

Mobile Brenngaserzeugungssysteme mit Mitteldestillaten für Hochtemperatur-PEFC

Christiane Wiethage

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Mobile Brenngaserzeugungssysteme mit Mitteldestillaten für Hochtemperatur-PEFC

Christiane Wiethege

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 190

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-905-8

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 Zentralbibliothek, Verlag
 52425 Jülich
 Tel.: +49 2461 61-5368
 Fax: +49 2461 61-6103
 E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2013

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 190

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2013)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-905-8

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter www.fz-juelich.de/zb/juwel

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

A Mobile Fuel Processing System for HT-PEFC

By Christiane Wiethege

Abstract

This thesis discusses the development of a mobile fuel processing system for operating high-temperature polymer electrolyte fuel cells (HT-PEFCs) with reformat from middle distillates. Attention is focused on applications for on-board power supply. Using fuel cell systems to generate on-board power is an energy-efficient alternative to conventional on-board power generation via the engine or an auxiliary power unit with a diesel or kerosene engine. The fuel processing system serves to produce a hydrogen-rich gas from the fuel available on board. In the case of aircraft or trucks, these fuels are the middle distillates diesel or kerosene. Combining the reforming process with an HT-PEFC creates a simple system with high system efficiency. HT-PEFCs are particularly tolerant of carbon monoxide, which is always formed during the reforming of diesel or kerosene.

The work described here focused on the analysis of system efficiency, the development of an appropriate start-up strategy, making the system more compact in order to increase the power density and the experimental validation of the (sub-)models. The methodology of this work was based on closely linking the results of stationary and dynamic models created using ASPEN Plus, Ansys Fluent and MATLAB/Simulink.

Two variants of a new design were presented for the packaging. In this design, the reformer, the water-gas shift reactor and the reformat/cathode-air heat exchanger were combined in a cylindrical apparatus. The power density of the fuel processing system was increased from 118 W/l to 690 W/l.

Various heating strategies were explored with the dynamic model. A suitable commercial diesel burner for these strategies was found and tested. The heating strategy was revised on the basis of the experimental findings, which made it possible to produce power within 720 s.

The apparatuses in the different systems were tested in the experimental part of this study. The ATR 9.1 reformer enables the outlet temperatures to be set at the desired values of 460 °C for steam and 400 °C for reformat. This result is an important step on the way towards integrated steam generation in fuel cell systems. The experiments with the fuel processing system as a whole demonstrate the feasibility of the complex connection of reformer, water-gas shift reactor and catalytic burner. Furthermore, this was the first time that electric power had been generated from middle distillates using a fuel cell system at the Institute of Energy and Climate Research.

Mobile Brenngaserzeugungssysteme mit Mitteldestillaten für Hochtemperatur-PEFC

Von Christiane Wiethäge

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein mobiles Brenngaserzeugungssystem zum Betreiben einer Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle mit Reformat aus Mitteldestillaten entwickelt. Dabei steht die Anwendung zur Bordstromversorgung im Mittelpunkt. Die Bordstromversorgung mit Brennstoffzellensystemen ist eine energieeffiziente Alternative zur herkömmlichen Bordstromversorgung über die Antriebsmaschine oder über ein Bordstromaggregat mit Diesel-/Kerosinmotor. Das Brenngaserzeugungssystem dient dabei zur Herstellung eines wasserstoffreichen Gases aus dem an Bord verfügbaren Kraftstoff. Im Fall von Flugzeug- oder LKW-Anwendungen sind dies die Mitteldestillate Diesel oder Kerosin. Ein einfach aufgebautes System mit hohem Systemwirkungsgrad bietet die Kombination von Reformierung mit einer Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC). Diese Brennstoffzelle ist besonders tolerant gegenüber Kohlenmonoxid, das bei der Reformierung von Diesel oder Kerosin zwangsläufig entsteht.

Im Fokus dieser Arbeit stehen die Analyse des Systemwirkungsgrads, die Entwicklung einer geeigneten Anfahrstrategie, die Kompaktierung des Systems zur Erhöhung der Leistungsdichte und die experimentelle Validierung der (Teil-)Modelle. Die Methodik dieser Arbeit beruht auf einer engen Verknüpfung der Ergebnisse von stationären und dynamischen Modellen, die mit ASPEN Plus, Ansys Fluent und MATLAB/Simulink erstellt wurden.

Beim Packaging wurden zwei Varianten eines neuen Designs vorgestellt. Dabei wurden der Reformier, der Wassergas-Shiftreaktor und der Reformat/Kathodenluft-Wärmetauscher in einem zylindrischen Apparat vereint. Die Leistungsdichte des Brenngaserzeugungssystems konnte von 118 W/l auf 690 W/l gesteigert werden.

Mit dem dynamischen Modell wurden verschiedene Aufheizstrategien erarbeitet. Passend zu diesen Strategien konnte auf dem Markt ein Dieselmotor gefunden und getestet werden. Die Aufheizstrategie wurde anhand der experimentellen Ergebnisse überarbeitet und ermöglicht die Stromproduktion innerhalb von 720 s.

Für den experimentellen Teil dieser Arbeit wurden sämtliche Apparate in verschiedenen Systemen getestet. Mit der Reformergeneration ATR 9.1 ist es möglich, die gewünschten Austrittstemperaturen von 460°C für den Dampf und 400°C für das Reformat einzustellen. Dieses Ergebnis ist ein wichtiger Teilschritt auf dem Weg zur integrierten Dampferzeugung im Brennstoffzellensystem. Die Versuche mit dem Gesamtsystem der Brenngaserzeugung demonstrieren die Machbarkeit der komplexen Verschaltung von Reformier, Wassergas-Shiftreaktor und Katalytbrenner. In dieser Arbeit wurde außerdem zum ersten Mal am Institut mit einem Brennstoffzellensystem Strom aus Mitteldestillaten erzeugt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen und Stand der Technik	5
2.1	Brennstoffzellen und ihre Anwendung	5
2.1.1	Anwendung zur Bordstromversorgung	6
2.1.2	Wahl des Brennstoffzellentyps	6
2.2	Brenngaserzeugung aus Mitteldestillaten	9
2.2.1	Reaktionen	9
2.2.2	Wärme- und Wasserbilanz	14
2.2.3	Verwendete Kraftstoffe	16
2.2.4	Wirkungsgrade	18
2.3	Stand der Technik	19
2.3.1	Bordstromversorgung mit Mitteldestillaten und HT-PEFC	19
2.3.2	Anfahrstrategien	21
2.3.3	Packaging	28
3	Entwicklung des Gesamtsystems	33
3.1	Aufbau des integrierten Systems	33
3.2	Druckverluste	34
3.3	Stationäre Simulation	38
3.3.1	Basismodell	38
3.3.2	Fallstudie und Varianten	41
3.4	Packaging	44
3.4.1	Analyse der bestehenden Packages	44
3.4.2	Verbesserungspotential	46
3.4.3	Neues Package-Design	50
3.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	54
4	Methodik der dynamischen Modellierung	55
4.1	Brennstoffzellen-Stack	56
4.1.1	Aufbau des Stacks	56
4.1.2	Stack-Modell	61
4.2	Modellanpassung an experimentelle Ergebnisse	66
4.3	Zusammenfassung	69
5	Dynamische Modellierung / Startbrennerentwicklung	71
5.1	Anfahrvorrichtung	71
5.2	Experimentelle Ergebnisse	71

5.3	Betriebsstrategie	76
5.4	Schlussfolgerungen	87
6	Experimente	89
6.1	Teststände	89
6.2	Reformer und Wassergas-Shift	90
6.2.1	Beschreibung des Teststands	90
6.2.2	Beschreibung der Versuchspläne	93
6.2.3	Versuchsergebnisse	95
6.3	Brenngaserzeugungssystem	100
6.3.1	Beschreibung des Teststands	100
6.3.2	Ergebnisse	100
6.4	Brennstoffzellensystem	104
6.4.1	Stacks der Firma Sartorius	104
6.4.2	Jülich Stack III	107
6.5	Fehleranalyse	114
6.6	Schlussfolgerungen	116
7	Gesamtsystembetrachtung	119
8	Zusammenfassung	125
9	Ausblick	129

A	Anhang zu Kapitel 2	131
	A.1 Reformentwicklung am IEK-3	131
B	Anhang zu Kapitel 3	133
	B.1 Fließbilder zu den Druckverlustversuchen	133
	B.2 Ergebnisse der Druckverlustversuche	135
	B.3 Wandstärkenberechnung nach AD 2000	138
C	Anhang zu Kapitel 4	139
	C.1 Vereinfachung Brennstoffzellen-Modell	139
	C.2 MATLAB-Simulink-Verschaltung für ATR-Wärmetauscher	140
	C.3 Zusammensetzung der Luft für die Simulation	140
D	Anhang zu Kapitel 5	141
	D.1 Kennlinie Verdichter	141
	D.2 Stoffdaten	142
	D.3 Berechnung der Filmtemperatur	143
	D.4 Startbrenner-Teststand	145
	D.5 Parameter für das MATLAB-Simulink-Modell	147
E	Anhang zu Kapitel 6	151
	E.1 Analysegeräte	151
	E.2 Versuchspläne für ATR 8V2	152
	E.3 Versuchsplan zur Charakterisierung des Reformers ATR AH1	153
	E.4 Daten zu den Stacks der Firma Sartorius	153
	Nomenklatur	155
	Abbildungsverzeichnis	159
	Tabellenverzeichnis	163
	Literaturverzeichnis	165

1 Einleitung und Zielsetzung

Eine nachhaltige Energieversorgung ist in Zeiten der Knappheit von fossilen Brennstoffen und des anthropogenen Klimawandels eine der wichtigsten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. So ist 2011 der weltweite Bedarf an Primärenergie um 2,5 % gewachsen, was im Bereich des durchschnittlichen Wachstums der letzten 10 Jahre liegt [1]. Gleichzeitig wurde im Mai 2012 erstmalig der Schwellenwert von 400 ppm CO₂ in der Atmosphäre über der Arktis überschritten [2].

Diese Zahlen belegen, welche eine bedeutende Stellung die Energieforschung aktuell einnimmt. Neben der Energiewende, sprich der Substitution von fossilen Brennstoffen durch erneuerbare Energien, ist es auch notwendig, den Energiebedarf durch Effizienzsteigerung zu senken. Einen vergleichsweise neuen Ansatz der Energiewandlung bietet hierbei die Brennstoffzellentechnologie. Während bei der thermischen Energienutzung der Wirkungsgrad der Stromerzeugung grundsätzlich auf den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt ist, wird in der Brennstoffzelle chemische Energie direkt in elektrischen Strom gewandelt. Somit bietet die Brennstoffzelle ein sehr hohes Wirkungsgradpotential [3].

Die meisten Brennstoffzellentypen verwenden Wasserstoff als Brennstoff. Wasserstoff zählt zu den Sekundärenergieträgern und muss aus anderen Energieträgern hergestellt werden. Im Fall von Wasserstoff gibt es sehr viele verschiedene Wege, die eine hohe Flexibilität in der Wahl der Ausgangsstoffe erlauben. Die wichtigsten Routen sind die Dampfreformierung oder Vergasung von fossilen Energieträgern sowie die Wasserelektrolyse. Kurz vor der Kommerzialisierung stehen auch alternative Wege, bei denen Wasserstoff aus Biomasse hergestellt wird [4]. Aktuell gibt es allerdings keine großflächige Wasserstoffinfrastruktur und die Wasserstoffspeichermöglichkeiten sind noch mit hohen energetischen Verlusten behaftet [5]. Im Falle der Bordstromversorgung setzt hier die Reformierung von Diesel oder Kerosin an: der flüssige Kraftstoff wird per Reformierung in Wasserstoff umgewandelt, der ohne Zwischenspeicherung sofort in der Brennstoffzelle zu Strom umgesetzt wird.

Motivation

Ein System aus Reformer und Brennstoffzelle kann zur effizienten Bordstromversorgung (Auxiliary Power Unit - APU) genutzt werden. Hier sind große Kraftstoffeinsparungen möglich, da herkömmliche Bordstromaggregate zeitweise im Leerlauf mit geringem Wirkungsgrad betrieben werden. Seidel et al. [6] halten bei Flugzeugen eine Kraftstoffeinsparung von 15 % mit Hilfe von Brennstoffzellen-APUs für möglich. Besonders wichtig ist eine gesonderte Bordstromversorgung also dort, wo viel Strom unabhängig von der Antriebsleistung benötigt wird. Neben Flugzeugen ist das auch in Kühlfahrzeugen der Fall.

Ein einfach aufgebautes System mit hohem Systemwirkungsgrad bietet die Kombination von

Reformierung mit einer Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC). Diese Brennstoffzelle ist besonders tolerant gegenüber Kohlenmonoxid, das bei der Reformierung von Diesel oder Kerosin zwangsläufig entsteht. Hier reicht ein einfacher Reinigungsschritt nach dem Reformier, während eine konventionelle Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle auf jeden Fall eine aufwändige Kohlenmonoxid-Feinreinigung erfordert.

Zielsetzung

In der Entwicklung der Brennstoffzellen vom Typ HT-PEFC und den zugehörigen Brenngaserzeugungssystemen konnten in den vergangenen Jahren jeweils große Fortschritte erzielt werden. Es gilt nun, die Ergebnisse beider Bereiche zusammenzuführen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Entwicklung eines mobilen Brenngaserzeugungssystems zum Betreiben einer Hochtemperatur-PEFC mit Reformat aus Mitteldestillaten. Zu allen Komponenten lagen zu Beginn dieser Arbeit Ergebnisse aus Versuchen vor, in denen die Apparate einzeln getestet wurden. Folgende Ziele wurden für diese Arbeit gesetzt, um aus den Einzelapparaten ein integriertes anwendungsnahes System zu schaffen:

- Der Druckverlust im Prozessluftweg hat einen großen Einfluss auf die Gesamteffizienz, da für die Verdichtung der Prozessluft mehr als die Hälfte des Eigenstrombedarfs notwendig ist. Daher müssen die größten Druckverluste im realen System identifiziert und verringert werden. Das Ziel ist ein Druckverlust im Prozessluftweg von maximal 300 mbar bei Vollast.
- Mittels Modellierung muss eine Anfahrstrategie entwickelt werden, die ein schnelles und energiesparendes Starten des Systems ermöglicht. Es wird eine Anfahrzeit von 600 s angestrebt, was den Zielen des US Department of Energy entspricht [7].
- Für einen schnellen Systemstart muss eine geeignete Aufheizkomponente in Form eines Brenners oder eines anderen Apparates, der Wärme zur Verfügung stellt, gefunden und getestet werden.
- Sowohl bei einer Flugzeug- als auch bei einer Kühlfahrzeuganwendung steht nur begrenzter Raum zur Verfügung. Daher ist eine Erhöhung der Leistungsdichte unerlässlich. Als Ziel dient auch hier die Vorgabe des US Department of Energy von 40 W/l für 2020 [7].
- Die Komponenten Reformier, Wassergas-Shiftreaktor und Katalytbrenner sollen gemeinsam im Systembetrieb getestet werden. Für die Anwendung im Fahrzeug wird der schwefelarme Dieselmotorkraftstoff „ARAL Ultimate“ verwendet. Für die Flugzeuganwendung wird als Kraftstoff in den Experimenten synthetisches Kerosin aus dem Gas-to-Liquid-Prozess eingesetzt.
- Sowohl die bestehenden als auch die neu geschaffenen Modelle müssen durch experimentelle Ergebnisse validiert werden.

Gliederung und Vorgehensweise

Einleitend werden in Kapitel 2 die Grundlagen von Brenngaserzeugungssystemen und Brennstoffzellen erläutert. Dabei wird zunächst die Brennstoffzelle vom Typ HT-PEFC und ihre Verwendung zur Bordstromversorgung vorgestellt. Anschließend werden die Grundlagen der Brenngaserzeugung detailliert erklärt. Danach folgt der Stand der Technik zu den Gesamtsystembetrachtungen, den Anfahrstrategien und einer kompakten Bauweise.

In Kapitel 3 wird die Entwicklung eines Gesamtsystems bestehend aus einem Brenngaserzeugungssystem und einer HT-PEFC-Brennstoffzelle beschrieben. Zunächst wird der geplante Systemaufbau beschrieben. Es folgen stationäre Prozesssimulationen von verschiedenen Varianten eines Gesamtsystems für den stationären Zustand. Ziel der Prozesssimulation ist die Ermittlung des maximal möglichen Gesamtwirkungsgrads und Erkenntnisgewinn über wichtigsten Einflussfaktoren auf den Gesamtwirkungsgrad. Da die Druckverluste im Prozessluftweg einen deutlichen Einfluss auf den Gesamtwirkungsgrad haben, werden die Druckverluste im Rahmen dieses Kapitels gesondert analysiert und Möglichkeiten zur Minimierung der Druckverluste aufgezeigt.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels geht es um die Erhöhung der Leistungsdichte, das sogenannte „Packaging“. Dabei wird ein Programm zur numerischen Strömungssimulation verwendet. Die Ergebnisse der stationären Prozesssimulation dienen dabei zur Validierung des Modells. Ebenso werden die Ergebnisse der Druckverlustanalyse berücksichtigt, indem für die Rohrleitungen und Reaktoren, die einen besonders hohen Druckverlust verursachen, eine andere Strömungsführung gesucht wird.

In Kapitel 4 wird eine Methode vorgestellt, um ein dynamisches Modell eines Brennstoffzellensystems zu entwickeln. Das dynamische Modell wird dazu genutzt, Vorgänge wie Aufheizen, Lastwechsel oder Abkühlen zu berechnen. In diesem Kapitel wird auch die verwendete Brennstoffzelle ausführlich behandelt. Dabei werden ein bestehendes Design sowie eine Designvariante vorgestellt. Die Designvariante weist ein kleineres Volumen und eine geringere Masse auf, was sowohl für eine höhere Leistungsdichte als auch für einen schnelleren Anfahrvorgang vorteilhaft ist. In dem dynamischen Modell wird das Anfahren von Umgebungstemperatur bis zu einem stationären Zustand im Vollastbetrieb simuliert. Die Temperaturen, Gaszusammensetzungen und Druckverluste entsprechen dabei den Ergebnissen aus Kapitel 3, die wiederum durch Experimente validiert wurden. Die notwendigen Anpassungen des Modells an die experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 6 werden am Ende des Kapitels dargestellt.

Die Ergebnisse, die mit dem dynamischen Modell erzeugt wurden, werden in Kapitel 5 präsentiert. Neben den Berechnungen zum Anfahrprozess werden auch experimentelle Ergebnisse vorgestellt, die mit einem kommerziell erhältlichen Brenner erzielt wurden. Mit diesen experimentellen Ergebnissen wird das Modell des Anfahrvorgangs validiert und die Anfahrstrategie weiterentwickelt.

In Kapitel 6 werden die Experimente mit verschiedenen Modulen von Brenngaserzeugungssystemen und HT-PEFC-Stacks sowie deren Verschaltung beschrieben. Dabei wurden zunächst

Teilsysteme getestet, die Schritt für Schritt komplexer wurden. Das erste Teilsystem umfasste den Reformer und den Wassergas-Shiftreaktor. Das nächste Teilsystem bestand aus einem Reformer, einem Wassergas-Shiftreaktor und HT-PEFC-Stack. Im letzten Schritt wurden Experimente mit einem kompletten Brenngaserzeugungssystem bestehend aus Reformer, Wassergas-Shiftreaktor und Katalytbrenner durchgeführt.

In dem Kapitel werden die Teststände sowie ihre Gemeinsamkeiten und Unterschiede hinsichtlich des Betriebs in einem zukünftigen autarken System erläutert. Die Ergebnisse der Experimente dienen der Validierung der Modelle, die in Kapitel 3, 4 und 5 verwendet werden. Es wird außerdem der Einfluss der experimentellen Ergebnisse auf mögliche Betriebsstrategien diskutiert.

Abschließend folgen eine Zusammenfassung und ein Ausblick auf weitere mögliche Arbeiten.

2 Grundlagen und Stand der Technik

In diesem Kapitel werden die Grundlagen und der Stand der Technik für mobile Brennstoffzellensysteme zusammengefasst. Im ersten Abschnitt wird die Brennstoffzelle vom Typ HT-PEFC und ihre Verwendung zur Bordstromversorgung vorgestellt. Der zweite Abschnitt behandelt die Grundlagen der Brenngaserzeugung. Im dritten Abschnitt folgt der Stand der Technik zu den Gesamtsystembetrachtungen, den Anfahrstrategien und einer kompakten Bauweise (Packaging).

2.1 Brennstoffzellen und ihre Anwendung

In einer Brennstoffzelle wird chemische Energie von kontinuierlich zugeführtem Brennstoff und Oxidationsmittel direkt in elektrische Energie umgewandelt. Im Gegensatz zur normalen chemischen Reaktion mit Freisetzung von thermischer Energie finden in der Brennstoffzelle die Reduktion und Oxidation in getrennten Reaktionsräumen statt. Abbildung 2.1 verdeutlicht das Prinzip anhand einer Polymerelektrolytbrennstoffzelle (polymer electrolyte fuel cell, PEFC).

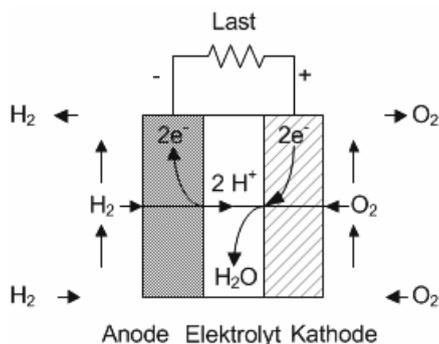
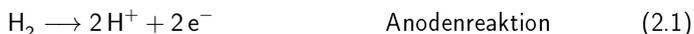


Abb. 2.1: Funktionsprinzip einer PEFC-Brennstoffzelle [8, S. 430]

In der Polymerelektrolytbrennstoffzelle finden die elektrochemischen Reaktionen nach folgenden Gleichungen statt:



Die räumliche Trennung der Reaktionen erfolgt durch den Elektrolyten, in diesem Fall einer Polymermembran, die durchlässig für die Wasserstoffprotonen ist, aber unpassierbar für die

Elektronen. Die Elektronen müssen zum Ladungsausgleich über den leitenden Stromabnehmer fließen, wobei die dabei entstehende elektrische Leistung genutzt werden kann.

Die Anwendungen und Leistungen von Brennstoffzellen sind vielfältig. Sie reichen von portablen Anwendungen in Computern oder Handys zwischen 1 - 100W über mobile Anwendungen beim Pkw-Antrieb bis hin zu stationären Anwendungen wie in der Hausenergie, der dezentralen Kraft-Wärme-Kopplung und der dezentralen Stromerzeugung mit 1 kW - 10 MW [9, S. 22-24], [10].

2.1.1 Anwendung zur Bordstromversorgung

Die Auslegung eines Brennstoffzellensystems muss immer in Hinblick auf die Anwendung erfolgen, wobei in dieser Arbeit ein Einsatz als Auxiliary Power Unit (APU) zur Bordstromversorgung von Flugzeugen und Kühlfahrzeugen vorgesehen ist. Brennstoffzellen haben den Vorteil, dass die elektrische Leistung emissionsarm und unabhängig vom Antrieb bei konstant hohem Wirkungsgrad bereit gestellt werden kann. Die Entkoppelung von Antrieb und elektrischer Stromversorgung ist insbesondere in Stillstandsphasen von Bedeutung, da der Betrieb der Antriebsmaschine ausschließlich zur Stromerzeugung im Teillastbereich mit entsprechend schlechtem Wirkungsgrad einhergeht [11]. Aus diesem Grund wurde 2009 in den USA die bis dahin gängige Vorgehensweise verboten, den Motor im Leerlauf zu betreiben, um den Strombedarf von Trucks für Kabinenheizung, Kabinenkühlung und Ausrüstung wie Kühlschränke oder ähnliches zu decken [12, 13]. Flugzeuge haben eine APU zur unabhängigen Stromerzeugung, allerdings muss diese auf einigen Flughäfen während der Standzeit aufgrund der Abgas- und Lärmemissionen abgeschaltet und der Strom zu hohen Preisen vom Flughafen bezogen werden [14]. Deswegen wird im Luftfahrtbereich nach Alternativen für die Stromerzeugung gesucht.

Die Brennstoffzelle bietet hier Vorteile, weil neben dem Strom auch Wasser und Abgase entstehen, die sinnvoll genutzt werden können: Wenn das System so betrieben wird, dass ein Wasserüberschuss entsteht, kann dieses Wasser als Brauchwasser eingesetzt werden. Außerdem ist seit 2010 in Europa für alle größeren Flugzeuge eine Tankinertisierung vorgeschrieben. Dabei darf der Sauerstoffgehalt des eingesetzten Gases maximal 12% betragen [15, S. 1-App N-1]. Wenn eine Brennstoffzelle mit einer Brenngaserzeugung für Kerosin kombiniert wird, erfüllt das entstehende Brennstoffzellenabgas diese Spezifikation [16, S. 142-147].

2.1.2 Wahl des Brennstoffzellentyps

Der Brennstoff für die Bordstromerzeugung sollte der gleiche sein, der in der jeweiligen Anwendung auch zum Antrieb genutzt wird, um zwei unterschiedliche Tanksysteme zu vermeiden. Für Lkws und Flugzeuge bedeutet dies, dass Diesel oder Kerosin erst durch Reformierung in ein wasserstoffreiches Gas, das Reformat, umgewandelt werden müssen, wobei auch andere Stoffe wie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid entstehen.

Die Abbildung 2.2 skizziert den Weg vom flüssigen Brennstoff hin zu Brenngasen für ver-

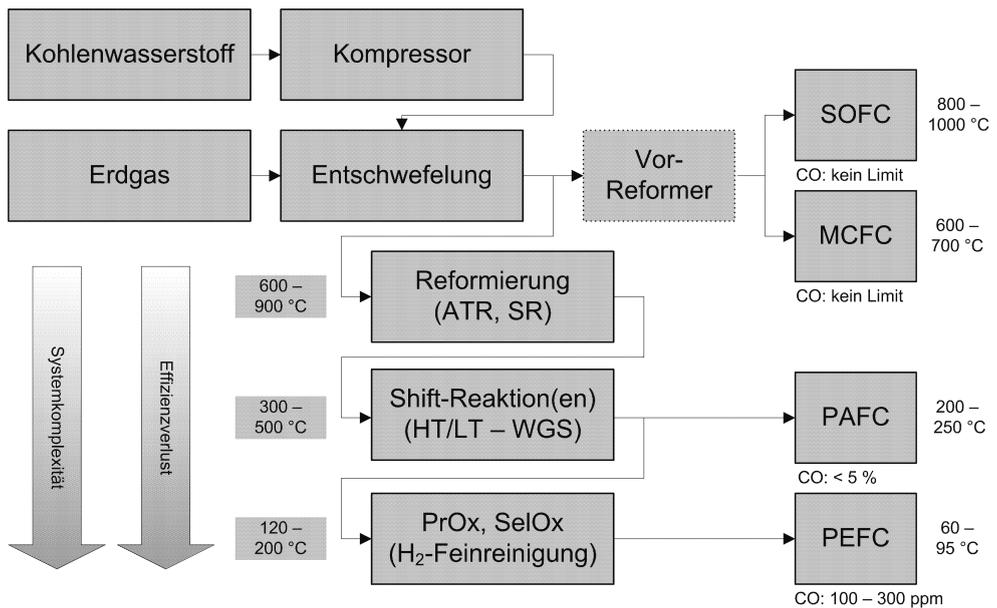


Abb. 2.2: „Fueling the Fuel Cells“: Erzeugung von Brenngasen für verschiedene Typen von Brennstoffzellen ausgehend von flüssigen Kohlenwasserstoffen oder Erdgas nach [17]. Originalabbildung aus [18]

schiedene Brennstoffzellentypen und zeigt den Zusammenhang zwischen fallenden Betriebstemperaturen der Brennstoffzellen und der geringeren Kohlenmonoxid-Toleranz. Dargestellt wird auch die zunehmende Komplexität des Brennstoffzellensystems und die abnehmende Systemeffizienz. Anstelle der PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) könnte in der Abbildung auch eine HT-PEFC (High Temperature Polymer Elektrolyte Fuel Cell) stehen, da diese eine ähnliche Kohlenmonoxid-Verträglichkeit und Betriebstemperatur aufweist. Da die PAFC gegenüber mechanischen Belastungen sehr empfindlich ist, ist der Einsatz der PAFC auf stationäre Anwendungen beschränkt und stellt somit keine Alternative für ein mobiles Brennstoffzellensystem dar [19].

Die Brennstoffzellentypen hingegen, die vielversprechendes Potential für den Betrieb mit Reformat zeigen, werden mit ihren wichtigsten Kenndaten in Tabelle 2.1 vorgestellt.

Die PEFC ist der häufigste heutzutage eingesetzte Brennstoffzellentyp und kann eine dementsprechend ausgereifte Technik aufweisen. Die PEFC hat eine Membran aus Nafion, für deren Protonenleitfähigkeit ein Wassergehalt von mindestens 30% notwendig ist [21, S. 75f]. Dadurch ist eine aufwändige Befeuchtung der Kathodenluft notwendig und die Betriebstemperatur wird durch die Siedetemperatur von Wasser beschränkt. Aus der niedrigen Betriebstemperatur von ca. 80 °C resultiert eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Kohlenmonoxid. Die PEFC toleriert im Normalbetrieb 10- 300 ppm CO [17, 22, 23], so dass ein CO-Feinreinigungsschritt

Tab. 2.1: Vergleich verschiedener Brennstoffzellen für Reformatbetrieb nach [20, S. 1-37, 5-2]

Brennstoffzellentyp	Polymer electrolyte fuel cell	High temperature polymer electrolyte fuel cell	Solid oxide fuel cell
Abkürzung	PEFC	HT-PEFC	SOFC
Arbeitstemperatur	80°C	160 - 180°C	750 - 1000°C
CO-Toleranz	≤ 100 ppm	≤ 1 %	CO ist Brenngas
Vorteile	Fortgeschrittener Status	Einfache Kühlung Kein Wasser-management nötig	Hoher Wirkungsgrad Einfaches System
Nachteile	Wassermanagement Geringe CO-Verträglichkeit	Früher Entwicklungsstatus	Langes Aufheizen Alterung durch Zyklieren

unerlässlich ist.

Die Festoxidbrennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) bietet den Vorteil einer sehr einfachen Brenngaserzeugung, da keine Prozesse zur CO-Reduzierung notwendig sind. Allerdings sind die langen Aufheizzeiten bis zu der Betriebstemperatur von 750 - 1000 °C und die schnelle Alterung beim An- und Abfahren derzeit noch ein Hinderungsgrund in der mobilen Anwendung.

Die HT-PEFC ist eine Weiterentwicklung der PEFC. Bei der HT-PEFC wird statt Nafion phosphorsäuregetränktes Polybenzimidazol als Membranmaterial eingesetzt, das eine Betriebstemperatur von 160 - 180 °C ermöglicht. Die höhere Betriebstemperatur führt zu einer wesentlich höheren CO-Toleranz, die typischerweise bei 1 - 3 % liegt [24-27]. Bei Temperaturen von 180 °C und höher sind sogar 5 % akzeptabel [5]. Die am Forschungszentrum Jülich entwickelte HT-PEFC toleriert CO-Konzentrationen im Normalbetrieb von 1 % und kann kurzzeitig bis zu 2 % ohne verstärkte Alterung verkraften [19].

In dieser Arbeit wird eine HT-PEFC verwendet, wobei ihre Anwendung einen Kompromiss darstellt: Auf der einen Seite steht dabei mit der PEFC eine technisch weit ausgereifte Brennstoffzelle, die aber ein sehr kompliziertes Brenngaserzeugungssystem erfordert. Die andere Seite ist ein System mit einer Festoxidbrennstoffzelle und damit einfacher Brenngaserzeugung, aber einer Brennstoffzelle, deren technische Reife für die mobile Anwendung aktuell noch nicht ausreichend ist [16, S. 113-117]. Der Einsatz einer HT-PEFC bietet hier einen Mittelweg bezüglich

der Komplexität der Brenngaserzeugung und weist einen ausreichend hohen Entwicklungsstatus auf.

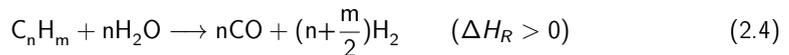
2.2 Brenngaserzeugung aus Mitteldestillaten

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Wasserstoff für die Brennstoffzelle aus fossilen Brennstoffen erzeugt. Die Brenngaserzeugung beinhaltet alle Schritte vom flüssigen Brennstoff über Reformierung, Brenngasnachbehandlung bis hin zur thermischen Verwertung des Anodenabgases.

2.2.1 Reaktionen

Hauptreaktionen

Es gibt drei technisch wichtige Wege, um Wasserstoff aus Mitteldestillaten herzustellen. Diese sind „Dampfreformierung“ (Heated Steam Reforming, HSR), „Partielle Oxidation“ (POX) und die Kombination der beiden erstgenannten: „Autotherme Reformierung“ (ATR), [12, 28, 29]. Die Dampfreformierung läuft nach folgender Reaktion ab:



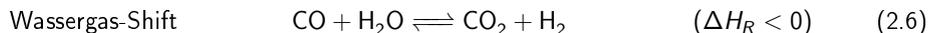
Diese Reaktion ist stark endotherm. Sie findet bei 350- 800 °C an Nickel- oder Edelmetallkatalysatoren statt. Bei der partiellen Oxidation wird der Brennstoff unterstöchiometrisch verbrannt.



Die POX-Reaktion nach Reaktion 2.5 ist stark exotherm und läuft sehr schnell ab. Bei Temperaturen > 1000 °C läuft die POX-Reaktion ohne Katalysator ab, unterhalb davon werden Edelmetall-Katalysatoren eingesetzt [20]. Im Vergleich zur POX weist die HSR-Reaktion eine höhere spezifische H₂-Ausbeute bezogen auf den Kohlenwasserstoffeinsatz auf: HSR liefert $(n + \frac{m}{2})$ Mol H₂ pro Mol C_nH_m im Vergleich zu POX mit $(\frac{m}{2})$ Mol H₂. Bei der autothermen Reformierung laufen durch genaue Einstellung von Temperatur, Druck, O₂/C- und H₂O/C-Verhältnis beide genannten Reaktionen parallel ab. Der Vorteil der autothermen Reformierung im Vergleich zur Dampfreformierung liegt darin, dass keine externe Wärme in den Reformierungsreaktor eingebracht werden muss. Ebenso muss nur ein Teil der bei der POX-Reaktion entstehenden Wärme extern abgeführt werden, während der andere Teil unmittelbar durch die endotherme Dampfreformierung verbraucht wird. Diese Form der Wärmeintegration spart Kosten und Platz durch den Wegfall von Wärmetauschern. Eine sogenannte Pinch-Analyse zur Energiebilanzierung wurde von Pasel et al. durchgeführt und zeigte, dass bei Anwendung der ATR-Reformierung nur 2/3 der Wärmeübertragungsfläche im Vergleich zur Anwendung von HSR notwendig ist [30]. Durch die sehr schnell ablaufende POX-Reaktion sind rasche Lastwechsel im ATR-Reaktor möglich, während reine Dampfreformer langsamer reagieren [29, 31, 32].

Nebenreaktionen und Parameterauswahl

Im ATR-Reaktor laufen zwei wichtige Nebenreaktionen ab:



Die Wassergas-Shift-Reaktion ist eine erwünschte Nebenreaktion, da sie den Wasserstoffgehalt des Reformats erhöht. Sie findet daher auch noch separat zur Gasnachbehandlung in einem nachgeschalteten Reaktor statt. Die Methanisierung hingegen ist unerwünscht, da sie zum einen Produkt-Wasserstoff verbraucht und zum anderen Methan erzeugt, das in der Brennstoffzelle nicht genutzt wird und in einem Katalytbrenner verbrannt werden muss. Weitere Nebenreaktionen sind die Boudouard-Reaktion und die thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen, die alle zu unerwünschten kohlenstoffhaltigen Ablagerungen führen und daher vermieden werden müssen:



Den größten Einfluss auf die Vermeidung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen hat das Design der Mischkammer [33–36]. Die Mischkammer bildet den oberen Teil des Reaktors und dient dazu, den Kraftstoff zu verdampfen und eine möglichst homogene Mischung von Kraftstoff, Dampf und Luft zu erzielen, bevor diese Mischung auf den Katalysator trifft. Ein Beispiel eines autothermen Reformers ist in Abbildung 2.3 (a) dargestellt. Weiterhin sind das O_2/C - und das $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis einflussreiche Parameter, die für einen Kraftstoff mit der Summenformel C_nH_m wie folgt definiert sind:

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{C}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}}{n \cdot \dot{n}_{\text{C}_n\text{H}_m}} \quad \text{und} \quad \frac{\text{O}_2}{\text{C}} = \frac{\dot{n}_{\text{O}_2}}{n \cdot \dot{n}_{\text{C}_n\text{H}_m}} \quad (2.10)$$

Abbildung 2.4 zeigt die Produktgaszusammensetzung bei der autothermen Reformierung von Dieseldieselkraftstoff in Abhängigkeit des $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses. Wie aus der Abbildung hervorgeht, kann bei der autothermen Reformierung die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen durch die Anhebung des $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses unterdrückt werden. Auch die Erhöhung des O_2/C -Verhältnisses wirkt der C-Bildung entgegen, wobei allerdings bei hohen O_2/C -Verhältnissen die thermische Effizienz sinkt, während die Erhöhung des $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses zu einer höheren Wasserstoffausbeute führt, da verstärkt die Dampfreformierung eintritt [37, 38]. Bei einer Erhöhung des O_2/C -Verhältnisses ist zu beachten, dass die Luftzahl¹ $\lambda < 1$ ist, damit keine vollständige Verbrennung auftritt.

¹ $\lambda = \frac{\dot{n}_{\text{Luft}}}{\dot{n}_{\text{Luft, min}}}$ wobei $\dot{n}_{\text{Luft, min}}$ die stöchiometrische Luftmenge ist, die zur vollständigen Oxidation nach der Gleichung $\text{C}_n\text{H}_m + (n + \frac{m}{4})\text{O}_2 \longrightarrow n\text{CO}_2 + \frac{m}{2}\text{H}_2\text{O}$ notwendig ist [39, S. 451].

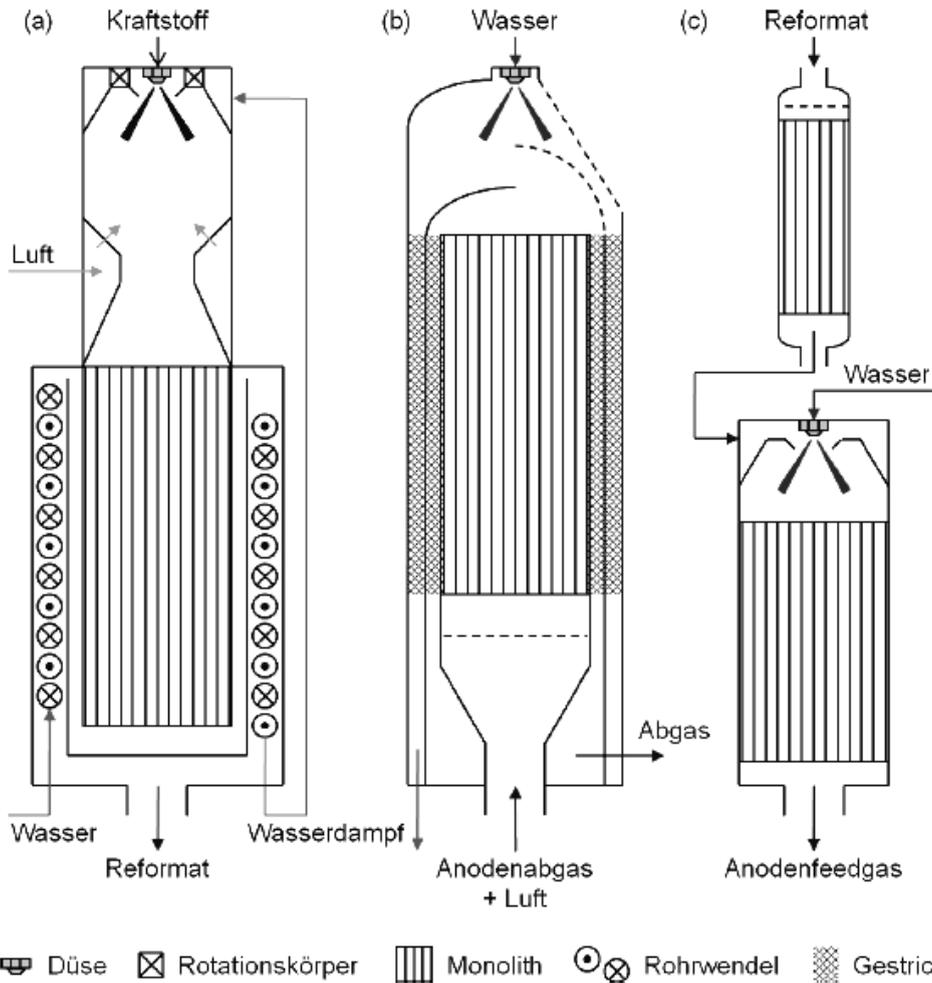


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Jülicher Reaktoren der Brenngaserzeugung, (a) Autothemer Reformer mit integriertem Wärmetauscher, (b) Katalytischer Brenner mit integriertem Wärmetauscher, (c) Shiftreaktoren mit Zwischenkühlung durch Wasserquench [40]

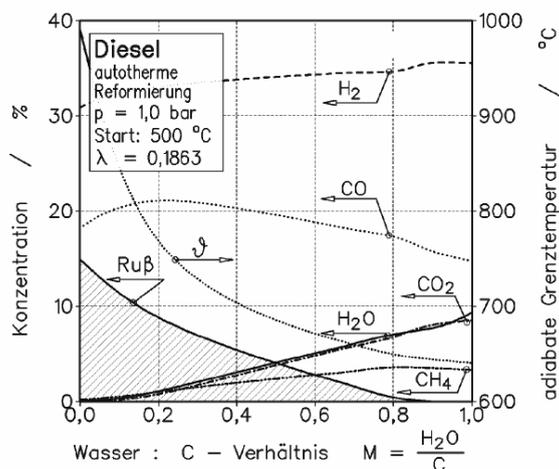


Abb. 2.4: Autotherme Reformierung von Dieseldieselkraftstoff mit Wasserdampf, Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit von der zugeführten Wassermenge [41]

Tabelle 2.2 fasst typische Parameterkombinationen für die autotherme Reformierung zusammen. Lindström et al. [34] wenden ein O_2/C -Verhältnis von 0,43 und ein $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis von 3 für autotherme Dieseldieselreformierung an. Karatzas et al. [42] nutzen für Kerosinreformierung $\text{O}_2/\text{C}=0,39$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=2,1$ und für Dieseldieselreformierung $\text{O}_2/\text{C}=0,40 - 0,52$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=2,2 - 2,5$. Bei $\text{O}_2/\text{C}>0,49$ vermutet der Autor, dass Totaloxidation einsetzt. Bei Lenz [43] wird zur autothermen Reformierung von Kerosin ein $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis von 1,5 - 2,5 und eine Luftzahl von 0,24 - 0,32 verwendet, was einem O_2/C -Verhältnis von 0,35 - 0,47 entspricht [44].

Für die Reformer am IEK-3 wurden für die Reformierung von Kohlenwasserstoffen mit Kettenlängen von C_{13} bis C_{19} zunächst ein O_2/C -Verhältnis von 0,34 - 0,47 und $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis von 1,5 - 2,2 gewählt, um die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen und Methan zu vermeiden [45]. Später wurden in [29] mit Hilfe der faktoriellen Versuchsplanung O_2/C -Verhältnisse von 0,43 - 0,47 und $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis von 1,7 - 1,9 im Betrieb mit Kerosin getestet. Die besten Ergebnisse wurden dabei mit $\text{O}_2/\text{C}=0,47$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=1,9$ erzielt, da hier die Temperatur im oberen Teil des Monolithen am höchsten war und somit die Methanbildung am geringsten. Mit diesem Satz an Parametern wurden Langzeitversuche über 500 h und 2000 h durchgeführt. Die gleichen Verhältnisse wurden auch bei [46] für die Dieseldieselreformierung verwendet. Im Anhang A.1 sind die verschiedenen Reformergenerationen kurz erläutert.

Tab. 2.2: Typische Parameter für die Reformierung

O ₂ /C-Verhältnis	H ₂ O/C-Verhältnis	Kraftstoff	Quelle
0,5	1,25	Diesel	Yoon et al. [47]
0,43	3	Diesel	Lindström et al. [34]
0,40 - 0,52	2,2 - 2,5	Diesel	Karatzas et al. [42]
0,47	1,9	Diesel	Pors [46]
0,45 - 0,63	1,1 - 2,2	Kerosin	Roychoudhury et al. [48]
0,39	2,1	Kerosin	Karatzas et al. [42]
0,35 - 0,47	1,5 - 2,5	Kerosin	Lenz [43]
0,43 - 0,47	1,7 - 1,9	Kerosin	Pasel et al. [29]
0,34 - 0,47	1,5 - 2,2	C ₁₃ - C ₁₉	Palm et al. [45]

Wassergas-Shift

Nach der ATR-Reaktion enthält das trockene² Produktgas ca. 10 % CO [30, 34]. Die HT-PEFC toleriert im Normalbetrieb jedoch nur CO-Gehalte bis 1 %. Ein übliches Verfahren zur Gasnachbehandlung ist das Wassergas-Shift-Verfahren nach Formel 2.6. Wenn diese Reaktion zur Verringerung des CO-Gehalts eingesetzt wird, findet sie oftmals in zwei räumlich getrennten Stufen statt: Die Hochtemperatur-Shift (HTS) wird bei 375 - 450 °C betrieben, die Niedertemperatur-Shift (low temperature shift, LTS) bei 200 - 300 °C [49, S. 48-49]. In der HTS-Stufe wird die günstige Kinetik bei hohen Temperaturen ausgenutzt und das Kohlenmonoxid reagiert schnell bis zum Erreichen des Gleichgewichts von ca. 2 - 3 %³. Die Reaktion in der LTS-Stufe läuft deutlich langsamer ab. Dort kann aber der CO-Gehalt auf 0,3 - 1 % gesenkt werden, da tiefe Temperaturen das Gleichgewicht weiter in Richtung der Produkte H₂/CO₂ verschieben.

Im großtechnischen Maßstab werden Fe/Cr-Oxid in der HTS-Stufe und Cu/ZnO in der LTS-Stufe als Katalysatoren eingesetzt [50, S. 77-79]. Die Fe/Cr-Oxid-Katalysatoren weisen aber den Nachteil einer sehr aufwändigen Aktivierungsprozedur auf [51]. Diese verbietet sich für mobile Brennstoffzellensysteme, die in der Anwendung täglich an- und abgefahren werden. Daher werden hier Monolithen mit einer Beschichtung aus Edelmetallkatalysatoren eingesetzt, die diesen Nachteil überwinden.

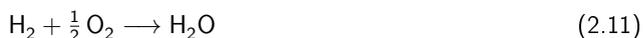
²Für eine Analyse mit einem Massenspektrometer oder einem Gaschromatographen muss das Produktgas abgekühlt werden, so dass das darin enthaltene Wasser auskondensiert. Der Wasseranteil im feuchten Reformat nach dem ATR beträgt ca. 22 %.

³Das gilt bei einer CO-Eingangskonzentration von 9 % und einer HTS-Austrittstemperatur von 430 °C

Die Abkühlung zwischen beiden Shift-Stufen kann wie bei Specchia [52] und Korsgaard [53] durch eine Wassereinspritzung erreicht werden. Neben der Temperaturabsenkung durch die Wasserverdampfung wird hier Wasser als Reaktionspartner für die WGS-Reaktion zur Verfügung gestellt [54]. Andere Möglichkeiten zur Temperaturabsenkung sind luft- oder wassergekühlte Wärmeübertrager zwischen den Reaktionsstufen wie bei Severin [55] und Ahmed [56] oder integrierte Wärmeübertrager, die gleichzeitig Wasser verdampfen wie bei Kraaij [22]. Als geeignete Parameter für eine CO-Reduzierung auf $< 1\%$ wurden in [57] die erforderlichen Raumgeschwindigkeiten (Gas Hourly Space Velocity, GHSV) von $90\,000\text{ h}^{-1}$ bei 400 °C Eingangstemperatur für die HTS und $45\,000\text{ h}^{-1}$ bei 300 °C für die LTS ermittelt.

Katalytische Verbrennung

In einer Brennstoffzelle wird kein 100%-iger Umsatz von Wasserstoff erreicht. Daher wird der wasserstoffhaltige Restgasstrom aus der Brennstoffzelle, im Fall der HT-PEFC das Anodenabgas, verbrannt. Auch die Restmengen an Kohlenmonoxid und das im ATR entstandene Methan werden dabei vollständig nach unten stehenden Gleichungen oxidiert.



Bei Niedertemperatur-Brennstoffzellen wird bevorzugt die katalytische Verbrennung statt der Verbrennung mit offener Flamme angewendet. Die Vorteile der katalytischen Verbrennung liegen in der niedrigen Betriebstemperatur, der daraus folgenden praktisch NO_x -freien Verbrennung und in der gleichbleibend hohen Effizienz bei unterschiedlichen Gasmengen. Die Reaktionswärme, die im sogenannten Katalytbrenner oder Catalytic Anode Gas Burner (CAB) entsteht, kann zur Vorwärmung und Verdampfung der Edukte genutzt werden [28]. Die katalytische Verbrennung erhöht außerdem den aus dem Abgas zu gewinnenden Wassermassenstrom, was vorteilhaft für einen wasserautarken Betrieb ist.

2.2.2 Wärme- und Wasserbilanz

Im Brennstoffzellensystem wird an mehreren Stellen Energie zu- und abgeführt, wobei laut [49, S.181] bei ATR-basierten Brenngaserzeugungssystemen im Allgemeinen mehr Wärme abgeführt als zugeführt werden muss.

Wärmequellen:

- Abkühlung von heißen Reformat (ca. 750 °C) nach der ATR-Reaktion auf die Eintrittstemperatur des HTS-Reaktors (ca. 400 °C),
- Abkühlung von Reformat nach der HTS-Reaktion (ca. 450 °C) auf die Eintrittstemperatur des LTS-Reaktors (ca. 300 °C),

- Abkühlung von Reformat nach der LTS-Reaktion (ca. 330 °C) auf die Eintrittstemperatur der Brennstoffzelle (ca. 160 °C),
- Abkühlung und Kondensation von Wasser aus der Kathodenluft nach der Brennstoffzelle zur Wasserrückgewinnung.
- Abkühlung und Wasserkondensation des Katalytbrenner-Restgases (ca. 700 °C) zur Wasserrückgewinnung und
- Kühlung der Brennstoffzelle durch ein Wärmeträgeröl.

Wärmesenken:

- Bereitstellung von überhitztem Dampf mit 480 °C,
- Aufheizen und Verdampfen von Kraftstoff,
- Aufheizen von Luft für ATR-Reaktion und
- Aufheizen von Kathodenluft.

Abbildung 2.5 zeigt das Verfahrensfliessbild mit den notwendigen Betriebstemperaturen der Komponenten. Zur Steigerung der Systemeffizienz ist eine Wärmerückgewinnung unerlässlich.

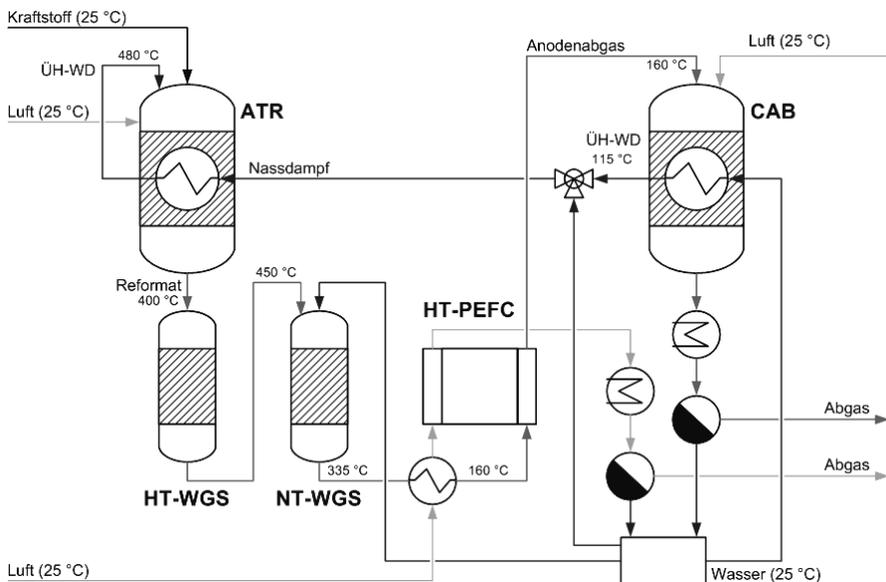


Abb. 2.5: Verfahrensfliessbild BGS mit HT-PEFC [40]. ÜH-WD: Überhitzter Wasserdampf

Die größten Wärmequellen sind das heiße Reformat nach der ATR-Reaktion und das Abgas des Katalytbrenners. Beide Ströme werden zur Wasserverdampfung wie folgt genutzt: Ein Teil des Wassers für die ATR-Reaktion wird durch die heißen Abgase des Katalytbrenners verdampft und leicht überhitzt. Dieser leicht überhitzte Dampf wird mit dem restlichen Wasser gemischt, so dass Nassdampf mit definiertem Dampfgehalt entsteht. Dieser wird durch das heiße Reformat vollständig verdampft und überhitzt. Bei diesem Wärmeaustausch ist der Dampfgehalt der einzige Freiheitsgrad, da die Mengenströme von Reformat und Wasser sowie die Ein- und Austrittstemperaturen des Reformats und die Austrittstemperatur des Wasserdampfes festgelegt sind. Die Aufteilung des zu verdampfenden Wassers ermöglicht die Einstellung eines definierten Dampfgehaltes. Wie in den Abbildungen 2.3 (a) und (b) sowie 2.5 zu sehen ist, können die Wärmetauscher zur Dampferzeugung in den ATR und den Katalytbrenner integriert werden, wodurch eine Volumen- und eine Gewichtsreduzierung des Brenngaserzeugungssystems erreicht werden [58].

Sehr eng mit dem Wärmemanagement ist die Frage nach der Wasserautarkie verknüpft. Wasser wird im ATR-Reformer und in der Shift-Stufe benötigt. Für die praktische Anwendung ist eine geschlossene Wasserbilanz eine wichtige Anforderung, da sonst regelmäßig Wasser nachgetankt werden müsste. In einigen Anwendungen, wie zum Beispiel im Flugzeug, ist sogar ein Wasserüberschuss das Ziel. Eine geschlossene Wasserbilanz erfordert die Abkühlung des Abgases aus dem Katalytbrenner und der Kathodenluft bis zu einer Temperatur, bei der soviel Wasser auskondensiert ist, wie für ATR und WGS erforderlich ist. Laut [59] muss dafür 75% des Wassers auskondensiert werden, was nach [60] auch möglich ist, da 75-80% im stationären Betrieb zurückgewonnen werden können. Für Diesel betriebene Systeme wird in [61] eine notwendige Kondensationstemperatur von 41 - 43°C angegeben. Der Einfluss der Umgebungstemperatur und die daraus resultierenden Grenzen einer ausgeglichenen Wasserbilanz werden bei [62] und [16, S. 22-24] untersucht.

2.2.3 Verwendete Kraftstoffe

Mitteldestillate im engeren Sinne bezeichnen Erdölfraktionen, die bei der Rektifikation von Rohöl als Seitenströme im mittleren Siedebereich von 150 - 360°C entnommen werden [63, S. 16]. Dazu gehören Kerosin und Diesel sowie leichtes und schweres Heizöl. Im weiteren Sinne werden in dieser Arbeit auch synthetische Brennstoffe aus Biomasse (Biomass-to-Liquid: BtL) und aus Erdgas (Gas-to-Liquid: GtL) hinzugezählt, deren Siedebereich und sonstige Eigenschaften mit denen der klassischen Mitteldestillate vergleichbar sind. Das mobile Brennstoffzellensystem wird grundsätzlich ausgelegt für ein GtL-Kerosin mit einer Summenformel $C_{10}H_{22}$. Dieser Kraftstoff kommt dem noch nicht auf dem Markt erhältlichen BtL-Kerosin am nächsten, das zukünftig im Flugzeug Anwendung finden soll. Gleichzeitig soll das System flexibel genug ausgelegt werden, um auch im Fahrzeug mit schwefelarmem Dieselmotorkraftstoff betrieben werden zu können. Aus Tabelle 2.3, in der die hier verwendeten Kraftstoffe aufgeführt sind, ist zu entnehmen, dass Kerosin im Vergleich zum Diesel eine niedrigere Verdampfungstemperatur und eine geringere Viskosität aufweist, was eine leichtere Verarbeitung im Reformer verspricht.

Tab. 2.3: Eigenschaften der eingesetzten Kraftstoffe

Kraftstoff	Summenformel ¹	H/C-Verhältnis	Unterer Heizwert [MJ/kg]	Dichte (15 °C) [kg/m ³]	Schwefelgehalt [Gew.-%]	Aromaten [Vol.-%]	Siedebereich [°C]	Viskosität (40 °C) [mm ² /s]
GtL-Kerosin ²	C ₁₀ H ₂₂	2,2		737	< 3	< 0,1	156 - 198	
Jet A-1 ³	C ₁₂ H ₂₄	2	43,3	802	460	18	150 - 260	1,2
HC-Kerosin ⁴	C ₁₂ H ₂₄	2	43,3	802	< 1	18	150 - 260	1,2
ARAL Ultimate Diesel ⁵	C ₁₉ H ₃₈	2		822 (20 °C)	< 1	14		
GtL-Diesel Winter ⁶	C ₁₆ H ₃₄	2,1		778	< 3	< 0,1	210 - 318	2,7
GtL-Diesel Sommer ⁶	C ₁₈ H ₃₈	2,1		781	< 3	< 0,1	204 - 356	3,1
EcoPar Diesel ⁷	C ₁₅ H ₃₂	2,1	43	798	< 1	< 0,5	< 360	2,6 - 4,0
Diesel laut DIN ⁵				820 - 845	< 10		< 360 ⁸	2,0 - 4,5

Quellen:

- ¹ Es handelt sich hierbei um die Summenformel eines Modellkraftstoffs. Angaben aus eigenen Laboranalysen
- ² Shell MDS Kerosin, typische Werte [64]
- ³ [65], typische Werte
- ⁴ HC-Kerosin entspricht entschwefeltem Jet A-1 ohne Additive, hier aufgeführte Eigenschaften außer Schwefelgehalt daher wie Jet A-1.
- ⁵ [66]
- ⁶ Shell MDS GtL-Diesel in Winter und Sommerspezifikation, [67], typische Werte
- ⁷ Eco-Par ist der Markenname eines GtL-Diesel-Kraftstoffes der schwedischen Aktiengesellschaft EcoPar AB [68]
- ⁸ Entspricht dem 95%-Punkt

Die Quellenangaben gelten, soweit nicht anders vermerkt, für die ganze Zeile.

Entscheidend für die Produktgaszusammensetzung des Reformats ist das Verhältnis von Wasserstoff- zu Kohlenstoffatomen im Kraftstoff. Ein niedriges H/C-Verhältnis führt zu einer hohen CO-Konzentration im Reformat, die in einer aufwändigeren Gasnachbehandlung resultiert.

Mit zunehmendem H/C-Verhältnis steigt die Wasserstoffkonzentration im Reformat und somit der Wirkungsgrad der Reformierung. Die chemischen Verbindungen im Kraftstoff beeinflussen die Reformierbarkeit und die Reformierungskinetik. Zum Beispiel steigt in der Reihenfolge Alkane < Alkene < Cycloalkane < Aromaten die Tendenz zur Rußbildung bzw. nimmt die Reformierbarkeit ab [69, 70].

