden Leistungsaufnahmen von ausgewählten Luftversorgungskomponenten aufgezeichnet. Das Radialgebläse von EBM-Papst hat aufgrund seiner kompakten Bauweise, der ausreichenden Druckerhöhung ($\Delta p_{max} = 42 \text{ mbar}$), der geringen Leistungsaufnahme ($P_{el,max} < 20 \text{ W}$) und einer hohen zu erwartenden Lebensdauer das Potential, erfolgreich in einem BZH eingesetzt zu werden.

Als Sensorik für die Verbrennungsüberwachung ist bei ausreichendem Anteil an Kohlen-

stoffatomen im Brenngas die Ionenstrommessung zu bevorzugen. Die direkte Platzierung dieses Sensors in der Flamme garantiert eine sichere und schnelle Detektion des Verbrennungszustandes. Es konnte für alle relevanten Brenngase und Betriebspunkte ein Ionenstrompotential von $> 5~\mu\mathrm{A}$ ermittelt werden. Der minimale Methananteil im Brenngas (ARG) sollte 2 % dabei nicht unterschreiten. Als Sensor zur Verbrennungsregelung bietet sich eine λ -Sonde an. Wie oben beschrieben, ist die Definition eines O_2 -Kennfeldes für gute Emissionen möglich. So kann ein emissionsarmer Betrieb durch Luftvolumenstromanpassung aufgrund des Sauerstoffgehaltes gewährleistet werden.

Aus den Komponenten Metallfaser-Flächenbrenner, Radialgebläse und λ -Sonde wurde schließlich ein neuartiges Brennersystem aufgebaut. Die Signalverarbeitung der λ -Sonde erfolgte durch einen PID-Regler, der als Softwarelösung in LabView zur Verfügung steht. Die Ermittlung der Regelparameter erfolgte nach dem empirischen Verfahren von Ziegler und Nichols. Durch Variation des Sauerstoffsollwertes, der Brennerleistung und der Brenngaszusammensetzung wurde die Funktion des Brennersystems zunächst in der Modellbrennkammer demonstriert. In allen relevanten Betriebspunkten sowie während der Umschaltung von Parametern konnte ein stabiles Betriebsverhalten beobachtet werden. Die in der Modellbrennkammer ermittelten Ergebnisse wurden im realen Reformer bestätigt. Das O_2 -Kennfeldes für gute Emissionen konnte erfolgreich angewendet werden. Trotz leicht erhöhter Ansprechzeit der λ -Sonde aufgrund des verlängerten Rauchgasweges wurde stets ein stabiler Betrieb und somit eine zuverlässige Interaktion aller Komponenten unter den getesteten Betriebsbedingungen erzielt. Das vorgestellte Brennersystem kann demnach die Anforderungen eines Erdgas-Dampf-Reformers erfüllen und dessen Wärmeversorgung sicherstellen.

Anhand der Messergebnisse ist eine energetische Bilanzierung des Reformers unter Berücksichtigung der unterschiedliche Parametervariationen möglich. Für den Flächenbrenner konnte bei sonst identischen Einstellungen ein leichter Wirkungsgradvorteil von ca. 1,6 % gegenüber dem Flammenbrenner ermittelt werden, was auf die verbesserte Wärmeübertragung im oberen Bereich der Brennkammer zurückzuführen ist. Die Erhöhung von λ von 1,05 auf 1,45 bewirkt durch die Kühlung eine Verschlechterung des Wasserstoffwirkungsgrades von ca. 4 %. Es besteht somit ein Zielkonflikt zwischen energetisch optimalem Betrieb und niedrigen Emissionen, der durch Einsatz des Metallfaser-Flächenbrenners jedoch in zufrieden stellender Weise gelöst werden kann. Durch die Temperaturerhöhung bei Verwendung von Anodenrestgas ist schließlich eine deutliche Wirkungsgradsteigerung, in dem betrachteten Fall von ca. 5 %, zu erzielen. Somit ist aus energetischer Sicht der Betrieb des Metallfaserbrenners bei Einsatz von Anodenrestgas und möglichst kleinem Luftüberschuß zu bevorzugen. Es kann ein Wasserstoffwirkungsgrad des Reformers von $\eta_{H2,th} = 82,6$ % erreicht werden.

In weiterführenden Untersuchungen ist zur Bestätigung der Multigastauglichkeit des entwickelten Brennersystems die Funktionsprüfung in einem realen Gesamtsystem bestehend aus Wasserstofferzeuger und Brennstoffzelle unerläßlich. Darüber hinaus sind sowohl Reformer

als auch Brenner (in der Startphase) mit realem Erdgas zu betreiben, um so die Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems unter realen Einsatzbedingungen zu bewerten. Dauerhafte Tests zweier identischer Reformer mit den unterschiedlichen Brennerkonzepten können Aufschluß über die tatsächliche Materialbelastung geben und so ein weiteres Auswahlkriterium darstellen. Aus konstruktiver Sicht ist die Zusammenführung von Brenner und Gebläse zu einer Einheit ein sinnvoller Entwicklungsschritt, der die Marktfähigkeit des Systems vorantreibt.