Die Reformierungskinetik bestimmt wiederum die erforderlichen Temperaturen und die Verweilzeiten im autothermen Reformier. Generell ist die Reformierung von Aromaten problematisch, da die stabile Ringstruktur der aromatischen Kohlenwasserstoffmoleküle im Temperaturbereich der autothermen Reformierung nur schwer aufgebrochen werden kann. Mit steigendem Aromatengehalt im Kraftstoff sinkt somit der Kohlenwasserstoffumsatz. Dieser Effekt zeigt sich besonders bei niedrigen O₂/C-Verhältnissen. Da die einzelnen Kraftstoffe jeweils aus einem Gemisch aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen bestehen, wird zur Berechnung in den Modellen vereinfacht ein Modellkraftstoff angenommen, der das H/C-Verhältnis und die mittlere Molmasse möglichst gut wiedergibt.

Die in der Brenngaserzeugung eingesetzten Katalysatoren tolerieren eine maximale Schwefelkonzentration von 10 ppm [71]. Die hier verwendeten synthetischen Kraftstoffe weisen deutlich geringere Schwefelkonzentrationen auf. Bei den anderen Kraftstoffen wird in dieser Arbeit vorausgesetzt, dass sie bereits auf maximal 10 ppm entschwefelt sind. Mögliche Prozesse zur Entschwefelung werden unter anderem am IEK-3 entwickelt und sind in [72, 73] beschrieben.

2.2.4 Wirkungsgrade

Die Angabe von Wirkungsgraden ermöglicht den Vergleich von verschiedenen Verfahrensvarianten. Es existieren verschiedene Definitionen des Wirkungsgrades, die sich auf die unterschiedlichen Bereiche der Brenngaserzeugung und der Brennstoffzelle beziehen:

$$\text{Systemwirkungsgrad} \quad \eta_{\text{System}} = \frac{P_{\text{el. BZ, netto, DC}}}{\dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot H_{\text{U, Brennstoff}}} \quad [49, \text{S. 9}] \quad (2.14)$$

$$\text{BGS-Wirkungsgrad} \quad \eta_{\text{BGS}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{U, H}_2}}{\dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot H_{\text{U, Brennstoff}}} \quad [74] \quad (2.15)$$

$$\text{Brennstoffzellen-Wirkungsgrad} \quad \eta_{\text{Zelle}} = \frac{P_{\text{el. BZ, brutto}}}{\dot{n}_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{U, H}_2}} \quad [20] \quad (2.16)$$

Beim Systemwirkungsgrad wird die Leistung eingesetzt, die nach Abzug des Eigenstrombedarfs des Systems als Gleichstrom (direct current, DC) zur Verfügung steht. Bei dem BGS-Wirkungsgrad wird für \dot{n}_{H_2} die gesamte im BGS erzeugte Wasserstoffmenge, also die Menge nach den Shift-Stufen, eingesetzt.

2.3 Stand der Technik

Verschiedene Firmen und Institutionen arbeiten an der Entwicklung von kompletten mobilen Brennstoffzellensystemen für verschiedene Anwendungen. Die Kombination von Diesel oder Kerosin als Brennstoff mit HT-PEFC für APU-Anwendungen ist dabei nur eine unter vielen. Andere Ausgangsstoffe sind Benzin, Erdgas, Methanol, Flüssiggas und weitere, die kombiniert werden mit Festoxidbrennstoffzelle, PEFC, HT-PEFC oder anderen Brennstoffzellentypen. Einen weitgefassten Überblick über Brenngaserzeugung für Brennstoffzellen gibt das Buch „Fuel Processing for Fuel Cells“ von Kolb [49].

2.3.1 Bordstromversorgung mit Mitteldestillaten und HT-PEFC

In diesem Unterkapitel werden Forschungsprojekte vorgestellt, innerhalb derer ebenfalls Brenngaserzeugungssysteme für APUs mit den gleichen Ausgangsstoffen Diesel oder Kerosin in Verbindung mit HT-PEFC entwickelt werden.

Damit Brennstoffzellen-APUs eine reelle Chance haben, zu einem kommerziellen Produkt zu werden, müssen die Brennstoffzellensysteme vielen Anforderungen bezüglich Kosten, Wirkungsgrad und Startzeiten genügen. Daher veröffentlicht das US Department of Energy (DoE) Zielvorgaben für die Entwicklung von Brennstoffzellen und Brenngaserzeugungssystemen für APU-Anwendungen. An diesen Vorgaben, die in Tabelle 2.4 zu sehen sind, misst sich auch das System vom IEK-3. Für diese Arbeit sind insbesondere die Angaben zum elektrischen Wirkungsgrad, zur Anfahrzeit und zur Leistungsdichte relevant. Andere Ziele, wie die Betriebszeit und die Systemverfügbarkeit werden in dieser Arbeit nicht gesondert untersucht, dürfen aber durch das Erreichen der anderen Ziele nicht beeinträchtigt werden.

Die Firma PowerCell arbeitet an einer kommerziell erhältlichen 5 kW_{el}-APU mit Diesel/PEFC⁴ für LKWs und Freizeityachten. Laut Angaben auf der Homepage [75] ist die Brennstoffzelle „FuelCell“ bereits auf dem Markt erhältlich und die Kombination von Brenngaserzeugung und Brennstoffzelle („PowerPac“) ist in Entwicklung. Der Systemwirkungsgrad soll bei > 30 % liegen. Im Bereich der Reformierentwicklung arbeitet PowerCell mit der Volvo Technology Corporation und KTH - Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology zusammen (siehe Nilsson et al., Lindström et al., Karatzas et al. [34, 42, 76]). Lindström et al. entwickeln einen ATR-Reformer mit katalytisch beschichteten Monolithen für eine APU in Lastkraftwagen [34].

Neben der autothermen Reformierung werden auch andere Reformierungsvarianten für Brennstoffzellensysteme eingesetzt. So gibt es in Frankreich seit 2007 ein Gemeinschaftsprojekt namens „GAPPAC“ von N-GHY, NEXTER Systems, AIRBUS, LMFA und ARMINES, in dem ein nichtkatalytischer Hochtemperatur-Reformer verwendet wird [77–80]. Ziel ist eine APU mit Diesel/HT-PEFC, wobei eine Anwendung in Heavy Vehicles im Vordergrund steht. Gleichzeitig wird eine Spezifikation von AIRBUS für Flugzeug-APUs einbezogen.

⁴In diesem Abschnitt wird ein System nach dem Schema „Brennstoff/Brennstoffzellentyp“ charakterisiert.

Tab. 2.4: Auszug aus den technische Zielen des US Department of Energy für Brennstoffzellen, gültig für APUs mit einer Leistung von 1 - 10 kW_{el}, betrieben mit Standard-Diesel mit ultraniedrigem Schwefelgehalt (15 ppm laut [81])

Stand 2008 [7]	2008 Status	2012	2015	2020	
Elektrischer Wirkungsgrad ¹	16	25	30	37,5	%
Betriebszeit ²	3000	12480	18720	31200	h
Systemverfügbarkeit	97	97,5	>97,5	>97,5	%
Leistungsdichte	17	25	30	35	W/L
Spezifische Leistung	12	15	25	35	W/kg
Anfahrzeit ³	43200	5400	2700	600	s

Stand 2010 [7]	2010 Status	2013	2015	2020	
Elektrischer Wirkungsgrad ¹	25	30	35	40	%
Betriebszeit ²	3000	10000	15000	20000	h
Systemverfügbarkeit	97	97,5	98	99	%
Leistungsdichte	17	30	35	40	W/L
Spezifische Leistung	20	35	40	45	W/kg
Anfahrzeit ³	3000	2700	2700	1800	s

Stand 2011 [82]	2011 Status	2015	2020	
Elektrischer Wirkungsgrad ¹	25	33	38	%
Betriebszeit ²	3000	10000	15000	h
Systemverfügbarkeit	97	97,5	98	%

¹ Wirkungsgrad bei Nennlast: Stromstärke bei Gleichstrom/unterer Heizwert.
² Betriebszeit bis zu einer Degradierung von >20% der Nutzleistung.
³ Anfahrzeit ausgehend von 20°C Umgebungstemperatur.

Bisher wurden eine Machbarkeitsstudie durchgeführt und ein 1 kW_{el} -Mock-up-Teststand aufgebaut, eine 5 kW_{el} -Demonstrationsanlage sollte folgen. Als Langzeitziel wird ein elektrischer Wirkungsgrad von 34 % angestrebt, aktuell erreicht werden 16,5%.

Im Bereich der militärischen Anwendung entwickelt die Firma Altex Technologies 1 - 10 kW_{el} APUs mit HT-PEFC [59, 83]. Ausgangsstoffe für das System „CORE-Power: Compact, Reliable and Robust Reformer“ sind je nach Anwendung Kerosin JP-5 und JP-8⁵, Biodiesel oder Diesel. Es werden Ergebnisse des Reformerbetriebs über 300 h mit verschiedenen Lastwechseln gezeigt. Der nächste Schritt soll eine 10 kW_{el} Demonstrationsanlage für einen 1000 h-Versuch mit Integration von CORE-Reformer und einem Brennstoffzellen-Stack für das U.S. Army Tank-Automotive Research, Development, and Engineering Center (TARDEC) sein.

Auch die Firma Precision Combustion arbeitet an der Entwicklung von Brennstoffzellensystemen mit Reformierung und HT-PEFC. Ergebnisse dazu werden im Kapitel 2.3.3 vorgestellt.

Von allen oben genannten Forschungsprojekten gibt es noch keine veröffentlichten Daten zur Langzeitstabilität. Steigender Druckverlust bei Hérail et al. [80] nach mehreren Betriebsstunden oder Russablagerungen bei Karatzas et al. [42] deuten darauf hin, dass die Reformer von einer Langzeitstabilität $> 2000\text{ h}$ wie sie am IEK-3 von Pasel et al. [30] erreicht wurden noch weit entfernt sind.

2.3.2 Anfahrstrategien

Eine möglichst kurze Anfahrzeit ist ein wichtiges Kriterium für den Einsatz einer Brennstoffzellen-APU [84, 85], und wird auch bei den Zielvorgaben vom DoE in Tabelle 2.4 aufgeführt. Die Zielvorgaben werden regelmäßig dem Entwicklungsstand angepasst. Für 2015 ist aktuell eine Anfahrzeit von 2700 s vorgesehen und 2020 wird eine Anfahrzeit von 1800 s für realistisch gehalten.

Während des Anfahrprozesses müssen die verschiedenen Reaktoren in einem Brenngaserzeugungssystem auf Temperaturen gebracht werden, bei denen die erwünschten Reaktionen ablaufen bzw. unerwünschte Nebenreaktionen vermieden werden können. Im Fall von Diesel- und Kerosinreformierung ist die Dampfbereitstellung von zentraler Bedeutung. Neben der Aufheizzeit ist auch die zum Aufheizen erforderliche Energiemenge relevant, da davon auszugehen ist, dass mobile Systeme oft an- und abgefahren werden. Ein nicht energieoptimierter Anfahrprozess trüge dann zu einem merklichen Anteil des Gesamtenergiebedarfs bei.

Die Aufheizstrategien lassen sich in zwei große Gruppen aufteilen: elektrisch über Heizpatronen und Heizbänder oder mit einem Brenner. Bei letzterem wird teilweise der Reformer oder der in den meisten Gesamtsystemen notwendige Nachbrenner genutzt oder ein separater Startbrenner eingesetzt. Bei Heizpatronen oder -bändern gilt es zu beachten, dass zum Vergleich des Energieverbrauchs der Bruttoenergiebedarf herangezogen wird.

⁵JP-5 und JP-8 sind Kraftstoffe für die Militärluftfahrt. Die Spezifikationen sind in [65] zu finden.

Die Firma PowerCell setzt einen Startbrenner zum Anfahren ein. Der Startbrenner wird mit Diesel betrieben und die heißen Abgase heizen einen Luftstrom auf, der wiederum den Reformer erwärmt. Falls das heiße Abgas direkt genutzt werden würde, könnte es zu Partikelablagerungen im Reformer kommen. Nach 6 Minuten hat der ATR-Reaktor in der Mischzone eine Temperatur von etwas über 400 °C erreicht, so dass die ATR-Reaktion gestartet und der Startbrenner abgeschaltet werden kann, siehe Lindström et al. [34]. In den aktuellen Projekten der Firma Powercell wird der Startbrenner mit dem Katalytbrenner kombiniert [86].

Die Kombination von Katalytbrenner und Startbrenner für Brennstoffzellensysteme ist auch mehrfach in verschiedenen Patenten von Boltzke et al., Liu et al., Assarabowski et al. und Popham et al. [87–90] beschrieben. Diese Brenner sind allerdings in erster Linie für gasförmige Kraftstoffe oder Benzin ausgelegt. Der Einsatz von Diesel und Kerosin soll in allen Fällen zwar prinzipiell möglich sein, es gibt aber keine Hinweise darauf, dass die Brenner im Einsatz mit Mitteldestillaten getestet wurden. Von Ogrzewalla et al. [91, 92] wird ein System für Flüssiggas vorgestellt, dessen Brenner sowohl für den Einsatz von gasförmigen als auch von flüssigen Brennstoffen ausgelegt ist. Im Normalbetrieb werden in dem Brenner die Abgase der Brennstoffzelle verbrannt, beim Start wird im gleichen Brenner Flüssiggas verbrannt.

Statt des Katalytbrenners kann auch der Reformer zur Wärmeerzeugung für das Aufheizen dienen. Hierfür wurde in einem Patent von Zhao [93] ein Aufsatz auf einen ATR montiert. Der große Vorteil der Kombination von Startbrenner mit Katalytbrenner oder Reformer liegt darin, dass ein Apparat eingespart werden kann. Andererseits werden durch eine neue Konstruktion andere Eigenschaften der Apparate wie Langzeitstabilität oder optimierte Wärmeaustauschflächen gefährdet.

Specchia et al. und Kraaij et al. [22, 52] haben in dem mittlerweile abgeschlossenen europäischen Projekt BIOFEAT eine Fahrzeug-APU mit Biodiesel und PEFC erarbeitet. In Abbildung 2.6 ist ein vereinfachtes Schema des Brenngaserzeugungssystems zu sehen, das die

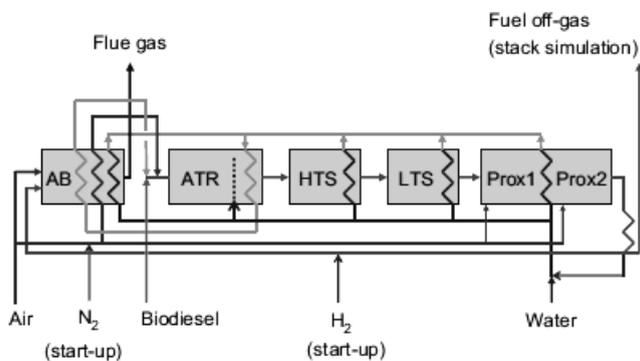


Abb. 2.6: Vereinfachtes Schema des Biodiesel-Brenngaserzeugungssystems [22]

Komponenten AB (Afterburner = Nachbrenner), ATR, Hoch- und Niedertemperatur-Shift (HTS/LTS) und die präferentielle Oxidation (PrOx)⁶ zeigt. Beim Anfahren wird eine externe Wasserstoffzufuhr genutzt, um den Nachbrenner zu betreiben und mit dem entstehenden Abgasstrom das System aufzuwärmen. Die Art dieser Wasserstoffzufuhr wird nicht beschrieben. Es ist davon auszugehen, dass ein zusätzlicher Wasserstofftank benötigt wird. Dabei wird das Ziel eines Brenngaserzeugungssystems, mit nur einem Kraftstoff an Bord auszukommen, verfehlt. Zusätzlich wächst durch einen Wasserstofftank der Sicherheitsaufwand, der durch eine bedarfssynchrone Produktion des Wasserstoffs im Brenngaserzeugungssystem umgangen werden sollte.

Verschiedene Anfahrstrategien für ein Fahrzeugantrieb mit Reformat aus Benzin und PEFC werden in einer Studie namens „FASTER: Feasibility of Acceptable Start Time Experimental Reformer“ vom Ahmed [56] vorgeschlagen. Eine Möglichkeit ist die Verwendung eines Anfahr-brenners, dessen heiße Abgase mit kalter Luft auf das gewünschte Temperaturniveau gemischt und zum parallelen Aufheizen genutzt werden, wie in Abbildung 2.7 zu sehen. Diese Strategie wird jedoch verworfen, da dafür ein zusätzliches Luftgebläse mit höherer Kapazität als für den Normalbetrieb erforderlich benötigt würde. Als weitere Variante wird elektrisches Aufheizen in Betracht gezogen. Diese Strategie wird jedoch nicht weiter befürwortet, weil zum einen eine große Batterie zur Speicherung benötigt wird und zum anderen, da die Gesamtenergie zum Aufheizen durch den Wirkungsgrad der Konversion von Brennstoff zu Strom steigt.

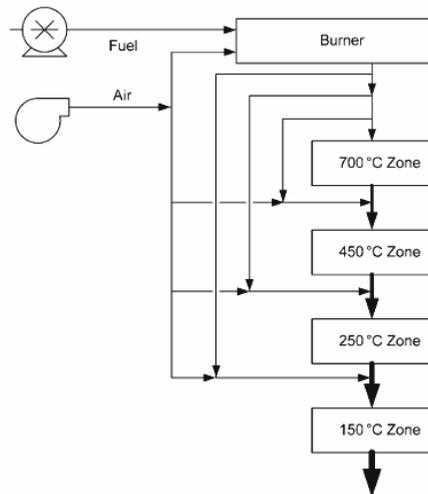


Abb. 2.7: Aufheizstrategie mit Verbrennungsluft bei [56]. Die stärkere Dicke der Striche deutet die Zunahme des Volumenstroms an.

⁶Im PrOx-Reaktor wird Kohlenmonoxid mit Sauerstoff zu Kohlendioxid umgewandelt, um den CO-Gehalt im Reformat zu senken. Der CO-Gehalt wird dabei auf weniger als 100 ppm gesenkt [49, S. 49-51].

Gewählt wird daher eine dritte Strategie, die in Abbildung 2.8 dargestellt wird: Anfahren mit Brennstoff und Luft ohne Dampfzufuhr, das heißt durch partielle Oxidation, was bei Benzin als Kraftstoff möglich ist. Die Reaktion wird dabei durch einen geringen Stromfluss gezündet. Wenn der Monolith mehrere hundert Grad warm ist, wird durch Einspeisung von flüssigem Wasser auf ATR-Fahrweise umgestellt. Das entstehende Gas enthält Wasserstoff und Kohlenmonoxid, das in den nachfolgenden Reaktoren durch entsprechende Luftzufuhr kontrolliert oxidiert wird und somit diese Bereiche aufheizt. Die Luft wird parallel an mehreren Stellen zugeführt. Dieser Ansatz verhindert Verzögerungen beim Erhitzen der nachgeschalteten Reaktoren, wie es beim sequentiellen Aufheizen geschieht.

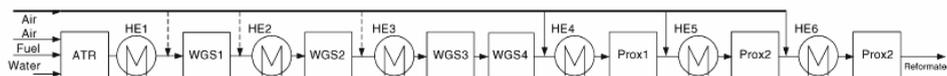


Abb. 2.8: Aufheizstrategie mit Reformatoxidation bei [56]

Ebenfalls für Benzin und PEFC wurde von Springmann et. al und Sommer et al. [84, 94, 95] bis 2004 ein Brenngaserzeugungssystem entwickelt, das zur Anwendung im Antrieb und als APU dienen soll. Bei Springmann et al. [84] wird der Anfahrvorgang einer Brenngaserzeugung für Benzin, bestehend aus ATR-Reaktor, Wärmetauscher und Wassergas-Shiftreaktor, simuliert. Dabei wird festgestellt, dass die Anfahrzeit in erster Linie durch die Zeit bestimmt wird, die zur Dampfbereitstellung für die ATR-Reaktion benötigt wird. Um die Anfahrzeit zu verkürzen, wird daher kurzzeitig ohne Dampf angefahren: In der ersten Phase wird der ATR durch einen elektrisch beheizbaren Monolithen bis zur Zündtemperatur der katalytischen Oxidation erhitzt. In der zweiten Phase werden Benzin und Luft zugegeben, so dass die partielle oder totale Oxidation ohne Dampfzugabe zündet und den Reaktor weiter aufheizt. Außerdem wird durch die entstehenden heißen Reaktionsabgase Wasser verdampft, das dann in der dritten Phase als Dampf in den ATR-Reaktor geleitet wird und somit den Normalbetrieb in ATR-Fahrweise ermöglicht.

Goebel et al. [96, 97] setzen für das Anfahren eines Brennstoffzellensystems mit Benzin/PEFC zwei Startbrenner ein. In beiden Brennern findet eine Direktverdampfung des Wassers statt. Die Aufgabe der Dampferzeugung übernehmen im Normalbetrieb zwei Wärmetauscher hinter der zweiten Wassergas-Shift-Stufe und den Reaktoren zur präferentiellen Oxidation, die während des Anfahrens jedoch nicht heiß genug sind. Beim schnellen Aufheizen wird dabei die höhere Wärmekapazität von Dampf gegenüber Luft genutzt. Für die Entzündung der Reaktion im ATR wird zusätzlich Wasserstoff zugegeben. Alternativ wird vorgeschlagen, den Katalysator im ATR elektrisch zu beheizen. Nachteil der Direktwasserverdampfung ist, dass der Dampf beim Aufheizen der Reaktoren kondensiert und somit flüssiges Wasser auf die Katalysatoren gelangt. Für die in dieser Arbeit eingesetzten Monolithen fällt diese Aufheizvariante daher aus.

Ein weiteres Brennstoffzellensystem mit Benzin und PEFC mit 3 kW_{el} für die APU-Anwendung in Autos wird von Severin et al. entwickelt [55]. Hierbei wird der Reformer mit heißer Luft erhitzt, wobei eine Beschreibung der technischen Umsetzung fehlt. Wenn der Reformer die

Zündtemperatur für die katalytische Oxidation erreicht hat, werden die Benzinzufuhr gestartet und die restlichen Apparate mit dem heißen Reformierabgas aufgeheizt. Wenn diese Apparate heiß genug sind, kann mit der Wasserzufuhr begonnen werden und das System zur Normalfahrweise überführt werden. Die Aufheizzeit beträgt 30 Minuten, die durch Reduzierung der thermischen Masse auf 10 Minuten verkürzt werden soll. Dasselbe System wird bei Pischinger et al. [98] beschrieben. Hier wird neben der APU-Anwendung auch die Anwendung für den Antrieb in Betracht gezogen. Beim Antrieb ist eine deutlich schnellere Antwort auf Lastwechsel und beim Anfahren erforderlich, so dass hier eine elektrische Speichermöglichkeit notwendig ist.

Yoon et al. setzen ein elektrisches Heizband zur Unterstützung des Aufheizens ein [99]. Das dortige System ist für Kerosin/Festoxidbrennstoffzelle in stationärer Anwendung ausgelegt. Am oberen Abschnitt des Monolithen befindet sich ein Heizband zwischen Monolith und der Rohrschlange, in der Wasser verdampft wird. Das Heizband wird dazu genutzt, den Katalysator in diesem Bereich auf 200 - 250 °C zu erwärmen und damit die Totaloxidation, die Wärme für das weitere Aufheizen liefert, zu entzünden. Nach 3 - 5 Minuten werden die Massenströme auf ATR-Bedingungen umgestellt. Bei dem Test des 2kW_{el} Systems mit ATR ging der Reformierwirkungsgrad nach 250 h von 65 % auf 55 % zurück, was die Autoren auf Kohlenstoffablagerungen zurückführen.

Ausführlich beschreiben Samsun et al. [100] das Anfahrverhalten verschiedener Systeme von Mitteldestillaten mit Festoxidbrennstoffzelle, PEFC und HT-PEFC. Das Modell des HT-PEFC-Systems für die numerischen Simulationen entspricht dem Modell in Abbildung 2.5 und wird auch in dieser Arbeit verwendet und weiterentwickelt. Die mit MATLAB/Simulink erstellten Modelle wurden experimentell verifiziert.

Beim Kaltstart wird folgender Wärmebedarf identifiziert: Wärme zum Aufheizen des Reformers, Entzünden der Reaktion, Verdampfen und Überhitzen von Wasser. Im Normalbetrieb wird das Wasser für die Reformierung im Katalytbrenner und im Reformier verdampft. Ein Anfahren ohne Dampf ist bei Mitteldestillaten nur sehr schwer möglich, da es zu Kohlenstoffbildung und dessen Ablagerung auf der Düse und auf dem Katalysator kommen kann. Um die Langzeitstabilität nicht zu gefährden, wird daher ein Anfahren ohne Dampf ausgeschlossen. Um den Reformier zu zünden, wurde zunächst eine Dampftemperatur von 480 °C für den Reformierstart vorausgesetzt, was der Temperatur im Normalbetrieb entspricht. Der Monolith im Reformier muss wärmer als 320 °C sein. Die Wärme wird entweder mit elektrischen Heizpatronen oder durch einen Startbrenner ins System eingebracht, die die Luft oder ein Luft-/Dampfgemisch erwärmen. Nach der Reaktorzündung wird das System durch heißes Reformat weiter erhitzt. Während des Anfahrens wird das System zunächst auch in den Dampfwegen ausschließlich mit Luft aufgewärmt, um Kondensation auf den Monolithen zu verhindern. Erst wenn die Temperaturen hoch genug sind, um Kondensation sicher zu verhindern, wird Wasser hinzugegeben. Die Brennstoffzelle kann in Betrieb genommen werden, wenn die CO-Konzentration < 1,5 % beträgt, wobei vorausgesetzt wird, dass die Brennstoffzelle bereits auf eine Betriebstemperatur von 160 °C gebracht worden ist. Die Zeit bis zur Produktion eines spezifikationsgerechten Brenngases für die Brennstoffzelle beträgt 260 s. Durch die folgend angeführten Maßnahmen

kann eine Verbesserung des Anfahrverhaltens erreicht werden:

- eine Dampftemperatur 400°C statt 480°C (die minimale notwendige Temperatur von 400°C wurde experimentell ermittelt);
- direktes Durchleiten des Startbrenner-Abgases statt einer Wärmeübertragung auf Luft;
- Erhöhung der Kraftstoffmenge im Startbrenner von 45 % auf 100 % der Menge im Normalbetrieb und
- das kurzzeitige Zulassen von 2 % CO in der HT-PEFC.

Das Resultat ist eine simulierte Anfahrzeit von 94 s.

Ein Vergleich des Energiebedarfs von verschiedenen Anfahrvarianten wird bei Lüke [101] angestellt. Untersucht werden verschiedene Varianten des Anfahrens des Brenngaserzeugungssystems in der Kombination Kerosin/HT-PEFC für 28 kW_{th}. Im Basisszenario werden zwei Heizpatronen à 3 kW_{el} verwendet. In weiteren Simulationen werden drei Heizpatronen à 3 kW_{el} und zwei Heizpatronen à 5 kW_{el} eingesetzt. Beim Einsatz eines Startbrenners wird mit 75 % und 100 % der Kerosinmenge im Normalbetrieb gerechnet, außerdem wird in einigen Szenarien der heiße Strom zur parallelen Heizung aufgeteilt. Zusätzlich wird die direkte elektrische Beheizung der Monolithen berechnet. In Abbildung 2.9 sind die Ergebnisse in Bezug auf Aufheizzeit

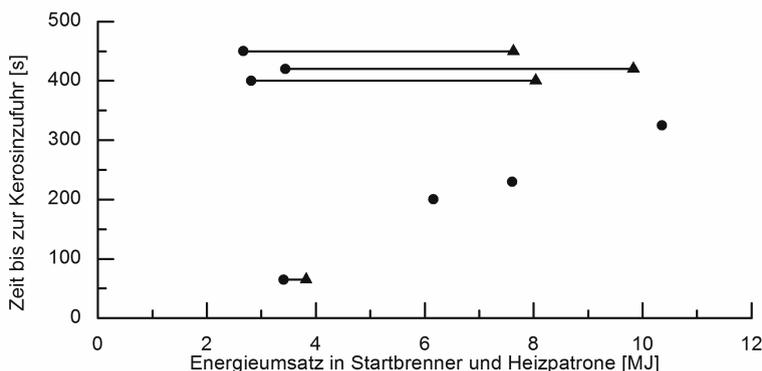


Abb. 2.9: Gegenüberstellung: Aufheizzeit und Energieumsatz (ohne HT-PEFC). Abbildung nach [101]

bis zum Zünden des Reformers und die dafür erforderliche Energiemenge dargestellt. Beim Basisszenario sind dafür 450 Sekunden und 2,67 MJ notwendig. Bei den Szenarien mit den Heizpatronen stellen die Kreise den Nettostromverbrauch dar. Bei den Dreiecken wird ein Wirkungsgrad von 35 % für die Erzeugung des Stromes berücksichtigt. Dadurch ist zu erkennen, dass der Bruttoenergieverbrauch der Heizpatronen ähnlich groß ist wie für den Startbrenner.

Vielversprechend in Bezug auf Schnelligkeit und geringen Energieverbrauch erscheint hier der Einsatz eines Startbrenners mit paralleler Aufheizung der Apparate. Jedoch werden für die parallele Heizung zusätzliche Ventile, Durchfluss-Messgeräte und Leitungen notwendig. Mit Nutzung eines Startbrenners, paralleler Heizung, Abgasnutzung und Direktbeheizung konnte eine simulierte Aufheizzeit von 65 s erzielt werden. Nachteilig ist bei diesen Szenarien beim Einsatz eines Startbrenners, dass hier deutlich mehr Luft benötigt wird als im Normalbetrieb. Hier ist abzuwägen, ob der Zeitgewinn beim Anfahren wichtiger ist als der Verlust in der Leistungsdichte durch ein zweites Luftgebläse. Außerdem ist der simulierte Luftstrom in einigen Bereichen in und vor dem Reformier etwa 300 °C heißer als im Normalbetrieb, so dass für eine Realisierung dort hochwertigerer und teurerer Stahl eingesetzt werden müsste.

Wie oben gezeigt, existieren in der Literatur eine Vielzahl an Aufheizstrategien. Die Veröffentlichungen betrachten dabei in erster Linie das Aufheizen des Brennstoffzellensystems oder der Brennstoffzelle, nie ein gleichzeitiges Aufheizen. Eine optimale Aufheizstrategie hat sich noch nicht herauskristallisiert. Das Anfahren des Reformiers ohne Dampf durch partielle Oxidation (POX) ist bei Benzin durchaus möglich, bei Mitteldestillaten wegen Entstehung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen aber nicht sinnvoll [100]. Bei totaler Oxidation (TOX) kann die Bildung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen zwar auch bei Kerosin gemindert werden, bleibt aber nicht ganz aus [99]. Außerdem ist für die Totaloxidation eine deutlich größere Luftmenge als im ATR-Betrieb notwendig. Je nach vorgesehener Kraftstoffmenge während des Anfahrens kann es sein, dass der Luftverdichter und auch die Rohrleitungen größer ausfallen müssen als für den Normalbetrieb notwendig. Gegen ein Anfahren in Partialoxidations- oder Totaloxidations-Fahrweise spricht weiterhin, dass der ATR-Reaktor vom IEK-3 eine hohe Langzeitstabilität aufweist, die nicht durch kohlenstoffhaltige Ablagerungen gefährdet werden soll. Auch ein Aufsatz auf den Reformier wie bei [93] griffe zu stark in die ausgefeilte Strömungsführung des jetzigen ATRs ein und wird daher ausgeschlossen. Aufheizstrategien mit elektrischen Heizbändern wie bei [99, 102] wurden nicht weiterverfolgt, da elektrisches Aufheizen in einem autarken System energetisch ineffizient ist. Eine Möglichkeit, kohlenstoffhaltige Ablagerungen im Brenngaserzeugungssystem zu vermeiden, bietet der Einsatz eines Startbrenners, wenn dessen Abwärme indirekt, also über einen Wärmetauscher, dem Brenngaserzeugungssystem zur Verfügung gestellt wird. Daher werden im nächsten Abschnitt die Ergebnisse einer Marktanalyse für Diesel- und Kerosinbrenner vorgestellt.

Marktanalyse Diesel- und Kerosinbrenner

Aktuell gibt es am Markt keine Kerosin- oder Dieselpbrenner, die für die Anwendung als Start-Up-Brenner konzipiert wurden. Auf dem Markt erhältliche Brenner sind meistens für deutlich höhere Brennstoff-Durchsätze ausgelegt oder es existieren andere Randbedingungen, die bei einem Einsatz in Brenngaserzeugungssystemen nicht erfüllt werden können. Eine typische Anwendung von Dieselpbrennern findet sich in Nachbrennern für Dieselpartikelfilter, die aktuell entwickelt werden (z.B. von Tenneco [103]). Diese werden unterstöchiometrisch betrieben, was zu einer sehr hohen Verbrennungstemperatur führt. Danach wird das Brennerabgas mit dem vergleichsweise kühlen Motorenabgas, das im Pkw zur Verfügung steht, gemischt. Im

Brenngaserzeugungssystem treten keine vergleichbaren Gasmengen zum Kühlen auf. Daher ist das Konzept nicht direkt übertragbar. Im Fall von Tenneco ist laut Anfrage die kleinste Baugröße auf $84 \text{ kW}_{\text{th}}$ ausgelegt und damit zu groß.

Ein anderes patentiertes Konzept verfolgt die Firma Physitron [104, 105]. Physitron stellt nachrüstbare Dieselpartikelfilter-Systeme mit Regenerationsbrennern her, die zum Beispiel bei Baumaschinen verwendet werden. Der Regenerationsbrenner ist kompakt gebaut und hat eine regelbare Leistung von $3 - 27 \text{ kW}_{\text{th}}$. Beim Betrieb wird die Luftmenge konstant gehalten, geregelt wird die Dieselfuhr. Abbildung 2.10 verdeutlicht das Konzept. Der eigentliche Brenner ist links im Bild dargestellt und kann vom Filter abgetrennt werden.

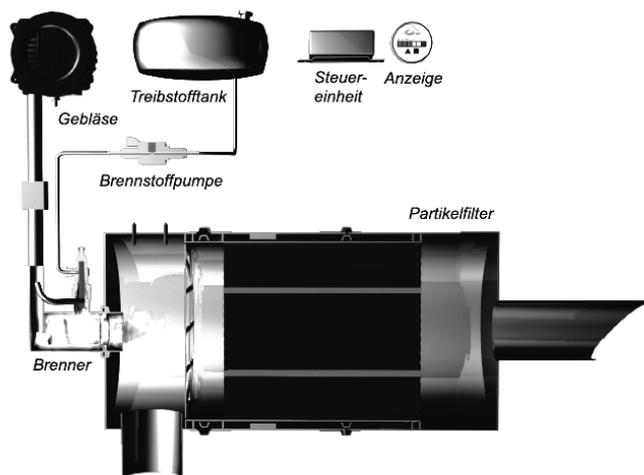


Abb. 2.10: Zeichnung Startbrenner [105]

2.3.3 Packaging

Das Thema Packaging beschäftigt sich mit der kompakten Bauweise eines Brennstoffzellensystems. Durch ein geeignetes Packaging-Konzept soll eine möglichst hohe Leistungsdichte des Brennstoffzellensystems erreicht werden. In diesem Abschnitt werden existierende Packaging-Konzepte beschrieben. Eine weitergehende Analyse der Daten erfolgt in Kapitel 3. Insgesamt gibt es nur wenige Quellen in der Literatur, die sich explizit mit der Volumenreduktion eines Gesamtsystems beschäftigen.

Ausführlich befassen sich Severin et al. mit einem möglichst kompakten Design eines Brenngaserzeugungssystems. Es werden zwei Ideen zur Volumenreduktion vorgestellt. Zum einen ist dies die Nutzung von Verbindungselementen als Wärmetauscher. Abbildung 2.11 zeigt links einen derartigen Wärmetauscher, der zur Kühlung des heißen Synthesegases aus dem ATR genutzt wird. Der Synthesegaseingang ist unmittelbar mit dem ATR verbunden, der Austritt wiederum

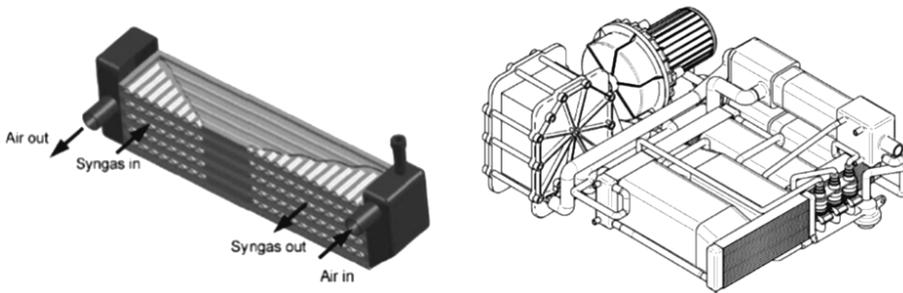


Abb. 2.11: Kompakter Wärmetauscher (links) und Brenngaserzeugungssystem (rechts) bei [55]

mit dem Eingang in den Hochtemperatur-Shiftreaktor. Zum anderen werden die Katalysatoren quaderförmig statt zylindrisch ausgeführt. Die dadurch resultierenden quaderförmigen Reaktoren lassen eine dichtere Packung zu. Abbildung 2.11 zeigt im rechten Teil die gesamte APU mit den quaderförmigen Reaktoren und dem Wärmetauscher als Verbindungselement. Insgesamt benötigt das mit Benzin betriebene Brenngaserzeugungssystem 13/25 l ohne/mit Isolierung für 3 kW_{el} . Das Volumen für die komplette APU inklusive PEFC-Stack, Luftversorgung und Anlagenperipherie wird auf 44 l geschätzt [55].

Ahmed et al. stellen ein $10 \text{ kW}_{\text{el}}$ -Brenngaserzeugungssystem für Benzin vor [56]. Wie in Abbildung 2.12 links zu sehen ist, sind alle Reaktionsräume zylindrisch in einem Gehäuse integriert, wobei der Reformer mittig angeordnet ist.

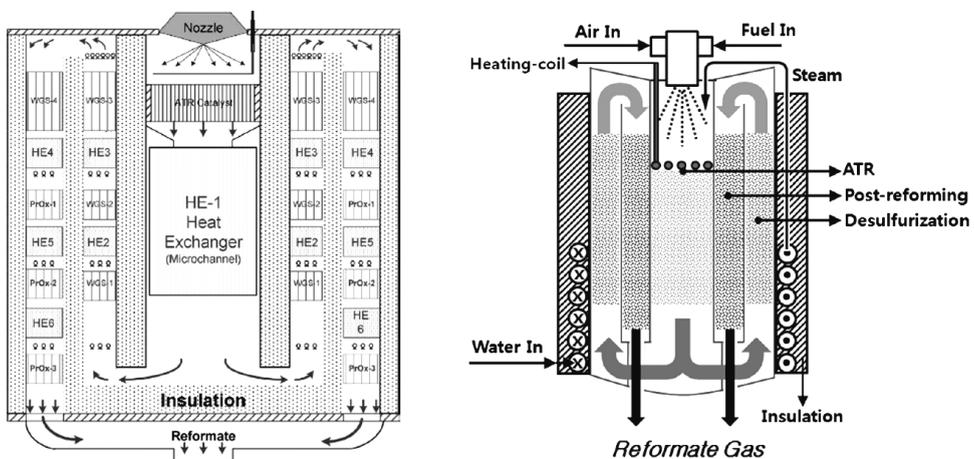


Abb. 2.12: Zylindrischer Aufbau, links: [56], rechts: [106]

Der Wärmetauscher HE-1 ist ein Mikrokanalwärmetauscher, die übrigen Wärmetauscher sind aus Graphitschaum. Die Katalysatoren und Wärmetauscher wiegen insgesamt 21 kg. Die Um-mantelung und die Isolierung wiegen 76 kg.

Ebenfalls ein zylindrisches Konzept verfolgen Yoon et al. [106]. Das in Abbildung 2.12 rechts dargestellte Bild zeigt ein 1 kW_{el} -Brenngaserzeugungssystem für Diesel/SOFC. Ohne Dampf-erzeugung und Isolierung beträgt die Leistungsdichte 202 W/l .

Bowers et al. stellen ein $200 \text{ kW}_{\text{th}}$ -Brenngaserzeugungssystem vor, das für einen Pkw-Antrieb mit einer PEFC genutzt werden soll. Bei einem angenommenen Wirkungsgrad von 35% ent-spricht dies einem System mit $70 \text{ kW}_{\text{el}}$. Das genannte Volumen von 150 l soll sich im Auto unter dem Fahrgastraum befinden [23]. Dabei entfallen 80 l auf die Katalysatoren und die Wärmetauscher sowie 70 l auf die Anlagenperipherie. Wichtig für den Einbau im Fahrzeug ist die geringe Höhe von 229 mm.

Ming et al. [107] verfolgen eine Strategie, bei der die Reaktoren eines Diesel-Brenngas-erzeugungssystems getrennt von den peripheren Komponenten angeordnet sind. Die Reaktoren für die 3-kW_{el} -Klasse sind in einem Zylinder mit einem Volumen von 13,6 l untergebracht, wäh-rend sich die peripheren Komponenten einem quaderförmigen Volumen von 31,6 l befinden. Durch die peripheren Komponenten sinkt die Leistungsdichte von 221 W/l auf 66 W/l . Als Brennstoffzelle soll eine HT-PEFC verwendet werden.

Ramschak und Rechberger stellen verschiedene Generationen einer APU mit Diesel/Festoxid-brennstoffzelle vor [108–110]. Abbildung 2.13 zeigt das Packagingkonzept. Die Grundform für das Package ist ein Quader. Insgesamt musste bei der Entwicklung die Leistungsdichte nach unten korrigiert werden.

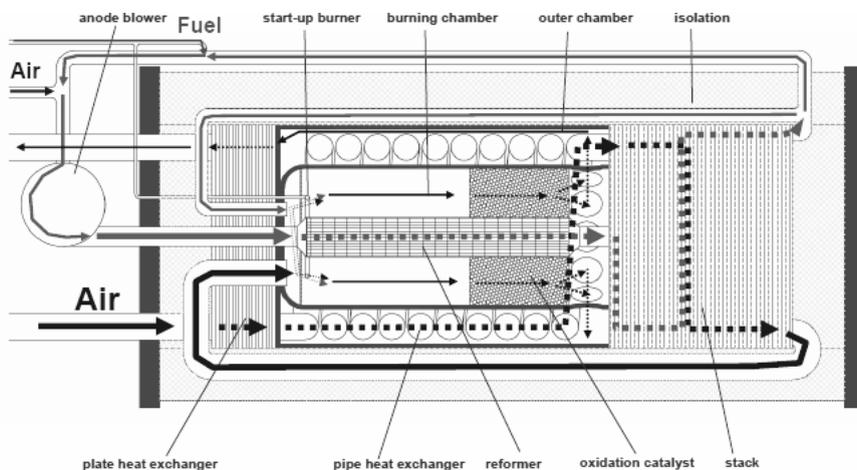


Abb. 2.13: Packaging-Konzept bei [108]

2008 wurde eine Leistungsdichte der kompletten APU von 100 W/l erwartet, das Design von 2010 sieht 50 W/l vor. Tests mit einem Prototypen wurden für 2011 angekündigt. Das System wird dem Projekt DESTA [111] mit mehreren Projektpartnern weiterentwickelt, jedoch wurden keine Versuchsergebnisse veröffentlicht. Neben der alleinstehenden APU gibt es ein Konzept zur Integration mit der Abgasnachbehandlung in einem Lkw [108].

Roychoudhury präsentiert verschiedene Brenngaserzeugungssysteme mit Kerosin und Diesel für SOFC, HT-PEFC und PEFC [112]. Eines dieser Systeme ist ein Brenngaserzeugungssystem für eine SOFC bestehend aus einem ATR, einem Dampferzeuger und einer Entschwefelungsstufe. Bei einer Leistung von 5 kW_{th} wird ein Volumen von 3 l benötigt, wobei weder die Brennstoffzelle noch die peripheren Komponenten berücksichtigt werden. Ein weiteres System für eine HT-PEFC oder PEFC enthält die gleichen Komponenten und zusätzlich einen Wassergas-Shiftreaktor. Hier wird für eine Leistung von $25 \text{ kW}_{\text{th}}$ ein Volumen von 8 l benötigt. Beide Systeme sind zylindrisch aufgebaut und werden von oben nach unten durchströmt.

Am IEK-3 sind aktuell die sogenannten Packages 1 und 2 in Verwendung. Eine detaillierte Analyse sowie Fotos von beiden Packages sind in Kapitel 3.4.1 zu finden. Package 1 ist ein nicht volumenoptimiertes Laborsystem mit den Komponenten ATR, zweistufiger Wassergas-Shiftreaktor, zwei Heizpatronen, Reformatkühler und Katalytbrenner. Die Leistungsdichte beträgt 9 W/l. Im Rahmen einer Diplomarbeit wurden Vorschläge erarbeitet, um die Leistungsdichte auf 137 W/l zu steigern [101]. Ein Großteil dieser Vorschläge wurde in der Entwicklung von Package 2 umgesetzt. Es ist für $28 \text{ kW}_{\text{th}}$ ausgelegt und weist eine Leistungsdichte von 118 W/l auf.

Tabelle 2.5 fasst die wichtigsten Daten der oben genannten Packaging-Konzepte zusammen. Das Department of Energy hat sowohl 2008 als auch 2010 Vorgaben für die Leistungsdichte und die spezifische Leistung herausgegeben. Hierbei wurden die Anforderungen an die Leistungsdichte für 2015 von 30 W/l auf 35 W/l erhöht.

Nicht alle der in der Tabelle aufgelisteten Systeme sind vollständige und autarke Brennstoffzellensysteme. Zudem handelt es sich teilweise nur um einen Planungsstand, nicht um gebaute und getestete Systeme. In mehreren Fällen sind nur die Hauptapparate der Brenngaserzeugung berücksichtigt. Es fehlen beispielsweise die Brennstoffzelle, die peripheren Komponenten wie Pumpen und Verdichter oder die Isolierung.

Ein vollständiges System mit peripheren Komponenten, Brennstoffzelle und Isolierung stellt das SOFC-System von Ramschak [110] mit 50 W/l dar. Wie bereits erwähnt, musste die Leistungsdichte während der Entwicklung von 100 W/l auf 50 W/l korrigiert werden. Trotz der geringeren Leistungsdichte es das einzige vollständige Brennstoffzellensystem zur Bordstromversorgung, welches die Vorgaben vom DoE bereits erfüllt. Auch das von O'Connell et al. [113] vorgestellte PEFC-System ist ein vollständiges System. Hier ist die Leistungsdichte mit 23 W/l jedoch deutlich geringer.

Die Systeme von Roychoudhury [112] weisen sehr hohe Leistungsdichten von 583 W/l beziehungsweise 1038 W/l auf. Hier sind allerdings nur die Hauptkomponenten der Brenngaserzeugung

Tab. 2.5: Packaging-Konzepte aus der Literatur

System	Leistung [W _{el}]	Leistungs- dichte [W/l]	Spezifische Leistung [W/kg]	Autor / Quelle
Vorgabe DoE 2015 (2008)		30	25	DOE [7]
Vorgabe DoE 2015 (2010)		35	40	DOE [7]
Diesel/SOFC, 2010	3000	50	43	Ramschak [110]
Diesel/SOFC, 2008	5000	100	100	Ramschak [108]
Diesel/PEFC	5000	23		O'Connell et al. [113]
Diesel/SOFC	1000	202		Yoon et al. [106]
Mitteldestillate/SOFC	1750	583		Roychoudhury [112]
Mitteldestillate/HT-PEFC	8750	1038		Roychoudhury [112]
Diesel/HT-PEFC ohne BOP ¹	3000	221		Ming et al. [107]
Diesel/HT-PEFC mit BOP	3000	66		Ming et al. [107]
Mitteldestillate/HT-PEFC	10000	137		Lüke [101]

¹ BOP: Balance of Plant - periphere Komponenten

gung integriert. Es fehlen die Brennstoffzelle, die peripheren Komponenten und die Isolierung. Auch die Systeme von Yoon et al. und Lüke enthalten noch keine Brennstoffzelle und peripheren Komponenten, aber dafür Startkomponenten und Isolierung.

Bewertung der Packaging-Konzepte

Bei der quaderförmigen Bauweise von Severin et al. stellt die exakte Strömungsverteilung auf den gesamten Reaktorquerschnitt eine Herausforderung dar. Die quaderförmigen Wärmetauscher sind zwar aus der Automobilindustrie bekannt, doch werden sie dort bei Temperaturen unter 130°C eingesetzt und nicht bei Temperaturen von 300-700°C wie sie im Brenngas erzeugungssystem auftreten. In den Veröffentlichungen neueren Datums wird fast ausschließlich das zylindrische Design bevorzugt. Mehrfach findet sich dabei die Kombination mehrerer Reaktionsräume in einen Apparat. Das hat den Vorteil, dass Rohrleitungen und der ungenutzte Freiraum zwischen den Apparaten entfallen.

3 Entwicklung des Gesamtsystems

In diesem Kapitel wird die Entwicklung eines Gesamtsystems, bestehend aus einem Brenngaserzeugungssystem und HT-PEFC-Brennstoffzelle, beschrieben. Zunächst wird der geplante Systemaufbau erläutert. Es folgen die Ergebnisse der experimentellen Ermittlung der Druckverluste der bereits entwickelten Komponenten. Darauf aufbauend werden die Druckverluste für das zukünftige System berechnet. Diese Druckverlustdaten gehen in ein stationäres Modell eines Brennstoffzellensystems ein, dessen Aufbau und Randbedingungen im dritten Unterkapitel dargestellt werden. Im gleichen Unterkapitel folgen Berechnungen von verschiedenen Varianten eines Gesamtsystems. Ziel dieser Berechnungen ist die Ermittlung des maximal möglichen Gesamtwirkungsgrads und Kenntnisse über wichtigsten Einflussfaktoren auf den Gesamtwirkungsgrad. Das stationäre Modell liefert außerdem die Basis für alle Stoff- und Energieströme. Diese können genutzt werden, um Wärmeaustauschflächen, Strömungsquerschnitte und damit auch Apparategrößen zu schätzen. Diese Daten sind die notwendige Grundlage für die Erhöhung der Leistungsdichte, das sogenannte „Packaging“, das im letzten Abschnitt dieses Kapitels behandelt wird.

3.1 Aufbau des integrierten Systems

Das hier beschriebene System ist eine Weiterentwicklung der Systeme, wie sie bereits in [40, 58, 114] beschrieben wurden. Dieses System wird als „integriert“ bezeichnet, da das Brenngaserzeugungssystem und die Brennstoffzelle in einem gemeinsamen System verbaut sein sollen. Bisher befinden sich die Brenngaserzeugung und die Brennstoffzelle in zwei getrennten Systemen, die bei Bedarf gekoppelt werden können. In Abbildung 3.1 ist ein Fließbild des zukünftigen integrierten Systems zu sehen. Die Hauptapparate sind der Autotherme Reformer (ATR), die zweistufige Wassergas-Shift (HTS und LTS), der Katalytbrenner (CAB) und die Brennstoffzelle (HT-PEFC). Das integrierte System enthält außerdem einen Startbrenner, der sowohl das Brenngaserzeugungssystem als auch die Brennstoffzelle aufheizen kann. Die Aufheizstrategie wird im Abschnitt 5.3 näher erläutert. Weiterhin gibt es einen Reformat/Kathodenluft-Wärmetauscher, einen Luftwärmetauscher für das Wärmeträgeröl (Beschreibung in Abschnitt 4.1.1) und zwei Kondensatoren zur Wasserkondensation aus dem Katalytbrennerabgas und der Kathodenabluft. Die gestrichelte Linie zwischen Reformat/Kathodenluft-Wärmetauscher und Brennstoffzelle deutet einen Bypass um die Brennstoffzelle an, der für die Startphase vorgesehen ist.

Dieses integrierte System wird als das erste Jülicher System geplant, das sowohl im Betrieb als auch beim Anfahren komplett autark funktioniert. Der Startbrenner ersetzt die Heizpatronen und das Öltemperiergerät während des Starts, so dass keine externe Stromzufuhr mehr benötigt wird. Die Kondensatoren ermöglichen eine geschlossene Wasserbilanz oder sogar einen

Wasserüberschuss, um unabhängig von einer externen Wasserzufuhr zu sein. Die Luft wird aus der Umgebung angesaugt und verdichtet statt dem Druckluftsystem entnommen zu werden. Das System beinhaltet weiterhin Kraftstoff-, Wasser- und Wärmeträgerölpumpen, die in Abbildung 3.1 nicht dargestellt sind.

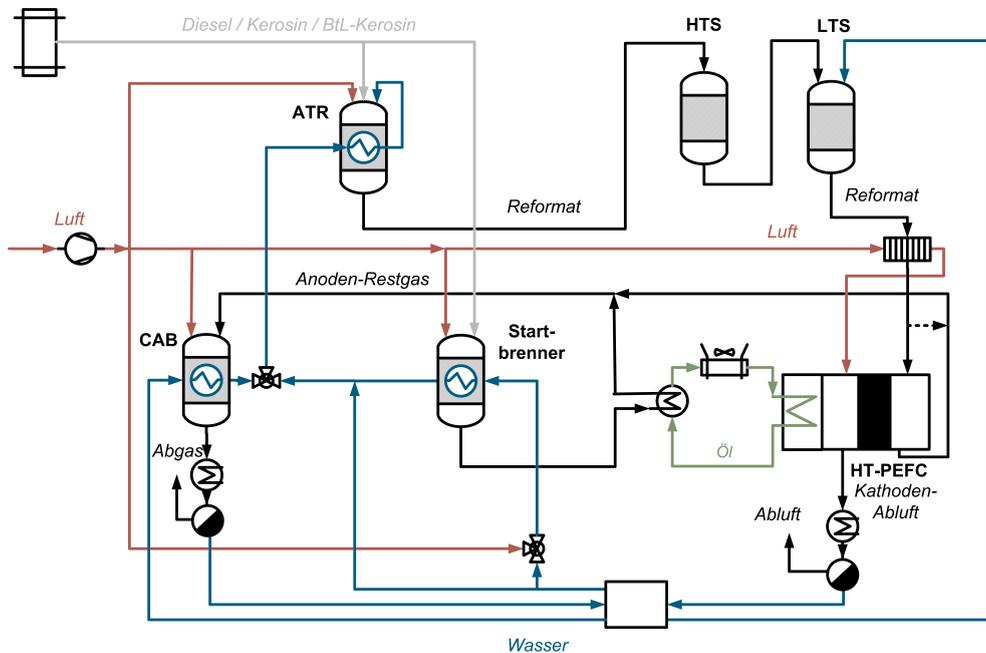


Abb. 3.1: Fließbild des integrierten Systems

3.2 Druckverluste

Die Druckverluste für die Prozessluft haben, wie im Folgenden gezeigt wird, großen Einfluss auf den Eigenstrombedarf und somit den Gesamtwirkungsgrad des Brennstoffzellensystems. Zunächst werden die Druckverluste der bestehenden Komponenten ermittelt und mit den Ergebnissen die Druckverluste für die zukünftigen Apparate prognostiziert. Die Druckverlust-Experimente wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit im Forschungszentrum Jülich durchgeführt [115].

Die in den Testständen installierten Druckaufnehmer reichen nicht aus, um die Druckverluste ausreichend genau einzelnen Komponenten zuzuordnen zu können. Daher wurden die Druckverluste der einzelnen Reaktoren mit Luft bei Raumtemperatur ermittelt und die Ergebnisse über Ähnlichkeitsanalyse auf den Betriebsfall mit heißem Reformat übertragen. Dazu müssen die

Strömungsbedingungen, die durch die Reynoldszahl beschrieben werden, im Versuch und im Betrieb identisch sein [116, S. 141].¹

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D_H}{\eta} \quad (3.1)$$

In den Versuchen wird der Druckverlust bei unterschiedlichen Volumenströmen untersucht, die dem Teillast- und dem Volllastfall entsprechen. Aus dem Volumenstrom wird anhand der bekannten Geometrien die Strömungsgeschwindigkeit und die Reynoldszahl ermittelt. Über die Beziehung

$$\Delta p = \zeta(Re) \cdot \frac{\rho}{2} \cdot v^2 \quad (3.2)$$

wird der Druckverlustbeiwert ζ der einzelnen Reaktoren in Abhängigkeit von Re bestimmt [116, S. 178].

Die Druckverluste in den Rohrleitungen werden nicht experimentell bestimmt, sondern wie folgt berechnet [116, S. 154ff]:

$$\Delta p_{Rohr} = \Delta p_{Rohr, laminar} + \Delta p_{Rohr, turbulent} + \Delta p_{Einbau} \quad (3.3)$$

$$\Delta p_{Rohr} = \frac{64}{Re} \cdot \frac{l}{d} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot v^2 + \frac{0,3164}{\sqrt[4]{Re}} \cdot \frac{l}{d} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot v^2 + \zeta_{Einbau} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot v^2 \quad (3.4)$$

Die Druckverlustbeiwerte für Einbauten werden aus Herstellerangaben [117] oder Tabellen unter [118, S. 204ff] und [116, S. 180ff] entnommen. Der Druckverlust über die Brennstoffzelle wird anhand der Berechnungen in [19, S. 97] geschätzt.

Die gesuchte Größe der Druckverlustanalyse ist der notwendige Druck des Prozessluftverdichters. Prozessluft wird sowohl im Katalytbrenner als auch im Reformer zugegeben. Die Luft zum ATR kann dabei über zwei Wege eingebracht werden, entweder über den direkten Weg (75-100% der Luftmenge) oder indirekt über den Dampfweg (0-25%). Auf diesem Weg wird die Luft erwärmt, was bei einigen Betriebspunkten Vorteile bieten kann (siehe auch Abschnitt 6.2.3). Der Luft- und Reformweg, über den die Druckverluste bestimmt werden, sind im Anhang unter Abbildung B.1 und B.2 zu sehen.

Für die Volumenströme aus dem Volllastfall mit 10 kW_{el} wurden für das System Package 2 die summierten Druckverluste ermittelt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3.2 und 3.3 dargestellt. Package 2 wurde als Vergleich gewählt, weil es von der Leistungsklasse und vom Aufbau dem in dieser Arbeit zu entwickelnden Gesamtsystem am nächsten kommt. Die Druckverluste der Ventile werden in den Abbildungen nicht extra abgebildet, sind aber in dem Druckverlust der jeweiligen Rohrleitung berücksichtigt. Für beide Luftwege wurde der jeweils ungünstigere Betriebsfall betrachtet.

¹In dieser Arbeit werden durchgängig die Gesetze für inkompressible Strömung angewandt. Dieses ist zulässig, da die Druckverluste immer nur über einzelne Teilstücke bestimmt werden, in denen die Dichteänderungen gering sind.

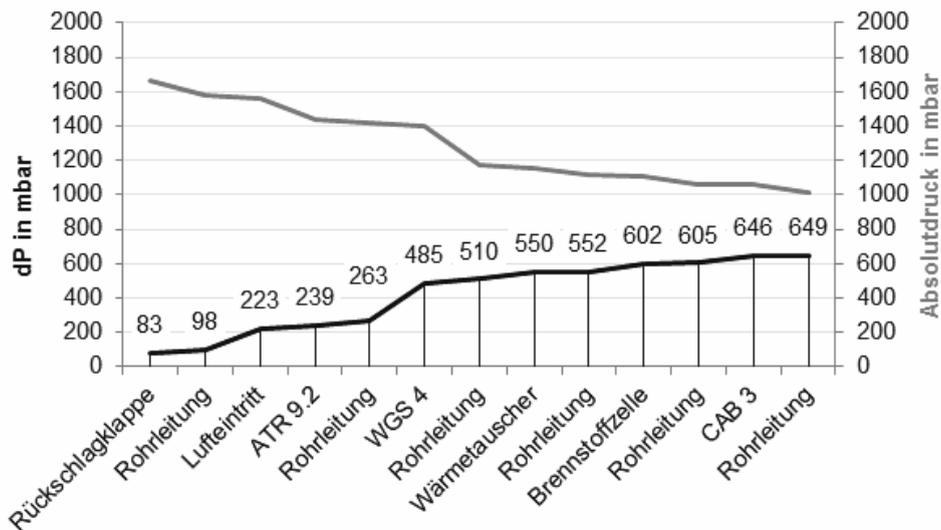


Abb. 3.2: Summierter Druckverlust in Package 2 im Reformatweg und den direkten Luftweg zum ATR

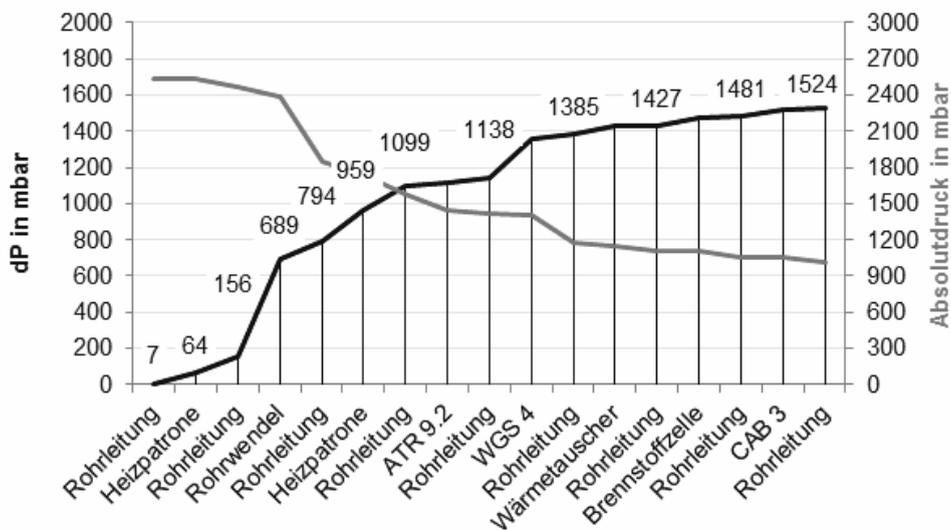


Abb. 3.3: Summierter Druckverlust in Package 2 im Reformatweg und den indirekten Luftweg zum ATR über die Rohrwendel

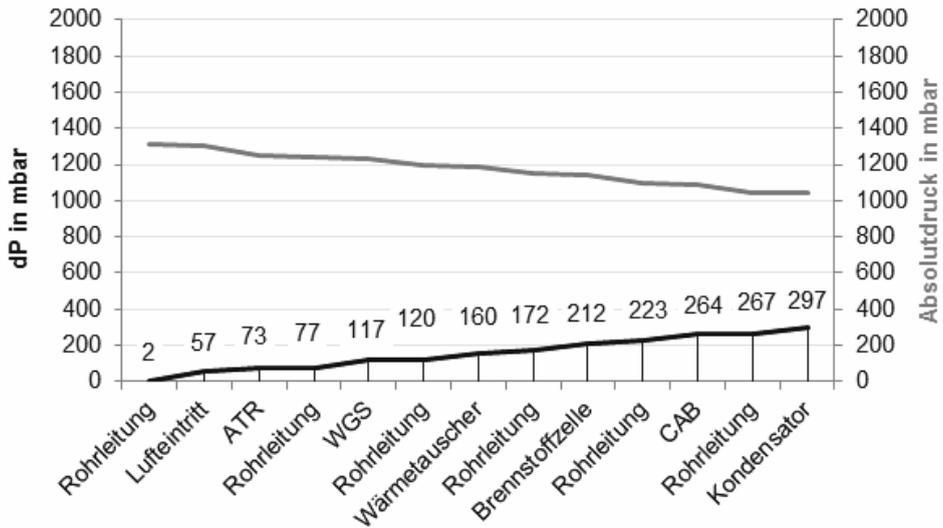


Abb. 3.4: Summierter Druckverlust im zukünftigen Package im Reformatweg und den direkten Luftweg zum ATR

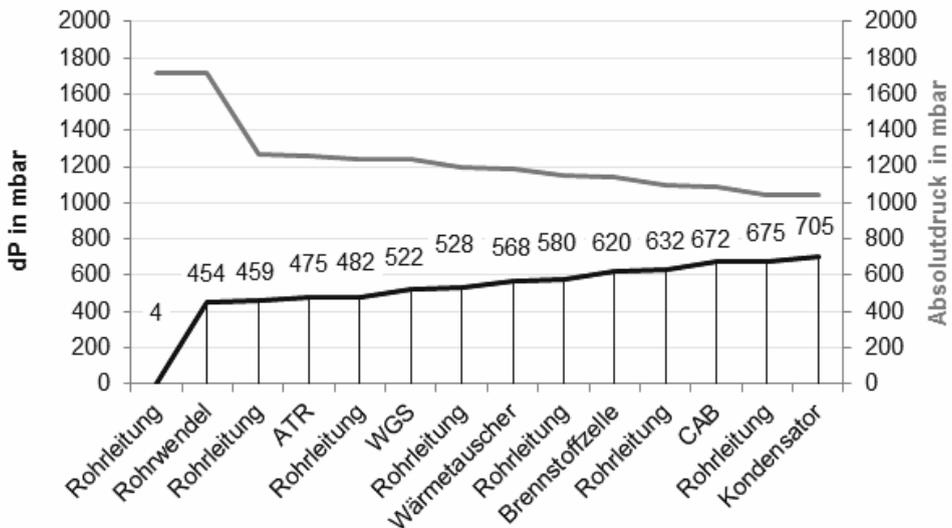


Abb. 3.5: Summierter Druckverlust im zukünftigen Package im Reformatweg und den indirekten Luftweg zum ATR über die Rohrwendel

Das heißt, für den direkten Luftweg wurde angenommen, dass 100 % der Luft zum Reformier über den direkten Weg geht. In anderen Fall wurde angenommen, dass 25 % der Luft zur Vorwärmung durch die Rohrwendel des integrierten ATR-Wärmetauschers fließen. Bei den Hauptapparaten wurde der experimentell ermittelte Druckverlust eingesetzt. Alle anderen Druckverluste wurden wie zuvor beschrieben berechnet. Die Werte sowie deren Quelle sind im Anhang in den Tabellen B.1 und B.2 aufgeführt. Es ergibt sich ein summierter Druckverlust von 649 mbar für den direkten Luftweg und von 1524 mbar für den indirekten Luftweg. Dabei entfallen beim direkten Luftweg 43 % des Druckverlusts auf Rohrleitungen und Rohrleitungseinbauten. Im indirekten Luftweg resultiert der Druckverlust der Rohrleitungen in 26 %. Für das zukünftige System wurde analysiert, wo sich im System Druckverluste verringern lassen oder ohnehin wegfallen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3.4 und 3.5 dargestellt. In dem zukünftigen System entfallen die Rückschlagklappe am Lufteintritt (83 mbar) sowie beide Heizpatronen im Dampfweg (57 mbar und 164 mbar). Die Lufteindüsung am ATR soll druckverlustoptimiert ausgelegt werden (neu: 55 mbar, alt: 125 mbar). Veränderungen in den Wassergas-Shiftreaktoren können den Druckverlust dort von 222 mbar auf 40 mbar verringern. Zudem werden die Rohrleitungen so dimensioniert, dass ihr Anteil am Gesamtdruckverlust 20 % nicht übersteigt. Mit allen Verbesserungen zusammen ergibt sich für das zukünftige System ein Druckverlust von 297 mbar für den direkten Luftweg und von 705 mbar für den indirekten Luftweg. Diese neu ermittelten Druckverluste werden im nächsten Unterkapitel zur Bestimmung des Eigenstrombedarfs verwendet.

3.3 Stationäre Simulation

In diesem Unterkapitel wird das stationäre Modell des Brennstoffzellensystems vorgestellt. Mithilfe des Modells werden verschiedene Verschaltungsvarianten und der Einfluss diverser Parameter untersucht. Das wichtigste Ergebnis dieser Studie ist der Systemwirkungsgrad, der wie folgt berechnet wird:

$$\eta_{\text{System}} = \frac{P_{\text{el, BZ, netto, DC}}}{\dot{n}_{\text{Brennstoff}} \cdot H_{\text{U, Brennstoff}}} \quad (\text{siehe Gl.2.14})$$

Das Modell berücksichtigt die Anlagenperipherie wie den Eigenstrombedarf der Pumpen, der Prozessluftverdichter und der Luftpühler. Die Modellierung wird mit der Simulationssoftware ASPEN Plus V7.2 durchgeführt.

3.3.1 Basismodell

Das Basismodell gibt den aktuellen Stand eines Brennstoffzellensystems der 10-kW_{el}-Klasse wieder. Zunächst wurde der Druckverlust des zukünftigen Systems eingepflegt (siehe auch Abschnitt 3.2). Im Gegensatz zu einer Laborumgebung mit Druckluftversorgung muss bei einem autarken System die Luft verdichtet werden, wodurch sie gemäß der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase erwärmt wird. Die Luft, die direkt zum ATR geht, muss auf 1310 mbar verdichtet werden. Bei einem angenommenen Verdichterwirkungsgrad von 60 % wird sie dabei

auf 74°C erwärmt. Im Basismodell wird die gesamte Luft zum ATR über den direkten Weg zugegeben.

Für eine geschlossene Wasserbilanz muss die Kondensatmenge von Kathodenluft- und Anodengaskondensator gleich der eingesetzten Wassermenge beim ATR und WGS sein. Dafür müssen in diesem System die Kondensatoren bei 50°C betrieben werden. Somit hat auch das zugeführte Wasser die entsprechende Temperatur.

Durch diese Anpassung der Edukttemperaturen wird deutlich mehr Energie in den ATR eingetragen als es bei früheren Simulationen der Fall war, wo die Annahme herrschte, dass Luft und Wasser mit Raumtemperatur zugeführt werden [16, S. 109]. Der einzige Regelparameter für die Austrittstemperatur des ATR ist die Aufteilung der Verdampfung zwischen ATR und CAB (siehe auch Abschnitt 2.2.2). Für eine ATR-Austrittstemperatur von 400°C muss die Aufteilung zwischen CAB und ATR von 47 zu 53 % betragen. Bei den Experimenten treten größere Wärmeverluste zwischen Austritt ATR und Eintritt WGS auf, die eine Abkühlung des Reformats um ca. 30°C verursachen. Diese werden hier jedoch nicht berücksichtigt, da das zukünftige System deutlich enger gepackt sein soll, was die Wärmeverluste über Rohrleitungen und Reaktoroberflächen deutlich verringert.

Die drei luftgekühlte Wärmetauscher im System, Ölkühler, Anodengaskondensator und Kathodenluftkondensator, wurden im Rahmen einer Diplomarbeit am IEK-3 untersucht [119]. Aus dieser Arbeit geht hervor, dass der Ölkühler mit einem luftseitigen Druckverlust von 1 mbar und die beiden Kondensatoren mit einem luftseitigen Druckverlust von 3 mbar betrieben werden können. Diese und alle weiteren Parameter für das ASPEN-Modell sind in Tabelle 3.1 angegeben.

Tab. 3.1: Parameter für die stationäre Modellierung

Feste Parameter		
Kraftstoff	$C_{12}H_{24}$	
Kraftstoffmenge	3038 g/h	
O_2/C -Verhältnis	0,47	
H_2O/C -Verhältnis	1,9	
Wasserstoffnutzungsgrad	83 %	
Pumpenwirkungsgrad	70 %	[120]
Austrittsdruck Kraftstoffpumpe	50 bar	
Austrittsdruck Wasserpumpe ATR	40 bar	
Austrittsdruck Wasserpumpe WGS	40 bar	
Austrittsdruck Ölpumpe	1,5 bar	
Austrittsdruck Luft ATR direkt	1,310 bar	Siehe Abschnitt 3.4
Austrittsdruck Luft ATR durch WT	1,718 bar	Siehe Abschnitt 3.4
Austrittsdruck Luft Brennstoffzelle	1,103 bar	Siehe Abschnitt 3.4
Austrittsdruck Luft CAB	1,086 bar	Siehe Abschnitt 3.4
Druckverlust Luft Ölkühler	1 mbar	[119]
Druckverlust Luft Anodengaskondensator	3 mbar	[119]
Druckverlust Luft Kathodenluftkühler	3 mbar	[119]
Mechanischer Verdichterwirkungsgrad	98 %	[9, S. 323]
Umrichter-Wirkungsgrad	95 %	[121, 122]
Betriebstemperatur Brennstoffzelle	160 °C	
Temperaturdifferenz über Brennstoffzelle	10 K	
Betriebstemperatur Kondensatoren	50 °C	
Umgebungsluft	Siehe Anhang C.1	
$x(CH_4)_{ATR-Ausgang, feucht}$	0,27 %	
λ Katalytbrenner	1,05	[123]
λ Kathodenluft	2	
Temperatur Dampf CAB aus	250 °C	
Wasserverdampfung Anteil CAB	47 %	
Varierte Parameter		
	minimal	maximal
Zellspannung bei maximaler Leistung	495 mV	650 mV
Verdichterwirkungsgrad	60 %	70 %

Ergebnisse Basismodell

Für den Basisfall werden 495 mV als Zellspannung und 60 % als Verdichterwirkungsgrad angenommen. Die Kraftstoffmenge von 3038 g/h entspricht der maximalen Leistung des Reformers ATR 9.2, der für die 10-kW_{el}-Klasse entwickelt wurde. Es resultiert eine Bruttoleistung der Brennstoffzelle von 9329 W (8862 W nach Umrichter). Der Eigenstrombedarf beträgt 569 W. Davon werden 62 % für die Prozessluftverdichtung benötigt, 20 % für die Luftkühler und 18 % für die Pumpen. Der Gesamtwirkungsgrad bei Gleichstrom beträgt 23,6 %. Tabelle 3.2 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tab. 3.2: Eigenstrombedarf im Basisfall

Pumpen	101 W	18 %
Prozessluftverdichter	353 W	62 %
Luftkühler	115 W	20 %
Eigenstrombedarf	569 W	
Enthalpie Kraftstoff	37109 W	
Stromerzeugung Brutto	9329 W	
Gesamtwirkungsgrad	23,6 %	

3.3.2 Fallstudie und Varianten

Ausgehend von dem Basismodell werden verschiedene Fälle durchgerechnet. Variiert werden die Zellspannung, die Verdichtereffizienz und die Anzahl der Prozessluftverdichter. Die Zellspannung und die Verdichtereffizienz werden auf zwei Stufen berechnet. Die Einzelzellspannung wird zwischen 495 und 650 mV variiert. Der Wert von 495 mV wird bereits heutzutage mit Stacks vom IEK-3 erreicht [124]. Der Wert von 650 mV ist der mittelfristig prognostizierte Wert. Bei der isentropen Verdichtereffizienz handelt es sich um geschätzte Werte, wobei hier der schlechteste Wert, 60 %, für eine konservative Abschätzung steht und der beste Wert, 70 %, einen zukünftig erreichbaren Wert darstellt [122, 125, 126]. Zum Erreichen des besten Wertes ist auf jeden Fall Entwicklungsarbeit zur Steigerung der Effizienz von Verdichtern dieser Baugröße notwendig.

Ergebnisse der Fallstudie

Mit einer Zellspannung von 650 mV und Verdichtern mit 70 % Wirkungsgrad kann ein Gesamtwirkungsgrad von 31,7 % erzielt werden. Dabei beträgt der Einfluss der Zellspannung auf den Wirkungsgrad im variierten Bereich 8 % und ist deutlich größer als der Einfluss des Verdichterwirkungsgrad. Die Ergebnisse aller vier Fälle sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

Für die drei Varianten, die im folgenden vorgestellt werden, wird mit einem Verdichterwirkungsgrad von 70 % und einer Zellspannung von 650 mV weitergerechnet.

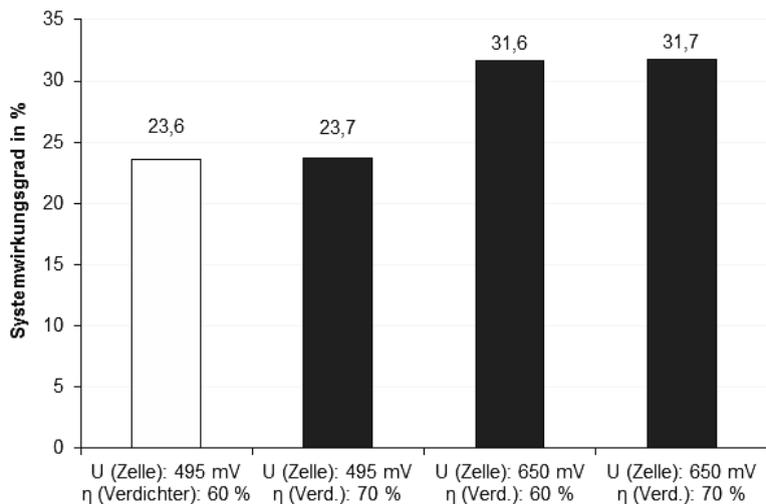


Abb. 3.6: Fallstudie: Veränderung des Gesamtwirkungsgrads

Variante: Indirekte Luft zum ATR

Bei der ersten Variante wird ein Teil der Luft zum Reformier im Dampfweg des Reformers vorgewärmt. Experimente haben gezeigt, dass es einen Einfluss der oberen Mischkammertemperatur auf den vollständigen Umsatz gibt. Für einen vollständigen Umsatz ist es vorteilhaft, wenn der Dampf sehr heiß ist. Die besten Ergebnisse wurden mit möglichst heißem Dampf und mit heißer Luft erzielt (Abschnitt 6.2.3). Im Basismodell wird die Luft komplett kalt in die Mischkammer zugegeben. In dieser Variante wird ein Teil der Luft im ATR-internen Wärmetauscher ebenfalls vorgewärmt. Hierbei sinkt jedoch der Gesamtwirkungsgrad, da 25 % der Luft in diesem Fall statt auf 297 mbar auf 705 mbar verdichtet werden müssen. Die zusätzliche Leistung der Luftgebläse beträgt 41 W. Der Gesamtwirkungsgrad sinkt von 31,7 % auf 31,6 %. Dieses gilt allerdings nur, wenn für die „indirekte“ Luft ein zusätzliches Luftgebläse installiert wird. Falls die gesamte Luft auf den höheren Druck verdichtet wird, sinkt der Wirkungsgrad deutlich stärker, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

Variante: Anzahl der Luftgebläse

Je nach Verschaltung wird an drei oder vier verschiedenen Stellen im System Luft zugegeben. Dabei gibt es verschiedene Varianten, wobei die Katalytbrennerluft und die Kathodenluft aufgrund des ähnlichen Druckniveaus (siehe Tabelle 3.1) zusammengefasst werden.

1. Ein Luftgebläse für gesamte Prozessluft. Ein Teil der Luft wird auf höheren Druck gebracht als notwendig (Fall A1 und B1)

Tab. 3.3: Ergebnisse der Fallstudie zur Anzahl der benötigten Luftverdichter bei HT-PEFC-System. Druckniveau 1: für Kathodenluft und Katalytbrennerluft. Druckniveau 2: für „direkte“ ATR-Luft. Druckniveau 3: für „indirekte“ ATR-Luft

Fall A mit indirekter Luft zum ATR	A1	A2	A3	A4
Stromverbrauch Druckniveau 1	–	155 W	–	155 W
Stromverbrauch Druckniveau 2	–	–	702 W	111 W
Stromverbrauch Druckniveau 3	1562 W	1094 W	78 W	78 W
Stromverbrauch Summe	1562 W	1249 W	780 W	344 W
Gesamtwirkungsgrad	28,0 %	28,9 %	30,2 %	31,6 %
<hr/>				
Fall B ohne indirekte Luft zum ATR	B1	B2		
Stromverbrauch Druckniveau 1	–	206 W		
Stromverbrauch Druckniveau 2	740 W	155 W		
Stromverbrauch Summe	740 W	361 W		
Gesamtwirkungsgrad	30,4 %	31,7 %		

2. Zusammenfassung von der „direkten“ und der „indirekten“ ATR-Luft in einem Verdichter (Fall A2).
3. Zusammenfassung von der „direkten“ ATR-Luft mit der Katalytbrenner- und Kathodenluft (Fall A3).
4. Ein separates Luftgebläse für jede der zwei oder drei Druckniveaus (Katalytbrennerluft und Kathodenluft bereits zusammengefasst), kein Luftstrom wird auf höheren Druck gebracht als notwendig (Fall A4 und B2).

Im Fall A fließen 25 % der Luft über den indirekten Weg. Hier gibt es daher drei Druckniveaus: Das niedrigste Druckniveau haben die Kathodenluft und die Katalytbrennerluft mit 1,103 bar (siehe Tabelle 3.1). Das nächsthöhere Druckniveau weist die „direkte“ ATR-Luft mit 1,31 bar auf. Das höchste Druckniveau hat die „indirekte“ ATR-Luft mit 1,718 bar. Für den Fall B wird angenommen, dass keine Luft den indirekten Weg nimmt. Somit entfällt das höchste Druckniveau.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Aus der Tabelle geht hervor, dass jegliches Zusammenlegen von Druckniveaus mindestens 0,9%-Punkte beim Gesamtwirkungsgrad kostet. Daher empfiehlt es sich, für jedes der drei Druckniveaus einen eigenen Verdichter vorzusehen.

Variante: Verwendung Kathodenabluft

Es besteht die Frage, ob es sinnvoll ist, die Kathodenabluft als Verbrennungsluft für den Katalytbrenner zu verwenden. Durch diese Verschaltung könnte ein Kondensator eingespart werden. Wenn allerdings die gesamte Kathodenluft eingesetzt wird, ergibt sich eine Luftzahl von 3,7, also deutlich mehr als die notwendige Luftzahl von 1,05. Diese hohe Luftmenge ist dann für einen deutlich erhöhten Druckverlust über den Katalytbrenner (siehe Gleichung 3.2: 123 mbar statt 40 mbar) verantwortlich. Insgesamt muss die Kathodenluft/Katalytbrennerluft auf 1229 mbar statt auf 1103 mbar verdichtet werden. Der resultierende erhöhte Stromverbrauch des Verdichters verringert die Systemeffizienz von 31,6 % auf 30,9 %. Ein weiterer Nachteil durch die hohe Abluftmenge ist das Temperaturniveau. Bei $\lambda = 1,05$ ergeben sich Austrittstemperaturen von 448 °C für das Katalytbrennerabgas und 250 °C für den Dampf. Bei Einsatz von Kathodenabluft liegt die Abgasaustrittstemperatur nur noch bei 300 °C bei gleicher Dampftemperatur. Ein deutliche Vergrößerung der Wärmetauscherfläche wäre dementsprechend notwendig. Daher wird diese Verschaltungsvariante nicht weiter verfolgt.

3.4 Packaging

Unter dem Begriff „Packaging“ werden Optimierungsmöglichkeiten der räumlichen Anordnungen behandelt, um eine möglichst hohe Leistungsdichte im Brennstoffzellensystem zu erreichen. Im ersten Schritt werden dafür die schon bestehenden Packages 1 und 2 in Bezug auf ihre Leistungsdichte und ihr Einsparpotential analysiert. Relevante Aspekte aus prozesstechnischer Sicht sind insbesondere der Wärmetransport und der Druckverlust. Fertigungstechnische Aspekte spielen nur eine untergeordnete Rolle, werden aber zumindest bei der Auslegung des Druckmantels einbezogen. Der Augenmerk liegt auf der Größenreduktion des Brenngaserzeugungssystems ohne Brennstoffzelle. Bei der Gesamtleistungsdichte wird die Brennstoffzelle in ihrer jetzigen Größe berücksichtigt.

Anhand der Optimierungsmöglichkeiten wird ein neues Package-Design entworfen. Hierbei werden zwei verschiedene Varianten durchgerechnet. Als Referenzwert für die zu erreichende Leistungsdichte werden die Zielvorgaben des DoE aus Tabelle 2.4 herangezogen. Das Ziel für 2013 sieht dabei eine Leistungsdichte von 30 W/l vor. Für 2015 und 2020 werden 35 W/l bzw. 40 W/l gefordert.

3.4.1 Analyse der bestehenden Packages

Das minimal erreichbare Volumen wird durch das Volumen der Reaktionsräume bestimmt. Das Gesamtvolumen aller vier Monolithen in Package 2 beträgt 2,95 l, was einer Leistungsdichte von 3390 W_{el}/l entspricht. Zum Gesamtvolumen und Gesamtgewicht tragen die Katalysatoren jedoch kaum bei. Abbildung 3.7 zeigt die Zusammensetzung der Brenngaserzeugungssysteme Package 1 und 2. Bei der Entwicklung von Package 1 spielte das Volumen noch keine Rolle, sondern alle Reaktoren sollten zugänglich und leicht austauschbar sein. Dementsprechend ist der Volumenanteil an ungenutztem Leerraum mit 92 % sehr hoch.

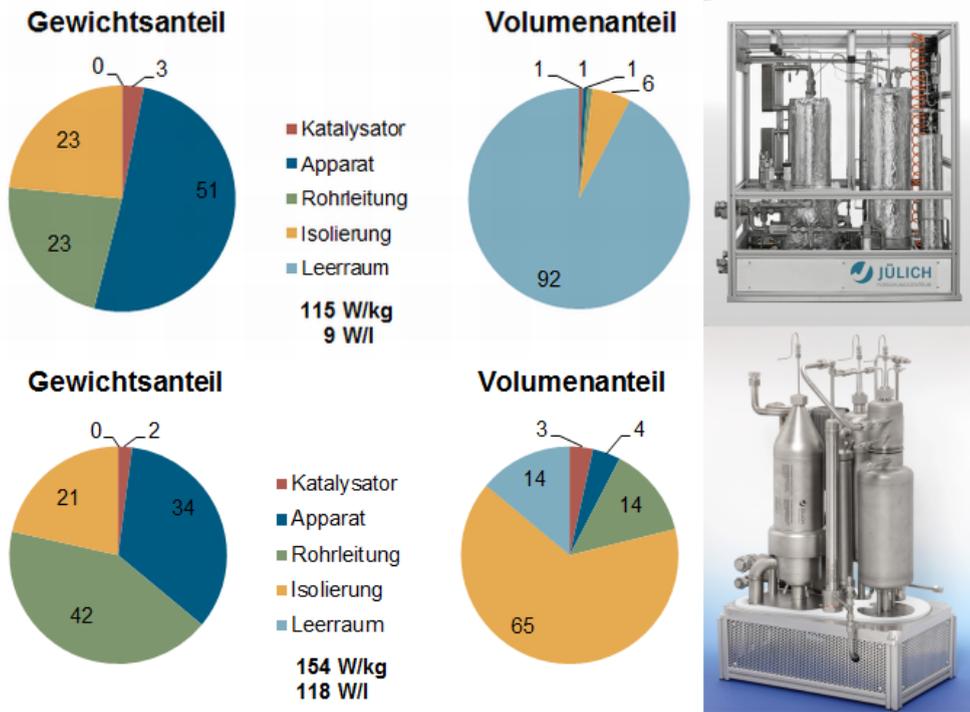


Abb. 3.7: Gegenüberstellung der Gewichts- und Volumenanteile der Brenngaszeugungssysteme Package 1 und 2

Gewichtsmäßig liefert dieser Leerraum natürlich keinen Beitrag. Der Katalysator hat gewichts- und volumenmäßig einen sehr geringen Anteil von ca. 1 %. Die Apparate sind für die Hälfte des Gewichts verantwortlich. Der Rest wird gleichmäßig von den Verbindungsrohrleitungen und von der Isolierung eingenommen. Volumenmäßig unterscheiden sich diese Anteile deutlich. Hier nimmt die Isolierung, die eine geringe Dichte aufweist, mit 6 % deutlich mehr Raum ein als die Apparate und die Rohrleitungen. Die Leistungsdichte liegt insgesamt nur bei geringen 9 W/l.

Das Package 2 ist schon mit Rücksicht auf eine Volumenreduktion geplant worden. Hierbei wurden die Ergebnisse einer Diplomarbeit zum Thema Packaging umgesetzt [101]. Hier konnte die Leistungsdichte bereits auf 118 W/l gesteigert werden. Bei den Gewichtsanteilen fällt auf, dass die Rohrleitungen 42 % belegen. Dieser Umstand beruht darauf, dass bei der engeren Bauweise keine Rohrlängen eingespart wurden, sondern durch komplizierte Geometrien eher noch verlängert wurden. Beim Volumenanteil hat der Leerraum deutlich abgenommen. Das liegt daran, dass zusätzlich zu der absoluten Volumenreduktion der Freiraum zwischen den Apparaten mit Isolierwolle gefüllt ist. Somit steigt der Anteil der Isolierung deutlich an. Zusammen mit vier Brennstoffzellenstacks vom Typ Jülich Stack IV, die eine Leistungsdichte von

53 W/l aufweisen, beträgt das Volumen für 10 kW_{el} bei 273 l, was eine Gesamtleistungsdichte von 36,6 W/l ergibt.

3.4.2 Verbesserungspotential

Im Abschnitt 2.3.3 wurden bereits verschiedene Packaging-Konzepte aus der Literatur erläutert. Dabei konnten die höchsten Leistungsdichten mit zylindrischen Konzepten erreicht werden, bei denen mehrere Reaktionsräume in einem Apparat zusammengefasst wurden. Dieses Konzept soll auch hier angewendet werden. Dabei müssen im hier behandelten Brenngaserzeugungssystem zwei besonders kritische verfahrenstechnische Schritte beachtet werden. Das ist zum einen die rußfreie Reformierung im ATR. Diese kann durch ein ausgereiftes Mischkammerdesign erreicht werden. Der andere kritische Punkt ist die vollständige Verdampfung im Katalytbrenner. Hier ist das Design der Wärmeübertragerfläche entscheidend. Für beide Probleme sind am IEK-3 Lösungen in Form vom Reformer ATR 9.2 und Katalytbrenner CAB 3 gefunden worden. Da das aktuelle Design als sehr gut erachtet wird, werden sie in diesem Packaging-Entwurf nicht bzw. nur wenig verändert. Bei einer zylindrischen Gesamtanordnung bedeutet dies, dass der Reformer und der Katalytbrenner mittig anzuordnen sind. Der Reformer und der Katalytbrenner bilden also übereinandergestapelt das Innere des Zylinders. Dieser ist von einem Ringspalt umgeben, der für alle weiteren Apparate vorgesehen ist. Die Raumgeschwindigkeiten werden in allen Reaktoren beibehalten. Ebenso werden die Wärmeaustauschflächen im Reformer und Katalytbrenner in ihrer Größe nicht verändert. Die Anordnung der Shiftstufe und des Reformat/Kathodenluft-Wärmetauschers und die Maßnahmen zur Reduktion der Rohrleitungen, der Isolierung sowie des Druckmantel werden im folgenden erläutert.

Anordnung der Shiftstufe

Abbildung 3.8 zeigt den Entwurf eines neuen Packages. Die Shiftstufe ist auf Höhe der Mischkammer des Reformers angeordnet. Dieser Teil des Reformers ist schlanker, so dass es sich anbietet, diesen Raum auszunutzen (siehe auch Abbildung 2.3). Die beiden Katalysatoren für die Hochtemperatur- und die Niedertemperaturstufe werden in einen Ringspalt integriert. Dabei wird nicht der vollständige Umfang genutzt, sondern nur 80 %. Die restlichen 20 % dienen als Strömungskanal für den Dampf und das Reformat. Der Dampf muss vom Dampfaustritt am unteren Ende des Reformers bis zum Mischkammereintritt am oberen Ende des Reformers geleitet werden. Das Reformat verlässt die Shiftstufe oben und muss dann umgelenkt werden, um zu dem Reformat/Kathodenluft-Wärmetauscher zu gelangen. Alternativ kann auch das Reformat vom Reformer erst nach oben geleitet werden und dann die Shiftstufe von oben nach unten durchströmt werden. Am Eintritt des HTS-Monolithen und am Austritt des LTS-Monolithen sind Einlauf- bzw. Auslaufstrecken vorgesehen, die in der Abbildung 3.8 nicht dargestellt sind.

Anordnung des Reformat/Kathodenluft-Wärmetauschers

Der Reformat/Kathodenluft-Wärmetauscher ist in Package 1 und 2 als Plattenwärmetauscher ausgeführt. Das ist in einem Spaltdesign schwierig darzustellen. Daher wird dieser

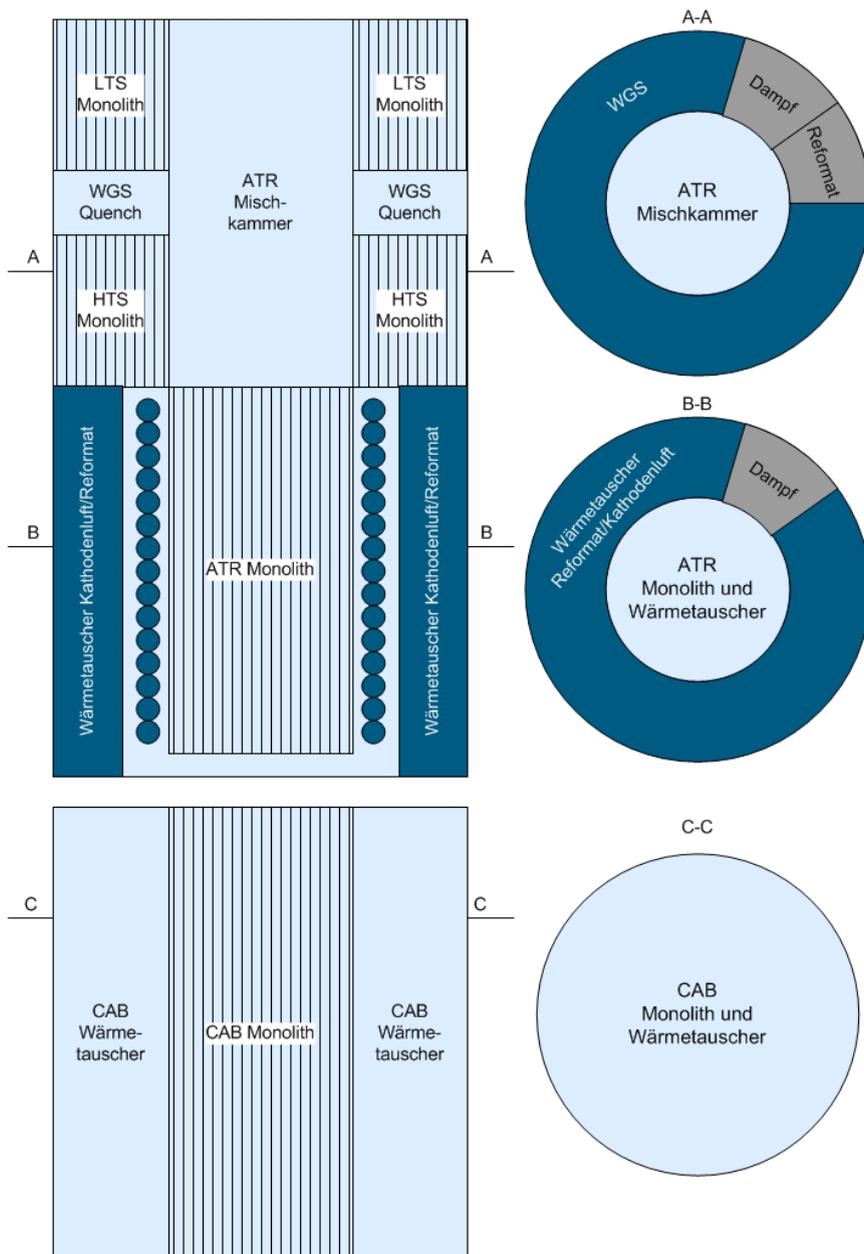


Abb. 3.8: Entwurf eines zylindrischen Packages (Variante 2 ohne Reformatumlenkung zwischen Reformier-Monolith und Reformier-Wärmetauscher), nicht maßstabsgetreu

Wärmetauscher aus zwei Ringspalte bestehen, innen für Reformat und außen für Luft. Zur Vergrößerung der Wärmeaustauschfläche sind beide Ringspalte mit einem Drahtgestrick versehen. Mit diesem Design wurden bereits im Katalytbrenner des IEK-3 gute Erfahrungen gesammelt [40, S. 139].

Rohrleitungen

Die Verbindungen zwischen den Reaktoren sind in den bestehenden Packages in Form von Rohrleitungen ausgeführt. Der Platzbedarf für Rohrleitungen ist beachtlich: Bei Package 2 entfallen 14% des Volumens auf die Rohrleitungen wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist. Dazu kommt gegebenenfalls noch weiterer Raum für die Isolierung der Rohrleitungen. Außerdem entfallen bis zu 43% des Druckverlustes auf die Rohrleitungen (siehe Abschnitt 3.2). Daher werden die Rohrleitungslängen in dem neuen Packagedesign minimiert. Aus diesem Grund wird die Reformatumlenkung im Reformier zwischen Monolith und Wärmetauscher im zweiten der beiden neuen Entwürfe entfernt (siehe auch Abbildung 2.3). Diese Umlenkung ist im Design von ATR 9.2 notwendig, weil dort das Reformat den Reformier unten verlassen sollte. Hier entfällt jedoch dieses Argument. Durch diese Maßnahme entfällt nicht nur ein Stück Rohrleitung, sondern auch ein Ringspalt, wodurch sich der Durchmesser im unteren Teil des Reformiers verringert.

Isolierung

Die Isolierung dient dazu, eine effiziente Reaktionsführung mit minimalen Wärmeverlusten an die Umgebung und minimalem Wärmetransport zwischen den Reaktoren zu gewährleisten. Außerdem darf laut DIN 13732 die Oberflächentemperatur eines Apparates maximal 64°C betragen, sonst ist ein Berührungsschutz oder ähnliches vorzusehen [127]. Insgesamt kann die Isolierung im neuen Package-Design geringer ausfallen, denn die einzelnen Reaktorabschnitte müssen nicht gegen die Umgebungstemperatur isoliert werden, sondern nur noch gegen das nächstliegende Temperaturniveau. Zwischen den Reaktoren wird Keramikpapier als Isoliermaterial verwendet [128]. Die Außenisolation besteht aus einem mikroporösen Keramikblock [129]. Die Berechnung der notwendigen Isolationsdicke wird in [115] beschrieben. Es ergeben sich Dicken bis zu 64 mm, um die Oberflächentemperatur von 64°C einzuhalten. Standardmäßig beträgt die maximale Isoliertdicke jedoch nur 25 mm. Wenn statt der geforderten Schichtdicke nur 25 mm Isolierschicht gewählt werden, bleibt die Oberflächentemperatur rechnerisch dennoch an allen Oberflächen zwischen 53°C und 88°C. Daher werden die 25 mm an den meisten Oberflächen beibehalten. Dort, wo weniger als 25 mm zum Erreichen von 64°C erforderlich sind, wird die geringere Dicke gewählt.

Druckmantel

Die Druckmäntel der Apparate haben aktuell Wanddicken von 1-3 mm. Die stärkste Wanddicke von 3 mm weist der Niedertemperatur-Shiftreaktor auf. Die minimal erforderliche Wanddicke kann anhand der Kesselformel berechnet werden, deren verallgemeinerte Formel wie folgt lautet:

$$d_v = \frac{r \cdot p}{\sigma_{zul}} \cdot S \quad (3.5)$$

Die Druckmäntel sind bei allen Apparaten als Zylinderschalen ausgeführt. Hier gilt laut Regelwerk AD 2000 die folgende Formel zur Berechnung der erforderlichen Wanddicke [130, S. B 1]:

$$s = \frac{D_a \cdot p}{20 \cdot \frac{K}{S} \cdot v + p} + c_1 + c_2 \quad (3.6)$$

Hierbei sind

- c_1 Wanddickenunterschreitung, [mm]
- c_2 Abnutzungszuschlag, [mm]
- D_a Außendurchmesser, Gl. 3.5 [m], Gl. 3.6 [mm]
- d_v Wandstärke, [m]
- K Festigkeitskennwert bei Berechnungstemperatur, [N/mm²]
- p Druck, Gl. 3.5 [Pa], Gl. 3.6 [bar]
- r Radius, [m]
- s erforderliche Wanddicke, [mm]
- S Sicherheitsfaktor, [-]
- v Sicherheitsfaktor für Schweißnaht, [-]
- σ_{zul} zulässige Spannung des Materials, [N/m²]

An dieser Stelle ist die Wanddickenunterschreitung $c_1 = 0$ mm, da die Blechdicke, wie im folgenden gezeigt wird, 1 mm beträgt. Der Abnutzungszuschlag c_2 beträgt ebenfalls 0 mm, weil ausschließlich austenitische Werkstoffe verwendet werden. Der Festigkeitskennwert K ist dem Werkstoffdatenblatt entnommen [131]. Der Sicherheitsfaktor v ist 1, da für alle Apparate voller Prüfumfang vorgeschrieben ist. Der Sicherheitsfaktor S wird laut AD 2000 auf 1,5 gesetzt. Die minimale Wandstärke ist in jedem Apparat je nach maximaler Betriebstemperatur und Durchmesser unterschiedlich. Im Anhang sind die Ergebnisse in Abschnitt B.3 angegeben. Die stärkste Wanddicke hat demnach der ATR mit 0,72 mm. Allerdings sind Wandstärken unter 1 mm fertigungstechnisch sehr aufwändig und ihre Platzerparnis die Zusatzkosten selten wert. Daher wird hier mit einer minimalen Wandstärke von 1 mm weitergerechnet.

Der Reformer ist bereits auf 1 mm Wandstärke ausgelegt. Einsparungen sind dagegen noch bei der Wassergas-Shift und dem Katalytbrenner möglich, denn hier beträgt die Wanddicke bei den aktuellen Apparaten 2 bis 3 mm. In diesem Fall werden die Wände beim neuen Package-Design auf 1 mm ausgelegt. Beim Katalytbrenner betrifft die Wandstärkenreduktion die drei Wände Monolith/Reformatringspalt, Reformatringspalt/Dampfringspalt und Außenwand. Insgesamt nimmt der Durchmesser des Apparates dadurch um 6 mm ab, was einer Volumenverringerung von 9% entspricht.

3.4.3 Neues Package-Design

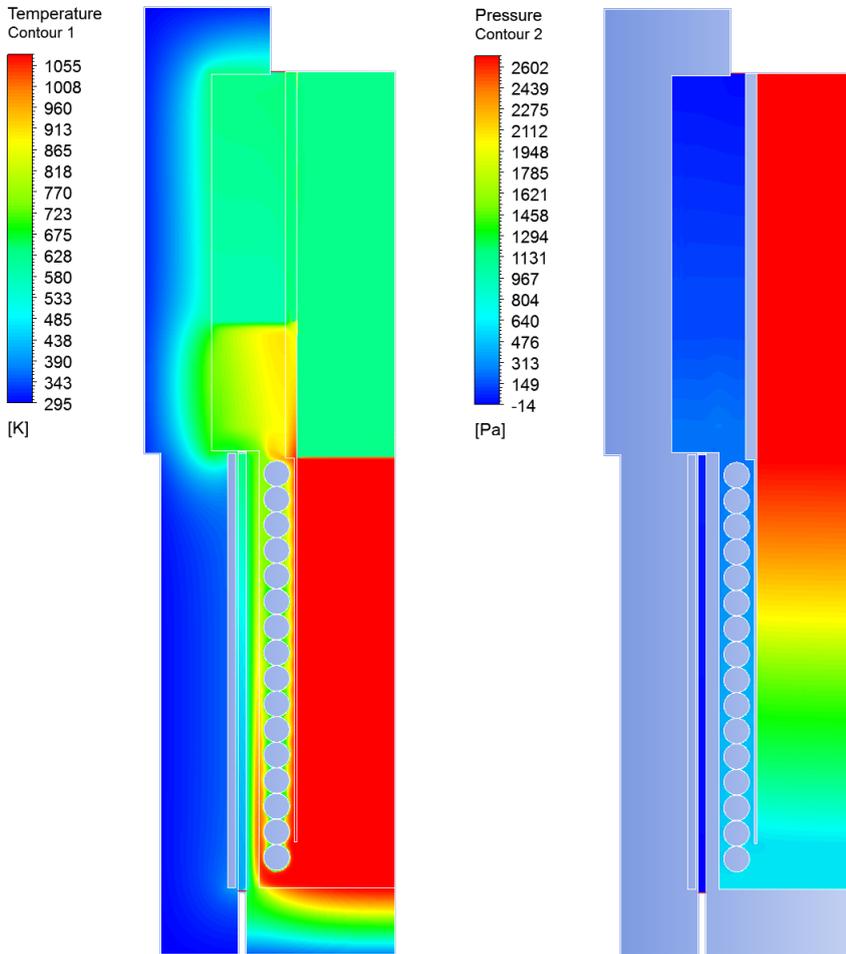
Anhand der zuvor beschriebenen Optimierungsmaßnahmen wurden zwei Packages mit der CFD-Software Ansys Fluent nachgerechnet. Der ersten neuen Packaging-Variante lag die Geometrie des ATR 9.2 zugrunde. Dieser hat einen Monolithen mit einem Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis $L/D = 2$. Der Durchmesser des Ringspaltes für die Wassergas-Shift wurde so berechnet, dass sich auf der Höhe der Mischkammer beide Monolithen, der Wasserquench und Ein- und Auslaufstrecken unter Beibehaltung der Raumgeschwindigkeit unterbringen lassen.

Außerdem wurde eine zweite Variante berechnet, bei dem der Reformermonolith ein Verhältnis von $L/D = 3$ aufweist. Wie zuvor beschrieben wurde hier auf die Reformatumlenkung zwischen Reformer-Monolith und Reformer-Wärmetauscher verzichtet. Durch beide Maßnahmen verringert sich der Grundkreisdurchmesser der Wärmetauscher-Rohrwendel. Um die gleiche Wärmetauscherfläche zu erreichen, wird daher die Anzahl der Windungen erhöht, was problemlos möglich ist, da durch den gestreckten Monolithen vertikal mehr Platz als bei Variante 1 zur Verfügung steht. Eine detaillierte Beschreibung der CFD-Berechnung ist in [115] zu finden. Die Mischkammer ist verschlankt worden, so dass sie wie beim ATR 9.2 den gleichen Durchmesser wie der Monolith aufweist.

Da es sich bei dem Modell um einen ersten Entwurf für ein neuartiges Packaging-Konzept handelt, gilt es, einige Einschränkungen zu beachten:

- Das Modell wurde als rotationssymmetrisches Modell betrachtet. Dieses stimmt nur näherungsweise, da in den Ringspalten noch die Kanäle für Dampf und Reformat vorgeesehen sind. In dem rotationssymmetrischen Modell wurden diese Kanäle vernachlässigt. Die Verringerung der Querschnittsfläche durch die Kanäle wurde jedoch berücksichtigt.
- Die Reaktionen wurden nicht modelliert. Im Reformer-Monolith wurde die Temperatur, die am Austritt des Monolithen herrscht, auf den kompletten Monolithen übertragen. Bei den Shiftreaktoren wurde die Enthalpie, die durch die exotherme Reaktion entsteht, als Volumenquelle über den Monolithen angegeben. Die Temperaturen und Enthalpien wurden dem ASPEN-Modell (Abschnitt 3.1) entnommen.
- Bei Variante 1 fehlt eine Isolierschicht zwischen Monolith und Rohrwendel. Daher sind hier die Temperaturen teilweise zu hoch. Bei Variante 2 wurde die Isolierung berücksichtigt.
- Die Verdampfung in der Rohrwendel wird nicht berechnet. Stattdessen werden den einzelnen Rohrwendelabschnitten Temperaturen zugewiesen, wie sie in [101] berechnet wurden.
- Das Drahtgeflecht im Reformat/Kathodenluft-Wärmetauscher wird nicht dargestellt. Stattdessen wird der vorgegebene Wärmeübergangskoeffizient für die Rohrwand künstlich um den Faktor 2 erhöht.

In den Abbildungen 3.9 und 3.10 sind die Ergebnisse der CFD-Studie zum Package zu sehen. Aufgetragen sind die resultierenden Temperaturen und Druckverluste.

Abb. 3.9: Neues Package Variante 1 mit $L/D = 2$

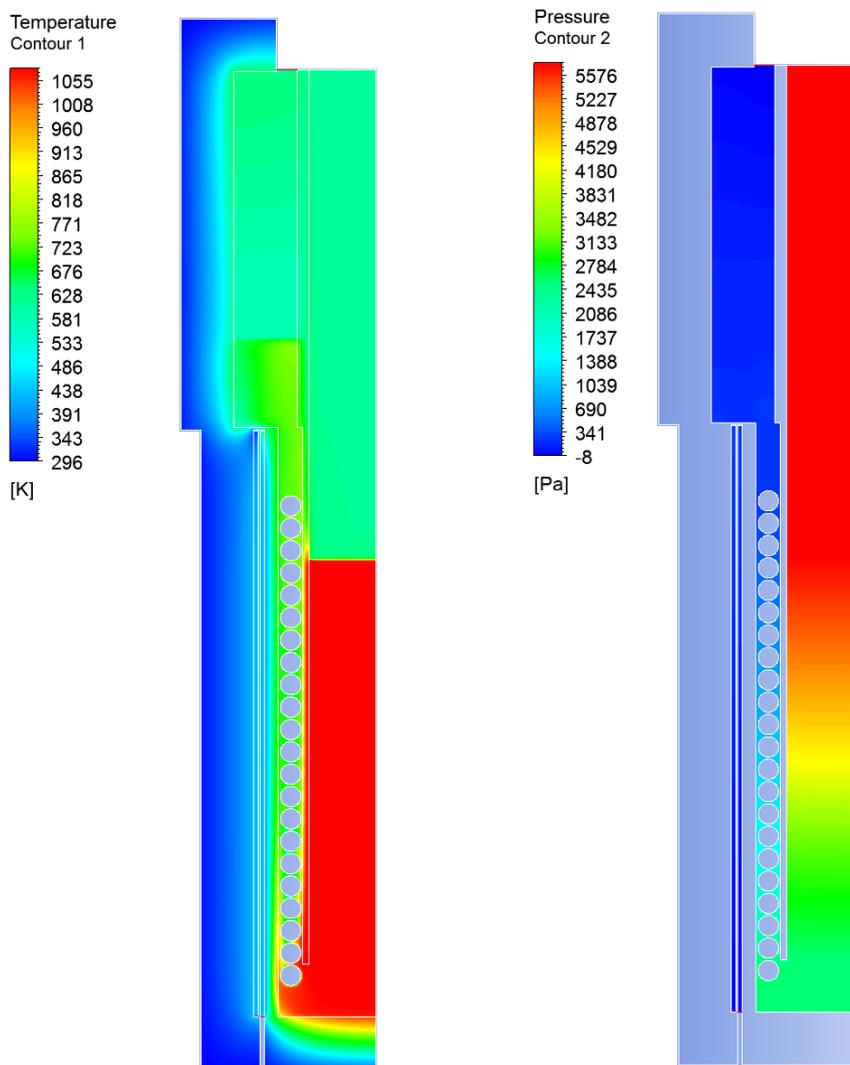


Abb. 3.10: Neues Package Variante 2 mit $L/D = 3$

Der Katalytbrenner wurde nicht neu berechnet, da sich das Design nicht geändert hat. Ergebnisse der CFD-Berechnungen des Katalytbrennerdesigns finden sich in [40, S. 143]. Bei Variante 1 ist beim Temperaturverlauf zu erkennen, dass am Eintritt der Wassergas-Shift partiell sehr hohe Temperaturen herrschen. Dies ist auf die fehlende Isolierschicht zwischen Reformer-Monolith und Reformer-Wärmetauscher zurückzuführen. In Variante 2 wurde hier eine Schicht Keramikpapier ergänzt, wodurch das Problem nicht mehr auftaucht.

Der Druck ist als Überdruck aufgetragen: am Austritt des Reformats aus dem Reformat/Kathodenluft-Wärmetauscher herrschen 1,193 bar (siehe Abschnitt 3.2), von dort aus baut sich der Druck bis zum Eintritt in den Reformer auf. In Variante 1 ist der Druckverlust mit 29 mbar sehr gering. Bei Variante 2 ist der Druckverlust mit 61 mbar höher. Dieses ergibt sich zum einen durch den längeren Monolithen (34 mbar). Aber hier fällt auch der Druckverlust auf der Reformatseite des Rohrwendel-Wärmetauschers mit 20 mbar stark ins Gewicht.

Anhand des Konstruktionsmerkmals „Ringspalt“ wird daher die Abwägung zwischen steigendem Druckverlust und sinkendem Volumen noch einmal verdeutlicht. Bei Variante 2 betrug die freie Breite im Ringspalt je 1 mm zwischen der Innenwand und der Rohrwendel sowie zwischen der Außenwand und der Rohrwendel. Hier könnte der Ringspalt bei einem weiteren Entwurf etwas vergrößert werden, um den Druckverlust zu verringern. In Abbildung 3.11 ist der Einfluss einer Verbreiterung der freien Querschnittsfläche auf die Strömungsgeschwindigkeit und daraus resultierend auf den Druckverlust dargestellt. Bereits mit einer Verbreiterung des freien Spalts von 1 mm auf 1,5 mm könnte der Druckverlust in diesem Abschnitt halbiert werden. Das Volumen dieses Abschnitts steigt dabei nur marginal um 1,4 %. Anhand der CFD-Ergebnisse können die Stellen in der Konstruktion, die einen hohen Druckverlust verursachen, erkannt werden, so dass eine detaillierte Analyse, wie oben erfolgt, für diese Stellen durchgeführt werden kann.

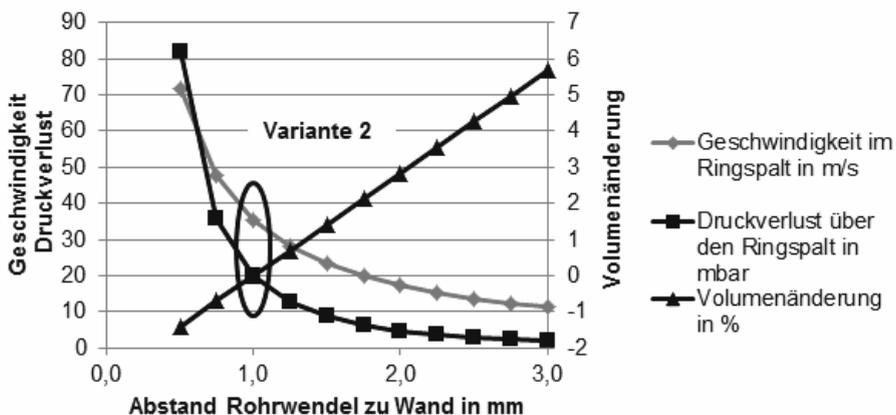


Abb. 3.11: Einfluss der Breite des Ringspalts auf die Strömungsgeschwindigkeit, den resultierenden Druckverlust und die Volumenänderung des Package-Abschnitts

Ergebnisse

Trotz der erwähnten Vereinfachungen geben die Ergebnisse einen ersten Eindruck von dieser Packagingvariante. Für genauere Aussagen ist ein dreidimensionales Modell jedoch unerlässlich. Beim vereinfachten Modell ergibt sich ein Gesamtvolumen für Reformier, Wassergas-Shift, Wärmetauscher und Katalytbrenner von 19,1 l inklusive Isolierung. Bei 10 kW_{el} errechnet sich daraus eine Leistungsdichte von 523 W/l. Zusammen mit der Brennstoffzelle ergibt sich eine Leistungsdichte von 48,3 W/l. Der zweite Entwurf mit dem Verhältnis von L/D = 3 hat ein Gesamtvolumen von 14,5 l, eine Leistungsdichte von 690 W/l bzw. mit Brennstoffzelle von 49,4 W/l. Hierbei ist jedoch der Druckverlust etwas höher. Da die Druckverluste mit 27 mbar und 58 mbar geringer sind als für das Gesamtsystem in Abschnitt 3.4 berechnet, ist auch der höhere Druckverlust akzeptabel. Mit beiden Packages kann die Zielvorgabe des DoE von 40 W/l für 2020 eingehalten werden.

3.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Dieses Kapitel begann mit einer Analyse der Druckverluste des bestehenden Systems. Dabei wurden verschiedene Apparate und periphere Komponenten wie Rückschlagklappen identifiziert, die besonders stark zum Druckverlust beitragen. Bei diesen Apparaten sollte in der nächsten Generation auf ein druckverlustoptimiertes Design geachtet werden. Das betrifft vor allem den Hochtemperatur-Shiftreaktor sowie die Zuleitung der Luft zum Reformier. Die Ergebnisse der Druckverlustanalyse werden im dynamischen Modell verwendet, um den Druckverlust während des Anfahrens zu untersuchen (siehe Abbildung 5.8).

Die stationäre Simulation ergibt einen Gesamtwirkungsgrad von 31,7%. Dafür muss die Brennstoffzelle mit einer Zellspannung von 650 mV betrieben werden. In dem zukünftigen Gesamtsystem muss mehr Wärme aus dem Reformier abgeführt werden als bei bestehenden Systemen. Dazu kann die Aufteilung der Verdampfungsleistung zwischen den integrierten Wärmetauschern im Katalytbrenner und Reformier angepasst werden. Die Parameter der stationären Simulation wie Kraftstoffmenge, O₂/C-Verhältnis, H₂O/C-Verhältnis werden auch im dynamischen Modell verwendet. Die Temperaturen und Gaszusammensetzungen, die wiederum durch Experimente validiert wurden, werden zum Abgleich mit dem CFD-Modell und dem dynamischen Modell aus Kapitel 4 und 3 verwendet.

Beim Packaging wurden zwei Varianten eines neuen Designs vorgestellt. Dabei wurden der Reformier, der Wassergas-Shiftreaktor und der Reformat/Kathodenluft-Wärmetauscher in einem zylindrischen Apparat vereint. Die Leistungsdichte des Brenngaserzeugungssystems konnte von 118 W/l auf 690 W/l gesteigert werden. Zusammen mit der Brennstoffzelle ergibt sich eine Leistungsdichte von 49,4 W/l. Damit kann die Zielvorgabe des DoE von 40 W/l für 2020 erreicht werden. Da die Brennstoffzelle aktuell nur eine Leistungsdichte von 53 W/l aufweist, ist hier der größere Hebel für eine weitere Verringerung der Systemgröße zu sehen.

4 Methodik der dynamischen Modellierung

In diesem Abschnitt wird das MATLAB/Simulink-Modell vorgestellt, das unter anderem dazu genutzt wird, dynamische Vorgänge wie das Aufheizen zu berechnen. Die Modelle der Hauptapparate der Brenngaserzeugung, autothermer Reformer, Wassergas-Shiftreaktoren und Katalytbrenner, werden ausführlich in [58] beschrieben. Die zugrunde liegende Theorie der Reaktionsmechanismen und der Verdampfung wird detailliert in [40] erläutert. Auf die Modelle und die Theorie wird daher nur sehr kurz eingegangen. Ausführlich werden die Brennstoffzelle und ihre Modellierung an dieser Stelle erläutert.

Die Komponenten des Brenngaserzeugungssystems wie Reaktoren und Wärmetauscher werden als Kaskade idealer kontinuierlicher Rührkessel (Continuous stirred tank reactor, CSTR) beschrieben. Für jeden Rührkessel werden die Differentialgleichungen für die Massen- und Energiebilanz aufgestellt und in der Programmiersprache C als S-Funktion in das MATLAB/Simulink-Modell integriert:

$$\frac{dy_i}{dt} = \frac{M_{mix0} \dot{n}_0 y_{i0} - M_{mix1} \dot{n}_1 y_{i1}}{V_r \rho_r} + \frac{M_i \sum_j \nu_{ij} r_j}{\rho_r} \quad (4.1)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\sum \dot{n}_{i0} (h_{i0} - h_i) - k A (T - T_w) - \sum r_j \Delta H_r V_r}{C_w + \sum n_i c_{pi}} \quad (4.2)$$

In der Stoff- (4.1) und der Energiebilanz (4.2) sind

- y_i Molkonzentration der Komponente i , [mol/mol]
- M molare Masse, [g/mol]
- \dot{n} Molenstrom, [mol/s]
- V Volumen, [l]
- ρ Dichte, [g/l]
- ν_{ij} stöchiometrische Koeffizient der Komponente i in der Reaktion j
- r_j Reaktionsrate, [mol/(l·s)]
- T Temperatur, [K]
- h Enthalpie, [J]
- k Wärmedurchgangskoeffizient, [W/(m²·K)]
- A Wärmeaustauschfläche, [m²]
- ΔH_r Reaktionsenthalpie, [J/mol]
- C_w Wärmekapazität des Reaktors, [J/K]
- n Molmenge im Reaktor, [mol]
- c_p spezifische Wärmekapazität, [J/(mol·K)]

Die Indices bedeuten i für Komponente i , j für Reaktion j , mix für die Mischung, r für Reaktor, w für Wand, 0 für Werte im Eintrittsstrom und 1 für Werte im Austrittsstrom.