Läßt man eine Neugestaltung des Reformers zu, so bietet die Anpassung der Brennraumgeometrie ein deutliches Potential zur Verbesserung der Wärmeübertragung und zur Minimierung der Materialbelastung innerhalb der Brennkammer. Durch die Wahl einer kuppelförmigen Brennkammer kann z.B. die Strömungsführung des Rauchgases optimiert und der Abbau von Temperatur-Spannungsspitzen erzielt werden.

Für den erfolgreichen Einsatz eines Brennstoffzellenheizgerätes sind schließlich wirtschaftliche Aspekte von großer Bedeutung. Die Gegenüberstellung der Kosten, die durch die hier erarbeiteten technischen Lösungen in der Serienfertigung entstehen, stellt ein eigenständiges Arbeitspaket dar.

A Ergänzende Informationen

A.1 Hilfsmittel zur Umrechnung von Emissionseinheiten

Für die Ermittlung von der brennstoffbezogenen Hilfsgröße V_{gbv} ergibt sich die folgende Vorgehensweise. Im ersten Schritt wird das trockene, sauerstofffreie Abgasvolumen im Normzustand V_{gnot} bezogen auf das eingesetzte Brenngasvolumen $V_{b,N}$ bestimmt, d.h. die Menge trockenen Abgases V_{gnotbv} , die bei stöchiometrischer Verbrennung je eingesetzter Menge Brennstoff entsteht. Dazu wird für jede Komponente i des Brennstoffs das Produkt aus ihrem Anteil am Brennstoffvolumen y_i und dem auf diese Komponente bezogenen Abgasvolumen V_i gebildet (siehe Tabelle A.4). Aus der Summe dieser Produkte der Einzelkomponenten lässt sich das Abgasvolumen für den eingesetzen Brennstoff nach Gleichung (A.1) bestimmen.

$$V_{gnotbv} = \frac{V_{gnot}}{V_{b,N}} = \sum V_i \cdot y_i$$

$$= 1,885 y_{H_2} + 2,8811 y_{CO} + 8,5584 y_{CH_4} + 15,342 y_{C_2H_6} + 22,3251 y_{C_3H_8}$$

$$+29,7579 y_{C_4H_{10}} + 37,6901 y_{C_5H_{12}} + 46,6076 y_{C_6H_{14}} + y_{CO_2} + y_{N_2}$$

$$V_{qbv} = V_{qnotbv}$$
(A.2)

Für den Fall, dass es sich um magere Verbrennung handelt, ist die Berücksichtigung des Luftüberschusses erforderlich. Der Bezugssauerstoffanteil für die Umrechnung in brennstoffenergiebezogene Einheiten ist stets 0 % O_2 . Der Sauerstoffgehalt im Abgas kann über zwei Möglichkeiten berücksichtigt werden, entweder über den gemessenen Sauerstoffgehalt im Rauchgas $O_{2,gem}$ (Gl. A.3) oder über die Luftzahl λ (Gl. A.4).

$$V_{gntbv} = V_{gnotbv} \cdot \left(\frac{21}{21 - O_{2,gem}}\right) \tag{A.3}$$

$$V_{qntbv} = V_{qnotbv} + (\lambda - 1) \cdot V_{lnotbv} \tag{A.4}$$

Für den auf das Brennstoffvolumen bezogenen Mindestluftbedarf V_{lnotbv} gilt der folgende Zusammenhang (Gl. A.5):

$$V_{lnotbv} = 2,3942 y_{H_2} + 2,3871 y_{CO} + 9,5657 y_{CH_4} + 16,8674 y_{C_2H_6}$$

$$+24,3853 y_{C_3H_8} + 32,3908 y_{C_4H_{10}} + 40,9356 y_{C_5H_{12}} + 50,5458 y_{C_6H_{14}}$$
(A.5)

Auch hierbei werden wieder die über die Verbrennungsrechnung ermittelten Koeffizienten aus Tabelle A.4 aus dem Anhang verwendet. Für die magere Verbrennung ergibt sich für

das brennstoffvolumenbezogene Abgasvolumen V_{qbv} somit:

$$V_{gbv} = V_{gntbv} \tag{A.6}$$

Da in der Praxis meist der O₂-Gehalt des Abgases bekannt ist, bietet es sich an, die allgemeine Gleichung 2.47 und Gl. A.3 zusammenzufassen.