Im folgenden Kapitel werden zunächst der Aufbau und die Betriebsweise der verwendeten Brennstoffzelle beschrieben. Darauf aufbauend wird die Modellierung des Stacks erklärt. Abschließend werden Anpassungen des Vorgänger-Modells an experimentelle Ergebnisse beschrieben.

4.1 Brennstoffzellen-Stack

4.1.1 Aufbau des Stacks

Der Brennstoffzellenstack wurde am IEK-3 von der Abteilung Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (HPB) entwickelt und zur Verfügung gestellt. Eine ausführliche Beschreibung der Entwicklung der HT-PEFC und ihrer einzelnen Komponenten ist in der Dissertation von Bendzulla [19] zu finden.

Eine einzelne Brennstoffzelle ist in ihrer Spannung und Leistung physikalisch und technisch begrenzt. Um eine gewünschte Spannung und Leistung zu erhalten, werden mehrere Einzelzellen in einem Brennstoffzellenstapel (englisch: Stack) in Reihe geschaltet. Eine Einzelzelle besteht aus einer Anodenbipolarplatte, einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) und einer Kathodenbipolarplatte. Über die Bipolarplatte werden die Anode und Kathode benachbarter Zellen elektrisch kontaktiert. Außerdem werden über Kanäle, die ein sogenanntes Flowfield bilden, die Reaktionsmedien zur Membran-Elektroden-Einheit geleitet. Zu einem Stack gehören wie in Abbildung 4.1 gezeigt neben den Einzelzellen noch Stromabnehmerplatten, elektrische Isolierung und Endplatten. Da neben elektrischer Energie auch thermische Energie entsteht, muss diese abgeführt werden, damit die Betriebstemperatur nicht überschritten wird. Bei dem hier verwendeten Stack „Jülich Stack III“ sind die Kühlkanäle in die Rückseite des Kathodenflowfields integriert. Als Kühlmedium wird das Wärmeträgeröl Ucotherm S-15-a der Firma Fragol [132] eingesetzt. Das Kühlmedium wird auch zum Aufheizen genutzt, indem es zum Beispiel in einem Temperiergerät erwärmt wird.

Alle Zellen werden von allen drei Medien Reformat, Kathodenluft und Wärmeträgeröl parallel versorgt, wobei Reformat und Kathodenluft im Gleichstrom von der Seite zugeführt werden und das Wärmeträgeröl durch die in Abbildung 4.2 blau eingefärbten Ölhauben geführt, dort verteilt und in den unteren Ölwannen wieder gesammelt wird. Auch das Reformat und die Luft fließen von oben nach unten durch den Stack. Die Reaktanden können als sogenannte Z-Strömung oder U-Strömung, wie in Abbildung 4.3 skizziert, fließen. Die in den Experimenten und den Modellen eingesetzten Stacks lassen beide Optionen zu. Eine Untersuchung an einem IEK-3-Stack ähnlicher Bauart [133] zeigte, dass die U- oder Z-Strömungsführung im Reformatbetrieb kaum Einfluss auf die Leistungsdichten und -verluste hat. Hier fiel die Entscheidung auf eine U-Strömungsführung. Das hat praktische Vorteile bei der Verschaltung mit dem Brenngaserzeugungssystem, da bei U-Strömungsführung alle Versorgungsanschlüsse auf der gleichen Seite liegen und diese Variante einfacher im Teststand-Design zu realisieren ist.

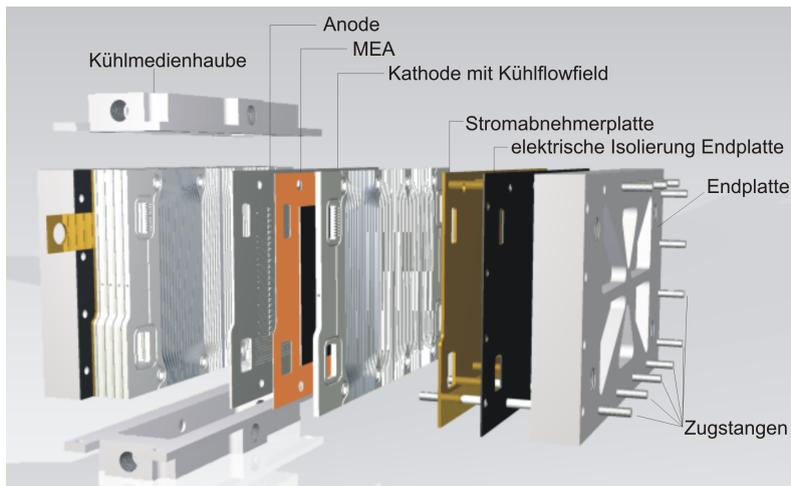


Abb. 4.1: Explosionszeichnung eines HT-PEFC-Stacks des IEK-3 [19], Design HPB III mit Kühlkanälen auf der Rückseite des Kathodenflowfields



Abb. 4.2: Foto des Stack: drei Module à 10 Zellen

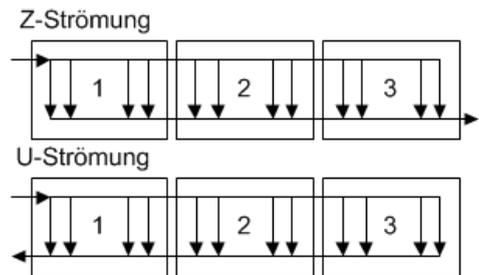


Abb. 4.3: Mögliche Verschaltungen der Medienversorgung

Für die Modellierung wurden zwei verschiedene Stackdesigns zugrunde gelegt: Zunächst wurde mit dem Design „Jülich Stack III“ gerechnet, mit dem auch im Rahmen dieser Arbeit Experimente durchgeführt wurden (siehe Abschnitt 6.4.2). Da dieses Design nicht gewichtsoptimiert ist, wurde für die Aufheizmodelle zusätzlich ein Design entwickelt, dessen thermische Masse deutlich geringer ist.

Designvarianten

Beim Design „Jülich Stack III“ handelt es sich um einen Stack, der aus drei Modulen à 10 Zellen mit je 320 cm² aktiver Fläche besteht. Dieses Konzept hat im Vergleich zu einer Reihen-

schaltung von entsprechend vielen Einzelzellen den Vorteil, dass bei Ausfall einer Einzelzelle das dazugehörige Modul ausgetauscht werden kann, andernfalls der ganze Stack unbrauchbar wird. Die Module können beim aktuellen Teststand-Design jeweils zu dritt zu einem Block zusammengeschlossen werden. Ein Dreierblock liefert im Reformatbetrieb eine Leistung von circa 2,1 kW_{el}. Das entwickelte Brenngaserzeugungssystem ist allerdings für die 10-kW_{el}-Klasse ausgelegt. Dafür sind dementsprechend vier Blöcke à drei Module notwendig, was 120 Einzelzellen entspricht.

Pro Modul gibt es je zwei Stromabnehmerplatten und Medienverteilerplatten. Die Medienverteilerplatten sind für die Zu- und Abführung der Medien von den Anschlüssen über die sogenannten Manifolds zu den Flowfields zuständig. Die Endplatten dienen der Stabilisierung des Stacks und enthalten die Verspannvorrichtung, mit der die Module verbunden werden. In Tabelle 4.2 sind die Gewichte, Wärmekapazitäten und Wärmeleitfähigkeiten der Stack-Komponenten dargestellt. Das Gewicht beim modularen Design beläuft sich für die 10-kW-Klasse demnach auf knapp 315 kg. Das Gewicht dieser Verschaltung wirkt sich merklich negativ auf die spezifische elektrische Leistung pro kg und auf die Aufheizzeit aus. Für die zukünftige Entwicklung wird daher ein anderes Konzept angenommen. Für dieses Design werden folgende Annahmen getroffen: die Brennstoffzelle hat einen höheren Wirkungsgrad (Berechnung dazu in Abschnitt 4.5), daher sind für die gleiche Leistung nur 80 statt 120 Einzelzellen erforderlich. Die Unterteilung in Module und Dreierblöcke fällt weg, wodurch sich die Anzahl der Stromabnehmerplatten und der Medienverteilerplatten von 24 auf zwei und der Endplatten von acht auf zwei reduziert. Dazu kommt eine Gewichtsreduktion durch Einsatz leichterer Materialien und reduzierte Dicken wie sie in [19, S. 148f] vorgeschlagen werden. Die Verbesserungen führen zu Gewichtsreduktion von 50 % bei den Stromabnehmer-, Medienverteiler- und Endplatten und den Ölhauben und zu 43,2 % für die Kathoden-Bipolarplatte (siehe Anhang D.5). Insgesamt weist der neu entwickelte Stack mit 56 kg nur 17 % der Masse des aktuellen Stacks auf.

Tab. 4.2: Aufbau des Stacks „Jülich Stack III“ für die 10-kW_{el}-Klasse

	Anzahl	Material	Gewicht [kg]	Wärme- kapazität [J/kg/K]	Wärmeleit- fähigkeit [W/m/K]
Bipolarplatte Kathode	120	Graphitkomposit	0,37	950 ¹	20 ⁴
Bipolarplatte Anode	120	mit Phenolharz	0,20	950	20
Stromabnehmerplatte	24	Edelstahl, 1.4571	0,98	500 ²	16 ⁵
Medienverteilerpl.	24	AlMg ₃	5,36	910 ³	150 ³
Ölhauben oben/unten	24	AlMg ₃	8,48	910	150
Stack-Endplatte	8	Edelstahl, 1.4571	1,10	500	16
Modul			20,56		
Stack 4 x 3 Module			314,80		

¹ Schätzung aus c_p Graphit und Phenolharz [134–136]

³ Mittelwert bei 110 °C [137]

³ Mittelwert bei 110 °C [138] ⁴ [139]

⁵ Bei 160 °C, [137]

Polarisationskurve des verwendeten HT-PEFC-Stacks

Zur Charakterisierung einer Einzelzelle oder eines Stacks wird eine Polarisationskurve verwendet. Dabei wird für bestimmte Bedingungen (Betriebstemperatur, Druck, Konzentration der Edukte etc.) die Spannung über der Stromdichte aufgetragen. Eine typische Polarisationskurve für einen HT-PEFC-Stack mit den entsprechenden Verlusttermen ist im rechten Teil von Abbildung 4.4 dargestellt. Der linke Teil der Abbildung 4.4 zeigt eine experimentell ermittelte Polarisationskurve eines HT-PEFC-Stacks, der am IEK-3 für die Verwendung mit einem Brenngaserzeugungssystem entwickelt wurde.

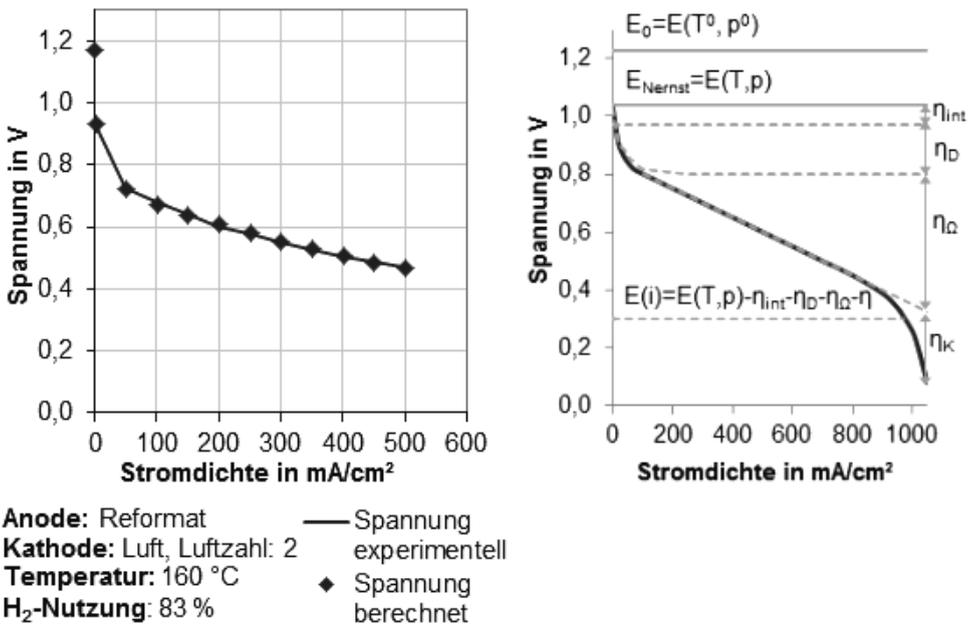


Abb. 4.4: Links: Polarisationskurve eines Stacks des IEK-3 nach [19]. Rechts: Typische Polarisationskurve einer HT-PEFC basierend auf [9, 19]

Die stromabhängige Spannung setzt sich zusammen aus der Nernstspannung und den Verlusten resultierend aus Durchtrittsüberspannung, Überspannung aus Mischpotentialbildung, den ohmschen Verlusten und Konzentrationsüberspannungen:

$$E(i) = E_n \quad - \eta_D - \eta_{int} \quad - \eta_\Omega \quad - \eta_K \quad (4.3)$$

$$E(i) = E_0 - \underbrace{\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}}_{\text{Nernstspannung}} - \underbrace{\frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \ln \frac{i + i_{int}}{i_0}}_{\text{Durchtrittsüberspannung und Mischpotential}} - \underbrace{r_{Zelle} \cdot i}_{\text{ohmsche Verluste}} + \underbrace{m \exp(ni)}_{\text{Konzentrationsüberspannung}} \quad (4.4)$$

Hierbei sind

E_0	reversible Ruhespannung, für Gleichung 2.3 bei gasförmigem Wasser = 1,185 V
E_n	Nernstspannung, [V]
η_D	Durchtrittsüberspannung, [V]
η_{int}	Überspannung durch Mischpotentialbildung, [V]
η_Ω	Ohmsche Verluste, [V]
η_K	Konzentrationsüberspannung, [V]
R	allgemeine Gaskonstante: $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
T	Temperatur, [K]
z	Äquivalenzahl: Anzahl der umgesetzten Elektronen pro umgesetztem mol Stoff, [-]
F	Faraday-Konstante: $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$
α	Durchtrittsfaktor, [-]
$p_{\text{H}_2\text{O}}, p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}$	Partialdrücke von H_2O , H_2 und O_2 im Anodenfeedgas, [Pa]
i	Stromdichte, [A/cm^2]
i_{int}	interne Stromdichte, [A/cm^2]
i_0	Austauschstromdichte, [A/cm^2]
r_{Zelle}	flächenspezifischer Widerstand der Zelle, [$\text{k}\Omega \text{ cm}^2$]
m, n	Konstanten zur empirischen Berechnung der Konzentrationsüberspannung

Eine ausführliche Herleitung der Formeln ist in [9, S. 45-66] zu finden. Wie links in Abbildung 4.4 zu sehen ist, endet die experimentell aufgenommene Polarisationskurve im Bereich des linearen Spannungsabfalls, da tiefere Spannungen die Zelle schädigen könnten und im realen Betrieb vermieden werden. Daher kann der nichtlineare Term für die Verluste aus Konzentrationsüberspannungen η_K vernachlässigt werden.

Die Parameter α , i_0 , i_{int} und r wurden durch Ausgleichsrechnung mithilfe der Methode der kleinsten Quadrate an die experimentellen Daten aus [19] angepasst. Mit $\alpha = 0,37$, $i_0 = 1,154 \cdot 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$, $i_{int} = 1,154 \cdot 10^{-5}$ und $r = 0,32 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ergibt sich als Gleichung für die Polarisationskurve des hier verwendeten Stacks:

$$E(i) = 1,171 - 0,0505 \cdot \ln \frac{i + 1,154 \cdot 10^{-5}}{1,154 \cdot 10^{-5}} - 0,32 \cdot i \quad (4.5)$$

Die so ermittelten Parameter liegen zwischen den in [19, S. 7ff] und [9, S. 45-66] zitierten Literaturwerten für α , i_0 , i_{int} und r . Im linken Teil der Abbildung 4.4 sind die nach dieser Formel berechneten Werte als Quadrate eingezeichnet und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Abweichungen gibt es nur bei der offenen Klemmspannung, die im Experiment unterhalb der berechneten Nernstspannung liegt. Diese Abweichung ist für die späteren Berechnungen jedoch ohne Belang, da die Bereiche mit Stromdichten unter $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ in den Simulationen nicht vorkommen.

Bei einem Stack mit dieser Polarisationskurve ergibt sich im Volllastbetrieb des Brenngaserzeugungssystems ein Betriebspunkt von 430 mA/cm^2 und 495 mV . Für das zweite Stackdesign mit einem höheren Wirkungsgrad wird ein Betriebspunkt von 650 mV angenommen. Das entspricht den oberen Projektzielen der Stackentwicklung im aktuellen Luftfahrtforschungsprogramm am IEK-3 [140, S. 12]. Dabei wird angenommen, dass die Polarisationskurve derart parallel nach oben verschoben ist, dass sie durch den Punkt $650 \text{ mV}/500 \text{ mA/cm}^2$ verläuft. Die Gleichung lautet dann:

$$E(i) = 1,171 - 0,0505 \cdot \ln \frac{i + 0,00038}{0,00038} - 0,32 \cdot i \quad (4.6)$$

4.1.2 Stack-Modell

In diesem Unterkapitel wird das Stackmodell erläutert, das den zuvor beschriebenen Stack abbildet. Bei dem Modell wird die chemische Reaktion und der Wärmeaustausch innerhalb des Stacks und mit der Umgebung berechnet. Die chemische Reaktion ist in allen Einzelzellen identisch. Die thermische Masse variiert jedoch zwischen den fünf Einzelzelltypen, die hier unterschieden werden: mittlere Zellen (jeweils Zelle 2-9 eines Moduls), innere Endzellen 1 und 2, die rechts und links an einem Modul-Ende sitzen und äußere Endzellen 1 und 2, die rechts oder links am Stack-Ende sitzen. Bei den inneren und äußeren Endzellen wird die thermische Masse und die Oberfläche der Stromabnehmerplatten, Medienverteilerplatten und bei äußeren Endzellen auch der Endplatten berücksichtigt. Abbildung 4.5 verdeutlicht diese Einteilung.

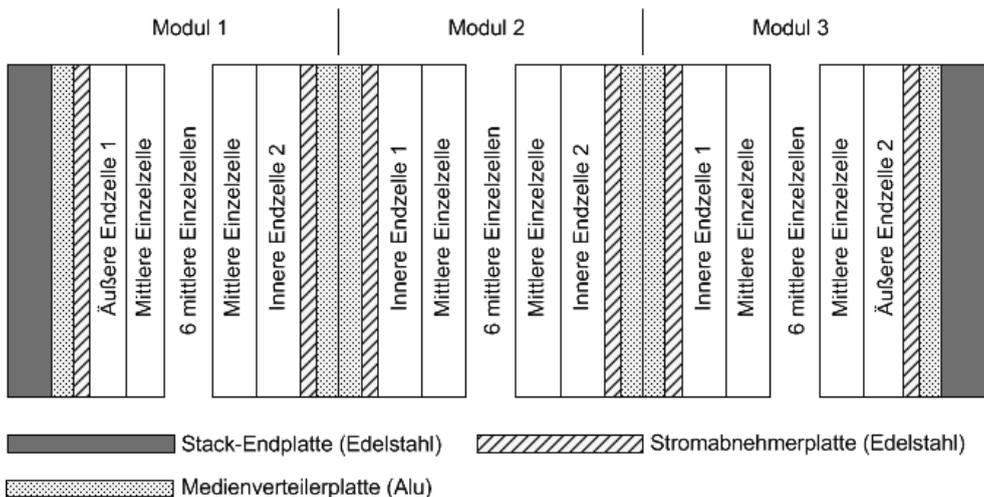


Abb. 4.5: Stack mit 3 Modulen à 10 Zellen

Zur Modellierung des Wärmeaustausches wird jede Einzelzelle in die Bilanzräume Anodenflowfield, Kathodenflowfield, Anodengas, Kathodenluft und Wärmeträgeröl unterteilt. Hierbei bilden Anodenflowfield und Kathodenflowfield die unbeweglichen Bauteile des Stacks ab, die

mit den drei Medien Anodengas, Kathodenluft und Wärmeträgeröl in Kontakt stehen. Für alle fünf Bilanzräume wird die Temperatur anhand der folgenden Energiebilanzen berechnet:

$$\frac{dT_1}{dt} = \frac{M_{A0}\dot{n}_{A0}h_{A0} - M_{A1}\dot{n}_{A1}h_{A1} + \frac{\dot{Q}_r - P}{2} + \dot{Q}_{loss1} - \dot{Q}_{loss2}}{\frac{V_{AK} \cdot c_{p,A1}}{v_m}} \quad \text{Anodengas} \quad (4.7)$$

$$\frac{dT_2}{dt} = \frac{M_{K0}\dot{n}_{K0}h_{K0} - M_{K1}\dot{n}_{K1}h_{K1} + \frac{\dot{Q}_r - P}{2} + \dot{Q}_{loss2} - \dot{Q}_{loss3}}{\frac{V_{KK} \cdot c_{p,K1}}{v_m}} \quad \text{Kathodenluft} \quad (4.8)$$

$$\frac{dT_3}{dt} = \frac{\dot{V}_{Oel} \cdot c_{p,Oel} \cdot \rho_{Oel} \cdot (T_{Oel,0} - T_{Oel,1}) + \dot{Q}_{loss4} - \dot{Q}_{loss5}}{V_{Oelkanal} \cdot c_{p,Oel} \cdot \rho_{Oel}} \quad \text{Wärmeträgeröl} \quad (4.9)$$

$$\frac{dT_4}{dt} = \frac{\dot{Q}_{loss5} - \dot{Q}_{loss1} - \dot{Q}_{loss6} - \dot{Q}_{loss7} - \dot{Q}_{loss10}}{m_{AF} \cdot c_{p,AF} + m_{Oelhaube} \cdot c_{p,Oelhaube} \cdot 35\%} \quad \text{Anodenflowfield} \quad (4.10)$$

$$\frac{dT_5}{dt} = \frac{\dot{Q}_{loss3} - \dot{Q}_{loss4} - \dot{Q}_{loss8} - \dot{Q}_{loss9} - \dot{Q}_{loss11}}{m_{KF} \cdot c_{p,KF} + m_{Oelhaube} \cdot c_{p,Oelhaube} \cdot 65\%} \quad \text{Kathodenflowfield} \quad (4.11)$$

In den Energiebilanzen sind M die molare Masse, \dot{n} der Molenstrom, V das Volumen, ρ die Dichte, T die Temperatur, h die Enthalpie, c_p die spezifische Wärmekapazität. \dot{Q}_r ist die Reaktionsenthalpie pro Sekunde, P die elektrische Leistung, $\dot{Q}_{loss1-5}$ sind Wärmeströme innerhalb der Einzelzelle, $\dot{Q}_{loss6-11}$ sind Wärmeverluste an die Umgebung, v_m das molare Volumen eines idealen Gases. Die Indices bedeuten A für das Medium Anodengas, AK Anodenkanal, AF Anodenflowfield, K für Kathodenluft, KK Kathodenkanal, KF Kathodenflowfield, Oel Wärmeträgeröl, 0 für Werte im Eintrittsstrom und 1 für Werte im Austrittsstrom. Details zur Berechnung der Wärmeströme sowie die Zuordnung der Verlustwärmeströme auf die verschiedenen wärmeübtragenden Oberflächen sind im nächsten Unterkapitel zu finden. Abbildung 4.6 verdeutlicht die Einteilung der Bilanzräume sowie die auftretenden Wärmeströme und -verluste. Die elektrochemischen Reaktionen nach Gleichungen 2.1 bis 2.3 finden in unmittelbarer Nähe der Dreiphasengrenzen von Anode und Kathode statt. Hier treffen der Katalysator und der Träger, das Membranmaterial und die Gase zusammen. Die bei den Reaktionen entstehenden Stoffe werden neben inerten und noch nicht reagierenden Gasbestandteilen mit dem Anodengas und mit der Kathodenluft abtransportiert. Es wird angenommen, dass die bei der Reaktion entstehende Wärme gleichmäßig von beiden Medien aufgenommen wird. Die Ölhauben und -wannen bilden keinen eigenen Bilanzraum, die zugehörigen thermische Massen werden entsprechend dem Anteil der Flowfielddicke (und damit der Kontaktfläche) dem Anodenflowfield und dem Kathodenflowfield zugeschlagen.

Wärmeübertragung im Stack

Eine Übersicht über die berücksichtigten Wärmeströme innerhalb des Stacks und die Wärmeverluste an die Umgebung sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Schichtdicke ist nicht

maßstabsgetreu wiedergegeben. Die drei Medien Anodengas, Kathodenluft und Wärmeträgeröl fließen durch Kanäle, die in das Anoden- bzw. Kathodenflowfield integriert sind und somit keinen Kontakt zur Umgebung haben. Das Anodenflowfield ist mit 2 mm Dicke weniger dick als das Kathodenflowfield mit integrierten Kühlkanälen, das 3,7 mm dick ist. In den Berechnungen sind die unterschiedlichen Dicken in der Größe der Wärmeaustauschfläche berücksichtigt. $\dot{Q}_{loss1-5}$ bezeichnet die internen Wärmeströme senkrecht zur Anordnung der Einzelzellen. Die Wärmeverluste an die Umgebung treten über das Anoden- und das Kathodenflowfield auf: $\dot{Q}_{loss6/8}$ und $\dot{Q}_{loss7/9}$ sind die Wärmeverluste von den Flowfields über die Deck- und Grundfläche des Stacks, wobei die Oberfläche in diesem Fall die Oberfläche der Ölhauben und -wannen ist. Nicht dargestellt sind die Verluste über die Seitenwände $\dot{Q}_{loss10/11}$. Bei inneren und äußeren Endzellen wie in Abbildung 4.5 unterscheiden sich die Randbedingungen: Die Stromabnehmerplatten, die Medienverteilerplatten sowie bei den äußeren Endzellen die Stack-Endplatten gehen mit ihren thermischen Massen und mit ihren Oberflächen für den Wärmeaustausch mit der Umgebung in die Berechnung ein.

Es werden einige stark vereinfachende Annahmen getroffen:

1. Die Temperatur eines Flowfields ändert sich nicht von oben nach unten ($T_{in4} = T_4$ und $T_{in5} = T_5$).
2. Die Geometrie des Stacks wird vereinfacht beschrieben (zum Beispiel wird die Ölhaube als Quader beschrieben ohne Vorsprünge und Aussparungen zu berücksichtigen).
3. Für den Wärmestrom \dot{Q}_{loss2} zwischen Anodengas und Kathodenluft wird angenommen, dass die Membran-Elektroden-Einheit keinen Widerstand darstellt, α also unendlich groß ist.
4. Für den Wärmestrom \dot{Q}_{loss5} wird die Annahme getroffen, dass statt der Anodenflowfield-Temperatur $T_{4,n+1}$ der rechts benachbarten Zelle n+1 die Temperatur $T_{4,n}$ der gleichen, also n-ten Zelle zur Berechnung verwendet werden kann (vergleiche Abb. 4.6).
5. Zu Beginn der Modellentwicklung wurde jede Zelle mit einer eigenen S-Funktion berechnet, d.h. es wurden 120 S-Funktionen parallel gelöst. Die Ergebnisse zeigten, dass die Temperaturdifferenz eines Mediums zwischen Zellen gleichen Typs an verschiedenen Einbauorten während des gesamten Aufheizvorgangs weniger als 1 K beträgt (zum Beispiel Anodengastemperatur Modul 1 Zelle 2 im Vergleich mit Anodengastemperatur Modul 2 Zelle 8). Zur Vereinfachung des Modells und zur Verminderung der Rechenzeit wurden daher die Flächen, Gewichte und Volumina der einzelnen Zelltypen zusammengefasst und mit fünf statt mit 120 S-Funktionen berechnet. Die 120 Zellen teilen sich dabei auf 96 mittlere Zellen, je acht innere Endzellen 1 und 2, und je vier äußere Endzellen 1 und 2 auf. Die Ergebnisse vor und nach der Vereinfachung sind exemplarisch für die Anoden-Flowfieldtemperatur im Anhang in Abschnitt C.1 dargestellt. Für das zweite, gewichtsoptimierte Design fallen die inneren Endzellen weg und es gibt 78 mittlere Einzelzellen sowie jeweils eine äußere Endzelle 1 und 2.

Gleichung 4.12 zeigt die Berechnung der internen Wärmeströme am Beispiel des Wärmestroms von Anodengas zu Kathodenluft (Temperaturen gemäß Abb. 4.6) unter Verwendung

der mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz bei Gleichstrom [141, S. 427 - 436]. Beim Wärmetransport wird unterschieden zwischen Wärmeleitung und Strahlung. Eine Herleitung der entsprechenden Formeln findet sich in [142]. Gleichung 4.13 stellt ein Beispiel für die Berechnung der Wärmeverluste an die Umgebung durch Wärmeleitung und Abstrahlung dar.

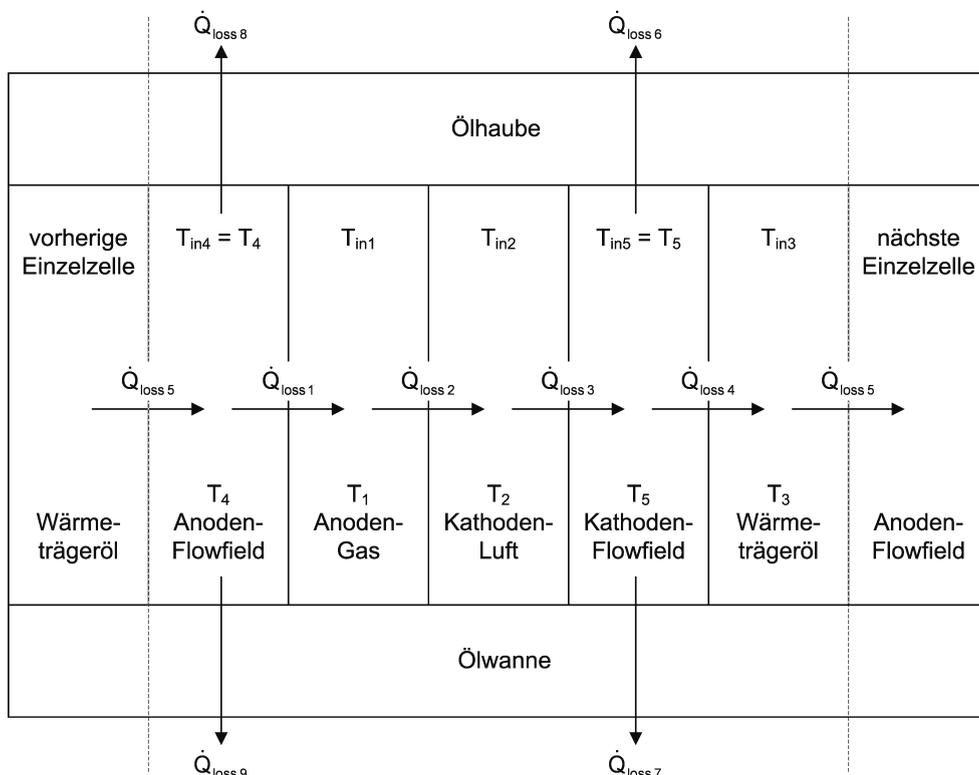


Abb. 4.6: Interne Wärmeströme und Wärmeverluste im Stack, \dot{Q}_{loss} = Wärmestrom/-verlust

$$\dot{Q}_{loss2} = \alpha_2 \cdot A_2 \cdot \frac{(T_{in1} - T_{in2}) - (T_1 - T_2)}{\ln \frac{T_{in1} - T_2}{T_1 - T_2}} \quad (4.12)$$

$$\dot{Q}_{loss6} = \alpha_6 \cdot A_6 \cdot (T_4 - T_U) + \sigma \cdot \varepsilon_{Alu} \cdot (T_4^4 - T_U^4) \quad (4.13)$$

Hierbei sind α der Wärmeübergangskoeffizient, A die Wärmeaustauschfläche, σ die Stefan-Boltzmann-Konstante, ε das Emissionsverhältnis [134, S. Ka4f], in diesem Fall von Aluminium und T_U die Umgebungstemperatur. Die Berechnung von α in $\dot{Q}_{loss1, 3-5}$ erfolgt über

die Nusselt-Zahl für nichtrunde Rohre bei konstanter Oberflächentemperatur [141, S. 449f]:

$$\alpha = \frac{\lambda \text{Nu}_D}{D_h} \quad \text{mit } \text{Nu}_D = 2,98 \quad \text{und} \quad \lambda = \sum \lambda_i x_i \quad (4.14)$$

Die Wärmeleitfähigkeit λ für Reformat wird durch die Leitfähigkeiten der einzelnen Komponenten bestimmt, die in [141, S. 839] tabelliert sind. Die Wärmeleitfähigkeit des Wärmeträgeröls ist im Datenblatt [132] angegeben. Zur Bestimmung von α in $\dot{Q}_{\text{loss } 6-9}$ wird die freie Konvektion an horizontalen ebenen Flächen betrachtet, für $\dot{Q}_{\text{loss } 10-15}$ die freie Konvektion an vertikalen ebenen Wänden. Die dafür notwendigen Formeln sind in [134, S. Fa2-4] zu finden, die notwendigen Stoffwerte für Luft in [134, S. Dbb2]. Die detaillierte Vorgehensweise wird in [143, S. 72f] beschrieben.

Validierung des Stackmodells

Zur Validierung werden die Ergebnisse des hier verwendeten Modells mit den Ergebnissen aus [143] verglichen. In dieser am IEK-3 durchgeführten Diplomarbeit wurde ein Kühlkonzept eines vergleichbaren Stacks orts aufgelöst strömungsdynamisch und thermodynamisch mit der Software ANSYS FLUENT modelliert und die Ergebnisse experimentell validiert. Der in [143] betrachtete Stack ist ein HT-PEFC-Stack mit fünf Einzelzellen à 200 cm² aktiver Zellfläche. In Tabelle 4.4 sind die Oberflächen, die dazugehörigen Wärmeströme und die Wärmestromdichten des hier erarbeiteten Modells sowie des Referenzmodells aus [143] angegeben.

Tab. 4.4: Vergleich der Simulationsergebnisse

	Modell	Endplatte	Seite	Ölhaube /-wanne
Fläche [cm ²]		5842,6	4769,4	4732,8
Wärmestrom [W]	Simulink	662,8	1150,4	532,2
Wärmestromdichte [W/m ²]		1134,4	2412,0	1124,5
Fläche [cm ²] Referenz		578,8	119,3	174,7
Wärmestrom [W] Ref.	[143]	66,0	29,8	18,8
Wärmestromdichte [W/m ²]		1140,4	2499,0	1076,0
Abweichung der Wärmestromdichte [%]		-0,5	-3,6	4,3

Die Abweichung zwischen den Wärmestromdichten der beiden Modelle liegen alle unter 5%. Das zeigt, dass das Modell trotz der angenommenen Vereinfachungen realistische Ergebnisse liefert.

4.2 Modellanpassung an experimentelle Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden Modelländerungen im Vergleich zum Vorgängermodell aus [58,101] erläutert. Diese Änderungen betreffen in erster Linie Anpassungen an neue Apparategeometrien und an experimentelle Ergebnisse.

ATR-Wärmetauscher

Im integrierten ATR-Wärmetauscher wird das Reformat im Designfall von 650°C auf die Eintrittstemperatur in die Hochtemperaturshift von 400°C heruntergekühlt. Gleichzeitig wird ein Nassdampfgemisch (120°C und Dampfgehalt 70%) vollständig verdampft und auf 460°C überhitzt. In Abbildung 4.7 ist im oberen Teil das Design des integrierten Wärmetauschers zu sehen. Das heiße Reformat wird nach dem Monolithen zweimal umgelenkt und strömt durch einen Ringspalt, in dem sich eine Rohrwendel befindet. Die Rohrwendel teilt sich in stromaufwärts und stromabwärts führende Windungen auf. In den aufsteigenden Windungen der Rohrwendel verhält sich der Wärmetauscher wie ein Gegenstromwärmetauscher, in den abstei-

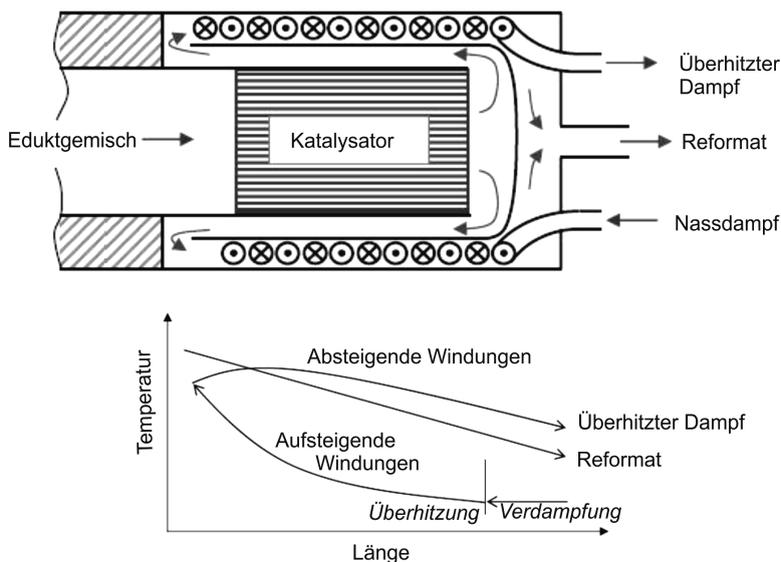


Abb. 4.7: Schematischer Aufbau des integrierten Wärmetauschers im autothermen Reformier und das zu erwartende Temperaturprofil über die Länge der Rohrwendel [144]

genden Windungen wie ein Gleichstromwärmetauscher. Das erwartete Temperaturprofil ist in Abbildung 4.7 unten dargestellt. Dieses Temperaturprofil konnte experimentell ab der Reformergeneration ATR 9.1 bestätigt werden (bis ATR 8 war die Dampftemperatur kaum höher als die Reformtemperatur oder blieb sogar unterhalb der Reformtemperatur, siehe auch Abschnitt 6.2.3). Die Versuchsergebnisse für den Reformer ATR 9.1 im Abschnitt 6.2.3 zeigen für den Designfall (Katalytbrenner verdampft 70% des Reformierungswassers auf 300°C), dass der Dampf den Wärmetauscher um 60 K heißer verlässt als das Reformat.

In [101] wurde der ATR-Wärmetauscher als reiner Gleichstromwärmetauscher betrachtet. Da im Modellierungsteil dieser Arbeit der ATR 9.2 verwendet wurde, musste das Modell dementsprechend auf eine Mischung von Gleichstrom- und Gegenstromwärmeaustausch angepasst werden. Hier wurde die Anzahl der Stufen in der Rührkesselskaskade solange variiert, bis die Temperaturdifferenz zwischen austretendem Reformat und Dampf die experimentellen Ergebnisse mit einer Differenz von weniger als 5 K wiedergab. Dafür wurde die zur Verfügung stehende Wärmeaustauschfläche in zwölf gleichgroße Stufen geteilt. Elf Stufen wurden als Gleichstromwärmetauscher und eine Stufe als Gegenstromwärmetauscher berechnet. Im Anhang ist im Abschnitt C.2 ein Schema für das MATLAB-Simulink-Modell dargestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 zu sehen. Beim alten Modell ist das Temperaturniveau am Austritt des Reformer-Wärmetauschers mit 334°C bzw. 354°C insgesamt zu gering und das Reformat zudem auch der heißere der beiden Ströme. Nach den Modellanpassungen verlässt das Reformat den Wärmetauscher 53 K kühler als der Dampf, was auch den experimentellen Ergebnissen entspricht.

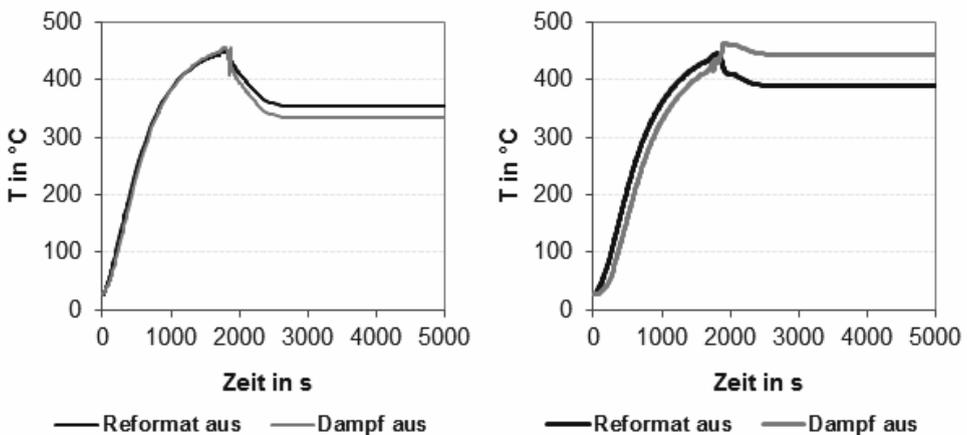


Abb. 4.8: Verlauf der Austrittstemperaturen aus dem Reformer-Wärmetauscher, links: reiner Gleichstrom-Wärmetauscher, rechts: Gleichstrom/Gegenstrom-Wärmetauscher

Reaktionsgeschwindigkeit in den Wassergas-Shiftreaktoren

Starke Abweichungen zwischen Simulation und Experiment gab es bei den CO-Austrittswerten und im Temperaturprofil der Hochtemperatur-Shift. Tabelle 4.5 listet die Unterschiede zwischen dem bestehenden Modell und den experimentellen Daten mit WGS 3 und HC-Kerosin auf. Das alte Modell errechnet einen viel zu geringen Umsatz, was eine zu kleine Temperaturerhöhung und zu hohe CO-Austrittswerte zur Folge hat. In [58, S.79] wurde für den Reaktor WGS 3 eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erzielt. Möglich war dies durch die Anpassung der in [145] ermittelten Kinetik für den Niedertemperaturbereich. Im Hochtemperaturbereich spielt die Kinetik nur eine untergeordnete Rolle, da die hohen Temperaturen eine sehr ablaufende Reaktion ermöglichen, die durch das Gleichgewicht beschränkt ist. In der aktuellen Arbeit musste die Kinetik nochmals angepasst werden, so dass die experimentellen Ergebnisse mit den Reaktoren WGS 3 und WGS 4 mit teilweise neuen Raumgeschwindigkeiten nachgerechnet werden können. Bestimmt werden die CO-Austrittswerte und die Temperaturänderungen in erster Linie durch die Reaktionsgeschwindigkeit in der LTS, welche über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K berechnet wird. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K setzt sich zusammen aus dem Stoßfaktor K_0 und der Aktivierungsenergie E_a :

$$K = K_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (4.15)$$

In diesem Fall wurde die Aktivierungsenergie E_a sowohl für die Hochtemperatur- als auch für die Niedertemperaturstufe angepasst. Tabelle 4.5 zeigt eine Gegenüberstellung der alten und der neuen Parameter. Die CO-Austrittswerte und die Temperaturdifferenz werden durch die neuen Parameter sehr viel besser wiedergegeben.

Tab. 4.5: Ergebnis der Parameteranpassung bei 390 °C Eintrittstemperatur unter Verwendung des Shiftreaktors WGS 3 und HC-Kerosin

	Modell alt	Modell neu	Experiment
E_a (Hochtemperaturstufe)	78000	72000	
E_a (Niedertemperaturstufe)	70500	65000	
CO-Konzentration (feucht)	2,6 %	0,8 %	0,7 %
ΔT (Hochtemperaturstufe)	28 K	52 K	53 K
ΔT (Niedertemperaturstufe)	26 K	24 K	34 K

In Abbildung 4.9 ist ein Vergleich der Temperaturprofile zwischen Simulation und Experiment zu sehen. Gerade im Bereich der Hochtemperatur-Shift zeigen Experiment und Simulation eine sehr gute Übereinstimmung.

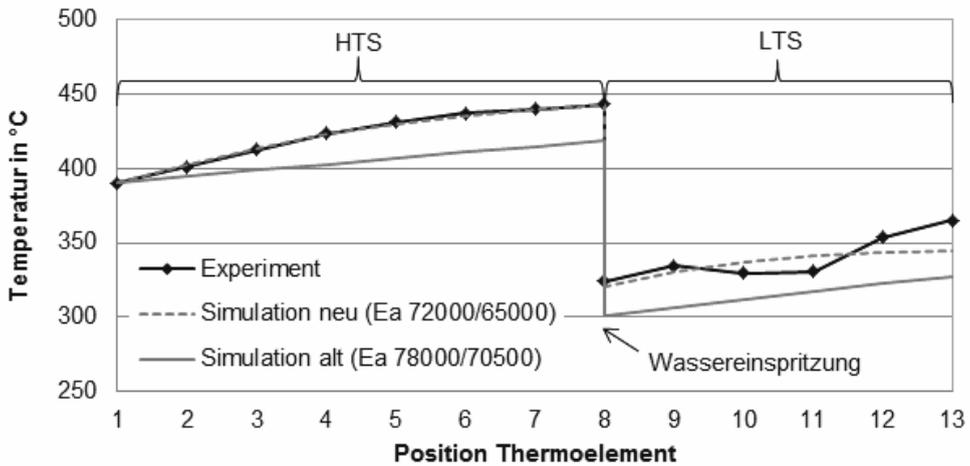


Abb. 4.9: WGS: Simuliertes Temperaturprofil mit alten und neuen Parametern im Vergleich zum Experiment

4.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Modell für die dynamische Simulation erläutert. Es wurde gezeigt, dass das neu geschaffene Brennstoffzellenmodell mit den angenommenen Vereinfachungen gute Übereinstimmung ($\pm 5\%$) mit experimentellen Daten liefert. Für die Brenngaserzeugung wurden existierende Modelle hinsichtlich der Austrittstemperaturen und -konzentrationen detailliert und angepasst. Zu allen Reaktoren, das heißt Reformier, Wassergas-Shift, Katalytbrenner und Brennstoffzelle, liegen experimentelle Ergebnisse vor, anhand derer die Modelle verifiziert werden konnten. Die Ergebnisse, die das Gesamtmodell liefert, werden im nächsten Kapitel ausführlich vorgestellt.

5 Dynamische Modellierung / Startbrennerentwicklung

Dieses Kapitel beginnt mit einigen Überlegungen zum Aufheizprozess. Danach werden experimentelle Ergebnisse vorgestellt, die mit einem kommerziell erhältlichen Brenner erreicht wurden. Im darauffolgenden Teil werden Aufheizstrategien passend zu diesem Brenner erarbeitet.

5.1 Anfahrvorrichtung

Die Funktion der Anfahrvorrichtung besteht im Aufheizen der Reaktoren und Brennstoffzelle auf Betriebstemperatur und der Bereitstellung von Wasserdampf zum Starten der autothermen Reformierung. Wie in Kapitel 2.3.2 gezeigt wurde, existiert noch keine schnelle und energieeffiziente Aufheizstrategie, die das Brenngaserzeugungssystem und die Brennstoffzelle gleichermaßen berücksichtigt. Somit besteht ein Entwicklungsbedarf an einer Aufheizstrategie, die

- eine kurze Zeit bis zur Startbereitschaft ermöglicht,
- den Energieverbrauch vom Start-Up minimiert,
- möglichst mit vorhandenen Kapazitäten auskommt (zu keiner Zeit wird ein höherer Luft-, Kerosin- oder Wasserstrom als im Normalbetrieb benötigt.),
- möglichst keine höheren Anforderungen an die maximal zulässigen Betriebstemperaturen stellt und
- wenig zusätzliche Ausrüstung erfordert.

Als beste Lösung erscheint daher ein Startbrenner. Beim Stand der Technik in Abschnitt 2.3.2 wurden bereits kommerziell erhältliche Brenner vorgestellt. Anhand der Simulationsergebnisse, die im Unterkapitel 5.3 vorgestellt werden, wurden die Anforderungen an einen Brenner bezüglich der Leistung und der maximalen Abgastemperatur formuliert. Dabei wurde ein passender Brenner gefunden, welcher dem Institut zu Testzwecken zur Verfügung gestellt wurde. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt erläutert.

5.2 Experimentelle Ergebnisse

Die Experimente mit dem Startbrenner dienen als Machbarkeitsnachweis für den Einsatz eines kommerziell erhältlichen Dieselmotors. Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. In der

ersten Versuchsreihe wurde die Basisversion des Brenners in marktüblicher Ausführung getestet. In der zweiten Versuchsreihe wurde ein weiterentwickeltes Modell getestet, das geringere Emissionen aufweist. Außerdem wurde die Steuerung für die zweite Testreihe angepasst.

Getestet wurden die Zusammensetzung und die Temperatur des Abgases. Als Kraftstoff wurde Aral Ultimate Diesel verwendet, wobei in den Berechnungen der Modellkraftstoff $C_{16}H_{34}$ verwendet wird. Ein R&I-Fließbild und Fotos des Startbrenner-Teststands sind im Anhang unter Abbildung D.3 und D.4 zu finden.

Der verwendete Brenner hat zwei Luftzuführungen, wobei die Primärluft die geringere Menge darstellt. Bei den Versuchen wurden vier Temperaturen kontinuierlich gemessen. Die höchste Temperatur wird im Flammraum gemessen (in Abbildung D.4 als TI CT8K01 gekennzeichnet). Drei weitere Temperaturen werden hinter dem eigentlichen Brenner gemessen, wo im Abstand von ca. zehn und fünfzehn Zentimetern zwei Stutzen abgehen. Die Temperatur, die von einem Thermoelement im ersten Stutzen gemessen wird und als Abgastemperatur bezeichnet wird (TI CT8K02), wird von der Brennersteuerung intern zur Regelung verwendet. Die Temperaturen TI CT8K03/04 sind für die Anwendung des Brenners zur Regeneration eines Dieselpartikelfilters relevant, nicht jedoch für den Brenner an sich und werden daher nicht ausgewertet.

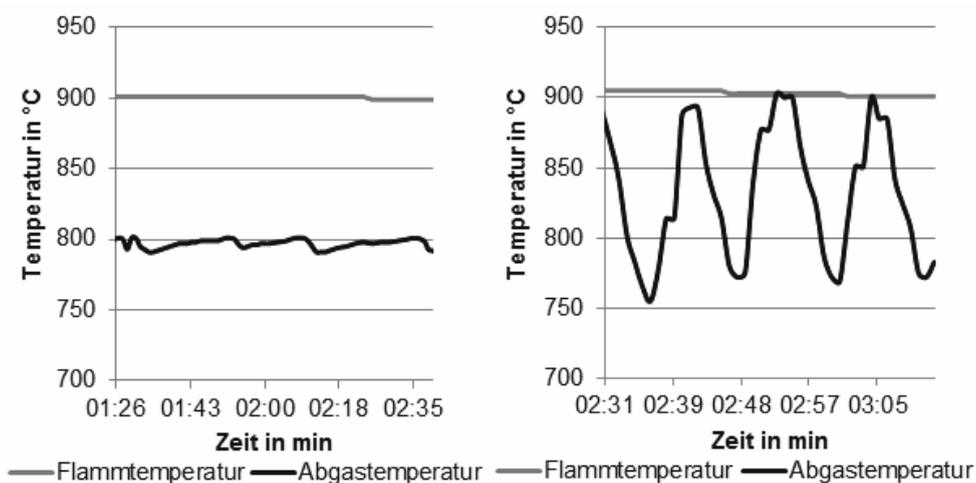


Abb. 5.1: Temperaturen des Startbrenners bei Regelung der Abgastemperatur auf 800°C. Links: Regelung zwischen 5 und 7 kW. Rechts: Regelung zwischen 4 und 20 kW

Versuchsreihe 1

Die Leistung ist laut Hersteller zwischen 3 und 27 kW regelbar. In der ersten Versuchsreihe war die maximale Abgastemperatur jedoch herstellereitig auf 800°C begrenzt. Sobald die

Abgastemperatur für mehr als 30 Sekunden oberhalb von 800 °C lag, schaltete der Brenner automatisch ab. Höhere Leistungen werden daher nur kurzzeitig beim Anfahren oder zur Regelung benutzt. Zur Temperaturregelung wird die Leistung des Brenners zwischen der vom Benutzer eingestellten Minimal- und Maximalleistung variiert. Dieses Regelverhalten wird in Abbildung 5.1 verdeutlicht. In beiden Bildausschnitten beträgt die Solltemperatur des Abgases 800 °C. Im linken Bildausschnitt ist der Regelbereich auf 5 kW bis 7 kW eingestellt. In diesem Regelbereich ist es möglich, die Abgastemperatur innerhalb engen Grenzen von 791 °C bis 801 °C nahezu konstant zu halten. Im rechten Bildausschnitt ist der mögliche Regelbereich mit 4 kW bis 20 kW deutlich weiter gesteckt. Als Resultat folgt eine Abgastemperatur, die um mehr als 100 K zwischen 770 °C und 903 °C schwankt.

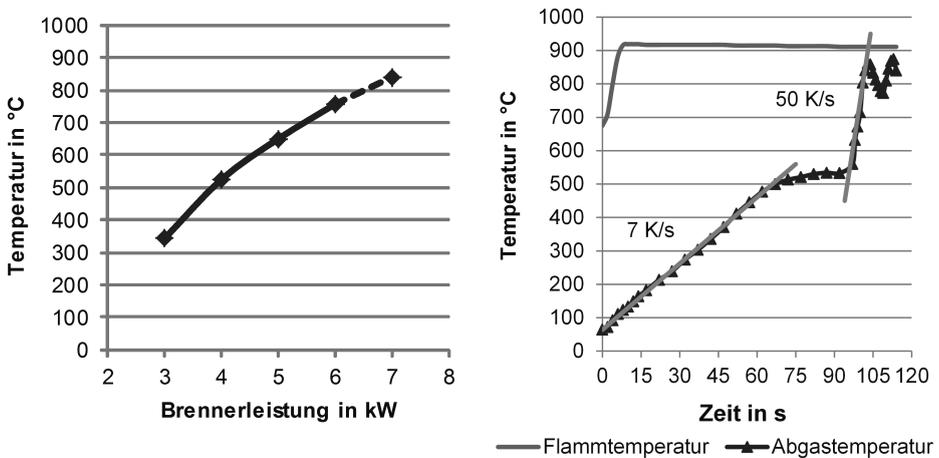


Abb. 5.2: Links: Abgastemperaturen des Startbrenners in Abhängigkeit der Leistung. Rechts: Aufheizen des Startbrenners bei einer maximalen Last von 20 kW

Abbildung 5.2 zeigt links die Abgastemperaturen in Abhängigkeit der Leistung. Aufgenommen wurden die Temperaturen zwischen 3 kW und 7 kW in 1-kW-Schritten. Der Wert von 840 °C für 7 kW wurde nur kurzzeitig erzielt, bevor eine interne Abschaltung wegen zu hoher Abgastemperaturen erfolgte. Aus der Abbildung geht hervor, dass die maximal zulässige Abgastemperatur von 800 °C mit einer Leistung von 6,5 kW beziehungsweise einer Regelung zwischen 6 kW und 7 kW erzielt wird. Das entspricht 551 g/h Diesel bei einem Brennwert von 42,6 MJ/kg [63, S. 32] und einer Luftmenge von 21700 NI/h. Die Luftmenge konnte experimentell bestätigt werden. Die Leistungsdaten des Verdichters und die Stoffwerte für die Berechnung sind im Anhang unter D.1 und D.2 zu finden.

Der Aufheizvorgang ist in Abbildung 5.2 rechts dargestellt. Das Anfahr-Programm des Brenners ist fest vom Hersteller vorgegeben. Bis zum Erreichen einer Abgastemperatur von ca.

Tab. 5.1: GC-MS-Analyse der Startbrenner-Abgase

Probe	Betriebspunkt	Nachgewiesene Komponenten
Brenner Basisversion		
1	10 kW, 600°C	H ₂ O, CO ₂ , N ₂ , O ₂
2	7 kW, 800°C	H ₂ O, CO ₂ , N ₂ , O ₂
3	20 kW, 800°C, kalt	H ₂ O, CO ₂ , N ₂ , O ₂ , Ethen (103 ppm), Propen (21 ppm), Buten (8 ppm), Penten (2 ppm), Benzol (10 ppm)
4	20 kW, 800°C	H ₂ O, CO ₂ , N ₂ , O ₂ , Ethen (36 ppm), Benzol (4 ppm)
5	15 kW, 800°C	H ₂ O, CO ₂ , N ₂ , O ₂ , Ethen (13 ppm)
Brenner Weiterentwicklung		
6	20 kW, 800°C, kalt	H ₂ O, CO ₂ , N ₂ , O ₂ , Propen (24 ppm)

500°C wird der Brenner in Teillast betrieben. Der Temperaturanstieg beträgt circa 7 K/s. Erst danach wird die voreingestellte maximale Leistung erreicht, was einen rapiden Anstieg der Abgastemperatur von 50 K/s zur Folge hat. Die gewünschte Abgastemperatur von 800°C wird nach 100 s erreicht. Durch den Vergleich der Steigungen während der ersten Phase bis 60 s und der zweiten Phase von 97 s bis 102 s kann die Leistung abgeschätzt werden. In der zweiten Phase betrug die Leistung 20 kW (voreingestellter Wert), wodurch eine Aufheizrate von 50 K/s erzielt wird. In der ersten Phase betrug die Aufheizrate 7 K/s, was dementsprechend eine Leistung von 3 kW bedeutet.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Verbrauch ermittelt. Dafür wurde in drei Versuchen die Leistung konstant bei 6 kW gehalten. Dabei wurde die Zeit erfasst, innerhalb derer 25 ml Diesel verbraucht werden. Diese Zeit betrug zweimal 202 s und einmal 200 s. Gemittelt ergibt sich daraus ein Verbrauch von 0,45 l/h bei 6 kW. Das entspricht einem Verbrauch von 2 l/h bei Volllast (27 kW).

Qualität des Verbrennungsprozesses

Neben den erreichbaren Abgastemperaturen wurde auch die Qualität des Verbrennungsprozesses untersucht. Dafür wurden sechs Gasproben gezogen und im GC-MS-Gerät (Beschreibung des Geräts in Abschnitt E.1) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Die ersten beiden Proben wurden bei typischen Betriebsbedingungen entnommen. Diese Betriebspunkte entsprechen einem Teillastbetrieb für den Brenner. Da die Abgastemperatur aber auf

800 °C begrenzt ist, was, wie oben gezeigt, mit 7 kW möglich ist, entsprechen diese Bedingungen dem Designfall für das Brennstoffzellensystem. In diesen beiden Proben wurden nur die erwarteten Verbrennungsprodukte Kohlendioxid und Wasser sowie Stickstoff und überschüssiger Sauerstoff nachgewiesen. Die dritte Probe stellt den für die Verbrennung ungünstigsten Fall dar: bei kaltem Gehäuse wurde mit hoher Leistung angefahren. Hier sind einige Produkte einer unvollständigen Verbrennung wie Ethen, Propen, Buten, Penten und Benzol nachweisbar. Diese Fahrweise ist jedoch zeitlich sehr begrenzt, da der Brenner in weniger als 2 Minuten heiß ist, was eine vollständige Verbrennung ermöglicht. Die Proben 4 und 5 wurden im heißen Zustand gezogen. Wie jedoch oben gezeigt, werden Leistungen über 7 kW immer nur kurzzeitig zur Temperaturregelung genutzt. Es handelt sich nicht um einen stationären Zustand, sondern um eine ständige Regelung. Auch hier finden sich Spuren von Ethen und Benzol, die auf eine unvollständige Verbrennung hindeuten.