$$\varepsilon_{i,be} = \varepsilon_{i,ppmv} \cdot \left(\frac{21}{21 - O_{2,gem}}\right) \cdot \frac{V_{gnotbv}}{\Delta H_{i,N}} \cdot \varrho_{i,N}$$
(A.7)

Für den stöchiometrischen Fall ($O_{2,gem}=0$) ist der zweite Term gleich 1 und Gl. A.6 ist erfüllt. Der Term $V_{gnotbv}/\Delta H_{i,N}$ ist nur vom gewählten Brennstoff abhängig, so dass er zu einem brennstoffspezifischen Faktor F_{Br} zusammengefasst werden kann. Gleichung A.7 vereinfacht sich somit zu:

$$\varepsilon_{i,be} = \varepsilon_{i,ppmv} \cdot \left(\frac{21}{21 - O_{2,gem}}\right) \cdot F_{Br} \cdot \varrho_{i,N} .$$
(A.8)

Das Hilfsmittel zur Umrechnung der gemessenen Emissionswerte wurde auf der Basis von Excel® aufgebaut. Die Datei ist in drei Tabellenblätter unterteilt. Im Tabellenblatt Stoffwerte sind für die beteiligten Brenngase die Heizwerte, Molmassen, Realgasfaktoren, Normvolumen und Normdichten nach DIN 51857 [13] hinterlegt. Zudem sind hier die Rauchgasund Verbrennungsluftmassen bzw. -volumen für alle Brenngas- und Rauchgasbestandteile gemäß den Berechnungen aus Abschnitt 2.2.1 hinterlegt. Die Berechnung der Werte erfolgt dabei mit realer Luft ebenfalls nach DIN 51857. Im Tabellenblatt Hilfswerte werden die zur Emissionsumrechnung erforderlichen Hilfsgrößen (vgl. vorheriger Abschnitt) berechnet und erläutert. Das Eingabeblatt führt nun in vier Schritten zur Umrechnung der Emissionswerte.

Schritt 1

Die Angabe der Brenngaszusammensetzung in Volumenanteilen y_i erfolgt in Schritt 1 (Bild A.1). Es besteht die Möglichkeit bei Vorgabe der Einzelvolumenströme oder der Stoffmengenanteile die Volumenanteile des Brenngases zu errechnen (rechter Bereich). Die Werte aus der Umrechnung können in die linke Tabelle mit den Volumenanteilen eingefügt werden.

Schritt 2

Im zweiten Schritt werden die Messdaten für den Sauerstoffanteil in vol-% und die Emissionswerte ε_i in ppmv eingegeben. Es werden Messwerte im trockenen Rauchgas zu Grunde gelegt.

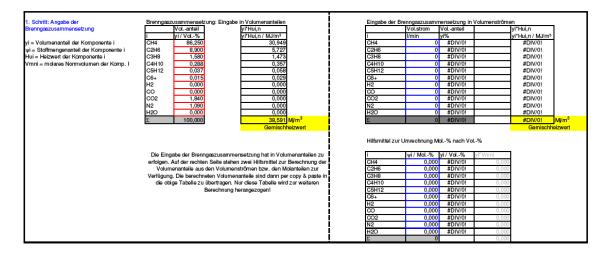


Bild A.1: Emissionsumrechnung Schritt 1

Schritt 3

Der dritte Schritt ermöglicht die Eingabe eines Sauerstoffbezugswertes $O_{2,bez}$ für die Umrechnung in mg/m^3 (siehe Bild A.2). Die Emissionen werden dabei auf diesen Sauerstoffanteil im Rauchgas bezogen, um Verdünnungseffekte auszuschließen. Erst durch diesen Bezugswert werden volumenbezogene Emissionsangaben untereinander vergleichbar.

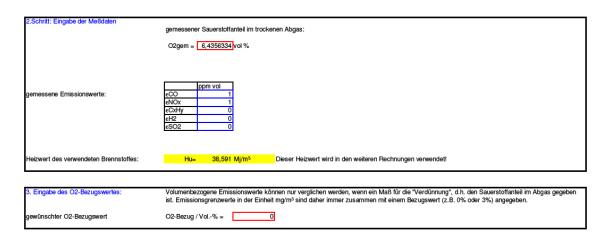


Bild A.2: Emissionsumrechnung Schritt 2 und 3

Schritt 4

Im letzten Schritt (Bild A.3) werden schließlich in einer Übersicht die eingegeben Emissionswerte, die berechneten Hilfsgrößen und die Ergebnisse der Umrechnung tabelliert.

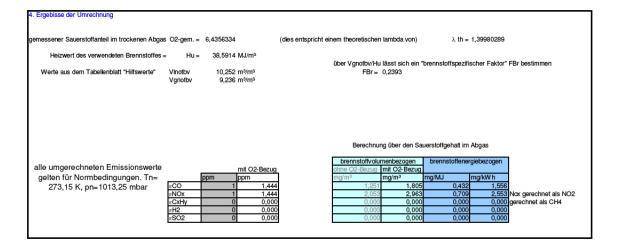


Bild A.3: Emissionsumrechnung Schritt 4

rbrennung von Koh	ienwasserstoffen m					L
C=	Methen	Ethen	Propen	n-Butan	n-Pentan	n-Hexan
,-	 	2	3	- 4	- 5	- 6
 -	4	- 6	8	10	12	14
O2min=	18.043	3.5 30.070	44.097	6.5	72.150	9.5 88.177
//okmasse=	22,360	22.190	21,941	58,123 21,455	20,578	19.993
ionmyolumen=	22,300	22,190	21,941	21,400	20,576	19,995
Aolmengen der BRG						
32=	2	3.5	5	6.5	8	9.5
N2=	7.4575	13,0506	18.6437	24.2368	29.8298	35.4229
Ar=	0.0877	0.1534	0.2191	0.2849	0.3506	0.4164
CO2. Luftanteil=	0.0032	0.0056	0.0079	0.0102	0.0126	0.0150
CO2, Verbrennung=	1	2	3	4	- 5	- 6
CO2. gesamt=	1,0032	2,0056	3,0079	4.0102	5.0126	6,0150
120=	2	3	4	5	6	7
			11- h- 18- B-			
Auf Brennstoffmasse	bezogene Masse de	r Komponense	in kg ing br			
00-	9.0000	3,7245	3,6283	3.5785	3.5481	3,5275
02= N2=	3,9892			3,5/85	3.5481	
42= Ac=	13,0216	12.1578	11.8435 0.1985	11.6812 0.1958	0.1941	11.5147 0.1930
002=	0.0088	0.0081	0.0079	0.0078	0.0077	0.0076
CO2. Verbrennung=	2.7433	2,9272	2.9941	3.0287	3.0499	3.0842
CO2. gesemt=	2.7519	2,9352	3.0019	3.0385	3.0576	3.0718
H20=	2.2458	1.7973	1.6341	1.5497	1.4981	1.4633
uft trocken=	17.2377	16.0942	15.6782	15.4832	15.3316	15.2429
boas, trocken=	15,9918	15,2968	15,0440	14,9135	14.8335	14,7795
boas, feucht=	18.2376	17.0941	16.6781	16,4832	16.3316	16.2428
	_					
						
uf das Brennstoffvol	umen bezogenes Vi	aumen der Kor	nponente i in m	ım_tr		
n-	2.0028	3,5318	5.1027	6.7838	8.7050	10.6398
02= N2=	7,4717	13,1692	19.0285	25,2951	32,4619	39.6721
V=	0.0878	0.1548	0.2236	0.2973	0.3816	0.4663
002=	0.0031	0.0056	0.0080	0.0107	0.0137	0.0168
CO2. Verbrennung=	0.9957	2.0182	3.0616	4.1747	5.4412	6.7197
CO2. gesent=	0.9988	2.0237	3.0696	4.1854	5.4549	6,7365
H2O=	1.8845	3.0273	4.0821	5.2183	6.5294	7.8397
uff trocken=	9,5854	16.8614	24,3608	32.3870	41,5830	50.7947
Aboas, trocken=	8,5583	15.3477	22.3197	29,7778	38.2983	46.8749
Vocas, feucht=	10.4227	18,3750	28,4019	34,9962	44.8278	54,7148
4 # - D	h 14-h-	de-M	annuals the second	-0-		
uf die Brennstoffmas	ise bezogenes Volu	men der Komp	anente i in m_in	gar		
)2=	2,7915	2,6063	2,5389	2,5041	2,4828	2,4684
12=	10.4138	9,7181	9,4869	9.3371	9.2577	9,2041
k=	0,1223	0,1142	0,1113	0,1097	0,1088	0,1082
002=	0.0044	0.0041	0.0040	0.0039	0.0038	0.0039
002, Verbrennung=	1,3878	1,4893	1,5233	1,5410	1,5517	1,5590
O2. gesemt=	1.3921	1,4934	1.5273	1.5449	1.5657	1,5829
120=	2,5987	2,2340	2,0311	1,9262	1,8821	1,8188
uff.trocken=	13.3320	12.4427	12,1211	11.9549	11.8632	11.7848
Abgas, trocken=	11,9283	11,3258	11,1055	10,9918	10,9221	10,8751
Abpas, feucht=	14.5289	13,5597	13,1367	12.9180	12.7842	12.6940
uf das Brennstoffvol	umen bezogenes V	slumen der Ko	mponente i in k	gi/m_Br		
)2=	2,8821	5,0472	7,2920	9,6945	12,4412	15,2048
42=	9.3427	16.4753	23,8030	31.6454	40.6113	49.6316
M=	0,1588	0,2762	0,3990	0,5304	0,6807	0,8319
CO2= CO2, Verbrennung=	0.0062 1,9682	0.0109 3,9667	0.0158 6,0175	0.0210 8,2062	0.0270	0.0329 13,2074
		3,9007	6,0175	8.2262	10,7214	13,2403
202. gesamt= 120=	1,9744	2,4356	3,2842	4,1984	5,2532	6,3073
uff.trocken=	12,3878	21,8095	31.5097	41.8913	53.7802	65.7010
bgas, trocken=	11,4737	20,7290	30,2352	40,4020	52,0134	63,7038
	13,0851	23,1646		44,6003	52,0134	70,0112
bpas, feucht=	13,0851	23,1646	33,5194	44.6003	57,2888	/0.0112