Für eine Einordnung der Abgasqualität wird die Norm EURO VI für Busse und LKW herangezogen [146]. Da es sich hier um die Bewertung eines Startvorgangs handelt, wird der Grenzwert für instationäre Vorgänge (European transient cycle, ETC) verwendet. Bei Dieselfahrzeugen gilt hier ein Höchstwert von 160 mg/kWh Kohlenwasserstoffen (total organic carbon, TOC). Der „European transient cycle“ setzt sich aus Stadt-, Überland- und Autobahnfahrten mit entsprechenden Beschleunigungs- und Bremsvorgängen zusammen [147]. Ein solches Szenario kann nicht unmittelbar auf den Startbrenner übertragen werden. Alternativ wird beim Startbrenner ein Zyklus aus Kaltstart und Regelvorgängen betrachtet. Der so entstandene 1-kWh-Zyklus sieht wie folgt aus:

- Phase 1: 87 s Aufheizen mit 3 kW
- Phase 2: 10 s Aufheizen mit 20 kW. Das entspricht Probe 3 laut Tabelle 5.1. Die Summe der Kohlenwasserstoffe beträgt 229 mg/m³
- Phase 3: 157 s mit 20 kW im quasistationären Zustand (Probe 4 mit 60 mg/m³)

Phase 1 und 2 entsprechen dem Aufheizvorgang wie in Abbildung 5.2 rechts dargestellt. Phase 3 entspricht dem rechten Ausschnitt von Abbildung 5.1. Für die erste Phase liegt keine Gasprobe vor. Hier wird als ungünstigstes Szenario angenommen, dass die Abgasqualität so schlecht ist wie in Phase 3 (60 mg/m³). Dadurch ergeben sich Emissionen von 127 mg/kWh Kohlenwasserstoffen. Der Brenner bleibt also auch in der Startphase deutlich unter dem geforderten Grenzwert. Die Berechnung ist in Tabelle 5.2 verdeutlicht.

Versuchsreihe 2

In der zweiten Versuchsreihe wurde ein weiterentwickelter Brenner verwendet. Die Weiterentwicklung betrifft in erster Linie eine Verringerung der Emissionen. Außerdem wurde die Begrenzung auf 800 °C durch den Hersteller aus der Steuerung entfernt. Diese Begrenzung ist nur in der ursprünglichen Verwendung notwendig. Im Einsatz als Startbrenner gelten höhere Temperaturgrenzen, die im nächsten Abschnitt erläutert werden. Durch die geänderte Geometrie hat sich das Flambild und damit der Ort der höchsten Temperatur verschoben. Daher

Tab. 5.2: Vergleichszyklus Startbrenner

Phase	Leistung	Dauer	Arbeit	spezische Emission	Abgas	Emission
1	3 kW	87 s	261 kWs	60 mg/m ³	27 m ³ /h	39 mg
2	20 kW	10 s	200 kWs	229 mg/m ³	27 m ³ /h	17 mg
3	20 kW	157 s	3139 kWs	60 mg/m ³	27 m ³ /h	71 mg
Summe:			1 kWh			127 mg

wurden hier die Werte von TI CT8K03 zur Auswertung herangezogen, die in Abbildung 5.3 dargestellt sind. In den ersten 90 Sekunden betrug die maximale Last 20 kW bei einer Luftmenge von 21700 NI/h. Die Sollwerttemperatur des Abgases betrug in dieser Phase 800 °C. Danach wurde die Sollwerttemperatur auf 1050 °C erhöht. Diese Temperatur konnte auch erreicht und gehalten werden (ab 105 Sekunden bis Ende der Messreihe). Damit ist der Nachweis erzielt, dass dieser Brenner für die gewünschte Startstrategie, die in nächsten Abschnitt erläutert wird, geeignet ist.

Ein Vergleich der Emissionen von Probe 3 (alter Brenner) und Probe 6 (neuer Brenner) in Tabelle 5.1 zeigt, dass die Emissionen mit dem neuen Brennerdesign deutlich geringer sind als mit dem Basisdesign. Während in der Anfahrphase mit dem Basisdesign noch Ethen, Propen, Butene, Pentene und Benzol nachgewiesen wurden, wird bei dem neuen Design nur noch Propen gefunden.

Die hier beschriebenen Experimente zeigen, dass der Einsatz eines kommerziell erhältlichen Dieselmotors zum Aufheizen eines Brennstoffzellensystems möglich ist. Im folgenden Abschnitt wird beschrieben, welche Maßnahmen den Einsatz eines Startbrenners noch effektiver gestalten könnten.

5.3 Betriebsstrategie

Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen mit dem kommerziell erhältlichen Startbrenner wird eine Aufheizstrategie entwickelt. Der Startbrenner produziert heiße Abgase, deren Energie in zwei Wärmetauschern an ein Aufheizmedium für das Brenngaserzeugungssystem und an das Wärmeträgeröl für die Brennstoffzelle abgegeben wird. Die Startbrennerabgase werden nicht direkt durch Brenngaserzeugungssystem wird nicht geleitet, da Russpartikel im Abgas enthalten sein können, die sich im Reformerkatalysator absetzen könnten.

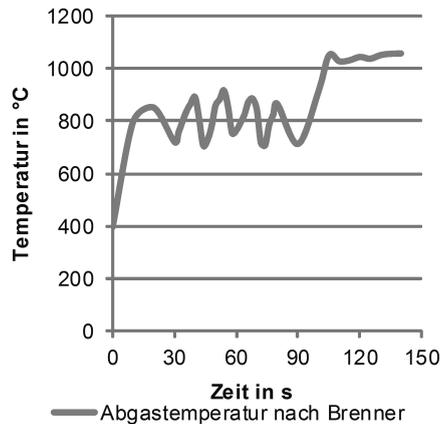


Abb. 5.3: Abgastemperatur in Versuchsreihe 2

Abbildung 5.4 zeigt eine Prinzipskizze mit verschiedenen hier berechneten Fälle. Die Fälle unterscheiden sich in der Anzahl und Leistung der Brenner sowie der Anzahl und Verschaltung der Wärmetauscher, die die Wärme vom Startbrenner auf das Brennstoffzellensystem übertragen. Die wichtigsten Kenndaten dieser Fälle wie Brennerleistung und maximale Abgastemperatur sind außerdem in Tabelle 5.3 dargestellt. Auch die Ergebnisse bezüglich der Zeit bis zur Reformierzündung und Stromerzeugung sind dort zu finden.

Temperaturgrenzen

Die maximale Temperatur, die in Tabelle 5.3 aufgelistet ist, bezieht sich auf die Austrittstemperatur des Startbrennerabgases. Sie ist durch verschiedene Randbedingungen beschränkt: In Fall 2 und 3 liegt die maximale Temperatur bei 800°C, da dieses die vom Hersteller voreingestellte Temperaturgrenze des Startbrenners in der Basisversion ist. In den anderen Fällen wird die maximale Temperatur durch die verwendeten Werkstoffe bestimmt, deren Auswahl im Folgenden kurz erläutert wird.

Die Komponenten des Brenngaserzeugungssystems sind als Druckgeräte ausgeführt und somit gelten die maximalen Betriebstemperaturen nach Druckgeräterichtlinie, die ihrerseits auf die VdTÜV-Werkstoffblätter verweist. Im Hochtemperaturbereich wird am IEK-3 aktuell der Werkstoff 1.4958 (auch bekannt als 1.4876H) verwendet. Dieser hat eine maximal zulässige Betriebstemperatur von 950°C [148]. Die höchste zulässige Betriebstemperatur aller Werkstoffe im Bereich Druckgeräterichtlinie weist mit 1150°C der Werkstoff 2.4633 auf. Dieser Werkstoff versprödet jedoch im Temperaturbereich von 500-650°C [149]. Er ist damit nur für den stationären Betrieb bei Temperaturen > 650°C geeignet, nicht jedoch für ein mobiles Brennstoffzellensystem, das täglich an- und abgefahren wird. Als Alternative bleibt noch die

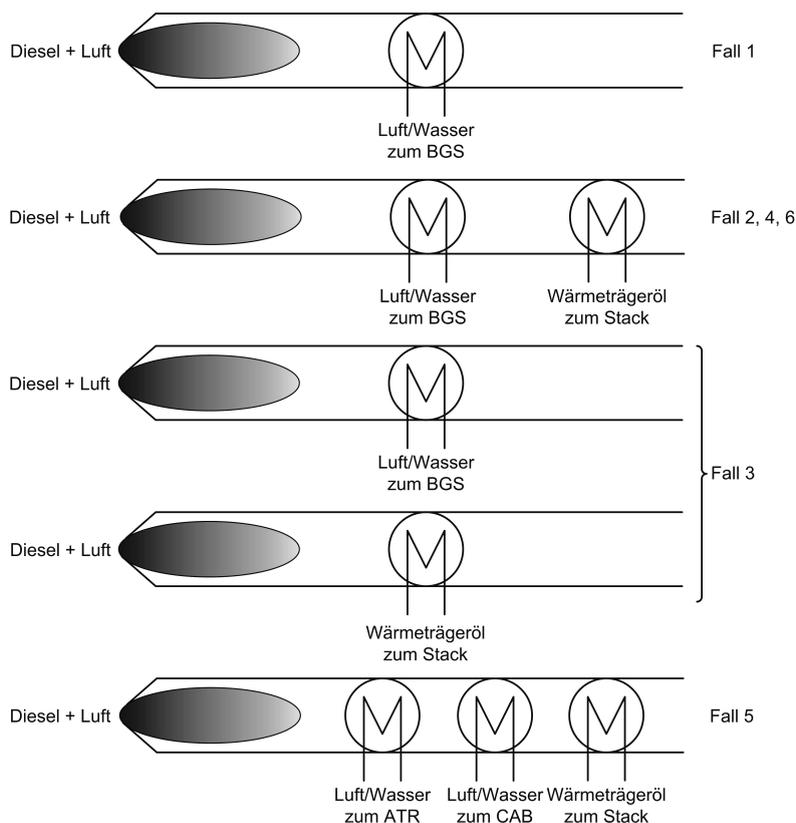


Abb. 5.4: Prinzip Startbrenner, BGS: Brenngaserzeugungssystem

Nickelbasislegierung 2.4663 mit einer maximalen Betriebstemperatur von 1050 °C [150]. Dieser Werkstoff ist aufgrund seiner hohen Anteile an Nickel, Chrom und Cobalt deutlich teurer als der Werkstoff 1.4958. Da diese hohen Temperaturen jedoch nicht im kompletten Brenngaserzeugungssystem auftreten, sondern nur in einzelnen Bereichen, muss eine Abwägung zwischen Kosten und verkürzter Startzeit erfolgen.

Eine weitere potentielle Einschränkung beim schnellstmöglichen Anfahren kann die Einhaltung der maximal zulässigen Filmtemperatur des Wärmeträgeröls darstellen. Die Filmtemperatur ist definiert als die Wandtemperatur auf der Wärmeträgerseite eines Wärmetauschers, in diesem Fall des Wärmetauschers zwischen Startbrennerabgas und Wärmeträgeröl. Bei gekühlten oder beheizten Wänden weicht die Filmtemperatur erheblich von der Wärmeträgertemperatur ab. Die maximal zulässige Filmtemperatur von Wärmeträgerölen wird vom Hersteller im Datenblatt angegeben. Vorschriften für die Berechnung von Wärmetauschern mit organischen Wärmeträgern finden sich in [151, 152]. Die Berechnungsmethode und die verwendeten An-

Tab. 5.3: Wichtigste Parameter und Ergebnisse der Start-Fälle. Weitere Annahmen sind im Anhang in Abschnitt D.5 hinterlegt. BZ 1: Brennstoffzellenstack gemäß dem aktuellen „Jülich Stack III“. BZ 2 entspricht einem weiterentwicklten Stack mit einer geringeren thermischen Masse.

	Leistung Brenner	T_{\max} Abgas	Wärmetauscher	Zündung ATR nach	Stromerzeugung nach
1 BGS	23,9 kW	950 °C	Abgas/BGS	335 s	–
2 BGS + BZ 1	6,5 kW	800 °C	Abgas/BGS Abgas/Öl	3020 s	3100 s
3 BGS + BZ 1	2 x 6,5 kW	800 °C	Abgas/BGS Abgas/Öl	2180 s	2260 s
4 BGS + BZ 2	10,2 kW	1050 °C	Abgas/BGS Abgas/Öl	640 s	720 s
5 BGS + BZ 2 (ohne Stack- bypass)	10,2 kW	1050 °C	Abgas/BGS (ATR) Abgas/BGS (CAB) Abgas/Öl	640 s	643 s
6 BGS + BZ 2	12,1 kW	1050 °C	Abgas/BGS Abgas/Öl	540 s	600 s

nahmen sind im Anhang in Abschnitt D.3 beschrieben. Für die Aufheizszenarien mit 1050 °C Abgastemperatur, die im weiteren Verlauf des Kapitels beschrieben werden, ergibt sich mittels dieser Methode eine maximale Filmtemperatur von 203 °C, was unterhalb der zulässigen Filmtemperatur für das hier verwendete Wärmeträgeröl Ucotherm S15 A von 215 °C liegt. Somit stellt die Filmtemperatur keine Einschränkung dar und es gelten die durch den Werkstoff bedingten 1050 °C als Obergrenze für das Startbrennerabgas.

Fall 1

Als Grundlage dient ein Modell aus [101], bei dem ein Kerosin-Startbrenner mit einer Leistung von 23,9 kW genutzt wurde, um ein Brenngaserzeugungssystem ohne Brennstoffzelle aufzuheizen. Dieser Fall wurde zum Vergleich herangezogen, weil die verwendete Strategie einen guten Kompromiss aus kurzer Aufheizzeit und geringem Energiebedarf darstellt. Das Prinzip ist Abbildung 5.4 dargestellt. Zunächst wird Wärme vom Startbrennerabgas auf Luft über-

tragen.¹ Die heiße Luft wird durch den Dampfweg des ATR-Wärmetauschers in das System gegeben. Von dort aus fließt sie durch den Dampfeintritt in den Reaktionsraum des ATR weiter zum Wassergas-Shiftreaktor und von dort zum Katalytbrenner (CAB). Wenn die Monolithen in allen Reaktoren Temperaturen erreicht haben, die oberhalb der Kondensationstemperatur von Wasser liegen, kann mit der Zugabe von Wasser begonnen werden, das im Startbrenner-Wärmetauscher verdampft und überhitzt wird (aus $p_{\max} = 2$ bar folgt eine Mindesttemperatur von 120°C). Limitierend ist dabei die Temperatur des Monolithen im Katalytbrenner, da dieser am langsamsten erwärmt wird. Die Temperaturen sind in Abbildung 5.5 zu sehen, wobei die Temperatur des Katalytbrenner-Monolithen grau dargestellt ist. In diesem Fall werden die 120°C nach 307 s erreicht.

Die gelbe Kurve stellt die Temperatur am Dampfeintritt in den ATR-Wärmetauscher dar. Während der ersten Phase des Aufheizens geht durch diesen Weg ein reiner Luftstrom. Erst ab 310 s erfolgt die Wasserzugabe. Zu diesem Zeitpunkt fällt die Temperatur stark, weil der größte Teil der Energie des Startbrennerabgases für die Verdampfung des Wassers genutzt wird. Ab 380 s und später im stationären Betrieb liegt sie bei 120°C , weil am Dampfeintritt in den ATR-Wärmetauscher Sattdampfbedingungen vorliegen (siehe auch Abschnitt 2.2.2).

Die Temperatur am Austritt des ATR-Wärmetauschers ist hellblau dargestellt. Da die heiße Luft in der Aufheizphase erst durch den Wärmetauscher fließt, bevor sie zum ATR-Reaktionsraum kommt, liegt die Temperatur bis kurz nach der Kerosinzugabe oberhalb der Temperatur am Austritt des ATR-Monolithen (dunkelblaue Kurve). Die geringe Temperaturschwankung nach unten bei $t = 485$ s ist darauf zurückzuführen, dass zu diesem Zeitpunkt die Dampfproduktion im Katalytbrenner beginnt, während vorher der Dampf nur im ATR und durch die Restwärme des Startbrenners erfolgte. Die Zündbedingungen lauten hier: Die Temperatur im ATR-Monolithen und die Dampftemperatur müssen höher als 400°C sein. Diese Bedingungen sind nach 335 s erfüllt und der ATR wird gezündet. Der Zündzeitpunkt wird durch die rote Linie markiert.

Fall 2

In dieser Arbeit wurde das Modell von Fall 1 um das Aufheizen und den Betrieb der Brennstoffzelle erweitert. Neben maximal auftretenden Temperaturen wurden als weitere Randbedingungen auch der Druckverlust und die Volumenströme berücksichtigt. Sowohl der Druckverlust als auch die Volumenströme sollen während des Aufheizens nicht höher sein als im Normalbetrieb, um die Rohrleitungen und Gebläse nicht größer dimensionieren zu müssen als der Normalbetrieb es erfordert.

¹ Ein Fließbild ist in Abschnitt 3.1 zu finden. In diesem Szenario entfällt die Brennstoffzelle.

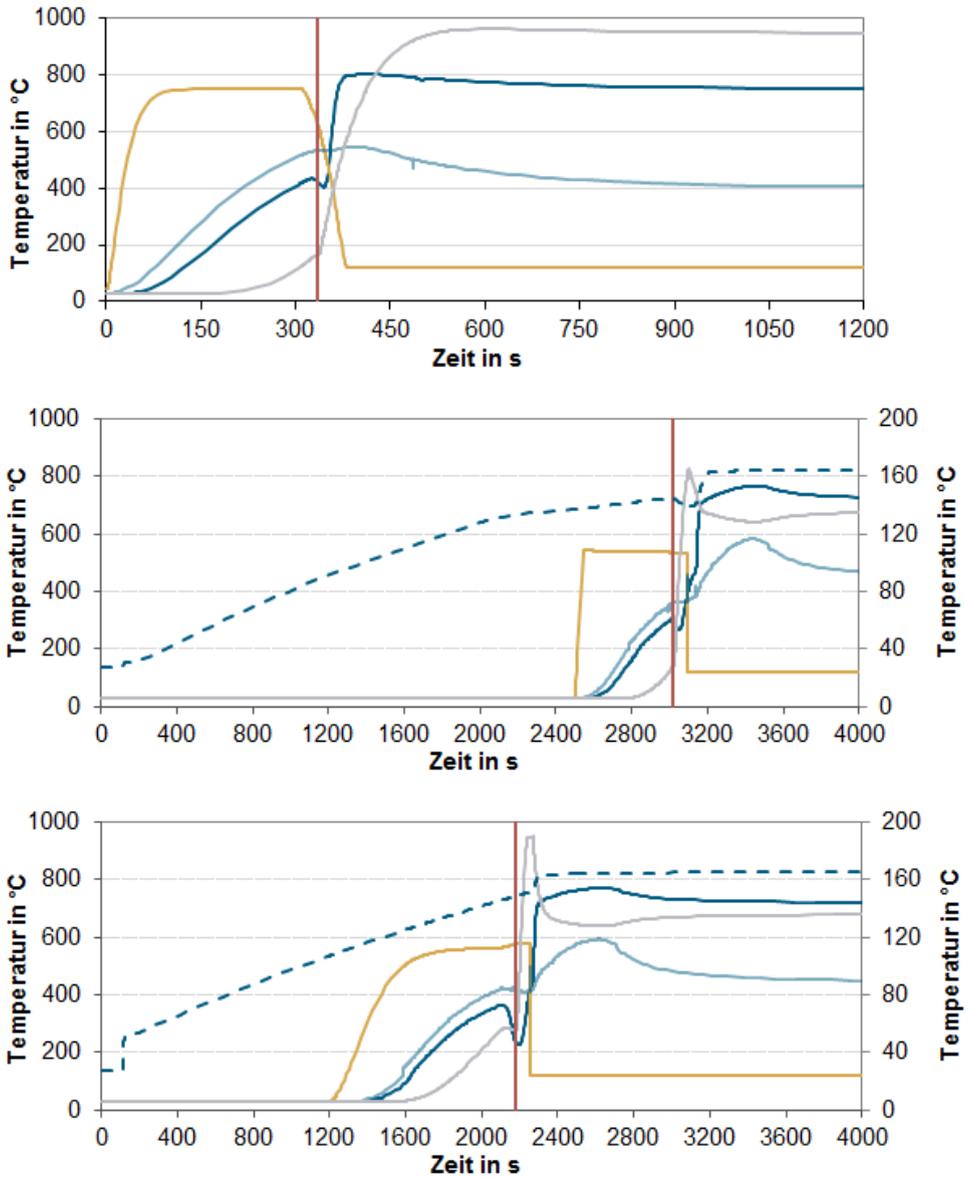


Abb. 5.5: Aufheizkurven, oben: Fall 1 aus [101]; Mitte: Fall 2; unten: Fall 3, WT: Wärmetauscher

Zum Aufheizen im Fall 2 wird angenommen, dass die experimentell getestete Basisversion des Startbrenners ohne Änderungen verwendet wird, das heißt mit 6,5 kW und 800 °C Abgastemperatur. Es ergeben sich Temperaturverläufe wie sie in der Abbildung 5.5 mittig zu sehen sind. Zusätzlich zu den Temperaturen, die auch im Szenario von [101] eine Rolle spielen, kommt hier noch die Öltemperatur am Stackaustritt hinzu. Diese ist gestrichelt dargestellt und auf die rechte y-Achse bezogen. Für den Betrieb mit 1 % CO muss der Stack mindestens 140 °C warm sein [19, Seite 27]. Es wird angenommen, dass diese Bedingung erfüllt ist, wenn das Öl am Stackaustritt ebenfalls wärmer als 140 °C ist. Durch den Stack wird die thermische Masse des Brennstoffzellensystems deutlich erhöht. Gleichzeitig wird die Leistung der Aufheizkomponente von 23,9 auf 6,5 kW reduziert. In Folge dessen dauert es nun 3020 s bis zur Zündung des ATRs. Nach der Zündung wird das Reformat 80 s im Bypass um die Brennstoffzelle direkt zum Katalytbrenner geleitet. In dieser Zeit können sich im Reformer und den Wassergas-Shiftreaktoren stationäre Bedingungen ausbilden. Der CO-Wert, dargestellt in Abbildung 5.6, bleibt dauerhaft < 1 %. In dieser Zeit wird der ATR mit der Minimallast von 20 % betrieben, um den Katalytbrenner nicht zu überlasten, da das Reformat nach dem Shiftreaktoren einen höheren Brennwert hat als nach der Brennstoffzelle. Zeitgleich mit der Inbetriebnahme der Brennstoffzelle wird das System auf Volllast genommen.

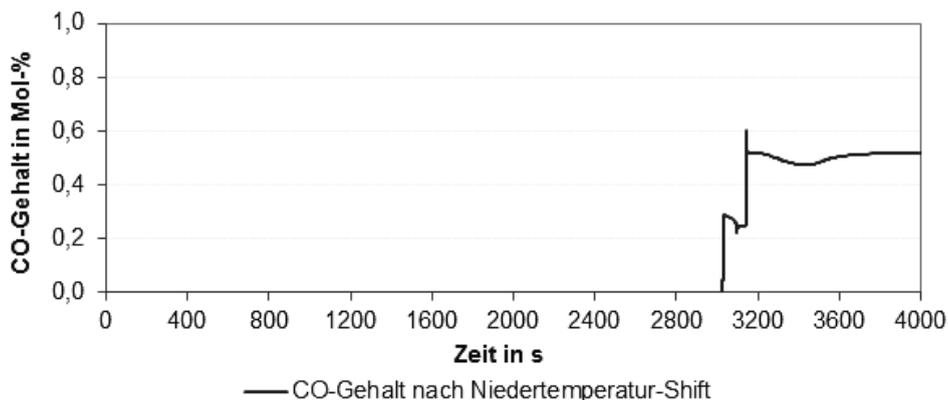


Abb. 5.6: CO-Wert während des Anfahrens in Fall 2

Da der Stack eine höhere thermische Masse hat, wird er zuerst aufgeheizt. Die Verschaltung ist dabei wie in Abbildung 5.4 dargestellt. In den ersten 2500 s wird keine Luft durch den ersten Wärmetauscher geleitet, so dass der komplette Wärmestrom des Startbrennerabgases dem Aufheizen des Öls zur Verfügung steht. Erst dann wird Luft zum Erwärmen des Brenngaserzeugungssystems zugegeben. Das Aufheizen des Brenngaserzeugungssystems erfolgt im Prinzip wie im ersten Fall, nur langsamer, da die Brennerleistung geringer ist.

Fall 3

Da die Aufheizzeit im Fall 2 immer noch deutlich über 2700 s (DoE-Ziel für 2015, siehe Tabelle 2.4) liegt, wurden im Fall 3 zwei Startbrenner à 6,5 kW eingesetzt. Dabei wird, wie in Abbildung 5.4 dargestellt, ein Startbrenner für das Aufheizen des Stacks und ein Startbrenner für das Aufheizen des Brenngaserzeugungssystems eingesetzt. Der Stack benötigt ca. 2180 s für das Aufwärmen und damit deutlich länger als das Brenngaserzeugungssystem, das nach ca. 1000 s startbereit ist. Daher wurde der Startbrenner für das Brenngaserzeugungssystem erst nach 1200 s später als der Startbrenner für den Stack gestartet, so dass der Stack und das Brenngaserzeugungssystem nahezu zeitgleich auf Betriebstemperatur sind. Abbildung 5.5 unten zeigt die resultierenden Temperaturprofile. Die Zündung des ATRs erfolgt nach 2180 s und die Stromerzeugung nach 2260 s. Der Knick in der Öltemperatur nach 100 s liegt darin begründet, dass das Öl erst bei einer Temperatur von 80 °C durch den Stack geleitet wird, da unterhalb dieser Temperatur die Viskosität des Öls deutlich zunimmt [132] und die Druckdifferenz über den Stack zu groß wäre. Vorher wird das Öl zwischen Wärmetauscher und Tank im Kreis gefahren und dabei aufgewärmt.

In diesem Szenario gilt der Temperatur im Katalytbrenner (grau gezeichnet) besondere Beachtung. Hier wird angenommen, dass nicht der teure Werkstoff 2.4663 mit 1050 °C maximaler Betriebstemperatur eingesetzt wird, sondern der Werkstoff 1.4958. Somit liegt die maximale Betriebstemperatur bei 950 °C. Während des Anfahrens wird im Katalytbrenner kurzzeitig Reformate verbrannt (hier zwischen 2180 s und 2260 s). Für eine adiabate Verbrennungstemperatur von 950 °C ist eine Luftzahl von 2,35 notwendig.

Nach Einhalten aller oben genannten Vorgaben erfüllt dieses Szenario die DoE-Vorgaben für 2015 im Bezug auf die Aufheizzeit und bleibt fast 7 min unter den geforderten 45 min.

Fall 4

Die Vorgabe der Startzeiten vom DoE wurde in den vergangenen Jahren mehrfach angepasst. So hieß das Ziel bis 2010, im Jahr 2020 eine Aufheizzeit unter 600 Sekunden zu erreichen (siehe Tabelle 2.4). Aus diesem Grund werden hier noch drei weitere Fälle vorgestellt, die erarbeitet wurden, um diese Vorgabe zu erfüllen.

Bei allen folgenden Fällen bleibt das Brenngaserzeugungssystem in gleicher Größe bestehen. Für die Brennstoffzelle wird jedoch eine Volumen- und Gewichtsoptimierung wie in Abschnitt 4.1.1 angenommen. Der Startbrenner wird mit der Luftmenge von 24000 NI/h (maximale Drehzahl und Gegendruck 25 mbar, siehe auch Leistungsdaten in Abbildung D.1) betrieben. Als Werkstoff für die Wärmeübertrager Startbrenner/Brenngaserzeugungssystem und Startbrenner/Wärmeträgeröl wird die Nickelbasislegierung 2.4663 verwendet. Die maximal zulässige Abgastemperatur, in der Basisversion des Brenners durch die Brennersteuerung auf 800 °C begrenzt, erhöht sich dadurch auf 1050 °C. Die Startbrennerleistung beträgt in diesem Fall 10,2 kW. Abbildung 5.7 oben zeigt die Temperaturprofile für Fall 4. Der Stack und das Brenngaserzeugungssystem werden gleichzeitig aufgeheizt. Nach 640 s kann der ATR gezündet

werden und nach 720 s wird Strom erzeugt. Die Aufheizzeit kann durch diese Maßnahmen also sehr stark verkürzt werden, jedoch wird das Ziel, innerhalb von 600 s Strom zu erzeugen, nicht erreicht.

Fall 5

Im Fall 5 wird der Bypass um die Brennstoffzelle während des Anfahrens entfernt. Die Brennstoffzelle und die Startbrennerleistung sind identisch zu denen in Fall 4. Wie in Abbildung 5.4 dargestellt, gibt es drei Wärmetauscher: Im ersten Wärmetauscher wird mit der Wärme des Startbrenner-Abgases Luft erhitzt, die für den ATR bestimmt ist. In einem zweiten Wärmetauscher wird Luft erwärmt, die zum Katalytbrenner geleitet wird. In einem dritten Wärmetauscher wird das Öl erwärmt. Diese Verschaltung hat folgende Vorteile:

- Es fallen die Ventile für den Bypass weg.
- Die Brennstoffzelle wird nicht nur durch das Öl, sondern auch durch die Luft erwärmt.
- Das Brenngaserzeugungssystem kann auf zwei Wegen erwärmt werden. Dadurch kann mehr heiße Luft in das Brenngaserzeugungssystem gebracht werden. Aufgrund der Forderung, dass die Volumenströme und Druckverluste die Werte des Normalbetriebs nicht überschreiten dürfen, beträgt der Volumenstrom durch den Dampfweg des ATRs (also dem Weg, der beim Aufheizen genutzt wird) 12480 NI/h. Durch den Katalytbrenner können weitere 8000 NI/h an Aufheizmedium ins Brenngaserzeugungssystem eingebracht werden. Der Katalytbrenner wird deutlich schneller erwärmt.

Die Temperaturprofile in Abbildung 5.7 Mitte lassen erkennen, dass diese Aufheizstrategie jedoch keine zeitlichen Vorteile bietet. Zwar ist der Katalytbrenner bereits nach 505 s auf 120°C aufgeheizt, aber der Stack ist nicht startbereit. Während in den anderen Fällen der Stack auch noch nach der Zündung des Reformers weiter aufgeheizt werden kann, ist das hier nicht möglich. Beim Starten nach dieser Strategie würde nach 640 s CO-haltiges Reformat auf einen Stack mit einer Temperatur von ca. 95°C treffen. Bei dieser Temperatur ist zum einen die CO-Toleranz des Stacks deutlich schlechter. Außerdem könnte es passieren, dass im Reformat enthaltenes Wasser auskondensiert. Das Ausschlusskriterium für diese Strategie liegt jedoch in der Temperatur des Anodenfeeds begründet. Diese Temperatur ist als dunkelgrüne Kurve dargestellt. Diese Temperatur liegt kurzzeitig oberhalb von 290°C, obwohl zu diesem Zeitpunkt bereits der Wärmetauscher zwischen Austritt der Wassergas-Shift und der Anode in Betrieb ist. Diese Temperatur würde die Materialien der Membran-Elektroden-Einheit² und der Bipolarplatte³ irreversibel schädigen. Somit wird diese Strategie nicht weiter verfolgt.

²Polybenzimidazol und Phosphorsäure, empfohlene Betriebstemperatur $\leq 180^\circ\text{C}$ [153]

³Graphitkomposit mit Phenolharz, empfohlene Betriebstemperatur $\leq 180^\circ\text{C}$ [139]

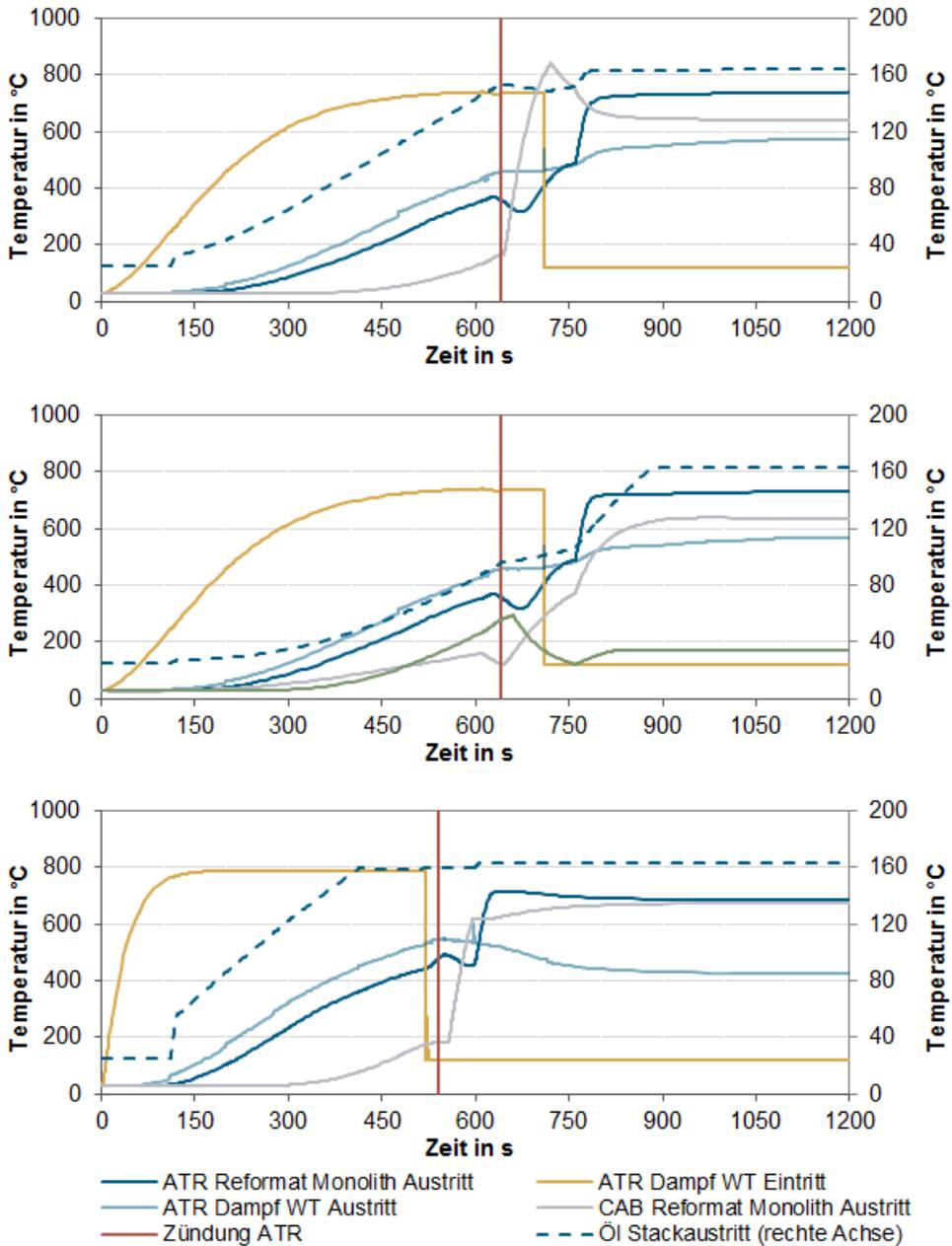


Abb. 5.7: Aufheizkurven, oben: Fall 4; Mitte: Fall 5 (dunkelgrün: Temperatur des Anodenfeeds); unten: Fall 6

Fall 6

Da die bisherigen Maßnahmen nicht ausreichen, um eine Startzeit unter 600 s zu erreichen, wird im sechsten Fall die Leistung des Startbrenners angepasst. Die notwendige Leistung wird wie folgt berechnet: In Fall 4 dauert es 640 s bis zum Reformerstart und 720 s bis zur Stromproduktion. Das heißt, es werden 80 s nach dem Start des Reformers benötigt, die Bypassfahrweise um den Stack zu beenden und das System auf Volllast zu nehmen. Diese Zeit kann auf 60 s gekürzt werden. Um nach 600 s auf Volllast zu sein, muss der Reformer bereits nach 540 s startbereit sein. Die neue Leistung berechnet sich daher zu $10,2 \text{ kW} \cdot 640 \text{ s} / 540 \text{ s} = 12,1 \text{ kW}$. Das entspricht einer Leistungssteigerung von weniger als 20 %. Die maximale Abgastemperatur liegt wie in den beiden vorherigen Fällen bei 1050 °C. Die Temperaturen sind in Abbildung 5.7 unten dargestellt. Nach 463 s liegt die Katalytbrennertemperatur oberhalb von 120 °C und die Wasserzugabe kann gestartet werden. Die Brennstoffzelle ist in diesem Szenario bereits nach 355 s auf die minimale Betriebstemperatur von 140 °C aufgeheizt und stellt somit keine zeitliche Einschränkung dar. Der ATR wird in diesem Szenario nach 540 s gezündet und bereits nach 550 s auf Volllast genommen. Das System produziert nach 600 s Strom.

Eine beliebige Erhöhung der Brennerleistung zur Verringerung der Aufheizzeit ist nicht sinnvoll. Zwar kann durch eine Erhöhung der Verbrennungsluftmenge mehr Abgas mit einer Temperatur von 1050 °C produzieren werden. Diese Leistung könnte jedoch nicht vom System aufgenommen werden. Im Abgas/Luft-Wärmetauscher (siehe auch Abbildung 5.4) können maximal 5,6 kW durch die Luft aufgenommen werden (maximale Luftmenge 12,5 m³/h, Temperaturerhöhung von 25 °C auf 1050 °C). Die restliche Wärme wird auf das Wärmeträgeröl übertragen, bis der Stack die Betriebstemperatur erreicht hat (hier bei 355 s). Danach geht die Leistung als ungenutztes heißes Abgas verloren. Eine weitere Erhöhung der Brennerleistung hätte demnach nur einen höheren Verbrauch, aber keine geringere Aufheizzeit zur Folge. Für ein ausgereiftes System könnte noch die Aufheizstrategie soweit optimiert werden, dass der Stack und das Brenngaserzeugungssystem gleichzeitig die jeweiligen Betriebstemperaturen erreichen.

Druckverlust

Bei allen Modellen wurde der maximale Druckverlust berücksichtigt. Während des Anfahrens durfte der Druckverlust maximal so hoch wie im Normalbetrieb sein, damit kein zusätzlicher Luftverdichter für die Startphase benötigt wird. Abbildung 5.8 zeigt als Beispiel die sich einstellenden Drücke während des Aufheizvorgangs in Fall 4. Zu sehen sind die Drücke in der ATR-Mischkammer, in der Niedertemperatur-Shiftstufe und am Austritt des Katalytbrenners, das heißt am Eintritt, in der Mitte und am Austritt des Brennstoffzellensystems. Der Druck wird bestimmt durch den Prozessluftkompressor, der hier einen Absolutdruck von 130000 Pa liefert. Der Austrittsdruck des Kompressors wird so gewählt, dass am Austritt des Brennstoffzellensystems gerade ein Absolutdruck von 101300 Pa herrscht. Aus der Abbildung geht hervor, dass der höchste Druckverlust wie beabsichtigt erst im stationären Betrieb auftritt.

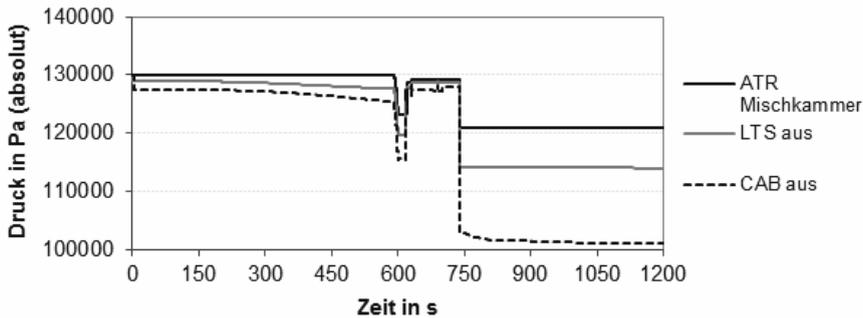


Abb. 5.8: Druckverluste während des Aufheizvorgangs in Fall 4

Abfahrprozedur

Beim Abfahren einer HT-PEFC ist es wichtig, dass auf keinen Fall flüssiges Wasser entsteht, das die Phosphorsäure aus der Membran auswaschen könnte [154, S. 57]. Dieses soll durch geeignete Abfahrprozeduren sichergestellt werden. Am sichersten ist eine Spülung der Brennstoffzelle mit Stickstoff. Bei einem autarken System hieße das aber, dass dafür Stickstoff in Gasflaschen vorhanden sein müsste, was zusätzliches Gewicht und Überwachungsaufwand bedeutet. Eine Alternative ist das Spülen mit Inertgas wie es in Form des Katalytbrennerabgases zur Verfügung steht [155].

Beim Brenngaserzeugungssystem gibt es bereits praktische Erfahrungen beim Abfahren ohne Stickstoff. Dabei wird beim Reformerbetrieb zunächst die Luftzufuhr abgeschaltet. Der Kraftstoff wird nun allein durch die Dampfreformierungsreaktion verbraucht. Im Anschluss daran wird die Kraftstoffzufuhr eingestellt. Kurz danach wird mit ganz geringer Steigerungsrate wieder Luft zugegeben, während die Wasserdampfzufuhr zurückgefahren wird. Am Ende wird das System mit Luft getrocknet und kaltgefahren. Die Prozedur (ohne Kaltfahren) darf nicht länger als zwei bis drei Minuten in Anspruch nehmen. Während dieser Zeit gibt es noch genug Restwärme im System, um in ausreichender Menge Wasserdampf zu erzeugen.

5.4 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass ein adäquater Startbrenner kommerziell erhältlich ist. Passend zu diesem Brenner wurden Aufheizstrategien entwickelt, die den Zielen des DoE genügen. Es wurden sechs verschiedene Fälle vorgestellt. Im ersten Fall wird das Brenngaserzeugungssystem ohne Brennstoffzellenstapel betrachtet. Fall 2 und 3 haben eine Startzeit von 2700 s für das Gesamtsystem inklusive Brennstoffzellenstapel als Ziel, was den aktuellen Vorgaben des DoE entspricht. Dabei wird der momentan verfügbare Brennstoffzellenstapel und die jetzige maximale Betriebstemperatur von 800°C eingesetzt. In Fall 2 wird ein einzelner Startbrenner verwendet, weshalb das Ziel nicht erreicht werden kann. In Fall 3 werden zwei

Startbrenner eingesetzt und die Zielvorgabe kann mit einer Startzeit von 2260 s problemlos erreicht und übertroffen werden. Die Fälle 4 bis 6 orientieren sich an dem früheren DoE-Ziel von 600 s. Dieses ehrgeizige Ziel kann nur mit größeren Anpassungen erreicht werden. Zu diesen Anpassungen zählen die Minimierung der thermischen Masse des Brennstoffzellenstacks sowie der Einsatz eines anderen Werkstoffs, der eine maximale Betriebstemperatur von 1050°C erlaubt. Trotz dieser Veränderungen kann das Ziel in Fall 4 und 5 nicht erreicht werden. Daher wird in Fall 6 zusätzlich zu den zuvor genannten Maßnahmen die Startbrennerleistung um knapp 20 % erhöht, was eine Anfahrzeit von 600 s ermöglicht.

Der nächste Schritt wäre die Entwicklung eines Wärmetauschers zwischen Startbrennerabgas und Aufheizmedium. Dieser Wärmetauscher wird voraussichtlich eine Eigenkonstruktion sein müssen, weil die Auslegungstemperatur 1050°C beträgt. Am Markt sind Wärmetauscher bis maximal 600°C erhältlich. Alle darüber hinausgehenden Apparate sind Spezialanfertigungen.

Das Aufheizverhalten kann nur durch eine dynamische Simulation untersucht werden. An dieser Stelle wurde MATLAB/Simulink als Werkzeug ausgewählt. Genauere Aussagen sind mit einer CFD-Software wie Fluent möglich. Mit Fluent ist die Modellerstellung jedoch erheblich aufwändiger und der Einsatz ist daher nur geeignet, wenn Geometriedaten zu sämtlichen Apparaten zur Verfügung stehen. Zum Vergleich verschiedener Optionen wie hier in der Arbeit geschehen bietet sich daher eine Betrachtung mit Simulink an.

Durch die Methode der dynamischen Simulation konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- Beim Anfahren müssen viele Randbedingungen gleichzeitig erfüllt werden: Einhalten von minimalen und maximalen Temperaturen, von maximalen Luftmengen und maximal zulässigen Druckverlusten. Dieses erfordert in vielen Fällen eine iterative Vorgehensweise, bei der nach jeder Berechnung die kritischen Temperaturen, Mengen und Drücke geprüft werden und gegebenenfalls Änderungen im Modell vorgenommen werden müssen.
- Aktuell weist der Brennstoffzellenstack eine deutlich höhere Masse auf als das Brenngaserzeugungssystem. Mit den derzeit zur Verfügung stehenden Apparaten werden 2260 s bis zur Stromerzeugung benötigt. Das Brenngaserzeugungssystem alleine wäre nach circa 1000 s betriebsbereit.
- Es wurden Maßnahmen zur Gewichtsoptimierung des Brennstoffzellenstacks vorgestellt. Mit diesem Brennstoffzellenstack sowie einer Erhöhung der zulässigen Brennerabgastemperatur von 800°C auf 1050°C kann die Anfahrzeit von 2260 s auf 720 s gesenkt werden. Mit geringen Anpassungen des Startbrenners ist sogar eine Verkürzung der Startphase auf 600 Sekunden bis zur Stromproduktion möglich. Damit wäre auch das ehrgeizige DoE-Ziel von 600 s möglich, das 2008 für 2020 herausgegeben wurde.

6 Experimente

In diesem Kapitel werden die Experimente mit verschiedenen Modulen von Brenngaserzeugungssystemen und HT-PEFC-Stacks sowie deren Verschaltung beschrieben und analysiert. Die Teststände sowie ihre Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu einem Betrieb in einem zukünftigen autarken System werden vorgestellt. Es folgt eine Erklärung der angewendeten Methoden der statistischen Versuchsplanung. Nach einer Präsentation der Ergebnisse folgt eine Fehleranalyse am Beispiel der Versuchsreihe mit dem Gesamtsystem aus Brenngaserzeugung und Brennstoffzellenstack.

6.1 Teststände

Insgesamt wurden vier Versuchsreihen durchgeführt. Abbildung 6.1 zeigt die zu den Versuchsreihen gehörenden Brenngaserzeugungssysteme und Brennstoffzellenstacks. In der ersten Versuchsreihe wurden ein Reformer und ein Wassergas-Shiftreaktor untersucht. Im Vordergrund standen dabei die Effekte, die sich durch die Kopplung beider Reaktoren ergeben. In der zweiten vorgestellten Versuchsreihe wurde zusätzlich zu Reformer und Shiftreaktor ein Katalytbrenner eingesetzt. Somit handelte es sich um die ersten Jülicher Versuche mit einem kompletten Brenngaserzeugungssystem. Diese Versuche wurden mit dem sogenannten Package 1 durchgeführt. Das Ziel der dritten Versuchsreihe war die erstmalige Kopplung eines Jülicher Brenngaserzeugungssystems mit einer HT-PEFC. Dabei wurde der gleiche Teststand mit Reformer und Wassergas-Shift eingesetzt wie in der ersten Versuchsreihe.



Abb. 6.1: Übersicht über alle Versuchsreihen

Die verwendeten Stacks wurden von der Firma Sartorius hergestellt. Die vierte Versuchsreihe diente zur Untersuchung der HT-PEFC-Stacks „Jülich Stack III“ mit Wasserstoff und Reformat.

Die verwendeten Teststände sind modular aufgebaut. Dabei wird zwischen „Package“ und „Modul“ unterschieden. Ein Package enthält die Komponenten, die für die spätere Anwendung notwendig sind. Alles weitere wie Messinstrumente für den Laborbetrieb oder Apparate zur Abgasnachbehandlung werden in den Modulen untergebracht. Informationen zu den verwendeten Analysegeräten sind im Anhang in Abschnitt E.1 zu finden.

6.2 Reformer und Wassergas-Shift

6.2.1 Beschreibung des Teststands

Die Versuche zur Kopplung von Reformer und Wassergas-Shiftreaktor werden in einem Teststand durchgeführt, in dem Komponenten bis 18 kW_{th} getestet werden können. Die Kernkomponenten des Teststands sind ein autothermer Reformer (ATR) und ein Wassergas-Shiftreaktor (WGS) mit zwei Shiftstufen, wie im Verfahrensfliessbild in Abbildung 6.2 zu sehen.

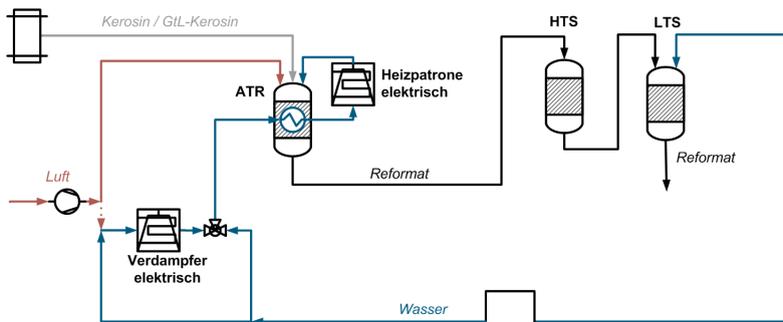


Abb. 6.2: Verfahrensfliessbild Reformer und Wassergas-Shift

Abbildung 6.3 zeigt die Bedienoberfläche für den ATR. Oben links sind die Kraftstoffpumpe und die gelbe Kraftstoffrohrleitung dargestellt. Unterhalb davon ist der Luftstrang in Blau zu sehen. Die Luftmenge ergibt sich durch das molare Sauerstoff-zu-Kohlenstoffverhältnis O_2/C . Die Luft kann auf dem Weg zum ATR mit einer elektrischen Heizpatrone erwärmt werden. Ein Teil der Luft kann durch den elektrischen Verdampfer geleitet werden. Die Aufgabe des Verdampfers ist die Bereitstellung von Wasserdampf, da die Abwärme des ATRs nicht ausreicht, um das für die ATR-Reaktion notwendige Wasser vollständig zu verdampfen und zu überhitzen. In einem vollständigen Brenngaserzeugungssystem würde statt eines elektrischen Verdampfers ein Katalytbrenner mit einem integrierten Wärmetauscher zur Wasserverdampfung eingesetzt werden. Die Wassermenge wird durch das Wasser-zu-Kohlenstoffverhältnis H_2O/C bestimmt. Das Wasser (dunkelgrüne Leitungen) wird in zwei Stränge aufgeteilt. Der

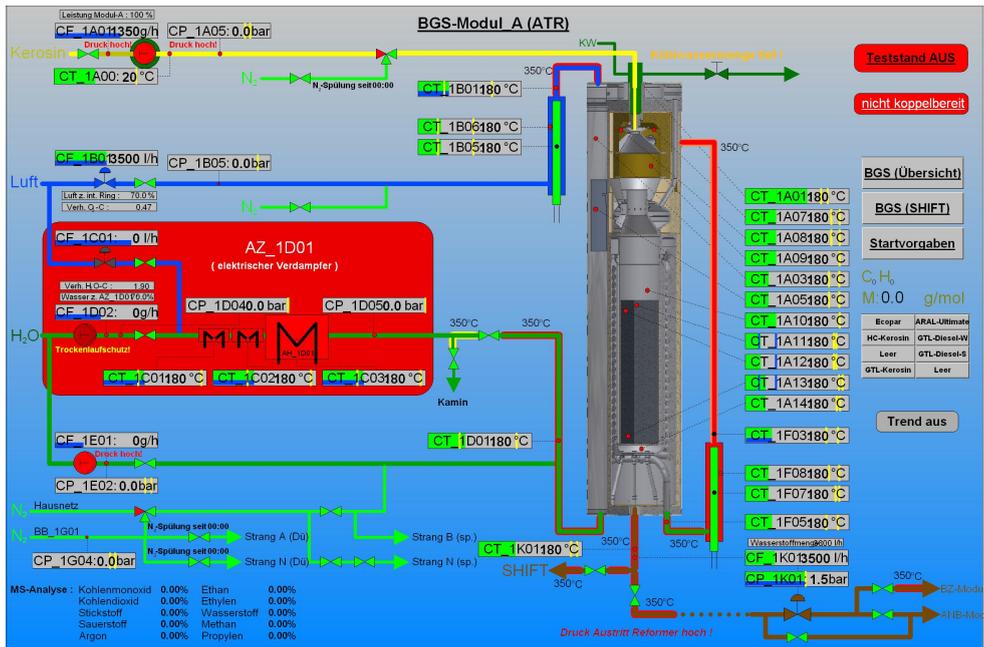


Abb. 6.3: Bedienoberfläche für den ATR-Reaktor

eine Strang führt durch den Verdampfer, in dem das Wasser verdampft und leicht überhitzt wird. Der Wasserdampf wird nach dem Verdampfer mit dem kalten, flüssigen Wasser gemischt. Es entsteht ein Nassdampf, der der Dampfseite des ATR-Wärmetauschers zugeführt wird. Die Dampfseite des Wärmetauschers besteht aus zwei Rohrwendeln, die in einem Spalt liegen, der von heißem Reformat umströmt wird. Der Nassdampf wird im Wärmetauscher vollständig verdampft und überhitzt. Nach dem internen Wärmetauscher gibt es eine weitere elektrische Heizpatrone, die den Dampf weiter überhitzen kann, bevor er in die Mischkammer des ATRs geleitet wird. In der Mischkammer wird der flüssige Kraftstoff mit dem überhitzten Dampf und der Luft vermischt und verdampft. Danach gelangt die gasförmige Mischung zum katalytisch beschichteten Monolithen (in Abbildung 6.3 dunkelgrau darstellt), wo die ATR-Reaktion stattfindet. Das dabei entstehende Reformat wird nach oben umgelenkt und durchströmt von oben nach unten die Dampfrohrwendel, wobei es abgekühlt wird. Am Reformerausgang kann es entweder zum Abgasnachbehandlungsmodul (ANB) oder zum Shiftreaktor geleitet werden. Die hellgrün dargestellten Leitungen sind Stickstoffleitungen, die zum Spülen benötigt werden. Rote Ränder an den Rohrleitungen stellen Begleitheizungen dar. Diese sind notwendig, da in diesem Teststand noch keine platzsparende Bauweise angewendet wurde. Daher wurden längere Verbindungsleitungen zwischen den Reaktoren eingebaut, deren Wärmeverluste durch die Begleitheizungen ausgeglichen werden sollen.

In Abbildung 6.4 ist die Bedienoberfläche für den Shiftreaktor zu sehen. Die Reformatleitung ist unten links im Bild dargestellt. Falls der Shiftreaktor nicht in Betrieb ist, strömt das Gas direkt weiter zu einem Kühlwasserwärmetauscher. Dort wird es auf ca. 7°C gekühlt und das dabei kondensierende Wasser in drei Abscheidern abgeschieden. Die Ergebnisse der Analyse des Massenspektrometers sind sowohl auf der Bedienoberfläche des ATRs als auch des Shiftreaktors zu sehen.

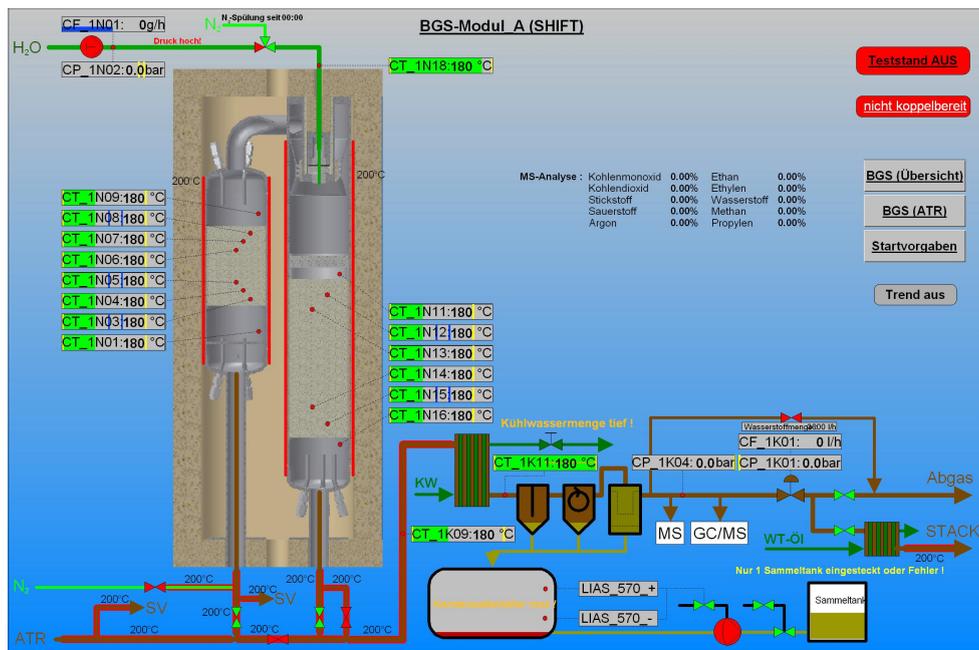


Abb. 6.4: Bedienoberfläche für die Shift-Reaktoren

Wenn der Shiftreaktor in Betrieb ist, strömt das Reformat von unten nach oben durch den Monolithen der Hochtemperaturshift (HTS). Danach wird es umgelenkt, mit dem Quenchwasser vermischt und dadurch abgekühlt, bevor es die Niedertemperaturshift (NTS) von oben nach unten durchströmt. Die Monolithen beider Shiftstufen können beim Anfahren durch elektrische Heizbänder beheizt werden. Die Heizbänder sind in Abbildung 6.4 rot dargestellt. Im Normalbetrieb wird der Sollwert der Temperatur auf einen Wert knapp unterhalb der Betriebstemperatur geregelt. Somit erfolgt kein Energieeintrag im Normalbetrieb. Falls der Shiftreaktor ausfallen und somit abkühlen sollte, springt die elektrische Heizung automatisch an. Durch die Heizung wird verhindert, dass die Reaktortemperatur unter die Taupunkttemperatur von Wasser absinkt und somit kein Wasser kondensieren kann.

6.2.2 Beschreibung der Versuchspläne

Beschreibung der ATR-Versuchspläne

Im Rahmen der ersten Versuche wurden die Reformer 8V2 und AH1 sowie der Shiftreaktor WGS 3 mit zwei verschiedenen Kraftstoffen, GtL-Kerosin und HC-Kerosin, charakterisiert. GtL-Kerosin ist ein Kraftstoff, der durch Erdgasvergasung und nachfolgender Fischer-Tropsch-Synthese gewonnen wird. HC-Kerosin entspricht weitgehend dem Flugzeugkraftstoff JET A-1 entschwefelt und ohne Additive.

Optimale Werte für das O_2/C - und das H_2O/C -Verhältnis wurden bereits in vergangenen Jahren ermittelt [29, 46, 58]. Die besten Ergebnisse wurden mit einem O_2/C -Verhältnis von 0,47 und einem H_2O/C -Verhältnis von 1,9 erreicht. Diese O_2/C - und H_2O/C -Verhältnisse werden daher bei allen hier dargestellten Versuchsreihen beibehalten. Im Rahmen dieser Dissertation sollen in erster Linie Systemparameter getestet werden. Das sind Parameter, die Einfluss auf das ganze System und nicht nur auf einen einzelnen Reaktor haben. Mit beiden Kraftstoffen wurde ein 2^3 -Versuchsplan mit Mittelpunkt durchgeführt. Es handelt sich um vollfaktorielle Versuchspläne, bei denen drei Parameter auf zwei verschiedenen Stufen getestet werden [156]. Die höhere Stufe wird mit +1 gekennzeichnet, die niedrigere Stufe mit -1. Diese Methode eignet sich bei linearen Abhängigkeiten.