Bild A.4: Hilfswerte zur Emissionsumrechnung

A.2 Brenner

Materialeigenschaften Metallfaser-Flächenbrenner

Tabelle A.1: Zusammensetzung Fecralloy

Element	Anteil %
Chrom (Cr)	20,00
Aluminium (Al)	5,00
Yttrium (Y)	≤ 0,10
Silizium (Si)	0,30
Mangan (Mn)	0,08
Kupfer (Cu)	0,03
Kohlenstoff (C)	0,03
Eisen (Fe)	Rest

A.2 Brenner 141

Berechnungen Brennerkörper

Eingabe					
Brennngas	ARG				
P _{Burn} / kW	3	gewünschte Brennerleistung			
V _{Fuel} / I/min	25,89	erforderlicher Brenngasvolumenstrom			
V _{Air} / I/min	56,34	erforderlicher Luftvolumenstrom			
V _{ges} / I/min 82,23					
λ/- 1,20					
$\eta_{\text{Fuel}} / \text{Ns/m}^2$ 1,26E-05		Dynamische Viskosität von ARG bei 25°C und 1 bar			
ρ_{Fuel} / kg/m ³ 1,0444332		Dichte von ARG bei 25°C und 1 bar			
η_{Air} / Ns/m ²	1,88E-05	Dynamische Viskosität bei 25°C und 1 bar			
ρ _{Air} / kg/m³	1,1685	Dichte bei 25°C und 1 bar			
d _{Fuel} / mm	10	Rohrdurchmesser Brennstoffzufuhr entspricht di für den Ringspalt			
d _{iFuel} / mm	8	Rohrinnendurchmesser Brennstoffzufuhr			
d _B / mm	3,5	Bohrungsdurchmesser Mischdüse			
n / -	4	Anzahl der Bohrungen			
d _a / mm	18	äußerer Durchmesser Ringspalt			
d _{BK} / mm	30	Durchmesser Brennerkopf			
d _M / mm	40	Durchmesser Mischraum			
h₁ / mm	15	Abstand Düse - Mischraum			
h ₂ / mm	65	Höhe Mischraum			
Berechnung					
Mischdüse					
A _B / mm ²	38,48	Gesamt-Querschnittsfläche, alle Bohrungen			
v _B / m/s	11,21	Strömungsgeschw. durch die einzelne Bohrung			
A _{Fuel} / mm ²	50,27	Querschnittsfläche für die Brennstoffleitung			
v _{Fuel} / m/s	8,58	Strömungsgeschw. Brennstoff in der Zuleitung			
I _{Fuel} / m	0,00800	charakteristische Länge (Kreisquerschnitt = d)			
∆p / Pa	27,17	Druckverlust über der Mischdüse, berechnet nach Bernoulli			
Re _{Fuel} / -	5685,52	Reynoldszahl in der Brennstoffleitung			
Re _B / -	7425,98	Reynoldszahl in den Bohrungen			
	1,10				
Ringspalt					
A _{Air} / mm ²	175,93	Querschnittsfläche für die Verbrennungsluftleitung			
v _{Air} / m/s	5,34	Strömungsgeschw. Luft im Ringspalt			
l _{Air} / m	0,00800	charakteristische Länge (Ringspalt = 2*s, Spaltweite)			
Re _{Air} / -	2651,67	Reynoldszahl in der Luftleitung			
Kopf					
A _K / mm ²	706,86	Fläche Brennerkopf			
v _K / m/s	1,94	Strömungsgeschw. Brennerkopf			

 ${\bf Bild\ A.5:}$ Abschätzung der Strömungsbedingungen im Brennerkörper

A.3 Luftversorgung

Tabelle A.2: Marktübersicht Kleingebläse

Hersteller	Modell	Volumenstrom	statische	Gebläsetyp
		frei blasend	Druckerhöhung	
		$\dot{V} \ / \ m l/min$	Δp_{st}	
Micronel	U150R-012KK-4	920	18,5	radial
	U51DL-012KK-5	430	37	radial
	U51DL-024KK-5	450	42	radial
	U80-2-stage	240	27	radial, 2-stufig
ebm-papst	RG100/1100-2012	833	11,5	radial
	RL 48-19 12	366	1,5	radial
	CPAP	530	48	radial
Elektror	SD 12, SE 12	180	120	Seitenkanal
Nash-Elmo	G100 Serie	292	89	Seitenkanal
	2 BH1000-0AB32			
Rietschle Thomas	Chili SGP	283	160	Seitenkanal
SEPA	HYB50C05	80	0,9	radial
Comair Rotron	Wiffet	241	0,38	radial
Ametek	BLDC 119497	210	70	radial