Im Versuchsplan für GtL-Kerosin wurden die Luftaufteilung, die Wasseraufteilung und Verdampfer Temperatur variiert. Geplant war ursprünglich auch eine Lastvariation von 60 % und 100 %. Der 100 %-Lastpunkt konnte jedoch nicht erreicht werden, da die Kerosinpumpe durch einen maximalen Gegendruck von 45 bar begrenzt ist, der bei ca. 90 % Last erreicht wird. Daher wurde die Last in dem statistischen Versuchsplan nicht berücksichtigt und stattdessen die Verdampfer Temperatur variiert. Bei den Versuchen mit HC-Kerosin werden die Last, die Luftaufteilung und die Wasseraufteilung variiert. Die Versuchspläne sind im Anhang in Abschnitt E.2 dargestellt. Die einzelnen Parameter werden wie folgt eingestellt:

- Der Anteil der Luft, die ohne Vorheizen direkt zum ATR geleitet wird, wird zwischen 70 und 100 % variiert. In den vorangegangenen ATR-Generationen war die Luft im Dampfweg als Trägergas vorgesehen, um Oszillationen bei der Verdampfung zu vermeiden. Da im Gegensatz zu früheren ATR-Generationen kein kaltes Wasser, sondern Nassdampf zum ATR-Wärmetauscher geleitet wird, ist die Luft als Trägergas nicht mehr notwendig. Zu Beginn der Versuchsreihe war experimentell noch nicht bestätigt, ob ein Betrieb ohne Trägergas möglich ist. Daher wurde bei dem Reformer die Möglichkeit eines Lufteintrags im Dampfweg vorgesehen. Ein weiterer Effekt der Luft im Dampfweg war der erhöhte Energieeintrag in die Mischkammer, wenn ein Teil der Luft im Verdampfer erhitzt wurde. Dieser Effekt wurde hier untersucht.
- Der Anteil des Wassers zum Verdampfer wird zwischen 50 % und 70 % variiert.
- Die Verdampfer Temperatur wird zwischen 200 °C und 300 °C variiert (nur GtL-Versuche).
- Die Last wird zwischen 80 % und 100 % variiert (nur HC-Versuche). Der 80 %-Punkt wurde gewählt, um eine Vergleichsmöglichkeit mit der GtL-Versuchsreihe zu haben.

Die Mittelpunktversuche erfüllen verschiedene Zwecke: zum Einen kann mit dem Mittelpunkt die Linearität geprüft werden. Wenn wie vorausgesetzt eine lineare Abhängigkeit besteht, liegt der Mittelpunkt genau auf der Ebene, die von den Eckpunkten aufgespannt wird. Zum Anderen kann durch eine Wiederholung des Mittelpunktversuchs eine eventuelle Alterung des Katalysators erkannt und gegebenenfalls eine Alterungsrate errechnet werden. Falls keine Alterung vorliegt, können die Wiederholungsversuche zur Prüfung der Messgenauigkeit dienen. Die wichtigste Zielgröße in der ATR-Charakterisierung sind die Konzentrationen von H_2 und von CH_4 im Reformat.

Beschreibung der WGS Versuchspläne

Zur Charakterisierung des Shiftreaktors WGS 3 wird ebenfalls ein Versuchsplan erstellt. Hier gibt es nur zwei frei zu wählende Parameter: Die Eingangstemperatur in die Hochtemperaturstufe und die Wassermenge, die zwischen Hoch- und Niedertemperaturstufe eingespritzt wird. Die Zielgrößen sind der CO-Umsatz und die CO-Konzentration am Austritt der Niedertemperaturstufe. Aus Vorversuchen ist bekannt, dass der Einfluss der Parameter auf die Zielgrößen nichtlinear ist. Aufgrund dieser Nichtlinearität ist ein anderer als der zuvor eingesetzte 2^3 -Versuchsplan zu wählen, ein sogenannter Response Surface Plan. In diesem Fall wird eine quadratische Regressionsgleichung in der Form

$$y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1x_2 + a_4x_1^2 + a_5x_2^2 + a_8x_1^2x_2^2 + a_9 \quad (6.1)$$

angewendet. Hierbei sind y die Zielgröße CO-Umsatz oder CO-Konzentration, x_1 die Eintrittstemperatur, x_2 die eingespritzte Wassermenge und a_1 bis a_9 die zu ermittelnden Koeffizienten der Regressionsgleichung. Ein mögliches Design eines Response Surface Plans ist ein zentral zusammengesetzter Versuchsplan (Central Composite Design, CCD). Abbildung 6.5 verdeutlicht den Aufbau eines zentral zusammengesetzten Versuchsplans für zwei Faktoren. Die Versuchspunkte setzen sich aus den Stern- und Boxpunkten zusammen. Dabei stammen die Boxpunkte aus dem vollfaktoriellen Versuchsplan für zwei Faktoren. Für die Sternpunkte wird einer der beiden Faktoren beim Mittelwert festgehalten, während der andere Faktor die Distanz α zum Mittelpunkt aufweist. Die Distanz α sollte größer oder gleich eins sein. Ideal ist ein orthogonaler und rotierbarer Versuchsplan [157]. Das heißt, die Box- und Sternpunkte liegen auf einem Kreis bzw. $\alpha = \sqrt{2}$. Das ist im Fall der WGS-Versuche nicht möglich: Die Eintrittstemperatur liegt zwischen 365 und 395 °C. Die Temperatur kann ca. auf ± 2 °C eingestellt werden. Bei fünf statt drei Stufen lägen die vorgegebenen Temperaturen so nahe zusammen, dass kaum noch ein messbarer Effekt eintreten würde.

Daher wird hier ein zentral zusammengesetzter Versuchsplan mit einer Distanz $\alpha = 1$ gewählt, wie in Abbildung 6.5 im rechten Teil zu sehen ist. Die Eintrittstemperatur wird zwischen 365 und 395 °C variiert. Die Wassermenge wird bestimmt aus der Wassermenge, die je nach Eintrittstemperatur notwendig ist, um das Reformat nach der HTS-Stufe auf 300 °C zu kühlen: Bei der tiefsten HTS-Eintrittstemperatur sind 750 g/h Wasser zur Kühlung auf 300 °C notwendig, bei der höchsten HTS-Eintrittstemperatur 940 g/h. Durch die im Versuchsplan vorgesehenen Kombination von niedriger HTS-Eintrittstemperatur und hoher Wassermenge

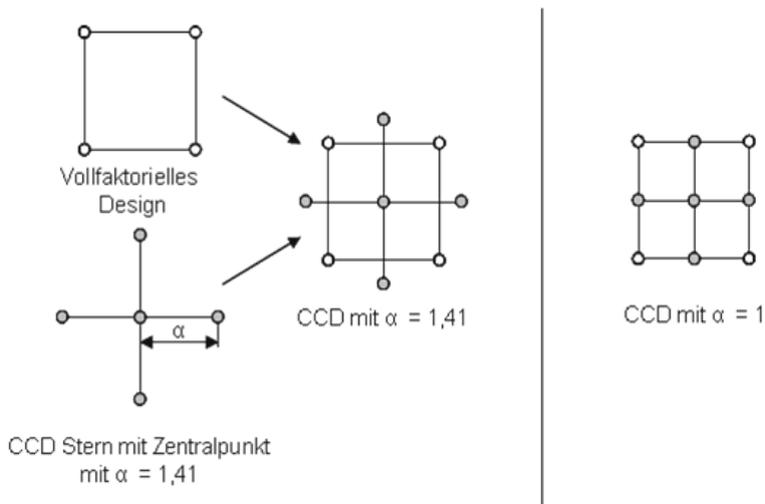


Abb. 6.5: Zentral zusammengesetzter Versuchsplan (CCD) für zwei Faktoren

oder hoher HTS-Eintrittstemperatur und niedriger Wassermenge resultieren Eintrittstemperaturen in der Niedertemperatur-Shift von 267- 330 °C. Der ATR wird bei diesem Versuchsplan mit HC-Kerosin und einer Last von 100% betrieben.

6.2.3 Versuchsergebnisse

Die Charakterisierung des ATR-Reaktors in Bezug auf Katalysatorauswahl und Reaktionsgeschwindigkeiten ist bereits in früheren Arbeiten erfolgt. Hier steht daher der Einfluss von Systemparametern insbesondere auf die Wärmeübertragung und die Temperaturen im Mittelpunkt.

ATR HC-Kerosin

In der ersten Versuchsreihe wurde der Reformer ATR 8V2 eingesetzt. Abbildung 6.6 zeigt die wichtigsten Ergebnisse dieser Versuchsreihe mit HC-Kerosin. Zu sehen sind die Zusammensetzung des Reformats nach dem ATR sowie die Temperatur im oberen Teil des Monolithen in Abhängigkeit vom Luft- und Wasseranteil zum Verdampfer. Je mehr Luft und Wasser im Verdampfer erhitzt werden, desto höher ist der externe Energieeintrag in den ATR.

Der H_2 -Anteil steigt mit höherem Energieeintrag leicht von 34,5% auf 35,5% an. Entscheidend für den Wasserstoffanteil ist aber nicht nur der Umsatz im ATR, da ein Wassergas-Shiftreaktor folgt, in dem der H_2 -Anteil weiter erhöht wird. Ein wichtiges Ergebnis ist der Methananteil, der im Reformer erzeugt wird. Dieser ist in Abbildung 6.7 noch einmal gesondert dargestellt. Bei der Methanisierung wird Produktwasserstoff verbraucht und das entstehende Methan muss im Katalytbrenner verbrannt werden. Der Methananteil soll daher möglichst gering gehalten

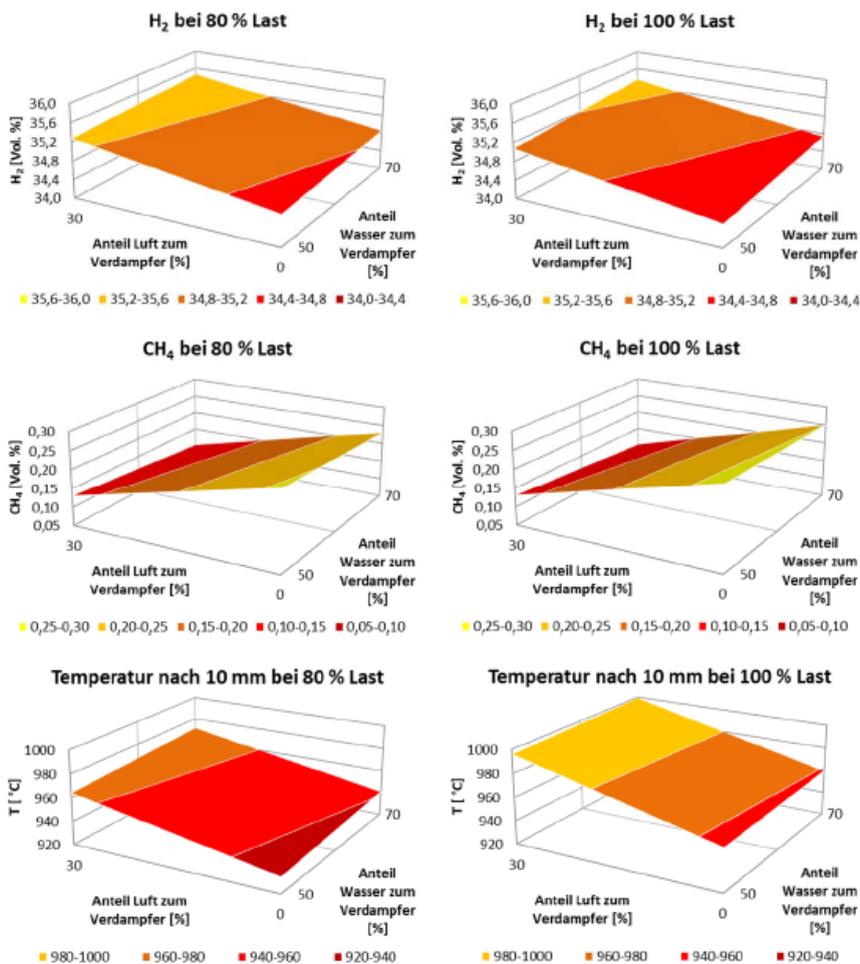


Abb. 6.6: Effekt der Wasser- und Luftaufteilung auf das Temperaturniveau und die Zusammensetzung des Reformats

werden. Es lässt sich klar erkennen, dass der Methananteil sowohl mit der Mischkammertemperatur als auch mit der Temperatur des Reformats vor dem internen Wärmetauscher korreliert. Gleichzeitig sinkt der Methangehalt mit höherem Anteil von Luft zum Verdampfer. Diese Abhängigkeit zwischen steigendem Energieeintrag und steigendem Methangehalt im Reformat ist zu erwarten. Es ist bekannt, dass höhere Temperaturen im Reformier die Methanisierung unterdrücken: Das thermodynamische Gleichgewicht der exothermen Methanisierung verschiebt sich bei höheren Temperaturen in Richtung der Edukte [29]. In Bezug auf die Reformatzusam-

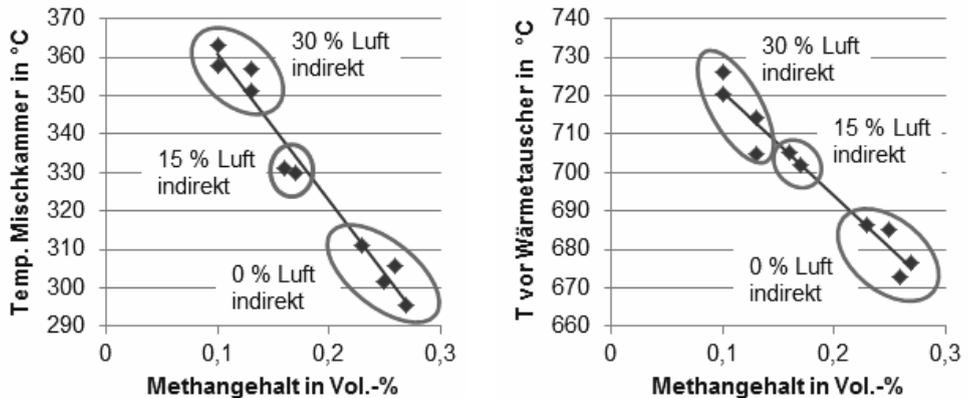


Abb. 6.7: Methangehalt ATR 8V2

mensetzung ist ein möglichst großer externer Energieeintrag von Vorteil. Dabei steigt aber die elektrische Verdampferleistung. Die Leistung des Verdampfers wurde nicht höher gewählt, als es der Leistung eines Katalytbrenners entsprechen würde. Dennoch können erst Versuche mit dem Gesamtsystem zukünftig klären, wie hoch der Anteil der extern eingebrachten Energie sein kann.

ATR Austrittstemperaturen bei der Reformierung von GtL-Kerosin

Die Auswertung der ATR-Austrittstemperaturen basiert auf zwei Versuchsreihen mit GtL-Kerosin, da in diesem Teststand sowohl der ATR 8V2 als auch der ATR AH1 mit GtL-Kerosin getestet wurden und somit ein Vergleich zwischen beiden Apparaten möglich ist. Zeichnungen beider Apparate sind im Anhang A.1 zu finden. In Abbildung 6.8 und 6.9 sind die Austrittstemperaturen von Reformat und Dampf dargestellt. Variiert wurde in beiden Versuchsreihen der externe Wärmeeintrag durch Variation der Wasseraufteilung und der Luftaufteilung (ATR 8V2) beziehungsweise der Verdampfer Temperatur (ATR AH1).

Die experimentellen Ergebnisse in Abbildung 6.8 zeigen, dass es beim ATR 8V2 möglich ist, Dampf mit 400°C zu erzeugen und gleichzeitig das Reformat auf den gewünschten Wert von ca. 400°C abzukühlen. Allerdings liegen die Austrittstemperaturen der beiden Medien sehr eng beieinander, die maximale Differenz beträgt 5 K. Diese Ergebnisse zeigen zwar, dass es möglich ist, den Reformer mit dem im System überhitzten Wasserdampf ohne Einsatz einer zusätzlichen elektrischen Heizpatrone zu betreiben. Die konstruktive Gestaltung des Reaktors ATR 8V2 erlaubt es jedoch nicht, die Zieltemperatur von Wasserdampf vor Reformereingang (ca. 460°C) gleichzeitig mit der Zieltemperatur von Reformat vor der Shiftstufe (ca. 400°C) zu erreichen.

Der Reformer ATR AH1 hat eine leicht abweichende Konstruktion im Bereich des Wärmetau-

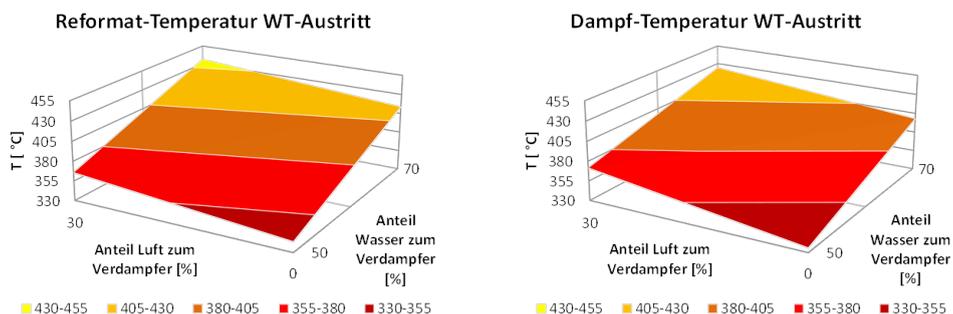


Abb. 6.8: Austrittstemperatur von Reformat und Dampf, ATR 8V2, GtL-Kerosin, Verdampfer-temperatur 300 °C

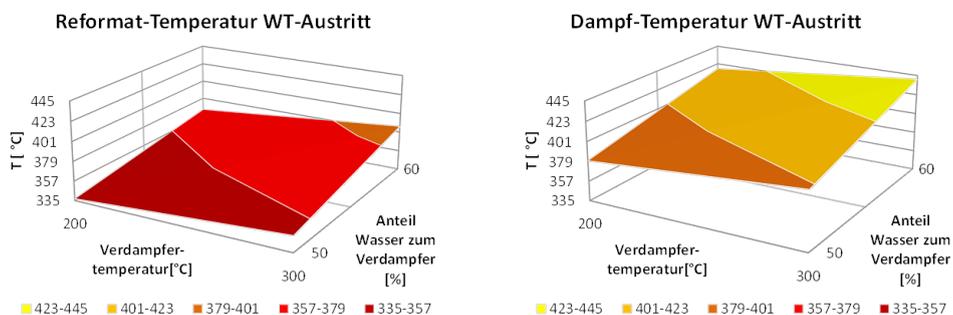


Abb. 6.9: Austrittstemperatur von Reformat und Dampf, ATR AH1, GtL-Kerosin, 100 % Last

schers, wodurch hier andere Temperaturniveaus erzielt werden können. Abbildung 6.9 zeigt, dass es mit dem integrierten Wärmetauscher im ATR AH1 möglich ist, dass das Reformat den Reformier um ca. 60 K kühler verlässt als der Dampf. Das ist ein wichtiger Beweis für die Systemfähigkeit des Reformers, da in den zukünftigen Systemen keine Heizpatronen oder andere Wärmequellen/-senken mehr vorgesehen sind.

Ergebnisse WGS mit HC-Kerosin

Im Wassergas-Shiftreaktor soll die CO-Konzentration auf unter 1 Vol. % (feucht) gesenkt werden. Das Design sieht eine Eintrittstemperatur von 400 °C in der Hochtemperatur-Shift-Stufe und von 300 °C in der Niedertemperatur-Shift-Stufe vor. Aufgrund der starken Abkühlung von bis zu 30 K zwischen ATR-Austritt und Shifteintritt liegt die maximale Eintrittstemperatur in die HTS-Stufe bei 395 °C. Die Wärmeverluste konnten im Rahmen einer Diplomarbeit der Rohrleitung zugeordnet werden [119, S. 68f]. Da die Rohrleitung in der folgenden Package-Generation deutlich kürzer ist und außerdem keine Ventile mehr aufweist, wird es mit dem

nächsten Package problemlos möglich sein, Eintrittstemperaturen oberhalb von 400 °C zu erzielen.

Die Abbildung 6.10 zeigt den CO-Umsatz und die CO-Konzentration am Austritt der Niedertemperaturshift in Abhängigkeit von der Eintrittstemperatur und der Quenchwassermenge. Der Zielwert von < 1 % kann mit zahlreichen Parameterpaaren erreicht werden. Die besten Werte werden mit hohen Eintrittstemperaturen und niedrigen Quenchwassermengen erzielt. Werte deutlich über 1 % werden erreicht, wenn die Eintrittstemperatur sehr gering und gleichzeitig die Wassermenge sehr hoch ist: Zusätzlich zu der niedrigen Eintrittstemperatur läuft die Reaktion weniger stark ab, da die Kinetik bei niedrigen Temperaturen schlechter wird. Die Temperaturerhöhung durch exotherme Reaktion fällt entsprechend geringer aus. In diesem Fall führt eine hohe Wassermenge zu einer NTS-Eintrittstemperatur, die deutlich unter dem Designwert von 300 °C liegt. Die tiefste Eintrittstemperatur liegt bei ca. 290 °C. Es zeigt sich, dass Abweichungen der NTS-Eintrittstemperatur nach oben einen deutlich geringeren Effekt auf die CO-Austrittskonzentration aufweisen.

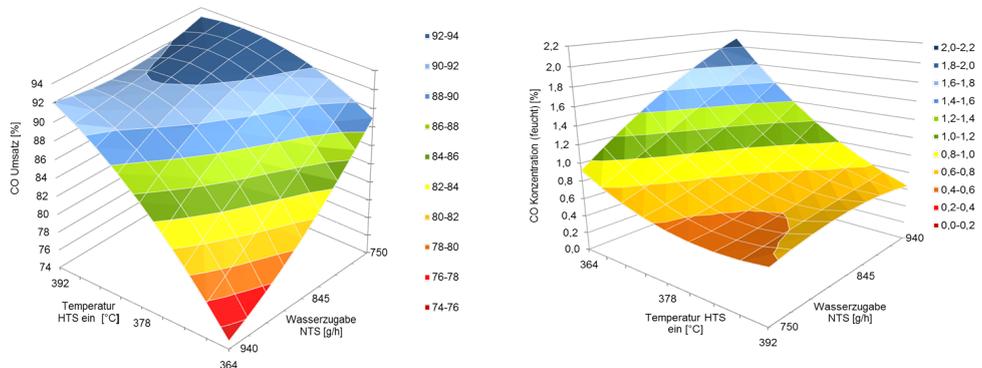


Abb. 6.10: CO-Umsatz (links) und -Konzentration (rechts) in Abhängigkeit von Eingangstemperatur und Wassermenge. Zur besseren Darstellbarkeit sind die beiden horizontalen Achsen zwischen beiden Diagrammen vertauscht.

Die Versuche mit dem Shiftreaktor zeigen, dass die Eintrittstemperatur in die HTS den Betriebsbereich nicht so stark begrenzt wie im Vorfeld vermutet: in einem 30 K breiten Temperaturbereich ist es möglich, die gewünschte CO-Austrittskonzentration zu erreichen. Ein weiteres Ergebnis ist, dass auch mit Wassermengen kleiner der Designmenge diese Konzentration erreicht wird. Das kann positive Auswirkungen auf die Wasserbilanz des Gesamtsystems haben.

Brennstoffzellenbetrieb beinhaltet, wird der Katalytbrenner mit Reformat aus dem Wassergas-Shiftreaktor statt mit Anodenrestgas betrieben. Dieser Betriebsfall ist im Design des Katalytbrenners für die Anfahrphase eines Systems vorgesehen. Da das Reformat einen höheren Brennwert als das Anodenrestgas hat, können nur maximal 20 % des Reformats im Katalytbrenner verbrannt werden. In dieser Versuchsreihe werden zwischen 11 und 21 % des Reformats verwendet. In Abbildung 6.12 sind die Temperaturen von Wasserdampf und Abgas am Austritt des integrierten Wärmetauschers zu sehen. In Versuch IV lag die Austrittstemperatur des Wasserdampfs bei 102 °C. Das entspricht der Nassdampftemperatur bei dem vorliegenden Druck von 1,1 bar. Somit wurde hier nicht die gesamte Wassermenge verdampft. In diesem Versuch lag allerdings auch eine ungünstige Kombination eines geringen Anteils von 11 % Reformat und einer hohen Wassermenge von 55 % vor. In allen weiteren Versuchen konnte der Wasseranteil komplett verdampft und überhitzt werden. Maximal konnten 52 % des Wassers für den ATR vollständig verdampft werden (Versuch VIII bis X). Dazu war ein Reformatanteil von 21 % notwendig. Die Temperaturdifferenzen zwischen Wasserdampf und Abgas von 62 K bis 91 K zeigen jedoch, dass die Wärmerückgewinnung nicht sehr effektiv war. Hier sollen in zukünftigen Versuchen die Betriebsbedingungen angepasst werden, um die Wärmerückgewinnung zu verbessern.

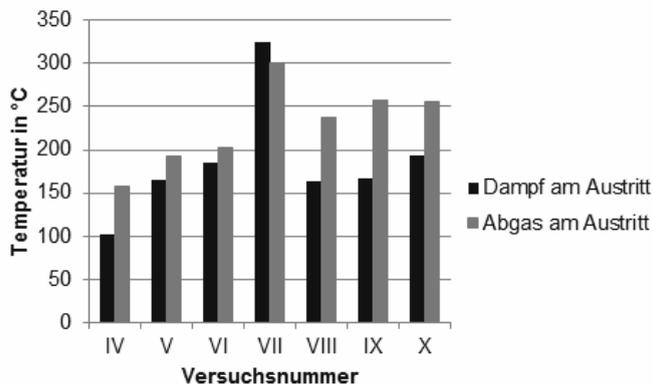


Abb. 6.12: Austrittstemperaturen nach dem integrierten Wärmetauscher im Katalytbrenner

Reformat/Kathodenluft-Wärmetauscher

Ebenfalls zum ersten Mal kommt in diesem Package der Reformat/Kathodenluft-Wärmetauscher zum Einsatz. Es handelt sich hierbei um einen Plattenwärmetauscher der Firma Alfa Laval. Aufgabe des Wärmetauschers ist die Abkühlung des Reformats am Austritt des Wassergas-Shiftreaktors von ca. 330 °C auf die gewünschte Anodengaseintrittstemperatur der Brennstoffzelle von 150 °C. Gleichzeitig wird die Kathodenluft von der Verdichteraustrittstemperatur auf die Kathodenlufteintrittstemperatur von 150 °C erwärmt.

Zunächst wurde der Plattenwärmetauscher als Gegenstromwärmetauscher betrieben. Dabei kühlte das Reformat jedoch deutlich zu stark auf ca. 115 °C ab, während die Luft auf den zu hohen Wert von ca. 285 °C erhitzt wurde. Die Anströmung des Plattenwärmetauschers wurde deswegen dahingehend geändert, dass sich ein Gleichstrombetrieb ergab. Aufgrund dieser Änderung existiert im Luftaustritt keine Temperaturmessstelle mehr. Diese Werte können also nur berechnet werden. Die Kathodenluftmenge beträgt in dieser Versuchsreihe 18 m³/h, was einer Luftzahl $\lambda = 2$ entspricht. Rechnerisch ergibt sich eine Austrittstemperatur von 128 °C für die Kathodenluft. Für das Reformat werden Austrittstemperaturen von 140 °C gemessen. Beide Temperaturen liegen unter den Designwerten von 150 °C. Allerdings wird in dieser Versuchsreihe Druckluft verwendet, die nach der Verdichtung auf 22 °C gekühlt wird. Im realen System würde Luft mit ca. 40 °C aus einem Verdichter austreten. Damit würden auch die Austrittstemperaturen aus dem Wärmetauscher entsprechend steigen.

Wassergas-Shift

In den ersten Versuchen wurde die Wassergas-Shift planmäßig mit Raumgeschwindigkeiten oberhalb des Auslegungspunkts betrieben. Der Auslegungspunkt sieht eine Raumgeschwindigkeit von 30 000 h⁻¹ vor. Diese Raumgeschwindigkeit wurde in Versuch I erreicht. In Versuch II und III wurde diese Raumgeschwindigkeit um 25 % bzw. 50 % überschritten, so dass in Versuch III eine Raumgeschwindigkeit von 45 000 h⁻¹ vorherrschte. In Tabelle 6.1 sind die Versuchsergebnisse aufgelistet. Die CO-Austrittskonzentration nach dem Reformier war mit 9,21 % bis 9,24 % sehr konstant.

Tab. 6.1: Raumgeschwindigkeiten in den Reaktoren sowie Produktgas-Zusammensetzungen nach den jeweiligen Reaktoren für die Versuche I-III, Konzentrationsangaben für trockenes Reformat in Vol.-%

	Konzentration im Reformat nach ATR			GHSV WGS h ⁻¹	Konzentration im Reformat nach WGS		
	CO	CO ₂	H ₂		CO	CO ₂	H ₂
Versuch I	9,21	12,46	38,02	30123	1,04	19,13	44,35
Versuch II	9,23	12,32	38,86	36148	1,10	19,17	44,11
Versuch III	9,24	12,40	39,21	45185	1,35	18,80	44,04

Die Austrittskonzentration nach dem Wassergas-Shiftreaktor stieg mit steigender Raumgeschwindigkeit jedoch von 1,04 % auf 1,35 % an (das entspricht 0,87 % bis 1,12 % im feuchten Reformat). Der gemessene Wert an CO ist trotzdem nicht kritisch für die Kopplung mit einer HT-PEFC. Diese Ergebnisse zeigen, dass der WGS-Reaktor mit Überlast betrieben werden kann um kurzzeitigen Bedarf an Spitzenleistungen abzudecken.

Nach einer unplanmäßigen Abschaltung des Gesamtsystem kam es beim Neustart zu einer starken Deaktivierung der Hochtemperatur-Shiftstufe. Durch die Deaktivierung fand kein Temperaturanstieg über den Hochtemperatur-Katalysator mehr statt. Um in der Niedertemperatur-Shift nicht zu kalt zu werden, wurde daher die Wassereindüsung zwischen den beiden Shiftstufen nicht in Betrieb genommen. Somit wurde die Niedertemperatur-Shiftstufe als Hochtemperatur-Shift verwendet. Durch diese Maßnahme konnte zumindest ein Teil des sonstigen CO-Umsatz erreicht werden, so dass die CO-Austrittskonzentration in den darauffolgenden Versuchen VIII-X bei etwa 3,15 % im trockenen Reformat lag. Abbildung 6.13 zeigt den Temperaturverlauf in den Shiftstufen vor und nach der Deaktivierung des Katalysators. Nach der Deaktivierung ist nur eine marginale Temperaturerhöhung in der Hochtemperatur-Shiftstufe zu beobachten. Die Austrittstemperatur der Hochtemperatur-Shiftstufe vor der Deaktivierung und die der Niedertemperatur-Shiftstufe nach der Deaktivierung sind identisch. Dies wird durch das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt. Durch das zweifache Katalysatorvolumen der Niedertemperatur-Shiftstufe im Vergleich zur Hochtemperatur-Shiftstufe wird jedoch ein rapideres Temperaturanstieg am Eintritt dieses Reaktors beobachtet.

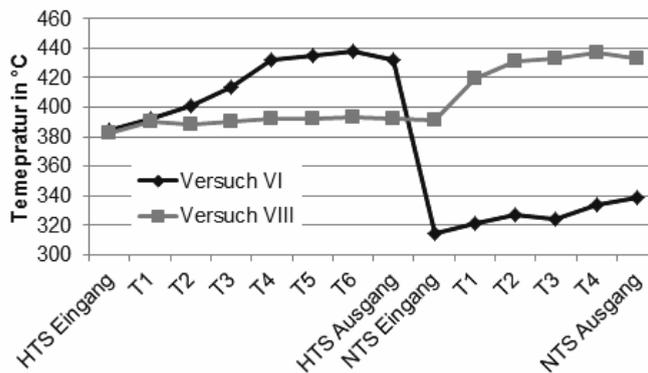


Abb. 6.13: Temperaturverlauf in den Shiftstufen vor und nach der Deaktivierung des Katalysators für die HTS-Stufe. Nach der Deaktivierung wurde der Wassererzeugung zur NTS-Stufe eingestellt.

Gesamtsystem

Es wurde ein Gesamtsystem, bestehend aus Reformer, Wassergas-Shift, Reformat/Kathodenluft-Wärmetauscher und Katalytbrenner, bei einer thermischen Leistung von 16,5 kW betrieben. Dabei wurde ein spezifikationsgerechtes Reformat für eine HT-PEFC mit 0,52 % CO und 35,5 % H₂ aus handelsüblichen GtL-Kerosin erzeugt. Der notwendige Dampf für den Reformer kann vollständig durch die integrierten Wärmetauscher im Katalytbrenner und Reformer zur Verfügung gestellt werden. Damit ist der Nachweis erbracht, dass das Konzept der Wärmeintegration erfolgreich funktioniert. Es konnte auch gezeigt werden, dass der Wassergas-Shiftreaktor kurzzeitig im Überlastbereich von bis zu 150 % der Normalfahrweise betrieben werden kann.

6.4 Brennstoffzellensystem

6.4.1 Stacks der Firma Sartorius

Das Ziel dieser Versuchsreihe war die erstmalige Kopplung eines Jülicher Brenngaserzeugungssystems mit einer Brennstoffzelle vom Typ HT-PEFC. Durchgeführt wurde die Versuchsreihe mit den Komponenten ATR 9.1 und WGS 4 sowie den Stacks der Fa. Sartorius Stedim Biotech. In den folgenden Abschnitten sind experimentelle Untersuchungen mit den Reaktoren der Brenngaserzeugung und mit ein bis drei parallel geschalteten Brennstoffzellen-Stacks dargestellt.

Als Kraftstoff wurde GtL-Kerosin verwendet. Wie im Fließbild in Abbildung 6.14 zu sehen, wird das Reformat nach den Wassergas-Shiftreaktoren gekühlt und das Wasser auskondensiert. Das Reformat vor der Brennstoffzelle setzt sich wie folgt zusammen: 43,9 % H₂, 1,1 % CO, 19,2 % CO₂, 0,6 % Argon und 34,6 % N₂. Zwei Wärmetauscher dienen dazu, das kalte Reformat und die Kathodenluft auf die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle von 160 - 180 °C zu erwärmen. Die drei Stacks bestehen aus je 60 Zellen. Die nominelle Leistung beträgt 2,3 kW_{el} pro Stack. Die verwendeten Stacks wurden 2007 geliefert und nach erfolgten Einzelmessungen ca. drei Jahre gelagert.

Um interne Undichtigkeiten zu vermeiden, war eine gleichmäßige Strömung sehr wichtig: bei Druckdifferenzen ab 100 mbar zwischen Anoden- und Kathodenraum kam es zu internen Leckagen, die zu Spannungseinbrüchen in einzelnen Zellen führten. Durch den begrenzten Spielraum bei den Volumenströmen war nur ein eingeschränkter Betrieb möglich. Vorgesehen war ein Betrieb mit einer Kathodenluftzahl von $\lambda = 2$. Diese Luftzahl konnte jedoch nur bei Stromdichten $> 0,2 \text{ A/cm}^2$ realisiert werden. Bei geringeren Stromdichten ist ein konstanter Luftstrom vorgeschrieben, um eine Unterversorgung zu vermeiden. Dementsprechend erhöhte sich die Luftzahl auf bis zu 13,6.

Abbildung 6.15 zeigt die Strom-Spannungskennlinien der Versuche im Reformatbetrieb mit zwei Stacks. Der dritte Stack war zum Zeitpunkt des Versuchs irreversibel geschädigt und musste daher ausgebaut werden. Mit den verbleibenden zwei Stacks konnte eine maximale Leistung

von $2,3 \text{ kW}_{\text{el}}$ bei 180°C erreicht werden. Bei einer von Stromdichte von $0,05 \text{ A/cm}^2$ (160°C) beziehungsweise von $0,07 \text{ A/cm}^2$ (180°C) konnte eine Zellspannung von 600 mV erreicht werden. Höhere Stromdichten als $0,33 \text{ A/cm}^2$ konnten nicht erreicht werden, da bei hohen Stromdichten bei mindestens einer Einzelzelle die Zellspannung unter den minimal erlaubten Wert von 200 mV fiel. Abbildung 6.16 zeigt die Einzelzellspannungen aller 60 Zellen von Stack 3. Es ist zu sehen, dass alle Zellen bis auf eine sehr ähnliche Spannungen aufweisen. Aufgrund dieser Einzelzelle ist die Leistung aller drei Stacks im Parallelbetrieb beschränkt. Das Stackdesign vom IEK-3 versucht durch den modularen Aufbau der Stacks derartige Abhängigkeiten von Einzelzellen zu verringern. Bei dem Ausfall oder Minderleistung einer Zelle ist es ausreichend, ein Modul mit neun bis zwölf Einzelzellen abzukoppeln, während der Rest des Stacks weiterbetrieben werden kann. Maximal konnte mit den Sartorius-Stacks ein H_2 -Nutzungsgrad von $55,6\%$ erreicht werden (hier nicht gezeigt). Eine Berechnung des Systemwirkungsgrads (Bruttoleistung des Brennstoffzellenstack geteilt durch Heizwert des Kerosinfeed) ergab dafür nur $11,6\%$.

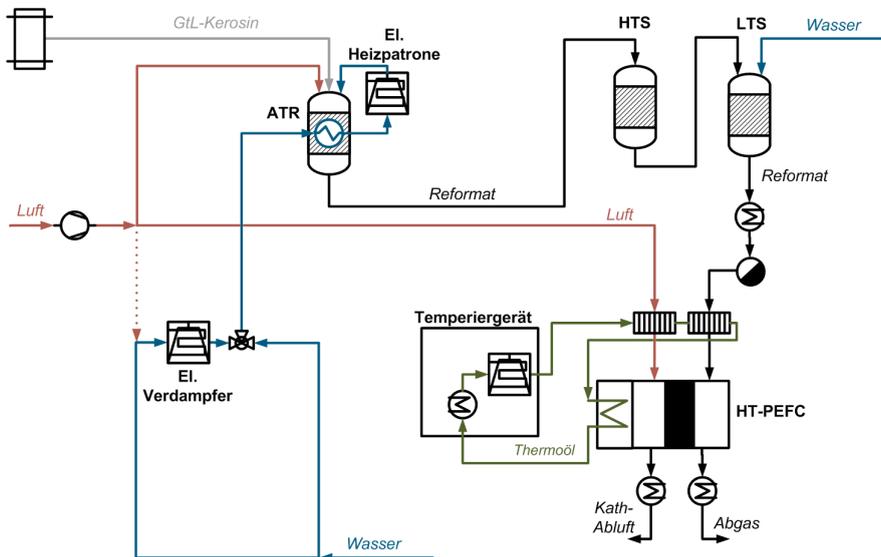


Abb. 6.14: Fließbild Sartorius-Stack

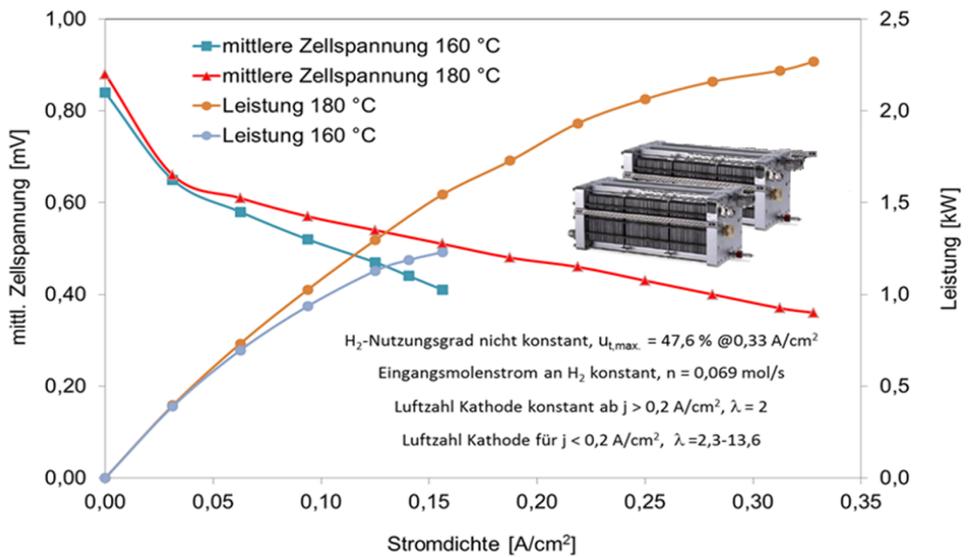


Abb. 6.15: Strom-Spannungskennlinien für Reformatbetrieb, Parallelschaltung von zwei Stacks der Firma Sartorius

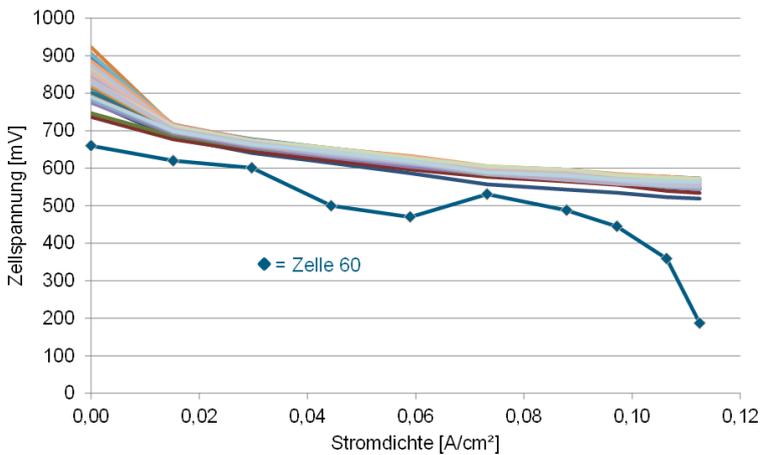


Abb. 6.16: Strom-Spannungskennlinien der Einzelzellen von Stack 3 der Firma Sartorius bei 180 °C

6.4.2 Jülich Stack III

Der „Jülich Stack III“ wurde in einem Teststand getestet, der für einen 60-zelligen Stack mit einer Leistung von 5 kW_{el} ausgelegt ist. Der vorhandene „Jülich Stack III“ ist jedoch nur ein 20-zelliger Stack. Dementsprechend mussten die Durchflüsse angepasst werden, was aufgrund von Mindestdurchflussmengen nicht immer möglich war. Als Konsequenz wurde bei geringen Stromdichten nicht die angegebene Stöchiometrie eingehalten, sondern mit höherer Stöchiometrie gefahren. Eine weitere Einschränkung gab es bezüglich der sich einstellenden Drücke. Die Druckdifferenz zwischen Anodenraum und Kathodenraum darf laut Betriebsanleitung maximal 200 mbar betragen, da sonst die Gefahr von internen Undichtigkeiten zu hoch wird. Das hatte in erster Linie Folgen für den Reformatbetrieb, da dabei der Volumenstrom des Reformats deutlich höher war als der Luftstrom. Hier musste daher teilweise der Luftstrom nach oben korrigiert werden.

Die maximale Betriebstemperatur beträgt 180 °C. Da bei dieser Temperatur bereits eine Abschaltung aktiv wird, wurde in den Versuchsreihen eine maximale Temperatur von 175 °C gefahren. Die minimal zulässige Einzelzellspannung wurde auf 100 mV festgesetzt. Einige der Experimente wurden im Rahmen einer Studienarbeit im Forschungszentrum Jülich durchgeführt [158]. Folgende Versuchsreihen wurden durchgeführt:

- Kennlinien mit reiner Wasserstoff, Temperatur 160-175 °C, $\lambda_{\text{Luft}} = 2-2,5$,
- Dauerversuch mit Wasserstoff,
- Kennlinien mit Reformat, Temperatur 160-175 °C, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,5-5$,
- Kennlinien mit Reformat, Zielparameter 83 % H₂-Nutzung (entspricht $\lambda_{\text{Wasserstoff}} = 1,2$),
- Variation CO-Anteil zwischen 0 ... 2,5 % (nicht dargestellt),
- Dauerversuch mit Reformat.

Kennlinien mit reinem Wasserstoff

In Abbildung 6.17 sind die Kennlinien zu sehen, die mit reinem Wasserstoff aufgenommen wurden. Die Spannung stellt immer den Durchschnitt aller 20 Einzelzellspannung dar. Die Einzelzellspannungen lagen teilweise deutlich niedriger (siehe Abbildung 6.21). Die rote und die blaue Kennlinien sind bei 160 °C aufgenommen, die grüne Kennlinie bei 175 °C. Bei allen drei Kennlinien wurde ein Wasserstoffnutzungsgrad von 50 % verwendet ($\lambda_{\text{Wasserstoff}} = 2$). Die Luftzahl wurde zwischen 2 und 2,5 variiert. Die genannten Stöchiometriewerte konnten erst bei höheren Stromdichten (220 bzw. 275 mA/cm²) erreicht werden. Bei kleineren Stromdichten wurden die Durchflussraten, die für 220 bzw. 275 mA/cm² errechnet wurden, konstant gehalten.

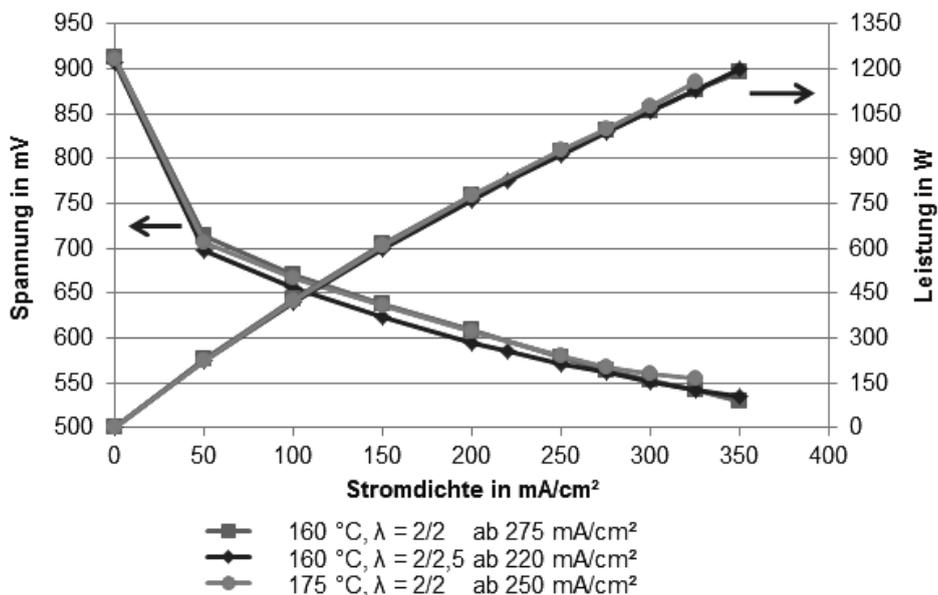


Abb. 6.17: Kennlinien mit Wasserstoff, Jülich Stack III, 20 Zellen à 320 cm² aktiver Fläche

Die offene Klemmspannung lag bei allen drei Versuchen mit reinem Wasserstoff zwischen 908 und 913 mV. Bei 160°C und $\lambda_{\text{Luft}} = 2$ wird als höchste Stromdichte 350 mA/cm² eingestellt. Dabei werden eine Spannung von 530 mV und eine Leistung von 1188 W erreicht. Bei 160°C und $\lambda_{\text{Luft}} = 2,5$ ergibt sich ein sehr ähnliches Bild, bei 350 mA/cm² werden hier 535 mV und 1198 W erreicht. Bei diesen geringen Stromdichten ist der Einfluss des Luftüberschusses vernachlässigbar. Im Betrieb mit reinem Wasserstoff ist auch der Einfluss der Betriebstemperatur gering wie in Abbildung 6.17 zu sehen ist. Bei 175°C und $\lambda_{\text{Luft}} = 2$ wird eine Stromdichte von 325 mA/cm² mit einer Spannung von 556 mV und einer Leistung von 1157 W erreicht.

Dauerversuch mit reinem Wasserstoff

Nach der Aufnahme der Kennlinien wurde der Stack in einem Dauerversuch 67 h bei 160°C, 50 % Wasserstoffnutzung, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,5$ und einer Stromdichte von 220 mA/cm² betrieben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.18 zu sehen. Während dieser Zeit sank die mittlere Zellspannung sehr gering von 588 mV auf 586 mV, es resultierte eine Stackleistung von 821 W zu Beginn bzw. 818 W gegen Ende des Dauerversuchs.

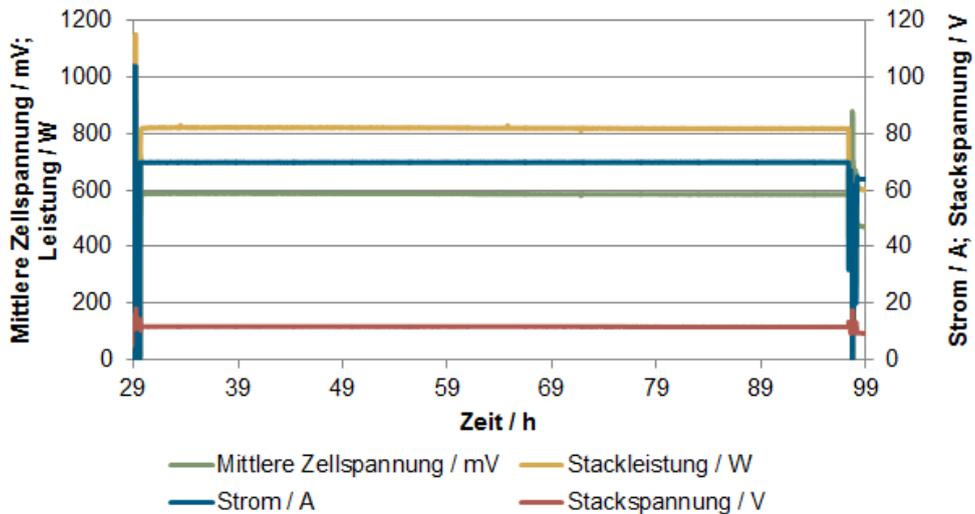


Abb. 6.18: Konstanter Lastpunkt (220 mA/cm^2) mit reinem Wasserstoff, 160°C , 50 % Wasserstoffnutzung, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,5$

Kennlinien mit Reformat

Die Reformatkennlinien wurden mit künstlichem Reformat aufgenommen. Das Reformat setzte sich dabei wie folgt zusammen: 1 % CO , 32,8 % H_2 , 14,8 % CO_2 und 51,4 % N_2 . Die Anteile von CO , H_2 und CO_2 entsprachen der Zusammensetzung, wie sie bei Kerosin- oder Dieselreformation im autothermen Reformier und nachgeschaltetem Wassergas-Shiftreaktor vom IEK-3 erreicht wird. Die Anteile an Wasserdampf und Argon wurden in dieser Versuchsreihe durch Stickstoff ersetzt.

Abbildung 6.19 zeigt die Kennlinien für den Reformatbetrieb. Die beiden Kennlinien auf der linken Seite sind bei einer Wasserstoffnutzung von 20 % (entspricht $\lambda_{\text{Wasserstoff}} = 5$) und einer Luftzahl $\lambda_{\text{Luft}} = 5$ bei 160°C und 175°C aufgenommen worden. Der Betrieb mit den angegebenen Stöchiometriewerten war ab 200 mA/cm^2 möglich. Die offene Zellspannung lag in beiden Fällen bei 915 mV . Bei höheren Stromdichten zeigt sich ganz klar ein positiver Einfluss einer höheren Betriebstemperatur auf die Spannung und die Leistung. Bei 160°C konnte maximal eine Stromdichte von 250 mA/cm^2 eingestellt werden. Dabei ergaben sich eine Spannung von 454 mV und eine Leistung von 727 W . Bei 175°C konnte die Kennlinie bis 300 mA/cm^2 aufgenommen werden. An diesem Punkt wurden 486 mV und 933 W erreicht. Höhere Betriebstemperaturen wirken sich jedoch nachteilig auf die Lebensdauer des Stacks aus: Die prognostizierte Lebensdauer reduziert sich bei einer Temperaturerhöhung von 160°C auf 180°C um 30 % [19, S. 139]. Für einen Vergleich der Kennlinien mit Wasserstoff und Reformat wurde die Kennlinie in Abbildung 6.19 oben rechts aufgenommen.

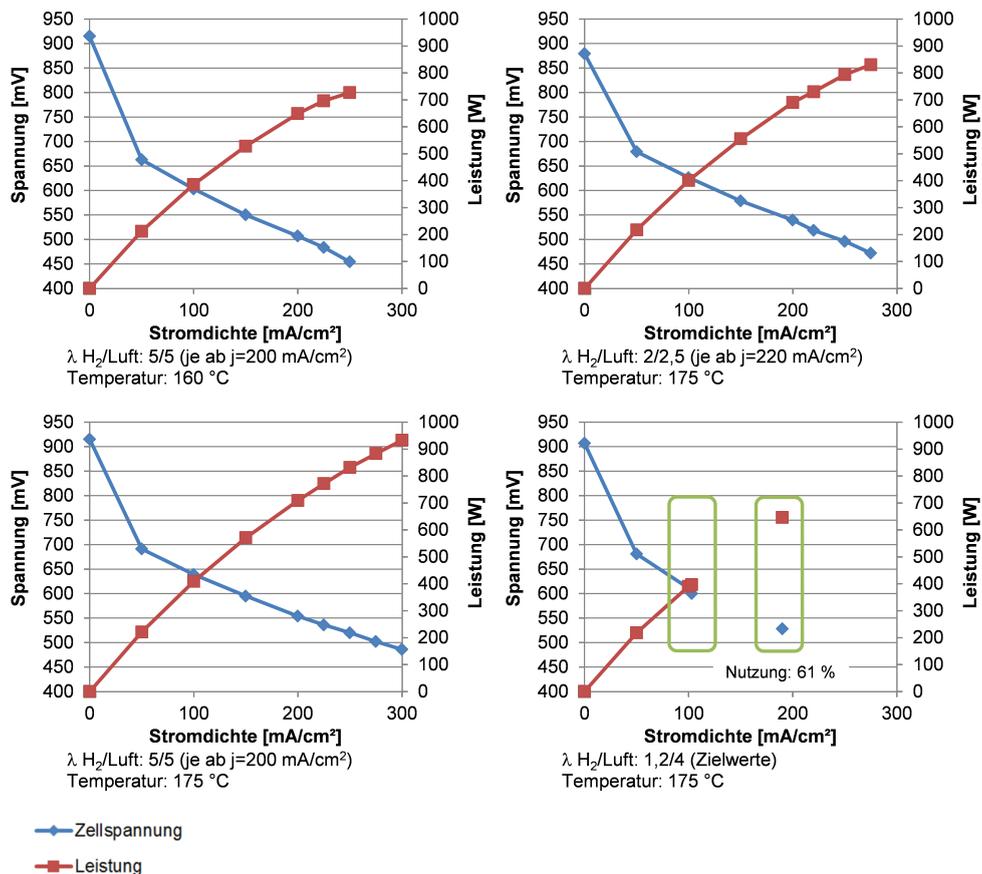


Abb. 6.19: Kennlinien mit Reformat, HPB-Stack III, 20 Zellen à 320 cm^2 aktiver Fläche

Hierbei wurde eine Betriebstemperatur von 175°C eingestellt und eine Wasserstoffnutzung von 50 % sowie ein λ_{Luft} von 2,5. Bei der Kennlinie in Abbildung 6.17 unten links, die mit reinem Wasserstoff aufgenommen ist, wurde zwar ein λ_{Luft} von 2 verwendet. Jedoch wurde gezeigt, dass bei diesen Stromdichten kein Unterschied zwischen $\lambda_{\text{Luft}} = 2$ oder 2,5 auftritt. Daher ist ein Vergleich der beiden Kennlinien mit unterschiedlicher Luftzahl zulässig. Im Reformatbetrieb zeigte sich eine deutlich geringere offene Klemmspannung von 879 mV (mit H_2 911 mV). Bei höheren Stromdichten nahmen die Unterschiede in Spannung und Leistung noch weiter zu. Während bei Wasserstoffbetrieb eine Stromdichte von 325 mA/cm^2 erreicht werden konnte, war der Stack im Reformatbetrieb auf 275 mA/cm^2 limitiert. Im Reformatbetrieb lag die höchste Leistung bei 831 W im Vergleich zu 1157 W im Wasserstoffbetrieb. Bei 275 mA/cm^2 lag die Leistung im Reformatbetrieb 17 % niedriger als im Betrieb mit Wasserstoff.

Kennlinien mit Reformat (Zielwert 83 % Wasserstoffnutzung)

Das Ziel der vierten Kennlinie mit Reformatbetrieb (Abbildung 6.19 unten rechts) war ein Betrieb möglichst nah an dem Betriebspunkt, der für das zukünftige Brennstoffzellensystem vorgesehen ist. Dieser zukünftige Betriebspunkt sieht eine Wasserstoffnutzung von 83 % ($\lambda_{\text{Wasserstoff}} = 1,2$) vor. Bei diesem Experiment wurden die Durchflüsse für einen Betriebspunkt bei 140 mA/cm^2 , $\lambda_{\text{Luft}} = 4$ und 83 % Wasserstoffnutzung berechnet. Unterhalb von 140 mA/cm^2 ergeben sich demnach höhere Stöchiometriewerte. Nach Einstellung der berechneten Durchflüsse wurde die Stromdichte ausgehend von offener Klemmspannung erhöht. Jedoch musste der Versuch bei 103 mA/cm^2 abgebrochen werden, da bei der ersten Einzelzelle eine zu geringe Spannung auftrat (143 mV, Gefahr einer Abschaltung bei 100 mV). Bei 103 mA/cm^2 ergab sich eine Wasserstoffnutzung von 56 %. In einem zweiten Anlauf sollte das Experiment mit einer Stromdichte von 280 mA/cm^2 wiederholt werden. Durch die Verdoppelung der Volumenströme sollte eine Unterversorgung von Zelle 1 vermieden werden. Auch dieser Versuch musste vorzeitig beendet werden. Als maximale Stromdichte wurden 190 mA/cm^2 erreicht, die resultierende Wasserstoffnutzung betrug 61 %.

Dauerversuch mit Reformat

Nach Aufnahme der Kennlinien im Reformatbetrieb wurde der Stack 70 h konstant bei 175°C 50 % Wasserstoffnutzung, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,5$ und einer Stromdichte von 220 mA/cm^2 betrieben. Der Verlauf von Zellspannung und Leistung ist in Abbildung 6.20 zu sehen. Die mittlere Zellspannung sank von 515 auf 508 mV, woraus sich eine Leistung von 723 bzw. 712 W ergab.

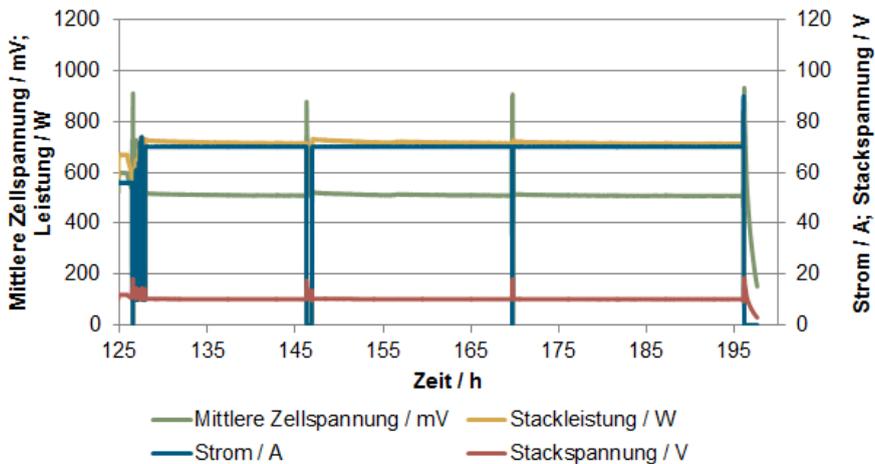


Abb. 6.20: Konstanter Lastpunkt (220 mA/cm^2) mit Reformat, 175°C , 50 % Wasserstoffnutzung, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,5$

Verlauf der Einzelzellspannungen

In Abbildung 6.21 ist der Verlauf der Einzelzellspannungen über alle Versuchsreihen zu sehen. Drei Zellen weisen eine deutlich niedrigere Einzelzellspannung auf. Diese sind die Zellen 1 (türkis gekennzeichnet), 2 (orange) und 11 (dunkelblau). Bei 100 mV Einzelzellspannung ist eine Abschaltung aktiv, die die Last abschaltet. Somit waren zu Beginn Zelle 1, später Zelle 11 die limitierenden Faktoren für den Stackbetrieb bei hohen Stromdichten. Zunächst bestand die Vermutung einer Unterversorgung dieser drei Zellen. Eine Erhöhung des Durchflusses brachte wie schon zuvor keine wesentliche Verbesserung. Eine Unterversorgung wurde daher ausgeschlossen.

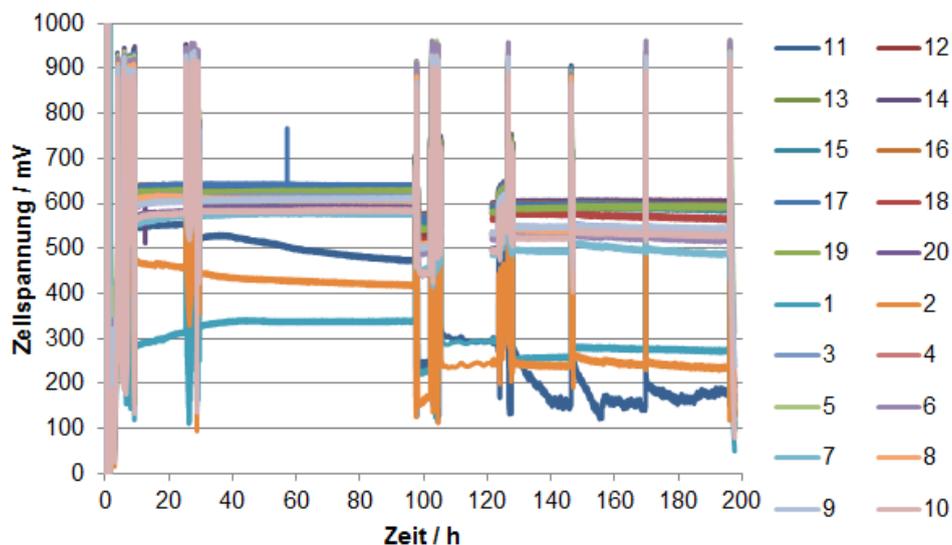


Abb. 6.21: Einzelzellspannungen über alle Versuchsreihen

Übersicht über die Versuchsreihen

Abbildung 6.22 zeigt eine Übersicht über alle Versuchsreihen mit Wasserstoff und Reformat. Hier sind deutlich die Leistungseinbußen im Reformatbetrieb zu erkennen. Im Vergleich zu anderen HT-PEFC-Stacks im Reformatbetrieb ist jedoch auch dieser Stack konkurrenzfähig, wie die Abbildung 6.23 zeigt. In Abbildung 6.23 ist die mittlere Zellspannung des hier untersuchten Stacks zusammen mit weiteren Spannungskurven anderer HT-PEFC-Stacks dargestellt. Die Spannungskurve des hier vermessenen Stacks ist dunkelblau aufgetragen. Alle Stacks wurden bei ähnlichen Bedingungen untersucht: Die Wasserstoffnutzung lag zwischen 50 und 55 %, die Luftzahl betrug 2-2,5 und die Betriebstemperatur lag zwischen 175°C und 180°C. Auch

wenn mit diesem Stack nicht die gewünschten Stromdichten von 500 mA/cm^2 erreicht werden konnten, ist dieser Stack doch besser als der zugekaufte, aber durch Lagerung gealterte, Stack von Sartorius (grüne Kurve). Deutlich bessere Werte erreicht der „Jülich Stack IV“ (dunkelrote Kurve), mit dem bei einer Stromdichte von 550 mA/cm^2 eine Spannung von 480 mV erzielt wurde. Ein Teststand, in dem ein Brenngaserzeugungssystem mit einem Stack dieser Generation gekoppelt wird, befindet sich aktuell im Aufbau.

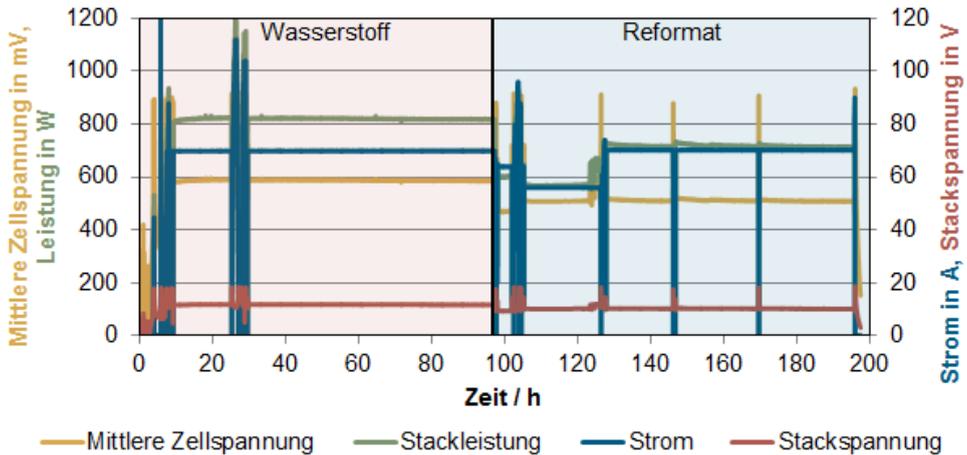


Abb. 6.22: Vergleich zwischen Wasserstoff- und Reformatbetrieb, konstanter Lastpunkt: 220 mA/cm^2 , 50 % Wasserstoffnutzung, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,5$, Wasserstoff 160°C , Reformat 175°C

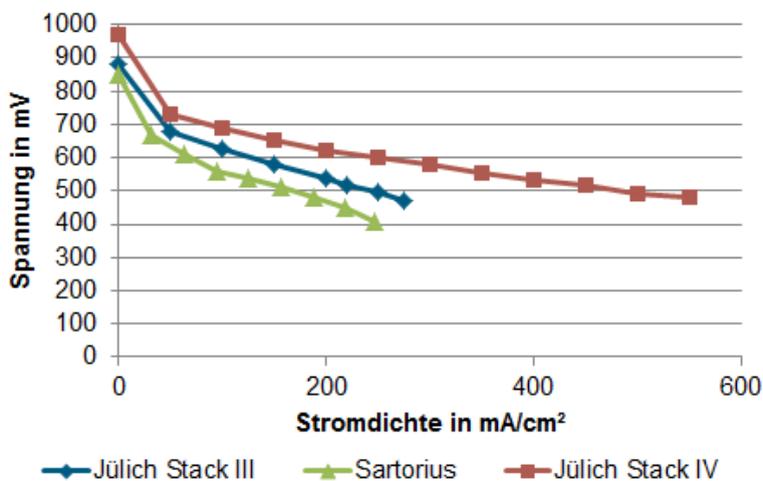


Abb. 6.23: Vergleich verschiedener Stacks vom Typ HT-PEM im Reformatbetrieb: Sartorius 55 % H₂-Nutzungsgrad, $\lambda_{\text{Luft}} = 2$ und 180°C; Jülich Stack III 50 % H₂-Nutzungsgrad, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,5$ und 175°C; Jülich Stack IV 50 % H₂-Nutzungsgrad, $\lambda_{\text{Luft}} = 2$ und 180°C

6.5 Fehleranalyse

Zur Bewertung von experimentellen und simulierten Ergebnissen ist die Angabe eines Genauigkeitsbereiches unerlässlich. Ein international anerkanntes Verfahren für die Fehlerberechnung ist laut [114, 159] der „Guide to the expression of uncertainty in measurement“ (GUM) [160]. Dieses Verfahren gilt jedoch nur für einfache Modelle mit linearen Abhängigkeiten. Für komplexe Modellen gibt es eine Ergänzung, die die Fortpflanzung von Fehlern durch die Monte-Carlo-Methode beschreibt [161]. Im Folgenden wird diese Methode erläutert.

Die Zielgröße Y wird aus N Eingangsgrößen X_1, X_2, \dots, X_N ermittelt:

$$Y = f(X_1, \dots, X_n) \quad (6.2)$$

Jede Eingangsgröße X_i wird als eine zufällige Variable mit einem Schätzwert x_i und den möglichen Werten ξ_i betrachtet. Die möglichen Werte ξ_i erhält man durch die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $\rho_{i,m}$ (Probability density function - PDF). In diesem Fall kommt eine Rechteckverteilung zum Einsatz, da diese geeignet ist, wenn die oberen und unteren Grenzwerte bekannt sind [161, S. 20].

Der Stichprobenwert $\xi_{i,m}$ wird durch M Stichproben anhand eines Zufallszahlengenerators

ermittelt. Der Zufallszahlengenerator erzeugt eine Häufigkeitsverteilung, die mit wachsender Stichprobenzahl M eine Rechtecksverteilung beliebig gut approximiert [159].

$$\xi_{i,m} = \xi_{i,min} + (\xi_{i,max} - \xi_{i,min}) \cdot \rho_{i,m} \quad (6.3)$$

Aus den Stichprobenwerten der Eingangsgrößen kann nun ein Stichprobenwert für die Ausgangsgröße berechnet werden:

$$\eta_m = f(\xi_{1,m}, \xi_{2,m}, \dots, \xi_{N,m}) \quad (6.4)$$

Der Erwartungswert μ_y beträgt

$$\mu_y \equiv y \cong \bar{y} = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \eta_m \quad (6.5)$$

und die Varianz σ_y^2

$$\sigma_y^2 \equiv u^2(y) \cong s_y^2 = \frac{1}{M-1} \sum_{m=1}^M (\bar{y} - \eta_m)^2 \quad (6.6)$$

Anwendung der Monte-Carlo-Analyse zur Bestimmung der Systemeffizienz

Die wichtigste Zielgröße in dieser Arbeit ist die Systemeffizienz. Anhand der Monte-Carlo-Analyse wird nun die experimentelle Unsicherheit des Wertes für die Systemeffizienz ermittelt und gleichzeitig das Simulink-Modell mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Dafür wird die Messreihe mit den Stacks der Firma Sartorius herangezogen, deren Ergebnisse in Abschnitt 6.4.1 vorgestellt wurden. Hier ist zwar die Gesamtsystemeffizienz recht gering, weil es sich um alte Stacks handelt, aber es ist die einzige Versuchsreihe, in der ein Brenngaserzeugungssystem mit einem Stack gekoppelt wurde. In Tabelle 6.2 sind die fehlerbehafteten Eingangsgrößen aufgeführt. Die Werte wurden auf Basis von Produktunterlagen und Erfahrungswerten ermittelt. Die Gleichungen zur Bestimmung der Systemeffizienz sind im MATLAB/Simulink-Modell hinterlegt. Simulink verfügt zudem über einen Zufallszahlengenerator.

Es wurden 20000 Stichprobenwerte ermittelt. Dabei beträgt der Mittelwert der Systemeffizienz 11,46 % und die Standardabweichung 0,99 %. Die Abweichung zwischen Modell und Experiment lag bei 1,9 %. Abbildung 6.24 zeigt die Häufigkeitsverteilung. In Anbetracht der Tatsache, dass ein Gesamtsystem mit Reformier, Wassergas-Shift und Brennstoffzelle betrachtet wird, stellt dies eine sehr geringe Abweichung dar. Das Gesamtsystem bietet an dieser Stelle den Vorteil, dass zur Effizienzberechnung nur die Mengenmessungen der Eingangsströme sowie die Spannungsmessung und die Lastmessung benötigt werden. Diese Größen sind relativ genau messbar im Vergleich zu Fehlerbetrachtungen von Umsatz und Leistung des Reformier und der Wassergas-Shift. Derartige Fehlerbetrachtungen wurden in [58, 114] durchgeführt und beruhen

Tab. 6.2: Fehlerbehaftete Größen

Messgröße	Messwert	Messunsicherheit
Kerosinmassenstrom	1620 g/h	$\pm 1\%$
Wasser zum ATR	3894 g/h	$\pm 1\%$
Wasser zum Quench	1020 g/h	$\pm 0,5\%$
Wasser WGS aus	2934 g/h	$\pm 1\%$
Luft ATR	5712 l/h	$\pm 1\%$
Kathodenluft	12544 l/h	$\pm 1\%$
mittlere Zellspannung	360 mV	$\pm 1\%$
Last	105 A	$\pm 1\%$

auf Konzentrationsmessungen im Austrittsgas durch die Methodik der Massenspektroskopie (MS). Hierbei kann der Einzelfehler bei den MS-Werten bis zu 10 % betragen. Die maximale Unsicherheit der Messgröße von 1 % führt in diesem Fall zu der engen Verteilung der Stichprobenwerte. Damit ist die Fehlerbandbreite bezüglich der Stromproduktion in der Brennstoffzelle enger als die der Wasserstoffproduktion in den Apparaten der Brenngaserzeugung.

6.6 Schlussfolgerungen

Sämtliche Apparate wurden in verschiedenen komplexen Systemen getestet. Die Experimente brachten folgende Erkenntnisse:

- Ab der Reformergeneration ATR 9.1 ist es möglich, die gewünschten Austrittstemperaturen von 460 °C für den Dampf und 400 °C für das Reformat einzustellen. Dieses Ergebnis demonstriert die Machbarkeit der internen Dampferzeugung im Reformier beziehungsweise des gesamten Wärmemanagements im Brenngaserzeugungssystem wie es in Abschnitt 2.2.2 erläutert wurde. Die Ergebnisse wurden außerdem zur Modellanpassung in Kapitel 4.2 verwendet.
- Die Wassergas-Shift hat einen deutlich breiteren Betriebsbereich als zunächst angenommen. Über einen Temperaturbereich von 30 K ist es möglich, die gewünschte CO-Austrittskonzentration von 1 % zu erreichen. Diese Flexibilität in der Wassergas-Shift erlaubt wiederum einen größeren Spielraum für die Betriebsparameter des Reformers. Auch diese Ergebnisse dienen zur Modellanpassung in Kapitel 4.2.

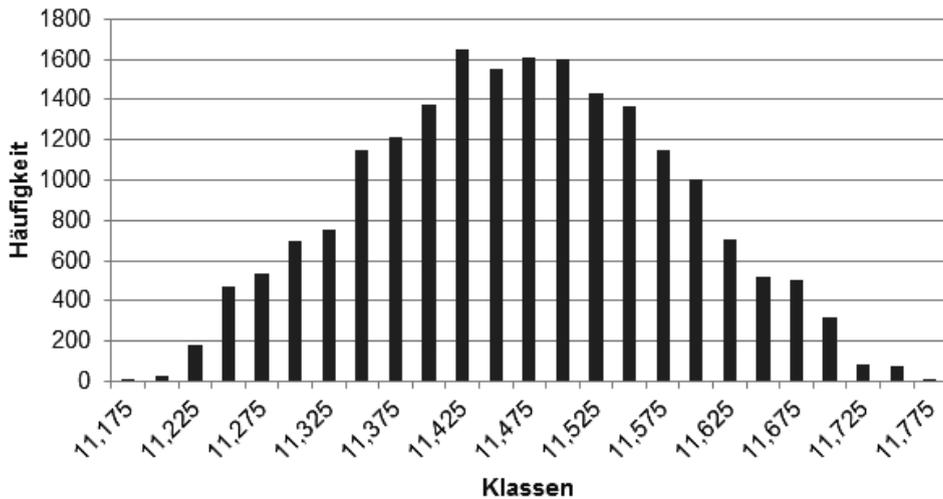


Abb. 6.24: Verteilung der Systemeffizienz durch Monte-Carlo-Simulation, 20 000 Variationen. Die Klassen zeigen die Systemeffizienz in %.

- Die Versuche mit Modul B demonstrieren die Möglichkeit der komplexen Verschaltung von Reformer, Wassergas-Shift und Katalytbrenner.
- Die Experimente mit den Sartorius-Stacks zeigen die erfolgreiche Kopplung eines Brenngaserzeugungssystems, bestehend aus einem Reformer und einer Wassergas-Shift, mit einer HT-PEFC.
- Mit dem Jülich Stack III wurden zahlreiche Versuchsreihen mit reinem Wasserstoff und Reformat durchgeführt. Es wurden Kennlinien bei verschiedenen Betriebstemperaturen sowie unterschiedlichen Luftzahlen und Wasserstoffnutzungsgraden aufgenommen. Dabei zeigte sich, dass der Jülich Stack III im Reformatbetrieb konkurrenzfähig zu den Stacks anderer Hersteller ist.

7 Gesamtsystembetrachtung

In diesem Kapitel werden alle Verbesserungen des Gesamtsystems noch einmal systematisch vorgestellt. Die mit dieser Arbeit vorliegenden Verbesserungen ergeben sich zum einen aus Systemstudien, zum anderen aus Experimenten an Teil- und Gesamtsystemen. Die erreichten technischen Spezifikationen werden anhand des Fließbilds beziehungsweise der Zielwerte erläutert. Die wichtigste Voraussetzung, um sich an den Zielvorgaben messen zu können, ist das Vorhandensein eines funktionierenden Gesamtsystems. Den Nachweis eines funktionierenden Gesamtsystems liefern die experimentellen Ergebnisse in Kapitel 6. Abbildung 7.1 zeigt das Fließbild mit allen aktuellen Verbesserungen. Sämtliche Hauptapparate, das heißt der autotherme Reformer, der Wassergas-Shiftreaktor, der Katalytbrenner und der Brennstoffzellenstack wurden in den Experimenten auf ihre Systemtauglichkeit getestet.

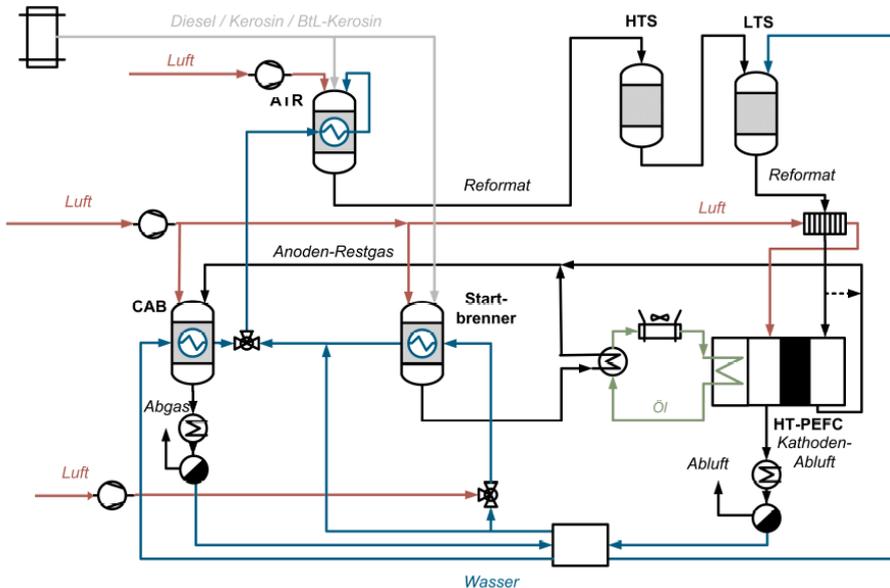


Abb. 7.1: Fließbild des integrierten Systems mit aktuellen Verbesserungsvorschlägen

Zur Systemtauglichkeit zählen die experimentelle Verifikation des Regelkonzepts der Dampf-erzeugung und die Einhaltung des Kohlenmonoxid-Grenzwerts am Austritt des Wassergas-Shiftreaktors. Es konnte gezeigt werden, dass Wasserdampf den im Reformer integrierten Wärmetauscher ca. 60 K wärmer verlässt als das austretende Reformat. Da in den zukünftigen Systemen keine Heizpatronen oder Wärmequellen/-senken mehr vorgesehen sind, ist das

gleichzeitige Erreichen einer Dampftemperatur von 460 °C am Eintritt in die Reformermischkammer und einer Reformtemperatur von 400 °C am Eintritt in den Shiftreaktor eine wichtige Voraussetzung für die Systemfähigkeit. Gleichzeitig ist die beobachtete Flexibilität beim Betrieb des Shiftreaktors im Hinblick auf die Eintrittstemperatur mit 30 K und auf die zugegebene Wassermenge mit 12% für den Systembetrieb von Vorteil.

Die weiteren Verbesserungen werden anhand der veröffentlichten Ziele für Brennstoffzellensysteme beschrieben. Die Tabelle 7.1 zeigt eine Auflistung von Eigenschaften, für die Zielwerte veröffentlicht wurden (Zahlenwerte sind in Tabelle 2.4 zu finden). Diese Ziele werden kategorisiert in „primär“, „sekundär“ und „hier nicht bearbeitet“. „Primär“ heißt, es handelt sich bei dieser Zielvorgabe um ein primäres Ziel, das aktiv im Rahmen dieser Arbeit verbessert wurde. Die „sekundären“ Ziele wurden nicht direkt bearbeitet, hier konnten aber durch die Bearbeitung der primären Ziele ebenfalls Fortschritte erzielt werden.

Tab. 7.1: Bearbeitung von technische Zielen für Brennstoffzellen-APUs im Rahmen dieser Arbeit. Die Zielwerte stammen aus [7, 71, 82] und sind in Tabelle 2.4 aufgeführt.

Ziel / Kategorie	Primär	Sekundär	Hier nicht bearbeitet
Elektrischer Wirkungsgrad	X		
Leistungsdichte	X		
Massenspezifische Leistung		X	
Anfahrzeit	X		
Betriebszeit		X ⁴	
Systemverfügbarkeit		X	
Herstellungskosten			X ^{1,4}
Lastwechselzeit			X ²
Degradierung durch Zyklisieren		X	
Lastbereich			X ^{3,4}
Emissionen		X	

Die markierten Ziele wurden im Rahmen anderer Arbeiten am Institut analysiert: ¹ [162], ² [58], ³ [40]. Weiterführende Entwicklungsarbeiten sind auf die Reduktion der Herstellungskosten, die Erweiterung des Lastbereichs und die Erhöhung der Langzeitstabilität der Katalysatoren ausgerichtet: ⁴ [163].

Die anderen Zielvorgaben wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht bearbeitet, standen aber bereits im Fokus anderer Arbeiten, die seitens des Instituts für Energie- und Klimaforschung (IEK-3) durchgeführt wurden [40, 58, 162]. Daraus abgeleitet werden im Rahmen eines durch das Land NRW geförderten Projektes intensive Forschungs- und Entwicklungsarbeiten durch-

geführt, die zur Erreichung der Zielwerte für die Betriebszeit, die Herstellkosten und den Lastbereich dienen [163].

Eines der wichtigsten Ziele ist der elektrische Wirkungsgrad des Systems. Zur Berechnung und Verbesserung des elektrischen Wirkungsgrads wurde ein stationäres Modell mit der Simulationssoftware ASPEN Plus erstellt. In diesem Modell wurde insbesondere Wert auf eine realistische Modellierung der peripheren Komponenten gelegt. Mittelfristig kann ein elektrischer Wirkungsgrad von 31,7 % erzielt werden. Dafür muss die Brennstoffzelle mit einer Zellspannung von 650 mV betrieben werden. Auf Seiten der Brenngaserzeugung ist es wichtig, dass nicht die gesamte Prozessluft auf das maximal notwendige Druckniveau verdichtet wird. Sinnvoll ist hier eine Aufteilung auf drei Kompressoren wie in Abbildung 7.1 dargestellt. Durch die Optimierung der Effizienz der eingeplanten BoP-Komponenten sind Systemwirkungsgrade von 33 % möglich [124]. Abb. 7.2 visualisiert den Erkenntnisstand, der mit dieser Arbeit vorliegt, im Verhältnis zu aktuellen Laborergebnissen von 23 % [124] und den Zielwerten des DoE für 2020 mit 38 %.

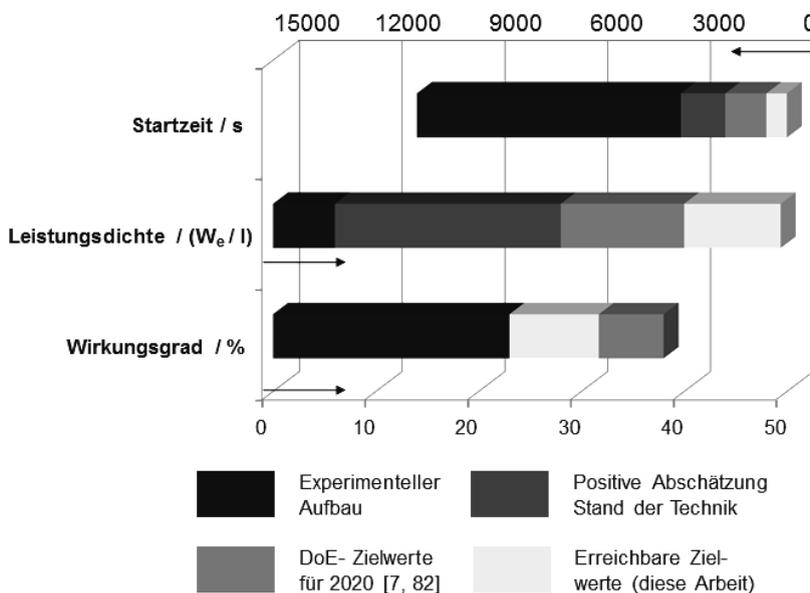


Abb. 7.2: Vergleich von Zielwerten zur Startzeit, zur Leistungsdichte und zum erreichbaren Wirkungsgrad von Systemen zur Bordstromversorgung mit experimentellen Daten und Abschätzungen, die sich aus den bis dato vorliegenden Erfahrungen mit Teil- und Gesamtsystemen ableiten lassen.

Langfristig ist nach Samsun et al. [124] sogar ein Wirkungsgrad von über 40 % möglich. Dies verlangt aber ausgereifte HT-Stacks, die bei Betriebsparametern von 90 % Wasserstoffnutzung und einer Zellspannung von 750 mV betrieben werden können. Das wesentliche Verbes-

serungspotential ist demnach durch das Erreichen höherer Zellspannungen zu sehen. Für die technische Umsetzung im System ist letztendlich die Umsetzung des vorliegenden Luftversorgungskonzepts unter Minimierung des peripheren Leistungsaufwands wichtig.

Die Erhöhung der Leistungsdichte (Leistung pro Volumen) wurde aktiv im Rahmen dieser Arbeit behandelt. Die spezifische Leistung (Leistung pro Gewicht) wurde dabei indirekt behandelt, denn im Zuge der Volumenreduktion wurden auch Wanddicken verringert, woraus sich wiederum Gewichtseinsparungen ergaben. Beim Packaging wurde ein CFD-Modell erstellt, um geometrisch aufgelöste Ergebnisse zu Wärmeübergang und den Druckverlusten zu erhalten. Bei den Druckverlusten ergaben sich bei den CFD-Ergebnissen deutlich geringere Druckverluste als in der experimentellen Analyse der vorhandenen Apparate und Packages. Dieses ist leicht erklärlich, da die aktuellen Reaktoren nicht mit der Vorgabe eines geringen Druckverlusts konzipiert wurden. Somit ergibt sich ein relativ großes Einsparpotential. Der Einfluss der Volumenänderung auf die Druckverluste wurde in Kapitel 3 gezeigt. Dieser hohe Einfluss zeigt, dass der Druckverlust bei zukünftigen Entwicklungen stärker beachtet werden muss. Dies gilt sowohl für das Design herkömmlicher Reaktoren als auch der Auslegung von Gesamtsystemen im hier vorgeschlagenen zylindrischen Design.

Wie in Abbildung 7.2 zu erkennen ist, liegt die Leistungsdichte eines aktuellen Versuchsaufbaus für ein integriertes Gesamtsystems mit 5 kW_{el} bei $6 \text{ W}_{\text{el}}/\text{l}$ [124]. Abschätzungen, die sich aus den Baugrößen für das Teilsystem Brenngaserzeugung und für zwei HT-PEFC Stacks ergeben, führen zu einer maximal möglichen Leistungsdichte von $28 \text{ W}_{\text{el}}/\text{l}$. Eine Bewertung von vorhandenen Systemen zur Bordstromversorgung im Leistungsbereich von $200 \text{ W}_{\text{el}}$ - 3 kW_{el} zeigt Leistungsdichten zwischen $3 - 17 \text{ W}_{\text{el}}/\text{l}$ auf [164]. Zum einen ergeben sich diese niedrigen Werte aus den geringen Leistungsdichten der verwendeten Brennstoffzellenstacks in diesem Leistungsbereich. Während wasserstoffbetriebene PEFC-Stacks für Fahrzeugantriebe mit Leistungen zwischen $50 - 100 \text{ kW}_{\text{el}}$ Leistungsdichten von ca. $1500 \text{ W}_{\text{el}}/\text{l}$ aufweisen, werden von Emonts et al. [164] in einer Übersicht über den aktuellen Entwicklungsstand für HT-PEFC Stacks Leistungsdichten zwischen 50 und $200 \text{ W}_{\text{el}}/\text{l}$ angegeben. In dieser Arbeit wird die Stackleistungsdichte des Typs Jülich Stack IV von $53 \text{ W}_{\text{el}}/\text{l}$ für die Berechnungen verwendet.

Zum anderen zeigte die Analyse der Jülicher Packages 1 und 2 für die Brenngaserzeugung in Kapitel 3.4.2 auf, dass ein Großteil des beanspruchten Volumens durch die Isolierung und nicht genutzten Leerraum eingenommen werden. Im volumenoptimierten Package 2 betragen diese Anteile noch 65% für die Isolierung, 14% für Rohrleitungen und 14% für nicht genutzten Raum. Der Vergleich mit anderen Packaging-Konzepten zeigt analoge Ergebnisse auf [55]. Durch die Einbindung peripherer Systemkomponenten sinkt die Leistungsdichte des Systems um ca. 50% [107–110]. Der Zielwert des Department of Energy (DoE) aus dem Jahr 2010, der bis 2020 erreicht werden soll, beträgt $40 \text{ W}_{\text{el}}/\text{l}$. In dieser Arbeit wird ein potentiell erreichbarer Wert von $49,4 \text{ W}_{\text{el}}/\text{l}$ abgeschätzt. Höhere Werte ließen sich durch einen Wechsel des Zelltypen erreichen. Hierbei ist zu beachten, dass derzeit nur APU-Systeme auf Basis der SOFC und der HT-PEFC erfolgreich betrieben werden konnten. PEFC-Systeme in Verbindung mit einer Reformierung von Mitteldestillaten sind komplex und technisch aufwändig. Ein solcher Systemaufbau wird im durch die EU geförderten Projekt FCGEN verfolgt [165]. Die Steigerung der

Leistungsdichte für das Gesamtsystem ist durch einen hohen Grad bei der Kompaktierung des Brenngaserzeugungssystems möglich geworden. Gegenüber Package 2 mit $118 \text{ W}_{\text{el}}/\text{l}$ führt das in dieser Arbeit vorgeschlagene Design zu einer Leistungsdichte von $690 \text{ W}_{\text{el}}/\text{l}$. Wesentliche Verbesserungen ergeben sich aus der Verschmelzung des Shiftreaktors mit dem Reformer und dem Wegfall von Rohrleitungen. Diese betragen bei Analyse der Massenanteile in Package 2 (siehe Abschnitt 3.4.2) ca. 42%. Die Betrachtung der isolierten Einzelkomponenten Reformer, Shiftreaktor und Katalytbrenner würde in Summe nur zu einem Wert von $440 \text{ W}_{\text{el}}/\text{l}$ führen, ohne Isolation ergeben sich $550 \text{ W}_{\text{el}}/\text{l}$. Nur über einen hohen Integrationsgrad von Reaktoren und Wärmetauschern lassen sich somit höhere Leistungsdichten erreichen. Wie in Abschnitt 3.4.3 bleiben die errechneten Druckverluste unter den Vorgaben. Messungen an bestehenden Apparaten zeigen aber, dass diese bei der Detailkonstruktion zu beachten sind (Abschnitt 3.2). Das vorgeschlagene Design sollte in zukünftigen Arbeiten technisch umgesetzt werden, wobei anzumerken ist, dass noch keine konstruktiven und fertigungstechnischen Aspekte berücksichtigt wurden.

Möglichkeiten zur Reduzierung der Anfahrzeit wurde detailliert in Kapitel 5 untersucht. Dazu wurde zum einen ein kommerziell erhältlicher Dieselmotor untersucht, der sich als Startbrenner für dieses System eignet. Anhand von dynamischen Simulationen mit MATLAB/Simulink wurde erstmals eine Anfahrstrategie für das gesamte Brennstoffzellensystem entwickelt, die die Ziele des DoE aus dem Jahr 2008 mit 600 s erfüllt [7]. Dies wurde durch die Verwendung von experimentellen Daten eines kommerziellen Dieselmotors möglich. Eine an den Startbrenner angepasste Aufheizstrategie führt zunächst zu einer Startzeit der Stromproduktion von 720 s. Eine mögliche Optimierung des Brenners durch den Hersteller ermöglicht eine Startzeit von 600 s. Abbildung 7.2 zeigt die in dieser Arbeit erreichte Startzeit im Vergleich zu den aktuellen DoE-Daten. Diese wurde in 2010 auf Grund der aktuellen Ergebnisse für SOFC-Systeme auf 1800 s erhöht [7]. Am Startpunkt der Modellierungsarbeiten musste für das Gesamtsystem von einer Startzeit von 2260 s ausgegangen werden. Bei den Systemtests der HT-PEFC-Stacks werden solche Zeiten nicht realisiert, da der Stack sehr materialschonend auf Betriebstemperatur gebracht wird. Aufheizzeiten in einer solchen ersten Testphase liegen zwischen drei bis vier Stunden. Die Umsetzung der Anfahrstrategie muss daher schrittweise im Labor umgesetzt werden.

8 Zusammenfassung

Ziel

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines mobilen Brenngaserzeugungssystems zum Betreiben einer Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle mit Reformat aus Mitteldestillaten. Zentrale Kriterien waren dabei

- die Analyse und Erhöhung des Systemwirkungsgrads unter Berücksichtigung aller peripheren Komponenten wie Verdichter, Pumpen und Kondensatoren,
- die Entwicklung einer geeigneten Anfahrstrategie. Das Anfahren sollte schnell, energiearm und autark möglich sein,
- die Kompaktierung des Systems zur Erhöhung der Leistungsdichte und
- die experimentelle Validierung der (Teil-)Modelle sowie die experimentelle Überprüfung des Betriebsverhaltens ausgewählter peripherer Komponenten.

Methoden

Zur Systementwicklung wurden mehrere Ansätze gleichzeitig verfolgt. Zu Beginn der Arbeit wurde mit der Simulationssoftware ASPEN Plus ein stationäres Modell eines Gesamtsystems aufgebaut. Hier wurden in erster Linie der Unterschied zwischen dem existierenden Laborsystem und einem zukünftigen autarken System untersucht. Dabei wurde ein starker Einfluss des Druckverlustes festgestellt. Aus diesem Grund wurden die Druckverluste der aktuellen Apparate gesondert analysiert und die Ergebnisse in das stationäre Modell eingepflegt. Das stationäre Modell lieferte außerdem die Datenbasis in Form von Mengenströmen und Temperaturen für die dynamische und die CFD-Simulation.

Für die Analyse des Aufheizverhaltens musste ein dynamisches Modell erarbeitet werden. Hier wurde MATLAB/Simulink als Werkzeug gewählt, um verschiedene Anfahrstrategien zu erarbeiten und zu vergleichen. Auch in das dynamische Modell flossen die Ergebnisse der Druckverlustanalyse ein. Validiert wurde das Modell anhand experimenteller Ergebnisse.

Zur Optimierung des Packaging war eine höhere geometrische Auflösung notwendig als mit Simulink über die Berechnung von Rührkesselkaskaden möglich ist. Aus diesem Grund wurde die CFD-Software Fluent gewählt, um diese Lücke zu schließen. Mit Fluent wurde ein einfaches rotationsymmetrisches Modell erstellt, um Aussagen über den Wärmeübergang und die Druckverluste treffen zu können.

Ergebnisse

Mittels der stationären Simulation wurde der Gesamtwirkungsgrad des Systems analysiert. Das System besteht aus einem Reformer, einem Wassergas-Shiftreaktor, einer Brennstoffzelle und einem Katalytbrenner. Die wichtigsten Erkenntnisse aus der stationären Simulation sind:

- In einer Fallstudie wurden die Zellspannung der Brennstoffzelle sowie der isentrope Wirkungsgrad der Prozessluftverdichter variiert. Die stationäre Simulation ergibt einen möglichen Gesamtwirkungsgrad von 31,7%. Dafür muss die Brennstoffzelle mit einer Zellspannung von 650 mV betrieben werden.
- Wenn ein Teil der Reformerluft im Reformer-Wärmetauscher erwärmt wird, sinkt der Gesamtwirkungsgrad von 31,7% auf 31,6%. Diese Verschaltung kann trotzdem Vorteile haben, weil dadurch weniger Methan im Reformer entsteht.
- Die Anzahl der Luftverdichter wurde variiert. Die Luft, die im Reformer, im Katalytbrenner und in der Brennstoffzelle benötigt wird, hat an jeder Zuleitung ein anderes Druckniveau. Wenn mehrere Luftströme im selben Verdichter komprimiert werden, wird ein Teil der Luft höher verdichtet als notwendig. Jegliches Zusammenlegen von Druckniveaus kostet mindestens 0,9%-Punkte beim Gesamtwirkungsgrad. Daher empfiehlt es sich, für jedes der drei Druckniveaus einen eigenen Verdichter vorzusehen.
- In dem zukünftigen Gesamtsystem muss mehr Wärme aus dem Reformer abgeführt werden als bei bestehenden Systemen. Dazu kann die Aufteilung der Verdampfungsleistung zwischen den integrierten Wärmetauschern im Katalytbrenner und Reformer angepasst werden.
- Beim Packaging wurden zwei Varianten eines neuen Designs vorgestellt. Dabei wurden der Reformer, der Wassergas-Shiftreaktor und der Reformat/Kathodenluft-Wärmetauscher in einem zylindrischen Apparat vereint. Die Leistungsdichte des Brenngaserzeugungssystems konnte von 118 W/l auf 690 W/l gesteigert werden. Zusammen mit der Brennstoffzelle ergibt sich eine Leistungsdichte von 49,4 W/l. Damit kann die Zielvorgabe des US Energieministeriums (DoE) von 40 W/l für 2020 erreicht werden.

Mit dem dynamischen Modell wurden verschiedene Aufheizstrategien erarbeitet. Anhand dieser Strategien wurden die Randbedingungen für einen kommerziell erhältlichen Startbrenner definiert. Bezüglich der Aufheizstrategie wurden folgende Ziele erreicht:

- Auf dem Markt konnte ein passender Dieselmotor gefunden und getestet werden. Der Motor stellt Abgas mit geforderter Menge und Temperatur zur Verfügung und hält dabei die Grenzwerte der Abgasnorm EURO VI ein.
- Die Aufheizstrategie wurde an die Leistungsdaten dieses Motors angepasst. Diese Aufheizstrategie ermöglicht die Stromproduktion innerhalb von 720 s und genügt damit den Zielen, die das US Energieministerium für das Jahr 2020 gesetzt hat. Mit geringen Anpassungen des Startmotors ist sogar eine Verkürzung der Startphase auf 600 Sekunden bis zur Stromproduktion möglich.

Für den experimentellen Teil dieser Arbeit wurden sämtliche Apparate in verschiedenen Systemen getestet. Die wesentlichen Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst:

- Ab der Reformergeneration ATR 9.1 ist es möglich, die gewünschten Austrittstemperaturen von 460 °C für den Dampf und 400 °C für das Reformat einzustellen. Dieses Ergebnis ist ein wichtiger Teilschritt auf dem Weg zur integrierten Dampferzeugung im Brennstoffzellensystem.
- Der Wassergas-Shiftreaktor hat einen deutlich breiteren Betriebsbereich als angenommen. Über einen Temperaturbereich von 30 K ist es möglich, die gewünschte CO-Austrittskonzentration von 1 % zu erreichen.
- Die Versuche mit Modul B demonstrieren die Machbarkeit der komplexen Verschaltung von Reformers, Wassergas-Shift und Katalytbrenner.
- Die Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstacks der Firma Sartorius wurden erfolgreich mit einem Brenngaserzeugungssystem, bestehend aus Reformer und Wassergas-Shift, gekoppelt. Hierbei wurde zum ersten Mal am Institut mit einem Brennstoffzellensystem Strom aus Kerosin erzeugt. Weiterhin wurde der Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstack „Jülich Stack III“ untersucht. Hierbei wurde synthetisches Reformat verwendet. Die aufgenommenen Kennlinien zeigen, dass dieser Stack konkurrenzfähig zu Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstacks anderer Hersteller ist.

9 Ausblick

Im folgenden Abschnitt soll eine mögliche Herangehensweise für die Package-Entwicklung erläutert werden. Im ersten Schritt sollen dabei die Einzelkomponenten optimiert werden. In einem weiteren Schritt ist eine grundlegende Designänderung notwendig, die weitere Vorstudien erfordert.

Das nächste Package soll bereits einen Startbrenner mit dem entsprechenden Wärmetauscher sowie periphere Komponenten wie Verdichter und Kompressoren beinhalten. Für die Package-Entwicklung gelten folgende Empfehlungen:

- Bei allen Apparaten sollte in der nächsten Generation auf ein druckverlustoptimiertes Design geachtet werden. Das betrifft vor allem die Rohrleitungen, den Hochtemperatur-Shiftreaktor sowie die Zuleitung der Luft zum Reformer.
- Zur Verringerung der Aufheizzeit ist eine Minimierung der thermischen Massen notwendig. Dieses betrifft vor allem den Brennstoffzellenstack.
- Zur weitergehenden Untersuchung des Startvorgangs wäre der nächste Schritt die Entwicklung eines Wärmetauschers zwischen Startbrennerabgas und Aufheizmedium. Mit Hilfe dieses Wärmetauschers kann die Wärme vom Startbrenner auf das Brenngaserzeugungssystem und die Brennstoffzelle übertragen werden. Dieser Wärmetauscher wird voraussichtlich im Forschungszentrum Jülich konstruiert und gefertigt werden, da die Auslegungstemperatur 1050 °C beträgt. Am Markt sind nur Wärmetauscher bis maximal 600 °C erhältlich. Alle darüber hinausgehenden Apparate sind Spezialanfertigungen, die einer gesonderten Konformitätserklärung bedürfen.
- Für ein autarkes Brennstoffzellensystem fehlen derzeit noch periphere Komponenten wie Kondensatoren und Verdichter. Aktuell gibt es auf dem freien Markt nur eine begrenzte Auswahl an Verdichtern für die hier geforderte Kombination aus Luftmenge und Druckniveau. Aus den verfügbaren Verdichtern müssen die Verdichter ausgesucht werden, die den Einsatzbedingungen am nächsten kommen. Hier ist gegebenenfalls Entwicklungsarbeit bei den Herstellern notwendig, ebenso um einen isentropen Wirkungsgrad von 70 % zu erreichen.

Die Methode zur Packaging-Entwicklung anhand von CFD-Simulationen wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Für zukünftige Packages bietet diese Methode das Potential, die Leistungsdichte durch ein vollkommen neues Design sprunghaft zu erhöhen. Weitere Fragestellungen bieten sich zur Weiterentwicklung dieser Methode an:

- Die Wärmeverluste werden durch die starke Verringerung der äußeren Oberfläche minimiert. Dafür müssen die integrierten Wärmetauscher im Reformer und Katalytbrenner entsprechend angepasst werden.

- Eine dreidimensionale Betrachtung kann entstehende Randeﬀekte auﬂösen. Das betrifft vor allem die Kanäle, die in die Ringspalten von der Wassergas-Shift und vom Reformat/Kathodenluft-Wärmetauscher eingebaut sind. Auch die Ein- und Auslaueﬀekte an den Monolithen der beiden Wassergas-Shiftstufen können mit einem dreidimensionalen Modell untersucht werden.
- Durch eine kompakte Bauweise wird gleichzeitig auch eine Reduktion der thermischen Massen erreicht, was die Anfahrzeit senkt. Zusätzlich könnte das CFD-Modell um eine dynamische Berechnung erweitert werden, um das Potential hin zu kürzeren Anfahrzeiten zu prüfen.
- Wenn die Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle einen weiteren Entwicklungssprung bezüglich Eﬃzienz und Verringerung der thermischen Masse erfährt, kann das Brenngaserzeugungsmodell um den Stack erweitert werden und somit eine Betrachtung des gesamten Brennstoffzellensystems ermöglichen.

A Anhang zu Kapitel 2

A.1 Reformiererentwicklung am IEK-3

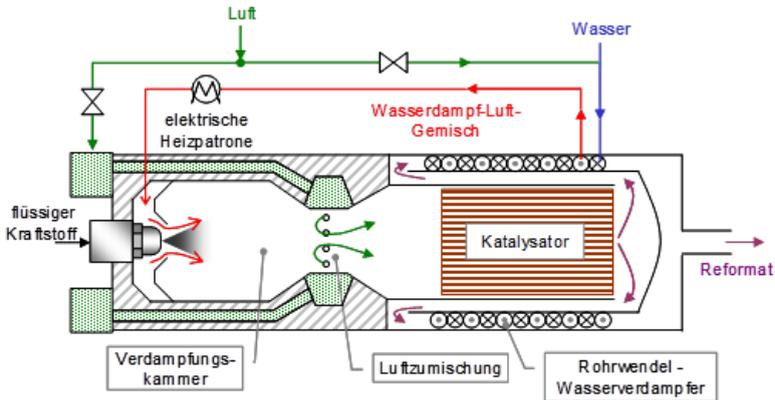


Abb. A.1: ATR 7, 5 kW_{el}, Einstoffdüse zur Kraftstoffeinspritzung, Dampfzufuhr um die Düse, CFD optimierte Luft- und Dampfzuführungen [166]

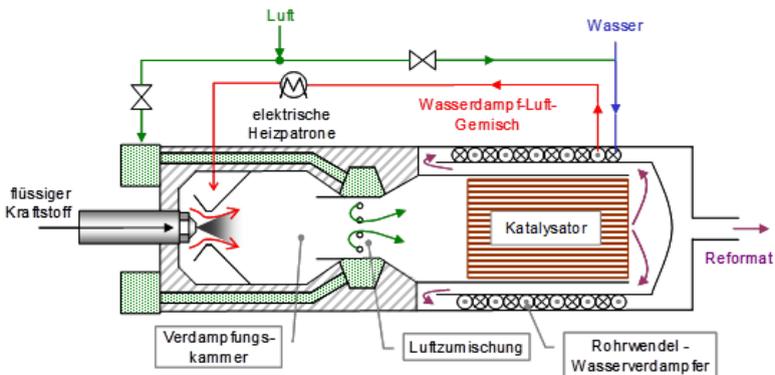


Abb. A.2: ATR 8, 5 kW_{el}, basiert auf ATR-7, kleinere Düse, abgeändertes Mischkammerdesign zur Abtrennung nichtverdampfter Dieselreste [166]

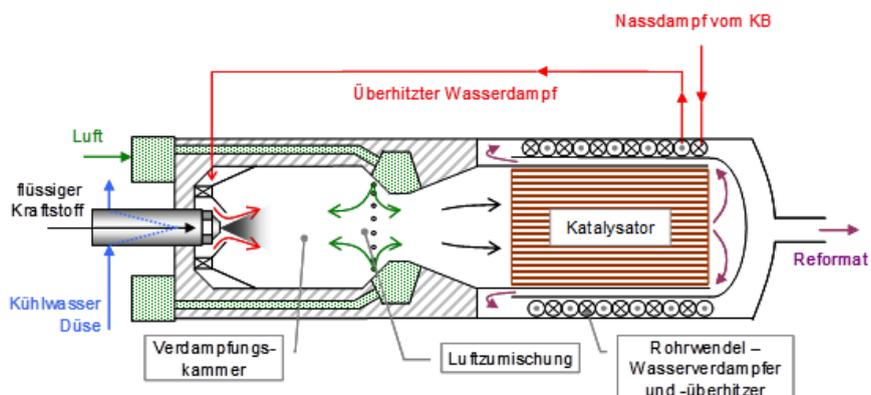


Abb. A.3: ATR 9.1 und ATR AH1, 7 kW_{el}, neue Mischkammer, Dampfzufuhr mit Drallerzeuger, vorgezogene Luftzufuhr (vgl. ATR-7), dünnwandiger Druckmantel mit Klöpperboden, verkürzte Rohrwendel von 24 auf 16 Windungen, maximale Leistung gegenüber ATR-8 um 50 % erhöht

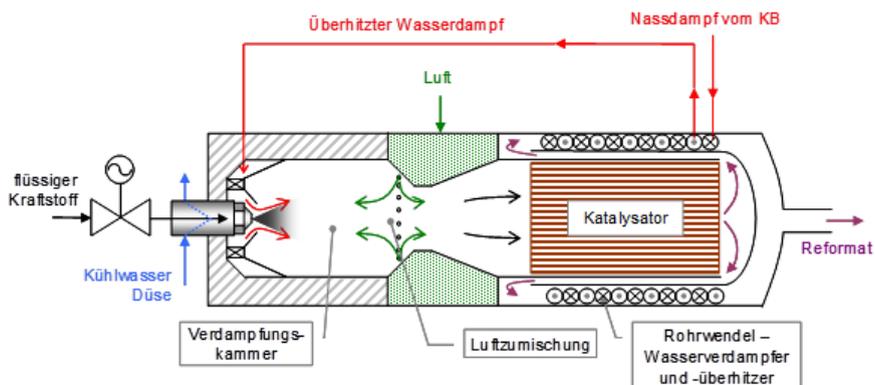


Abb. A.4: ATR 9.2, 10 kW_{el}, Mischkammer aus Metall statt Keramik, vereinfachtes Design für Luftzuführung, pulsbetriebenes Einspritzsystem, dreigeteilter Druckmantel

B Anhang zu Kapitel 3

B.1 Fließbilder zu den Druckverlustversuchen

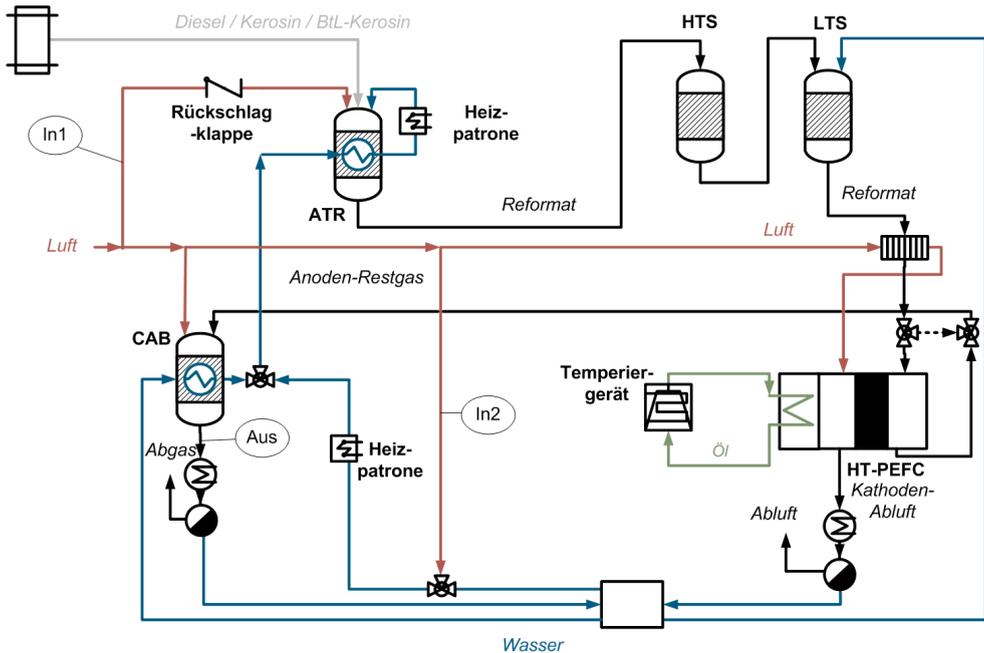


Abb. B.1: Verfahrensfließbild von Package 2. In Abbildung 3.2 ist der Druckverlust von „In1“ bis „Aus“ aufgetragen. In Abbildung 3.3 ist der Druckverlust von „In2“ bis „Aus“ aufgetragen.

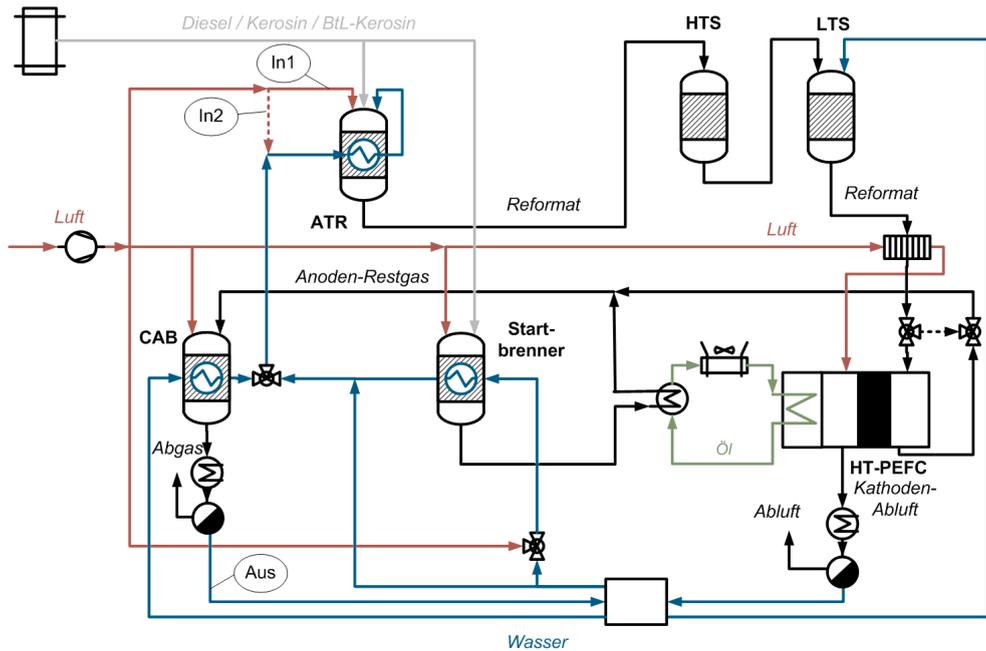


Abb. B.2: Verfahrensfließbild eines integrierten Systems. In Abbildung 3.4 ist der Druckverlust von „In1“ bis „Aus“ aufgetragen. In Abbildung 3.5 ist der Druckverlust von „In2“ bis „Aus“ aufgetragen.

B.2 Ergebnisse der Druckverlustversuche

Tab. B.1: Ergebnisse der Druckverlustversuche mit Package 2, Vollastfall, direkter Luftweg

Element	Druckverlust in mbar	Quelle
Rückschlagklappe	83	Hersteller [117]
Rohrleitung	15	Berechnung siehe unten
Lufteintritt	125	Experiment
ATR 9.2	16	Experiment
Rohrleitung	24	Berechnung
WGS 4	222	Experiment siehe unten
Rohrleitung	25	Berechnung
Wärmetauscher	40	Abschätzung ¹
Rohrleitung	2	Berechnung
Brennstoffzelle	50	Abschätzung [19, S. 97]
Rohrleitung	4	Berechnung
CAB 3	40	Experiment
Rohrleitung	3	Berechnung
Gesamt	649	

¹ Basierend auf Berechnungen des Herstellers zu einem vergleichbaren Wärmetauscher

Berechnung des Druckverlusts am Beispiel der Rohrleitung Lufteingang ATR-Mischkammer (Medium Luft):

Es gilt nach Gleichung 3.4:

$$\Delta p = \left(\frac{64}{Re} \cdot \frac{l}{d} + \frac{0,3164}{\sqrt[4]{Re}} + \xi_{Einbau} \right) \cdot \frac{\rho}{2} \cdot v^2$$

Mit $\rho_{Betrieb} = 2,35 \text{ kg/m}^3$ und $\dot{V}_{Betrieb} = 6,31 \text{ m}^3/\text{h}$ und $D_H = d = 0,01 \text{ m}$ ergibt sich eine Geschwindigkeit von $v = 22,3 \text{ m/s}$. Die Reynoldszahl berechnet sich nach Gleichung 3.1 ($\eta = 18 \text{ mPa/s}$)

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D_H}{\eta}$$

zu 29100. Somit herrscht eine turbulente Strömung vor und es entfällt der Term für die laminare Strömung. ξ_{Einbau} beträgt bei zwei 90-Grad-Krümmern $2 \times 0,08 = 0,16$. Die Länge l der Rohrleitung beträgt 1 m. Der Druckverlust für diesen Rohrleitungsabschnitt beträgt $\Delta p = 15,6$.

Experimentelle Bestimmung des Druckverlusts am Beispiel des Wassergas- Shiftreaktors WGS4:

Im WGS4 beträgt die Betriebsreynoldszahl bezogen auf das Eintrittsrohr in die Hochtemperaturstufe 26000. Es wurden Experimente mit Luft bei Raumtemperatur bei vergleichbaren Reynoldszahlen, also einer ähnlichen Strömung durchgeführt. Aus der Formel für die Ausgleichsline ergibt sich ein Druckverlustbeiwert von $\xi = 12,07$ und somit ein Druckverlust von $\Delta p = 222$ mbar.

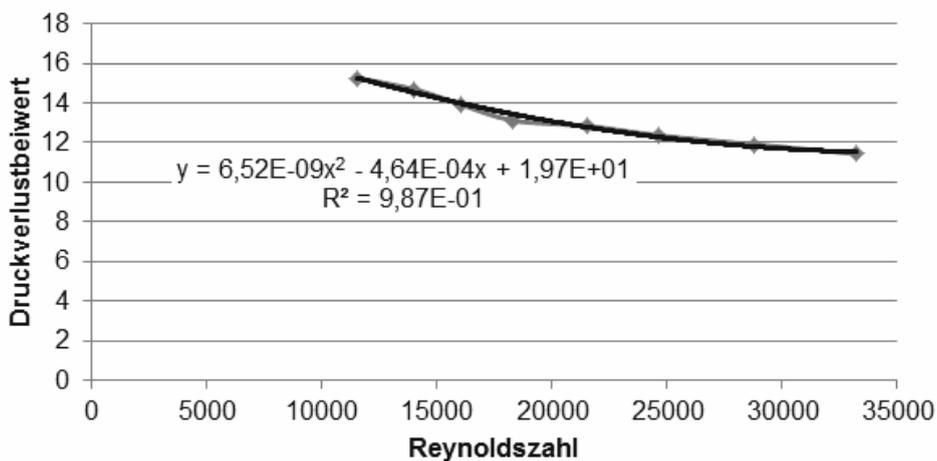


Abb. B.3: Experimentelle Bestimmung des Druckverlustbeiwerts für WGS4, grau = Messwerte, schwarz = Ausgleichsline mit angegebener Formel

Tab. B.2: Ergebnisse der Druckverlustversuche mit Package 2, Vollastfall, indirekter Luftweg

Element	Druckverlust in mbar	Quelle
Rohrleitung	7	Berechnung
Heizpatrone	57	Berechnung
Rohrleitung	93	Berechnung
Rohrwendel	533	Experiment
Rohrleitung	105	Berechnung
Heizpatrone	165	Berechnung
Rohrleitung	140	Berechnung
ATR 9.2	16	Experiment
Rohrleitung	24	Berechnung
WGS 4	222	Experiment
Rohrleitung	25	Berechnung
Wärmetauscher	40	Abschätzung ¹
Rohrleitung	2	Berechnung
Brennstoffzelle	50	Abschätzung [19, S. 97]
Rohrleitung	4	Berechnung
CAB 3	40	Experiment
Rohrleitung	3	Berechnung
Gesamt	1524	

¹ Basierend auf Berechnungen des Herstellers zu einem vergleichbaren Wärmetauscher

B.3 Wandstärkenberechnung nach AD 2000

Apparat	max. Betriebstemperatur	Durchmesser	minimale Wandstärke
Reformer ATR 9.2	750 °C	120 mm	0,72 mm
Wassergas-Shift	550 °C	200 mm	0,38 mm
Katalytbrenner CAB 3	350 °C	125 mm	0,25 mm

Für die Wassergas-Shift ist nicht der Durchmesser des aktuellen Apparates, sondern der eines hier entwickelten Designs angegeben.