B Messergebnisse

B.1 Temperaturprofile Brenner

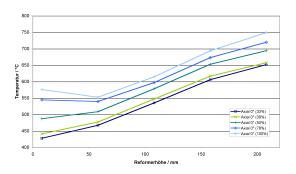


Bild B.1: Temperaturprofil Flammenbrenner Leistungsvariation, axial Position 0

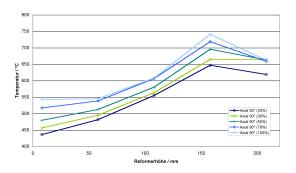


Bild B.3: Temperaturprofil Flammenbrenner Leistungsvariation, axial Position 90

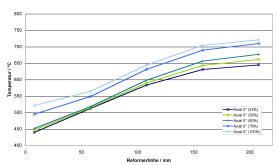


Bild B.2: Temperaturprofil Metallfaser Brenner Leistungsvariation, axial Position 0

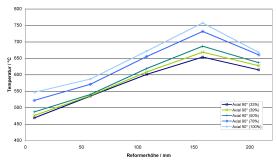


Bild B.4: Temperaturprofil Metallfaser Brenner Leistungsvariation, axial Position 90

B Messergebnisse

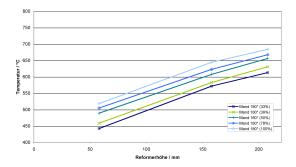
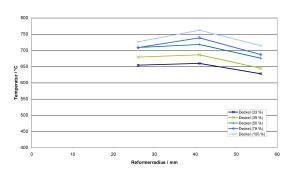


Bild B.5: Temperaturprofil Flammenbrenner Leistungsvariation, axial Position 180

Bild B.6: Temperaturprofil Metallfaser Brenner Leistungsvariation, axial Position 180



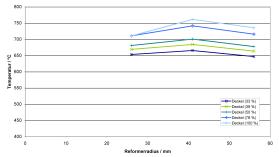


Bild B.7: Temperaturprofil Flammenbrenner Leistungsvariation, radial

Bild B.8: Temperaturprofil Metallfaser Brenner Leistungsvariation, radial

- [1] AEM GmbH: WhisperGen. 2009. Datenblatt
- [2] Baxi Innotech GmbH: Chancen, Perspektiven, Das Brennstoffzellenheizgerät. Für Strom und Wärme im Eingeheim. 2009. Produktbroschüre Gamma 1.0
- [3] Becker, E.: Membranpumpen mit mechanischem Membranbetrieb für Gase. Vulkan Verlag, Essen, 1998
- [4] BMWI. Energiestatistiken, Endenergieverbrauch nach Anwendungsbereichen. Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, www.bmwi.de. August 2009
- [5] Bohl, W.: Stömungsmaschinen 1, Aufbau und Wirkungsweise. Vogel, 1998
- [6] Brandt, F.: Brennstoffe und Verbrennungsrechnung. 2. Vulkan-Verlag, 1991
- [7] Brandt, H.: Entwurf, Aufbau und Optimierung eines PEM-Brennstoffzellensystems zur Hausenergieversorgung mit Dampfreformer, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2006
- [8] BRÖCKERHOFF, P.; EMONTS, B.: Auslegung eines katalytischen CH4- und H2-Heizers der 10 kW-Klasse. In: VDI Berichte 1201 (1995)
- [9] Calovini, M. Callux: Praxistests von Brennstoffzellen fürs Eigenheim. Pressemitteilung, www.callux.net. September 2008
- [10] CHOMIAK, J.; LONGWELL, J.P.; SAROFIM, A.F.: Combustion of Low Calorific Value Gases-Problems and Prospects. In: Progress in Energy and Combustion Science 15 (1989), Nr. 2, S. 109 – 129
- [11] Crebe, G.: Grundlagen der Gastechnik. Gasbeschaffung, Gasverteilung, Gasverwendung. 3. Hanser Fachbuchverlag, 2004
- [12] DEWALD, U.: Viessmann Brennstoffzellen-Haus-Energiezentrale liefert Strom und Wärme fürs Einfamilienhaus / Initiative Brennstoffzelle. 2007. Pressemitteilung
- [13] Gasförmige Brennstoffe und sonstige Gase Berechnung von Brennwert, Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex von Gasen und Gasgemischen. März 1997. DIN 51857
- [14] Brennstoffzellen-Gasheizgeräte mit einer Nennwärmebelastung kleiner oder gleich 70 kW. April 2009. DIN EN 50465
- [15] DOCQUIER, N.; CANDEL, S.: Combustion Control and Sensors: a Review. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 28 (2002), Nr. 2, S. 107 105

[16] DOKUPIL, M.; SPITTA, C.; MATHIAK, J.: Compact propane fuel processor for auxiliary power unit application. In: *Journal of Power Sources* 157 (2006), S. 909 – 913

- [17] DURST, F.: Der Porenbrenner Konzept, Technik und Anwendungsgebiete. In: GAS-WÄRME International 46 (1997), Nr. 6, S. 300–307
- [18] ECOCERAMICS. Produktinformation Combustion, Ceramic Foam Burners. www.ecoceramics.nl. Juni 2009
- [19] Automatische Brenner mit Gebläse für gasförmige Brennstoffe. Januar 2003. EN 676
- [20] Feitelberg, A.S.; Stathopoulos, J.; Qi, Z.: Reliability of Plug Power GenSys Fuel Cell System. In: *Journal of Power Sources* 147 (2005), Nr. 1 2, S. 203 207
- [21] G. Kromschröder AG: Gasfeuerungsautomat für Dauerbetrieb IFD 450, IFD 454. 2001
- [22] GIESEL, S.: Entwicklung einer Flammenüberwachung für Brenner zum Betrieb mit wasserstoffhaltigem Gas (Flash) / DBI GTI gGmbH / TU Bergakademie Freiberg. 2007. Abschlussbericht
- [23] GUMMERT, G.; SUTTOR, W.: Stationäre Brennstoffzellen, Technik und Markt. 1.
 C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 2006
- [24] GÜNTHER, R.: Verbrennung und Feuerungen. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974
- [25] Hamann; Diehl: Technische Kundenunterlage, Planare Breitband Lambdasonde mit gepumpter O2-Referenz. Robert Bosch GmbH, November 2001
- [26] Heinzel, A.: Brennstoffzellen Entwicklung, Technologie, Anwendung. 3. C.F. Müller Verlag, 2006
- [27] Heinzel, A.: Stand der Technik von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen ein Überblick. In: *Chemie Ingenieur Technik* 81 (2009), Nr. 5, S. 567 571
- [28] HEINZEL, A.; ROES, J.; BRANDT, H.: Increasing the electric efficiency of a fuel cell system by recirculating the anodic offgas. In: *Journal of Power Sources* 145 (2005), S. 312–318
- [29] HÖFER, U.: Abgassensoren zur Verbrennungsregelung in Kleinfeuerungsanlagen. In: Technisches Messen 72 (2005), September, Nr. 11, S. 646 – 653
- [30] Hubert, C.-E.; Achard, P.; Metkemeijer, R.: Study of a small heat and power PEM fuel cell system generator. In: *Journal of Power Sources* 156 (2006), S. 64 70
- [31] Joos, F.: Technische Verbrennung, Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen. 1. Springer-Verlag, 2006
- [32] Joos, L.: Praxis der Gasanwendungstechnik in Haushalt und Gewerbe. Vulkan-Verlag, Essen, 2002

[33] Kellner, C.; Felde, J.: Markteinführung des Porenbrenners - Prozesswärme in neuer Dimension. In: Gaswärme International 54 (2005), S. 1 – 2

- [34] Kolar, J.: Stickstoffoxide und Luftreinhaltung. Springer-Verlag, Berlin, 1990
- [35] KOSEKI, H.: Flame Stability Limit and Exaust Emissions of Low Calorific Fuel Combustion in Turbulent Diffusion Combustor for a Small-Scale Fuel Cell. In: *JSME International Journal* 47, 2 (2004), S. 221 227
- [36] Krewitt, W.: Umweltauswirkungen und Märkte des dezentralen Einsatzes stationärer Brennstoffzellen. In: FVS Themen (2004), S. 167 171
- [37] LEE, D.; LEE, H.C.; LEE, K.H.: A compact and highly efficient natural gas fuel processor for 1-kW residential polymer electrolyte membrane fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 165 (2007), S. 337 341
- [38] Lefebyre, A.H.: Gas Turbine Combustion. Hemisphere Pub. Corp., 1984
- [39] LEONARDI, S. A.; VISKANTA, R.; GORE, J.P.: Radiation and thermal performance measurements of a metal fiber burner. In: *Journal of quantitative spectroscopy radiative* transfer 73, 2 (2002), S. 491 – 501
- [40] LEONARDI, S. A.; VISKANTA, R.; GORE, J.P.: Analytical and Experimental Study of Combustion and Heat Transfer in Submerged Flame Metal Fiber Burners/Heaters. In: Journal of Heat Transfer 125 (2003), S. 118 – 125
- [41] Lucas, K.: Thermodynamik. Springer, 1995
- [42] Lucka, K.: Ein Beitrag zur Reduzierung der NOx-Emissionen durch gezielte Beeinflussung der Strömungsführung bei der Verbrennung, RWTH Aachen, Diss., 1996
- [43] MARRECAU, W.L.: The Knitted Metal Fibre Burner: A New Generation of Surface Combustion Material for Radiant Heat and Low NOx Applications. In: ASHRAE Transactions (1998), S. 721–727
- [44] MATHIAK, J.: Verfahrensanaylse zur dezentralen Hausenergieversorgung auf Basis von PEM-Brennstoffzellen, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2003
- [45] MERKER, G.: Verbrennungsmotoren: Simulation der Verbrennung und Schadstoffbildung. 2. Teubner-Verlag, Wiesbaden, 2004
- [46] MFTCo. Produktinformation: Metal fiber burners. www.mft-co.com. Juni 2009
- [47] Micronel AG: Miniatur Radial Gebläse U51 DL. 09 2004
- [48] nash elmo Industries: G 100 Leistungsstärke auf engstem Raum, Gasring-Vakuumpumpen und Kompressoren. 2003
- [49] PFANNSTIEL, D.: Steuerung, Regelung und Überwachung von Brennstoffzellen-Heizgeräten. In: Automatisierungstechnische Praxis (www.atp-online.de) 10 (2008), Oktober, S. 74 – 77

[50] RAMPE, T.: Entwicklung eines Bioethanol-Dampfreformers zur Erzeugung von Wasserstoff für den Einsatz in einem PEM-Brennstoffzellen-BHKW, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2004

- [51] Rebhan, E.: Energiehandbuch, Gewinnung, Wandlung und Nutzung von Energie. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2002
- [52] S., Diezinger: Mehrstofffähige Brenner auf Basis der Porenbrennertechnik für den Einsatz in Brennstoffzellensystemen, Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 2006
- [53] SCHMID, H.P.: FLOX-Dampfreformierung Wirtschaftliche Lösungen für die dezentrale Wasserstofferzeugung im kleinen Maßstab. In: Chemie Ingenieur Technik 80 (2008), Nr. 9, S. 1256
- [54] Schott AG: Spiel mit dem Feuer, Produktbroschüre Ceramat. 2000
- [55] Schweizerischen Gasindustrie VSG, Verband der: Neue Regelungen für modulierende Gasbrenner. In: Basis-Informationen 5 (2001), S. 1-2
- [56] SEILER: Radialgebläse CPAP ebm-papst 24 V. 78112 St. Georgen: ebm papst St. Georgen GmbH & Co. KG, 06 2006
- [57] SEO, Y.T.; SEO, D.J.; JEONG, J.H.: Development of compact fuel processor for 2 kW class residential PEMFCs. In: Journal of Power Sources 163 (2006), S. 119 – 124
- [58] Shinoda, M.; Tanaka, R.; Arai, N.: Optimization of Heat Transfer Performances of a Heat-Recirculating Ceramic Burner during Methane/Air and Low-Calorific-Fuel/Air combustion. In: Energy Conversion and Management 43 (2002), S. 1479 – 1491
- [59] Thyssen Krupp VDM: Nicrofer 3220 H, Werkstoffblatt Nr. 4129, Korrosionsbeständige Legierungen. 2003
- [60] Abnahme- und Leistungsversuche an Ventilatoren (VDI-Ventilatorregeln). 2002. VDI-Richtlinie 2044
- [61] Umrechnung spezifischer Emissionen bei der Energieumwandlung. 2000. VDI-Richtlinie 4660
- [62] VDI/GVC: VDI-Wärmeatlas. Bd. 9. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002
- [63] WARNATZ, J.: Verbrennung. 3. Springer-Verlag, Berlin, 2001
- [64] Weber, H.: CO-Regelung, die bessere Alternative zur O2 -Regelung bei Gasfeuerungen. In: Gaswärme International 07 (2003), S. 448 450
- [65] WEE; JUNG-HO: Applications of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews 11 (2007), Nr. 8, S. 1720 – 1738
- [66] WEICHERT, C.: Anwendung von Primärmaßnahmen zur Optimierung der NOx-Emissionen bei Feuerungsanlagen mit zeitlich veränderlichen Eintrittsgrößen insbesondere der Brennstoffzusammensetzung, Techn. Universität Clausthal, Diss., 2000

[67] WÜNNING, J.: Flammlose Oxidation für Reformer. In: Chemie Ingenieur Technik 74 (2002), Nr. 11, S. 1606 – 1609

[68] WÜNNING, J.: FLOX - Flameless Combustion. In: Thermprocess Symposium (2003)