C Anhang zu Kapitel 4

C.1 Vereinfachung Brennstoffzellen-Modell

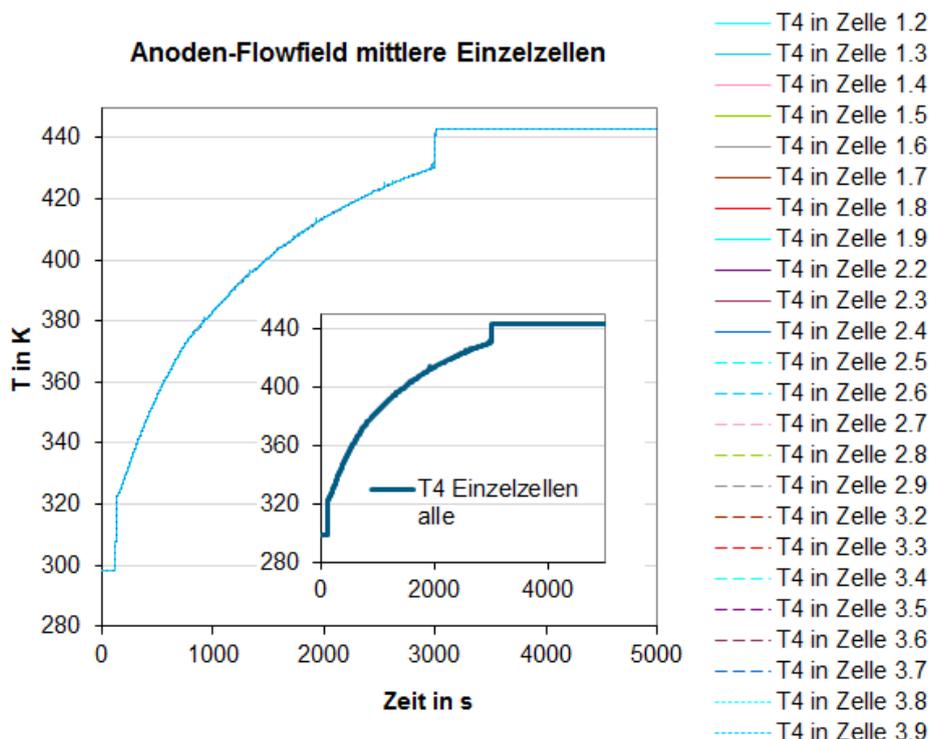


Abb. C.1: Vergleich der Ergebnisse vor und nach Vereinfachung

In der großen Darstellung sind die Temperaturen aller 24 mittleren Zellen eines Shortstacks bestehend aus drei Modulen à 10 Zellen zu sehen. Es ist zu erkennen, dass es keine Temperaturunterschiede zwischen den verschiedenen mittleren Zellen gibt. Daher wurden die Zellen in ihrer Fläche zusammengefasst und als eine große Zelle berechnet. Das Ergebnis ist in der kleinen Abbildung zu sehen.

C.2 MATLAB-Simulink-Verschaltung für ATR-Wärmetauscher

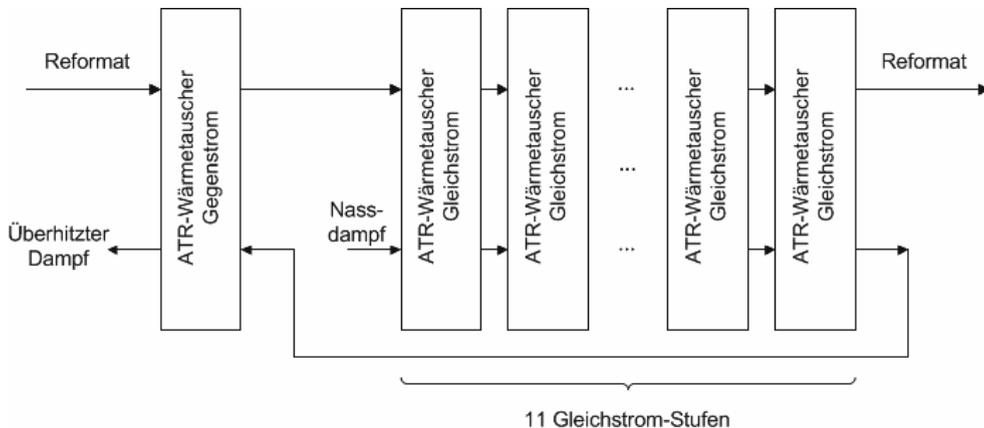


Abb. C.2: MATLAB-Simulink-Verschaltung für ATR-Wärmetauscher

C.3 Zusammensetzung der Luft für die Simulation

Tab. C.1: Luft für die Simulation

Temperatur	25 °C
Luftfeuchtigkeit	60 %
$x(\text{O}_2)$	19,91 %
$x(\text{N}_2)$	78,17 %
$x(\text{H}_2\text{O})$	1,92 %

D Anhang zu Kapitel 5

D.1 Kennlinie Verdichter

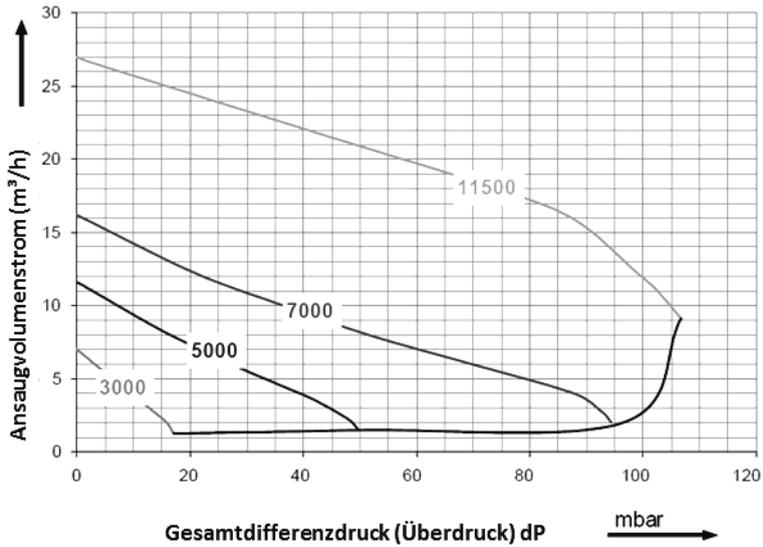


Abb. D.1: Leistungsdaten des Verdichters [167]

D.2 Stoffdaten

	A	B	C	D	E
O ₂	2,970450E+01	-9,895231E-03	3,989792E-05	-3,394227E-08	9,184016E-12
H ₂	2,700357E+01	1,193388E-02	-2,407279E-05	2,146124E-08	-6,121480E-12
CO	2,965146E+01	-6,501572E-03	1,832822E-05	-9,394756E-09	1,081685E-12
CO ₂	2,926801E+01	-2,236208E-02	2,652535E-04	-4,153087E-07	2,005667E-10
N ₂	2,980182E+01	-7,019071E-03	1,744440E-05	-8,480290E-09	9,336869E-13
H ₂ O	3,376336E+01	-5,945958E-03	2,235754E-05	-9,962009E-09	1,097487E-12
CH ₄	3,615454E+01	-5,111832E-02	2,214981E-04	-1,824321E-07	4,898962E-11
C ₁₆ H ₃₄	1,788589E+02	-3,941710E-02	3,581702E-03	-4,955487E-06	2,080837E-09
C ₁₂ H ₂₄	4,947123E+01	6,820688E-01	4,274383E-04	-9,014299E-07	3,403293E-10
H ₂ O (fl)	5,081069E+01	2,129361E-01	-6,309691E-04	6,483055E-07	0,000000E-00

$$c_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 \text{ mit } c_p \text{ in [J/mol/K], } T \text{ in [K]}$$

Abb. D.2: Koeffizienten zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität [168]

D.3 Berechnung der Filmtemperatur

Die hier beschriebene Berechnungsvorschrift ist [152, S. 259ff] entnommen. Dort sind auch die erforderlichen Zwischenschritte beschrieben. Die Stoffwerte stammen aus der gleichen Quelle sowie aus [132, 134].

Es wurden folgende Annahmen getroffen: Es handelt sich um einen direkt befeuerten Erhitzer, in dem das Wärmeträgeröl in Rohrwendeln um den Feuerraum fließt. Der Durchmesser des Feuerraums orientiert sich am Auslassdurchmesser des in den Experimenten verwendeten Brenners (55 mm). Eine Auflistung weiterer Parameter findet sich am Ende dieses Abschnitts. Die höchste Filmtemperatur \hat{T}_{Film} ergibt sich aus der Summe der mittleren Wärmeträgertemperatur $\bar{T}_{\text{Öl}}$ und dem Grenzschichttemperaturanstieg ΔT_{Gr} :

$$\hat{T}_{\text{Film}} = \bar{T}_{\text{Öl}} + \Delta T_{\text{Gr}} \quad (\text{D.1})$$

Sie muss geringer sein als die maximal zulässige Filmtemperatur $T_{\text{Film, zulässig}}$:

$$\hat{T}_{\text{Film}} \leq T_{\text{Film, zulässig}} \quad (\text{D.2})$$

Der Temperaturanstieg in der Grenzschicht wird berechnet aus der Wärmemenge \dot{q} , dem Wärmeübergangskoeffizienten α_i , den Außen- und Innendurchmessern der Wärmeträgerrohre d_a und d_i sowie dem Abminderungsfaktor f_i :

$$\Delta T_{\text{Gr}} = \frac{\dot{Q}}{\alpha_i} \cdot \frac{d_a}{d_i} \cdot f_i \quad (\text{D.3})$$

Die Gesamtwärmeabgabe im Feuerraum setzt sich zusammen aus der Flammenstrahlung, der Gasstrahlung und dem konvektiven Anteil bezogen auf die projizierte Heizfläche:

$$\dot{Q}_{\text{Gesamt}} = \dot{Q}_{\text{Flamme}} + \dot{Q}_{\text{Gas}} + \dot{Q}_{\text{Konvektion}} \quad (\text{D.4})$$

Bei dem hier verwendeten Brenner ist aufgrund der Geometrie und der vorgesehenen Teillastfahrweise keine offene Flamme am Brenneraustritt zu erwarten. Der Term für die Flammenstrahlung fällt daher weg.

Der Konvektionsanteil wird wie folgt berechnet:

$$\dot{Q}_{\text{Konvektion}} = \varphi_K \cdot \alpha \cdot (\bar{T}_{\text{Gas}} - \bar{T}_{\text{Wand}}) \quad (\text{D.5})$$

Hier sind φ_K das Verhältnis der gesamten Feuerraumboberfläche zur projizierten Fläche, α der Wärmeübergangskoeffizient, \bar{T}_{Gas} die mittlere Temperatur der Gasrandschicht und \bar{T}_{Wand} die Temperatur der Wärmetauscherwand. Die Temperatur in der Gasrandschicht ist sehr schwer zu ermitteln. Daher wird hier als ungünstigster Fall die adiabate Temperatur für das auf Seite 86 beschriebene Szenario eingesetzt.

Die Wärmemenge durch Gasstrahlung lässt sich durch das Emissionsverhältnis zwischen Gas und Wand $\overline{\epsilon_{\text{GW}}}$, die Stefan-Boltzmann-Konstante σ und Temperaturen von Gasrandschicht \bar{T}_{Gas} und Wärmetauscherwandtemperatur \bar{T}_{Wand} ermitteln:

$$\dot{Q}_{\text{Gas}} = \overline{\epsilon_{\text{GW}}} \cdot \sigma \cdot (\bar{T}_{\text{Gas}}^4 - T_{\text{Wand}}^4) \quad (\text{D.6})$$

Es ergeben sich folgende Daten:

$$\dot{Q}_{\text{Konvektion}} = 104 \text{ kW/m}^2 \quad (\text{D.7})$$

$$\dot{Q}_{\text{Gas}} = 3 \text{ kW/m}^2 \quad (\text{D.8})$$

$$\dot{Q}_{\text{Gesamt}} = 107 \text{ kW/m}^2 \quad (\text{D.9})$$

$$\Delta T_{\text{Gr}} = 43 \text{ K} \quad (\text{D.10})$$

$$\hat{T}_{\text{Film}} = 203 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_{\text{Film, zulässig}} = 215 \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{D.11})$$

Verwendete Konstanten und Parameter:

D_W	58 mm	Grundkreisdurchmesser Rohrwendel
L	145 mm	Länge Feuerraum
d_i	2 mm	Innendurchmesser Rohrwendel
d_a	4 mm	Außendurchmesser Rohrwendel
T_{Gas}	1323 K	mittlere Temperatur der Gasrandschicht
T_{Wand}	495 K	Wandtemperatur
$\bar{T}_{\text{Öl}}$	433 K	mittlere Wärmeträgertemperatur
$\dot{m}_{\text{Öl}}$	24,7 kg/h	Ölstrom beim Normalbetrieb und beim Anfahren
σ	$5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2/\text{K}^4$	Stefan-Boltzmann-Konstante

D.4 Startbrenner-Teststand

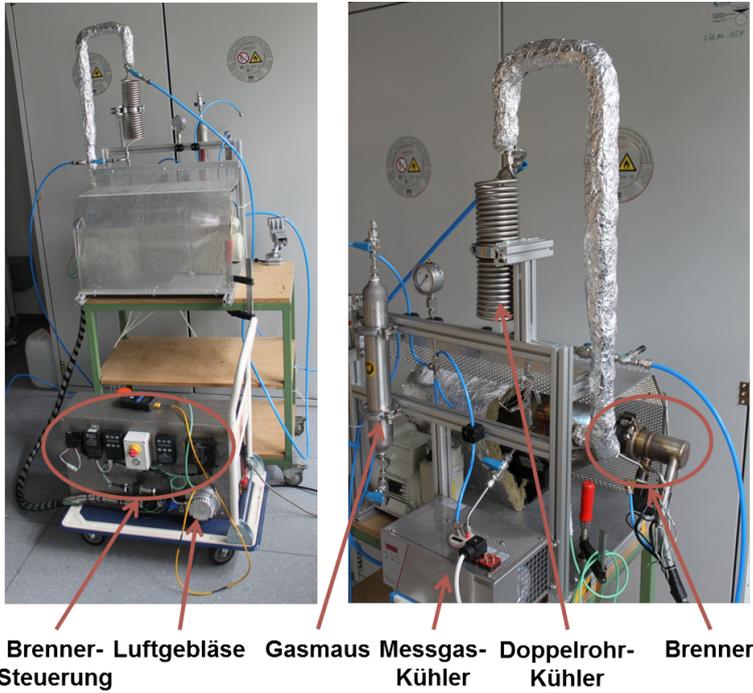


Abb. D.3: Foto des Startbrenner-Teststands

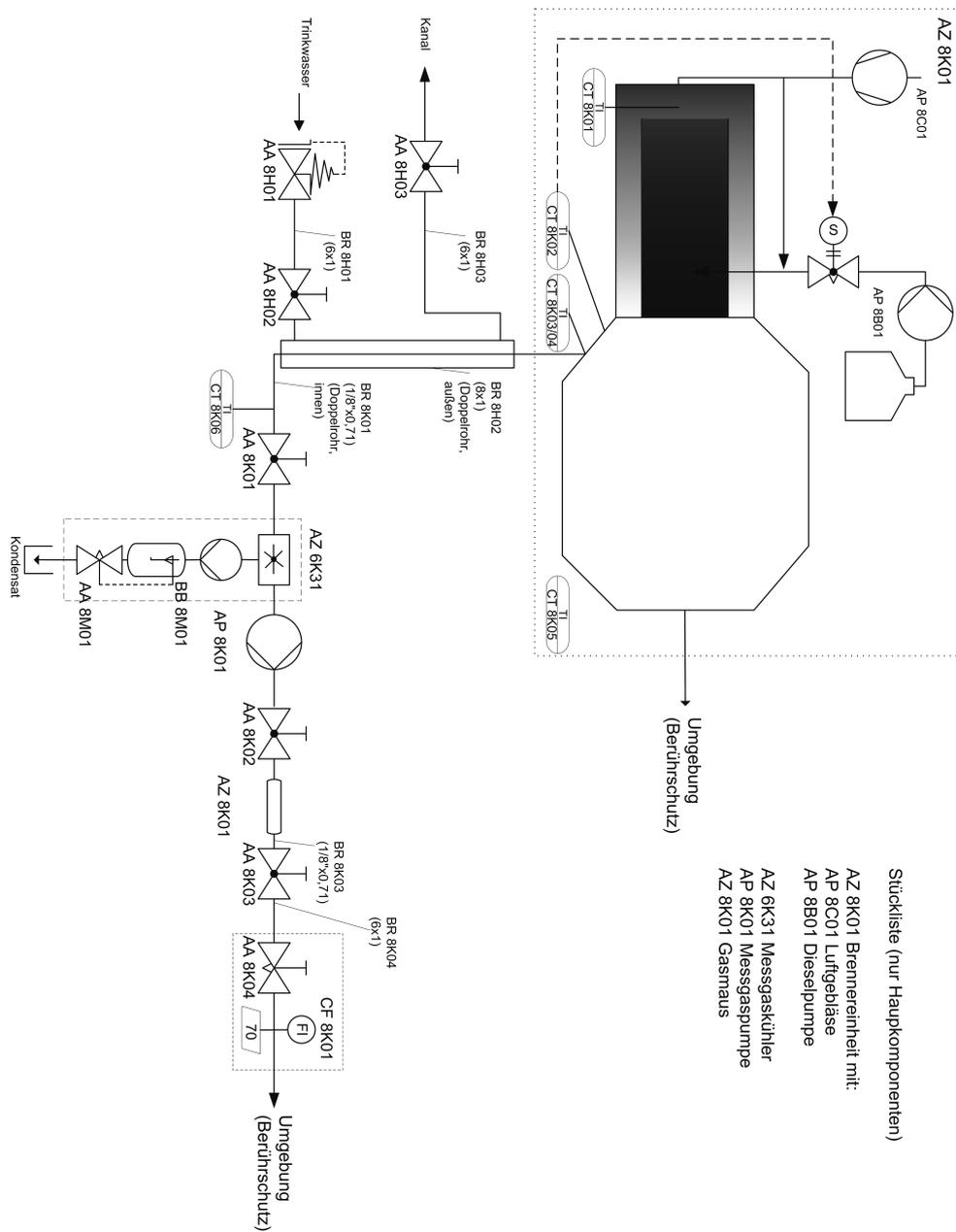


Abb. D.4: R&I-Fließbild des Startbrenner-Teststands

D.5 Parameter für das MATLAB-Simulink-Modell

Die thermischen Massen von Jülich Stack III sind Tabelle 4.2 aufgeführt (relevant für Fall 2 und 3). Ausgehend von diesen Daten wurde ein leichter Stack ohne modulare Bauweise entworfen, dessen thermische Massen für die Fälle 4-6 relevant ist:

Tab. D.2: Annahmen über den Aufbau eines zukünftigen Stacks für die 10 kW_e-Klasse

	Anzahl	Material	Gewicht [kg]	Wärme- kapazität [J/kg/K]	Wärmeleit- fähigkeit [W/m/K]
Bipolarplatte Kathode	80	Graphitkomposit	0,21	950 ¹	20 ⁴
Bipolarplatte Anode	80	mit Phenolharz	0,19	950	20
Stromabnehmerplatte	2	Edelstahl, 1.4571	0,49	500 ²	16 ⁵
Medienverteilerpl.	2	AlMg ₃	2,68	910 ³	150 ³
Ölhauben oben/unten	2	AlMg ₃	4,40	910	150
Stack-Endplatte	2	Edelstahl, 1.4571	4,24	500	16
Stack			55,87		

¹ Schätzung aus c_p Graphit und Phenolharz [134–136] ³ Mittelwert bei 110 °C [137]

³ Mittelwert bei 110 °C [138] ⁴ [139] ⁵ Bei 160 °C, [137]

Mengenströme			
	Kerosin Volllast	3,04E+00	kg/h
	Kerosin Start	6,00E-01	kg/h
	Luft ATR Start max	1,25E+04	NI/h
	Luft ATR Volllast	1,15E+04	NI/h
	Luft CAB Volllast	6,05E+03	NI/h
	Wasser ATR Volllast	7,41E+03	g/h
	Wasser Quench Volllast	2,32E+03	g/h
	Wasser Aufteilung CAB/ATR	55 zu 45 %	

Leistungsklasse: 28 kWth / 10 kWel			
ATR 9.2			
<u>Mischkammer (Annahme: Stahlzylinder mit Wandstärke 1mm. Einbauten werden durch Multiplikation der Deckelfläche mit 2,5 berücksichtigt)</u>			
Durchmesser MK:	D_MK=	6,40E-02	m
Länge MK:	L_MK=	1,50E-01	m
Wandstärke MK:	w_MK=	1,00E-03	m
V_Material:	V_MK=	3,82E-05	m ³
Dichte Stahl:	ρ =	7,85E+03	kg/m ³
Masse MK:	M_mc=	3,00E-01	kg
Wärmekapazität Stahl:	cp_M=	5,30E+02	J/(kg.K)
	(1.4571 bei 200 °C)		
WÜ-Fläche MK:	A_mc=	3,82E-02	m ²
WÜ-Faktor:	a=	9,38E+01	W/(m ² .K)
Innenvolumen MK:	Vi_MK=	4,83E-04	
<u>Monolith (Annahme: Temperatur des Monolithen und Temperatur des Reaktionsgases sind gleich + adiabat)</u>			
Durchmesser Monolith:	D_M=	7,60E-02	m
	→A1=	3,70E-03	m ²
		(A1 ist die Querschnittsfläche der Kanäle im Monolith)	
Gesamtlänge Monolith:	L_M=	1,50E-01	m
Porosität Monolith:	ϵ =	8,16E-01	
		(600 cpsi, Wandstärke 0.1mm)	
Dichte Monolith:	ρ =	1,90E+03	kg/m ³
	(Cordierit porös)	(DIN EN 60672)	
Wärmekapazität Monolith:	cp_M=	8,50E+02	J/(kg.K)
	(Cordierit porös)	(DIN EN 60672)	
Oberfläche Monolith:	A_M=	3,58E-02	m ²
POX (eine Stufe → No=1)			
Länge POX:	L_MP=	5,00E-03	m
HSR (fünf Stufen → No=5)			
Länge HSR:	L_MH=	1,45E-01	m

<u>ATR WT</u>			
(Der WT wird in 4 Stufen zerlegt, dabei werden die gesamte Masse und die WT-Flächen durch die Stufenzahl geteilt!)			
Grundkreisdurchmesser WT:	D_WT=	9,96E-02	m
Außendurchmesser WT-Zylinder:	Da_WT=	1,12E-01	m
Innendurchmesser WT-Zylinder:	Di_WT=	8,80E-02	m
Höhe WT-Zylinder:	H_WT=	2,10E-01	m
Innendurchmesser Wendel:	di_WT=	8,00E-03	m
Wandstärke:	w_WT=	1,00E-03	m
Länge Wendel:	L_WT=	4,85E+00	m
effektive Höhe Reformatkanal:	b_WT=	3,00E-03	m
Volumen des Wärmetauschermaterials:	V_WT=	3,27E-04	m ³
	(Volumen der Rohrwendel + 3 Stahlzylinder)		
Dichte Stahl:	ρ =	7,85E+03	kg/m ³
Wärmekapazität Stahl:	cp_Stahl=	5,30E+02	J/(kg.K)
Masse_WT:	M_WT=	2,57E+00	kg
WT-Fläche innen:	A2=	1,22E-01	m ²
	(Innenfläche der Rohrwendel)		
WT-Fläche Reformat:	A1=	4,00E-01	m ²
	(Außenfläche der Rohrwendel + 4 Zylinderflächen)		
<u>WGS 4</u>			
<u>HTS</u>			
Stufenzahl:	No_HTS=	7,00E+00	
Durchmesser Monolith:	D_HTS=	5,08E-02	m
Gesamtlänge Monolith:	L_HTS=	1,33E-01	m
Außenvolumen Monolith:	V_HTS=	2,70E-04	m ³
Porosität Monolith:	ε _HTS=	6,45E-01	
Reaktionsvolumen Monolith:	Vr_HTS=	1,74E-04	m ³
Dichte Monolith:	ρ _HTS=	1,90E+03	kg/m ³
Wärmekapazität Monolith:	cp_HTS=	8,50E+02	J/(kg.K)
Oberfläche Monolith:	A_HTS=	2,12E-02	m ²
<u>Quench (MCWGS)</u>			
Masse:	Masse =	2,50E-01	kg
Reaktionsvolumen:	Vr =	2,00E-04	m ³
Wärmedurchgangskoeffizient:	U =	2,00E+02	W/m ² K
Wärmeübertragungsfläche:	A =	3,00E-02	m ²
Wärmekapazität Stahl	Cps =	5,30E+02	J/kgK

LTS			
Stufenzahl:	No_LTS=	5,00E+00	
Durchmesser Monolith:	D_LTS=	6,35E-02 m	
Gesamtlänge Monolith:	L_LTS=	1,88E-01 m	
Außenvolumen Monolith:	V_LTS=	5,95E-04 m ³	
Porosität Monolith:	ε_LTS=	6,45E-01	
Reaktionsvolumen Monolith:	Vr_LTS=	3,84E-04 m ³	
Dichte Monolith:	ρ_LTS=	1,90E+03 kg/m ³	
Wärmekapazität Monolith:	cp_LTS=	8,50E+02 J/(kg.K)	
Oberfläche Monolith	A_LTS=	3,75E-02 m ²	
CAB 3			
Mischkammer (Modell: Wand und Gas im therm. GGW)			
Masse MK Material:	M_MK=	3,00E-01 kg	
Reaktionsvolumen:	Vreact=	8,80E-04 m ³	
CAB Monolith (Modell: Wand und Gas im therm. GGW)			
Durchmesser Monolith:	D_M=	9,30E-02 m	
Gesamtlänge Monolith:	L_M=	1,89E-01 m	
Porosität Monolith:	ε=	8,16E-01	
Dichte Monolith:	ρ=	1,90E+03 kg/m ³	
Wärmekapazität Monolith:	cp_M=	8,50E+02 J/(kg.K)	
Oberfläche Monolith:	A_M=	5,52E-02 m ²	
Boden			
Stufenzahl:	B_No=	1,00E+00	
Wärmetauscherfläche:	B_A=	1,67E-02 m ²	
Masse des Bodens:	B_Masse=	1,31E-01 kg	
	alpha=	2,00E+02 W/(m ² .K)	
CAB HEX			
Stufenzahl:	No=	1,00E+00	
Dichte Stahl:	ρ_Stahl=	7,85E+03 kg/m ³	
Porosität der Turbulenzstruktur:	ε=	8,00E-01	
Masse WT:	m=	2,14E+00 kg	
Masse Reformraum "1":	m1=	1,01E+00 kg	
Masse Dampfraum "2":	m2=	1,13E+00 kg	
Wärmetauscherfläche:	A_WT=	6,13E-02 m ²	
Wärmeübergangskoeffizient "1":	alpha1=	3,00E+02 W/(m ² .K)	
Wärmeübergangskoeffizient "2":	alpha2=	3,00E+02 W/(m ² .K)	

E Anhang zu Kapitel 6

E.1 Analysegeräte

In allen Versuchen wird ein Massenspektrometer vom Typ „Prima 600 S, VG Gas“ eingesetzt. Für die Analyse muss das Gas trocken sein, daher wird es vor dem Massenspektrometer auf 7°C abgekühlt und flüssige Anteile werden abgeschieden. Es wird auf CO, CO₂, N₂, O₂, Ar, H₂ und CH₄ analysiert.

Zur Analyse der Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe in der Gasphase wird ein GC-Gerät der Firma HP mit einer Chromatographie-Säule vom Typ HP Plot-Q verwendet. Mit diesem Gerät werden auch Kondensatproben des nicht umgesetzten Wassers auf C₂-C₇-Kohlenwasserstoffe analysiert.

E.2 Versuchspläne für ATR 8V2

Tab. E.1: 2³-Versuchsplan zur Charakterisierung des Reformers ATR 8V2 (Durchführung randomisiert)

GtL-Kerosin

HC-Kerosin

Luftanteil zum ATR	Wasseranteil zum Verdampfer	Verdampfer-temperatur	Last	Luftanteil zum ATR	Wasseranteil zum Verdampfer
-	+	-	o	o	o
-	-	-	+	+	+
-	+	+	+	+	-
-	-	+	+	-	+
+	+	+	+	-	-
+	-	-	o	o	o
+	+	+	-	+	+
+	-	+	-	+	-
o	o	o	-	-	+
			-	-	-
			o	o	o
+ = 100 % - = 70 % o = 85 %	+ = 100 % - = 70 % o = 85 %	+ = 300 °C - = 200 °C 0 = 250 °C	+ = 100 % - = 80 % o = 90 %	+ = 100 % - = 70 % o = 85 %	+ = 70 % - = 50 % o = 85 %

E.3 Versuchsplan zur Charakterisierung des Reformers ATR AH1

Tab. E.2: 2³-Versuchsplan zur wärmetechnischen Charakterisierung des Reformers ATR AH1 (Durchführung randomisiert)

Luftanteil zum ATR	Wasseranteil zum Verdampfer	Verdampfer-temperatur
o	o	o
-	+	-
-	-	-
-	+	+
-	-	+
o	o	o
+	+	-
+	-	-
+	+	+
+	-	+
o	o	o
+ = 100 %	+ = 100 %	+ = 300 °C
- = 70 %	- = 70 %	- = 200 °C
o = 85 %	o = 85 %	o = 250 °C

E.4 Daten zu den Stacks der Firma Sartorius

Zellfläche: 200 cm²; Membranmaterial: Polybenzimidazol

Anodengas: Wasserstoff oder Reformat; Kathodengas: Luft

Art der Kühlung: Thermoöl

max. Betriebstemperatur Kathode: 180 °C; max. Betriebstemperatur Anode: 180 °C

max. Betriebstemperatur Thermoöl: 180 °C

max. Temperaturdifferenz des Thermoöls zwischen Stackeingang und -ausgang: 6 K

max. Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode: 100 mbar

Nomenklatur

Abkürzungen

ANB	Abgasnachbehandlungsmodul
APU	Auxiliary Power Unit - Hilfsstromaggregat
ATR	Autotherme Reformierung/Autothermer Reformer
BGS	Brenngaserzeugungssystem
BtL	Biomass-to-Liquid - flüssige Kraftstoffe aus Biomasse
BZ	Brennstoffzelle
CAB	Catalytic Burner - Katalytbrenner
CFD	Computational Fluid Dynamics - Numerische Strömungsmechanik
CSTR	Continuous Stirred Tank Reaktor - kontinuierlicher idealer Rührkessel
DoE	Department of Energie - Energieministerium der USA
DoE	Design of Experiments - Statistische Versuchsplanung
ETC	European transient cycle - Europäischer Fahrzyklus für ein Emissionsmessverfahren
GHSV	Gas Hourly Space Velocity - Raumgeschwindigkeit
GtL	Gas-to-Liquid - flüssige Kraftstoffe aus Erdgas
HSR	Heated Steam Reforming - Dampfreformierung
HT-PEFC	High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell - Hochtemperaturpolymerelektrolytbrennstoffzelle
HTS	High Temperature Shift - Hochtemperaturshift
LHV	Lower Heating Value - unterer Heizwert
LTS	Low Temperature Shift - Niedertemperaturshift
MEA	Membrane Electrode Assembly - Membran-Elektroden-Einheit
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell - Phosphorsäurebrennstoffzelle
PEFC	Polymer Electrolyte Fuel Cell - Polymerelektrolytbrennstoffzelle
POX	Partielle Oxidation
PrOx	Präferentielle Oxidation
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell - Festoxidbrennstoffzelle
TOC	Total Organic Carbon - Gesamter organischer Kohlenstoff
TOX	Totale Oxidation
WGS	Wassergas-Shiftreaktor

Dimensionslose Kennzahlen

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda} \dots \dots \dots \text{Nusselt-Zahl}$$

$$Pr = \frac{c_p \cdot \eta}{\lambda} \dots\dots Prandtl-Zahl$$

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta} \dots\dots Reynolds-Zahl$$

Griechische Formelzeichen

α	Durchtrittsfaktor	[-]
α	Wärmeübergangskoeffizient	[W/(m ² · K)]
η	dynamische Viskosität	[kg/(m · s)]
η_D	Durchtrittsüberspannung	[V]
η_K	Konzentrationsüberspannung	[V]
η_Ω	Ohmsche Verluste	[V]
η_{int}	Überspannung durch Mischpotentialbildung	[V]
λ	Luftzahl	[-]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/(m · K)]
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
ν_{ij}	stöchiometrische Koeffizient der Komponente i in der Reaktion j ..	[-]
ρ	Dichte	[g/l]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
σ_{zul}	zulässige Spannung des Materials	[N/m ²]
ε	Emissionsverhältnis	[-]
φ_K	Flächenverhältnis Oberfläche/projizierte Fläche	[-]

Indizes

-	gemittelt
^	maximal
0	Werte im Eintrittsstrom
1	Werte im Austrittsstrom
A	Anodengas
a	außen
AF	Anodenflowfield
AK	Anodenkanal
el	elektrisch
Gr	Grenzschicht
i	Komponente i
i	innen
j	Reaktion j
K	Kathodenluft
KF	Kathodenflowfield
KK	Kathodenkanal
mix	Mischung
Oel	Wärmeträgeröl

r	Reaktionsraum
th	thermisch
U	Umgebung

Lateinische Formelzeichen

ΔH_R	Reaktionsenthalpie	[J/mol]
\dot{m}_i	Massenstrom der Komponente i	[kg/s]
\dot{n}_i	Molenstrom der Komponente i	[mol/s]
\dot{Q}	Wärmeströme	[W]
A	Fläche	[m ²]
C	Wärmekapazität	[J/K]
c_1, c_2	Sicherheitszuschläge in der Kesselformel	[mm]
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	[J/(mol · K)], [J/(kg · K)]
D, d, D_h	Durchmesser, hydraulischer Durchmesser	[mm], [m]
E_0	reversible Ruheklemmspannung,	[V]
E_a	Aktivierungsenergie	[J/mol]
E_n	Nernstspannung	[V]
H	Höhe	[m]
h	Enthalpie	[J]
$H_{U,i}$	Unterer Heizwert der Komponente i	[kJ/kg]
i	Stromdichte	[mA/cm ²]
i_0	Austauschstromdichte	[mA/cm ²]
i_{int}	interne Stromdichte	[mA/cm ²]
K	Festigkeitskennwert bei Berechnungstemperatur	[N/mm ²]
K	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	[-]
k	Wärmedurchgangskoeffizient	[W/(m ² · K)]
K_0	Stoßfaktor	[-]
L	Länge	[m]
M	molare Masse	[g/mol]
m, n	Konstanten zur empirischen Berechnung der Konzentrationsüberspannung	[-]
P	Leistung	[W]
p, p_i	Druck, Partialdruck der Komponente i	[bar], [Pa]
r	Radius	[m]
r	Reaktionsrate	[mol/(l · s)]
r_{Zelle}	flächenspezifischer Widerstand der Zelle	[kΩ/cm ²]
S	Sicherheitsfaktor in der Kesselformel	[-]
s	Wanddicke	[mm]
T	Temperatur	[K]
V	Volumen	[l]
v	Geschwindigkeit	[m/s]

v	Sicherheitsfaktor für Schweißnaht	[-]
y_i	Molkonzentration der Komponente i	[mol/mol]
z	Äquivalentzahl: Anzahl der umgesetzten Elektronen pro umgesetztem mol Stoff	[-]

Physikalische Konstanten

σ	Stefan-Boltzmann-Konstante	$5,67 \cdot 10^{-8}$ [W/(m ² · K ⁴)]
v_m	Molvolumen eines idealen Gases bei Normbedingungen ..	22,4 [l/mol]
F	Faraday-Konstante	96 485 [C/mol]
R	universelle Gaskonstante	8,314 [J/(mol · K)]

Abbildungsverzeichnis

2.1	Funktionsprinzip einer PEFC-Brennstoffzelle	5
2.2	Produktion von Brenngasen	7
2.3	Reaktoren der Brenngaserzeugung	11
2.4	Produktgaszusammensetzung ATR	12
2.5	Verfahrensfließbild BGS mit HT-PEFC	15
2.6	Schema des Biodiesel-Brenngaserzeugungssystems	22
2.7	Aufheizstrategie mit Verbrennungsluft	23
2.8	Aufheizstrategie mit Reformatoxidation	24
2.9	Gegenüberstellung: Aufheizzeit und Energieumsatz	26
2.10	Zeichnung Startbrenner	28
2.11	Kompakter Wärmetauscher und Brenngaserzeugungssystem	29
2.12	Zylindrischer Aufbau	29
2.13	Packaging-Konzept	30
3.1	Fließbild des integrierten Systems	34
3.2	Summierter Druckverlust im Package 2 (direkter Luftweg)	36
3.3	Summierter Druckverlust in Package 2 (indirekter Luftweg)	36
3.4	Summierter Druckverlust im zukünftigen Package (direkter Luftweg)	37
3.5	Summierter Druckverlust im zukünftigen Package (indirekter Luftweg)	37
3.6	Fallstudie: Veränderung des Gesamtwirkungsgrads	42
3.7	Gegenüberstellung Gewichts-/Volumenanteile Package 1 und 2	45
3.8	Entwurf eines zylindrischen Packages	47
3.9	Neues Package Variante 1 mit $L/D = 2$	51
3.10	Neues Package Variante 2 mit $L/D = 3$	52
3.11	Einfluss der Breite des Ringspalts	53
4.1	Explosionszeichnung eines HT-PEFC-Stacks vom IEK-3	57
4.2	Foto des Stack: drei Module à 10 Zellen	57
4.3	Mögliche Verschaltungen der Medienversorgung	57
4.4	Polarisationskurve	59
4.5	Stack mit 3 Modulen à 10 Zellen	61
4.6	Wärmeströme im Stack	64
4.7	Schematischer Aufbau des autothermen Reformers ATR	66
4.8	Austrittstemperaturen aus dem Reformer-Wärmetauscher	67
4.9	WGS: Simuliertes Temperaturprofil	69
5.1	Temperaturen des Startbrenners bei Regelung der Abgastemperatur	72
5.2	Aufheizen des Startbrenners	73

5.3	Abgastemperatur in Versuchsreihe 2	77
5.4	Prinzip Startbrenner	78
5.5	Aufheizkurve des Gesamtsystems 1	81
5.6	CO-Wert während des Anfahrens in Fall 2	82
5.7	Aufheizkurve des Gesamtsystems 2	85
5.8	Druckverluste während des Aufheizens	87
6.1	Übersicht über alle Versuchsreihen	89
6.2	Verfahrensfließbild Reformer und Wassergas-Shift	90
6.3	Bedienoberfläche für den ATR-Reaktor	91
6.4	Bedienoberfläche für die Shift-Reaktoren	92
6.5	Zentral zusammengesetzter Versuchsplan (CCD) für zwei Faktoren	95
6.6	Temperaturniveau und die Zusammensetzung des Reformats	96
6.7	Methangehalt ATR 8V2	97
6.8	Austrittstemperatur von Reformat und Dampf, ATR 8V2	98
6.9	Austrittstemperatur von Reformat und Dampf, ATR AH1	98
6.10	CO Umsatz in Abhängigkeit von Eingangstemperatur und Wasserzugabe	99
6.11	Fließbild Package 1	100
6.12	Austrittstemperaturen nach dem integrierten Wärmetauscher im Katalytbrenner	101
6.13	Temperaturverlauf in den Shiftstufen	103
6.14	Fließbild Sartorius-Stack	105
6.15	Strom-Spannungskennlinien Sartorius	106
6.16	Strom-Spannungskennlinien der Einzelzellen der Firma Sartorius	106
6.17	Kennlinien mit Wasserstoff	108
6.18	Konstanter Lastpunkt mit reinem Wasserstoff	109
6.19	Kennlinien mit Reformat	110
6.20	Konstanter Lastpunkt mit Reformat	111
6.21	Einzelzellspannungen über alle Versuchsreihen	112
6.22	Vergleich zwischen Wasserstoff- und Reformatbetrieb	113
6.23	Vergleich zwischen verschiedenen HT-PEFC-Stacks	114
6.24	Verteilung Monte Carlo	117
7.1	Fließbild des integrierten Systems	119
7.2	Balkendiagramm Zielwerte APU	121
A.1	ATR 7	131
A.2	ATR 8	131
A.3	ATR 9.1	132
A.4	ATR 9.2	132
B.1	Verfahrensfließbild von Package 2	133
B.2	Verfahrensfließbild eines integrierten Systems	134
B.3	Experimentelle Bestimmung des Druckverlustbeiwerts für WGS4	136

C.1	Vergleich der Ergebnisse vor und nach Vereinfachung	139
C.2	MATLAB-Simulink-Verschaltung für ATR-Wärmetauscher	140
D.1	Leistungsdaten des Verdichters [167]	141
D.2	Koeffizienten zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität	142
D.3	Foto des Startbrenner-Teststands	145
D.4	R&I-Fließbild des Startbrenner-Teststands	146

Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich verschiedener Brennstoffzellen für Reformatbetrieb	8
2.2	Typische Parameter für die Reformierung	13
2.3	Eigenschaften der eingesetzten Kraftstoffe	17
2.4	Technische Ziele für Brennstoffzellen-APUs	20
2.5	Packaging-Konzepte aus der Literatur	32
3.1	Parameter für die stationäre Modellierung	40
3.2	Eigenstrombedarf im Basisfall	41
3.3	Fallstudie zur Anzahl der benötigten Luftverdichter bei HT-PEFC-System	43
4.2	Aufbau des Stacks „Jülich Stack III“ für die 10-kW _{el} -Klasse	58
4.4	Vergleich der Simulationsergebnisse	65
4.5	Ergebnis der Parameteranpassung für die Wassergas-Shift	68
5.1	GC-MS-Analyse der Startbrenner-Abgase	74
5.2	Vergleichszyklus Startbrenner	76
5.3	Wichtigste Parameter und Ergebnisse der Start-Fälle	79
6.1	Raumgeschwindigkeiten WGS	102
6.2	Fehlerbehaftete Größen	116
7.1	Bearbeitungsstand der technischen Ziele	120
B.1	Ergebnisse der Druckverlustversuche	135
B.2	Ergebnisse der Druckverlustversuche	137
C.1	Luft für die Simulation	140
D.2	Annahmen über den Aufbau eines zukünftigen Stacks für die 10 kW _{el} -Klasse	147
E.1	2 ³ -Versuchsplan zur Charakterisierung von ATR 8V2	152
E.2	2 ³ -Versuchsplan zur wärmetechnischen Charakterisierung von ATR AH1	153

Literaturverzeichnis

- [1] BP Statistical Review of World Energy, Jun 2012. http://www.bp.com/assets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2012.pdf. Aufgerufen am 29.07.2012.
- [2] K. Human. NOAA: Carbon dioxide levels reach milestone at Arctic sites, Mai 2012. <http://researchmatters.noaa.gov/news/Pages/arcticCO2.aspx>. Aufgerufen am 28.07.2012.
- [3] C. Song. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells - Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis Today*, 77(1-2):17–49, Dez 2002.
- [4] M. Ball, W. Weindorf und U. Bünger. *Hydrogen Production*. In „The Hydrogen Economy: Opportunities and Challenges“, M. Ball und M. Wietschel (Herausgeber), Cambridge University Press, 2009.
- [5] S.K. Das, A. Reis und K.J. Berry. Experimental evaluation of CO poisoning on the performance of a high temperature proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 193(2, Sp. Iss. SI):691–698, Sep 2009.
- [6] J.A. Seidel, A.K. Sehra und R.O. Colantonio. NASA Aeropropulsion Research: Looking Forward. In *Proceedings of the 15th ISABE - Bangalore, India*, 2001. http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20010094073_2001149946.pdf. Aufgerufen am 26.08.2012.
- [7] US Department of Energy. DOE Hydrogen Program Report - Revised APU Targets, 2010. http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/11001_apu_targets.pdf. Aufgerufen am 31.05.2012.
- [8] M. Cappadonia, U. Stimmig, K.V. Kordesch, J.C. Tambasco de Oliveira und P. Schmuki. *Principles, Functions, and Classification of Fuel Cells*. Wiley-VCH, Weinheim, 2007. In: Stratmann, M. und Bard, A.J. (Herausgeber): *Encyclopedia of Electrochemistry*, Band 5: Electrochemical Engineering.
- [9] J. Larminie und A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. Wiley, 2. Auflage, 2003.
- [10] R. Bove, A. Moreno und S. McPhail. International Status of Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) Technology, 2008. http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/6319/1/mcfc_status.pdf. Aufgerufen am 11.12.2012.

- [11] T. Grube, R. Menzer, R.C. Samsun, J. Pasel und R. Peters. Optionen und Herausforderungen des Einsatzes von Auxiliary Power Units in mobilen Anwendungen. *VDI-Berichte 1975 - Innovative Fahrzeugantriebe*, Seiten 488–528, 2006.
- [12] M. O’Connell, G. Kolb, K. P. Schelhaas, J. Schuerer, D. Tiemann, A. Ziogas und V. Hessel. Development and evaluation of a microreactor for the reforming of diesel fuel in the kW range. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(15):6290–6303, Aug 2009.
- [13] Anti-Idling-Legislation, 2010. http://lifeorceapu.com/files/ATRI_Idling_Compendum_january_2010.pdf. Aufgerufen am 24.08.2010.
- [14] Hamburger Flughafen. Flughafennutzungsordnung, 2009. http://www.airport.de/resources/downloads/FBO_2009-Endex-09-02-12.pdf. Aufgerufen am 09.08.2010.
- [15] European Aviation Safety Agency. Certification Specifications for Large Aeroplanes CS-25. Amendment 9, 2010. <http://easa.europa.eu/agency-measures/docs/certification-specifications/CS-25%20Amendment%209.pdf>. Aufgerufen am 13.06.2011.
- [16] R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R.C. Samsun und D. Stolten. *Verbundvorhaben Elbasys (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf)-Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht*. 2009. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 46.
- [17] M. Duisberg, M. Lopez, K. Seitz und G. Sextl. *Fuel Cells*. In: B. Elvers (Herausgeberin): *Handbook of Fuels: Energy Sources for Transportation*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, Seiten 235-251.
- [18] B.C.H. Steele. Fuel-cell technology - Running on natural gas. *Nature*, 400(6745):619–621, Aug 1999.
- [19] A. Bendzulla. *Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse*. Doktorarbeit, RWTH Aachen, 2010. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 69.
- [20] D. Stolten und H. Dohle. Skriptum zu Vorlesung und Übung „Grundlagen und Technik der Brennstoffzellen“. Vorlesungsskript RWTH Aachen, Oktober 2009.
- [21] P. Kurzweil. *Brennstoffzellentechnik*. Friedrich Vieweg & Sohn Verlag / GWV Fachverlag GmbH, Wiesbaden, 1. Auflage, 2003.
- [22] G.J. Kraaij, S. Specchia, G. Bollito, L. Mutri und D. Wails. Biodiesel fuel processor for APU applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10, Sp. Iss. SI):4495–4499, Mai 2009.
- [23] B.J. Bowers, J.L. Zhao, M. Ruffo, R. Khan, D. Dattatraya, N. Dushman, J.-C. Beziat und F. Boudjemaa. Onboard fuel processor for PEM fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(10-11):1437–1442, Jul-Aug 2007.

- [24] PEMEAS GmbH. Celtec®-P 1000 Membrane Electrode Assembly. Technical Information Brochure, Jun 2006.
- [25] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D.P. Wilkinson, Z.-S. Liu und S. Holdcroft. High temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160(2, Sp. Iss. SI):872–891, Okt 2006.
- [26] C.-P. Wang, H.-S. Chu, Y.-Y. Yan und K.-L. Hsueh. Transient evolution of carbon monoxide poisoning effect of PBI membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 170(2):235–241, Jul 2007.
- [27] S. J. Andreasen. *Design and Control of High Temperature PEM Fuel Cell System*. Doktorarbeit, Aalborg University, 2009.
- [28] R. Peters. Fuel Cell Related Catalysis. In: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth und J. Weitkamp (Herausgeber): *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage, 2008, Seiten 3045-3080.
- [29] J. Pasel, J. Meissner, Z. Pors, R. C. Samsun, A. Tschauder und R. Peters. Autothermal reforming of commercial Jet A-1 on a 5 kW(e) scale. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18):4847–4858, Dez 2007.
- [30] J. Pasel, J. Latz, Z. Pors, J. Meissner, R. C. Samsun, A. Tschauder und R. Peters. Autothermal Reforming of Jet A-1 and Diesel: General Aspects and Experimental Results. In *ECS Transactions*, Band 12, Seiten 589–600. Electrochemical Society Inc, 2008.
- [31] S. Krummrich, B. Tuinstra, G. Kraaij, J. Roes und H. Olgun. Diesel fuel processing for fuel cells - DESIRE. *Journal of Power Sources*, 160(1):500–504, Sep 2006.
- [32] M. O'Connell, G. Kolb, K.-P. Schelhaas, J. Schuerer, A. Ziogas und V. Hessel. An Investigation into the Transient Behavior of a Microreactor System for Reforming of Diesel Fuel in the kW Range. *Chemical Engineering & Technology*, 32(11):1790–1798, Nov 2009.
- [33] J. Boon, E. van Dijk, S. de Munck und R. van den Brink. Steam reforming of commercial ultra-low sulphur diesel. *Journal of Power Sources*, 196(14):5928 – 5935, 2011.
- [34] B. Lindstrom, J. A. J. Karlsson, P. Ekdunge, L. De Verdier, B. Haggendal, J. Dawody, M. Nilsson und L. J. Pettersson. Diesel fuel reformer for automotive fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(8):3367–3381, Mai 2009.
- [35] Z. Pors, J. Pasel, A. Tschauder, R. Dahl, R. Peters und D. Stolten. Optimised mixture formation for diesel fuel processing. *Fuel Cells*, 8(2):129–137, Apr 2008.
- [36] I. Kang, J. Bae, S. Yoon und Y. Yoo. Performance improvement of diesel autothermal reformer by applying ultrasonic injector for effective fuel delivery. *Journal of Power Sources*, 172(2):845–852, Okt 2007.

- [37] M. Flytzani-Stephanopoulos und G.E. Voecks. Autothermal Reforming of Aliphatic and Aromatic Hydrocarbon Liquids. *International Journal of Hydrogen Energy*, 8(7):539–548, 1983.
- [38] L. Shi und D.J. Bayless. Analysis of jet fuel reforming for solid oxide fuel cell applications in auxiliary power units. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(3):1067–1075, Feb 2008.
- [39] H.D. Baehr. *Thermodynamik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 12. Auflage, 2005.
- [40] F. Scharf. *Strömungsmechanische Modellierung eines Brenngaserzeugungssystems*. Doktorarbeit, RWTH Aachen, 2012. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 138.
- [41] S. Montel. *Brenngaserzeugung aus Dieselmotorkraftstoffen für den Einsatz in Brennstoffzellenantriebssystemen*. Doktorarbeit, RWTH Aachen, 2003. Berichte des Forschungszentrums Jülich, Band 4051.
- [42] X. Karatzas, M. Nilsson, J. Dawody, B. Lindstrom und L.J. Pettersson. Characterization and optimization of an autothermal diesel and jet fuel reformer for 5 kW(e) mobile fuel cell applications. *Chemical Engineering Journal*, 156(2):366–379, Jan 2010.
- [43] B. Lenz und T. Aicher. Catalytic autothermal reforming of Jet fuel. *Journal of Power Sources*, 149:44–52, Sep 2005.
- [44] B. Lenz. *Untersuchungen zur autothermen Reformierung von Kerosin Jet A-1 zur Versorgung oxidkeramischer Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC)*. Doktorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2007.
- [45] C. Palm, P. Cremer, R. Peters und D. Stolten. Small-scale testing of a precious metal catalyst in the autothermal reforming of various hydrocarbon feeds. *Journal of Power Sources*, 106(1-2, Sp. Iss. SI):231–237, Apr 2002.
- [46] Z. Pors. *Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen*. Doktorarbeit, RWTH Aachen, 2005. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 49.
- [47] S. Yoon, J. Bae, S. Lee, T.V. Pham und S.P. Katikaneni. A diesel fuel processor for stable operation of solid oxide fuel cells system: II. Integrated diesel fuel processor for the operation of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(11):9228–9236, Jun 2012.
- [48] S. Roychoudhury, M. Lyubovsky, D. Walsh, D. Chu und E. Kallio. Design and development of a diesel and JP-8 logistic fuel processor. *Journal of Power Sources*, 160(1):510–513, Sep 2006.
- [49] G. Kolb. *Fuel Processing for Fuel Cells*. WILEY-VCH Verlag, 2008.

- [50] E. Supp, G. Hochgesand, C. Higman und P. Kalteier. Gas Production. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Weinheim, 2007.
- [51] F. Rosa, E. Lopez, Y. Briceno, D. Sopena, R. M. Navarro, M. C. Alvarez-Galvan, J. L. G. Fierro und C. Bordons. Design of a diesel reformer coupled to a PEMFC. *Catalysis Today*, 116(3):324–333, Aug 2006.
- [52] S. Specchia, F.W.A. Tillemans, R. van den Oosterkamp und G. Saracco. Conceptual design and selection of a biodiesel fuel processor for a vehicle fuel cell auxiliary power unit. *Journal of Power Sources*, 145(2, Sp. Iss. SI):683–690, Aug 2005.
- [53] A.R. Korsgaard, M. P. Nielsen und S.K. Kaer. Part one: A novel model of HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(7):1909–1920, Apr 2008.
- [54] R.K. Ahluwalia, E.D. Doss und R. Kumar. Performance of high-temperature polymer electrolyte fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, 117(1-2):45–60, Mai 2003.
- [55] C. Severin, S. Pischinger und J. Ogrzewalla. Compact gasoline fuel processor for passenger vehicle APU. *Journal of Power Sources*, 145(2, Sp. Iss. SI):675–682, Aug 2005.
- [56] S. Ahmed, R. Ahluwalia, S.H.D. Lee und S. Lottes. A gasoline fuel processor designed to study quick-start performance. *Journal of Power Sources*, 154(1):214–222, Mär 2006.
- [57] J. Pasel, R.C. Samsun, A. Tschauder, D. Schmitt, R. Peters und D. Stolten. Design and Test of a Two-Stage Water-Gas-Shift Reactor at a 5 kW(e)-Scale. In *3rd European PEFC Forum*, 2005. Poster 403.
- [58] R.C. Samsun. *Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen*. Doktorarbeit, RWTH Aachen, 2008. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 11.
- [59] M. Namazian, K. Lux, G. Venkataraman, W. Elder, A. Bhalerao, D. Maslach und K. Centek. Compact Reliable Robust (CORE) Power System for Auxiliary Power Applications. In *Proceedings of the 2009 Ground Vehicle Systems Engineering and Technology Symposium (GVSETS)*, 2009.
- [60] P. Schumann, C. Graf und K.A. Friedrich. Modeling and Simulation of a PEM Fuel Cell System for Aircraft Applications. In *ECS Transactions*, Band 12, Seiten 651–661. Electrochemical Society Inc, 2008.
- [61] D. Wichmann, R. Wruck, S. Köhne, K. Lucka und H. Köhne. Closing the Water Balance in Fuel Cell Systems based on the reforming of liquid hydrocarbons. In *Proceedings of the Fuel Cell Seminar 2008*, 2008.
- [62] J.B. Pearlman, A. Bhargav, E.B. Shields, G.S. Jackson und P.L. Hearn. Modeling efficiency and water balance in PEM fuel cell systems with liquid fuel processing and hydrogen membranes. *Journal of Power Sources*, 185(2):1056–1065, Dez 2008.

- [63] W. Dabelstein, A. Reglitzky, A. Schütze und K. Reders. Automotive Fuels. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Weinheim, 2000.
- [64] Shell MDS. Shell MDS Product Specification Kerosene. Produktdatenblatt, 2009.
- [65] K. Strauss. *Handbook of Aviation Fuel Properties - CRC Report No. 635*. Coordinating Research Council, Inc., Alpharetta, GA, 3. Auflage, 2004.
- [66] Deutsches Institut für Normung. EN DIN 590 - Kraftstoff für Kraftfahrzeuge - Dieselmotorkraftstoff, 2010.
- [67] Shell MDS. Shell MDS Product Specification Diesel. Produktdatenblatt, 2009.
- [68] EcoPar AB. Specification of Eco-Par A, 2009. http://www.ecopar.se/files/pdf/product_spec_eng_ecopar_2009-05-20.pdf. Aufgerufen am 18.04.2011.
- [69] R. Borup, M. Inbody, J. Hong, B. Morton und J. Tafuya. Fuels and fuel impurity effects and fuel processing catalysts. In *Proceedings of the Fuel Cell Seminar 2000*, 2000.
- [70] I. Kang, J. Bae und G. Bae. Performance comparison of autothermal reforming for liquid hydrocarbons, gasoline and diesel for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 163(1, SI):538–546, Dez 2006.
- [71] R. Peters. Auxiliary Power Units for Light-Duty Vehicles, Trucks, Ships, and Airplanes. In: D. Stolten (Herausgeber): *Hydrogen and Fuel Cells*. Wiley-VCH, Weinheim, 2010. S. 681-714.
- [72] J. Latz, R. Peters, J. Pasel, L. Datsevich und A. Jess. Hydrodesulfurization of jet fuel by pre-saturated one-liquid-flow technology for mobile fuel cell applications. *Chemical Engineering Science*, 64(2):288–293, Jan 2009.
- [73] Y. Wang, J. Latz, R. Dahl, J. Pasel und R. Peters. Liquid phase desulfurization of jet fuel by a combined pervaporation and adsorption process. *Fuel Processing Technology*, 90(3):458–464, Mär 2009.
- [74] A. Cutillo, S. Specchia, M. Antonini, G. Saracco und V. Specchia. Diesel fuel processor for PEM fuel cells: Two possible alternatives (ATR versus SR). *Journal of Power Sources*, 154(2):379–385, Mär 2006.
- [75] PowerCell Product Overview. <http://www.powercell.se/products/products-overview/>. Aufgerufen am 25.08.2010.
- [76] M. Nilsson, L. Petterson, B. Lindström, P. Ekdunge, F. Von Corswant und C. Villa. Evaluation of Diesel Fuel Reformer for PEFC-APU. In *Proceedings of the Fuel Cell Seminar 2006*, 2006.
- [77] Auxiliary Fuel Cell Power Generator Unit. <http://www.pole-moveo.org/pdf-projets-das/Gappac-A.pdf>. Aufgerufen am 25.08.2010.

- [78] D. Chrenko. *Energetic Macroscopic Representation Modeling and Control of a Low Temperature Fuel Cell System Fed by Hydrocarbons*. Doktorarbeit, Universite de Franche-Comte, 2008.
- [79] D. Chrenko, J. Coulie, S. Lecoq, M. C. Pera und D. Hissel. Static and dynamic modeling of a diesel fuel processing unit for polymer electrolyte fuel cell supply. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(3):1324–1335, Feb 2009.
- [80] E. Hérail, N. Daudou, V. Fairy, M. Lafargue-Judith, J. Coulié, S. Lecoq, P. Marty, P. Kervran, J.-L. Bouysset, O. Pape, F. Bario, G. Tournier und C. Pijolat. GAPPAC: a HT-PEM APU running on diesel fuel. In *Fuel Cell Seminar 2009*, 2009. http://www.fuelcellseminar.com/assets/2009/DEM43-2_0200PM_Herail.pdf. Aufgerufen am 03.09.2010.
- [81] United States Environmental Protection Agency. Fact Sheet: Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements, 2000. <http://www.epa.gov/otaq/regs/hd2007/frm/f00057.pdf>. Aufgerufen am 04.12.2012.
- [82] US Department of Energy. Fuel Cell Technologies Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan 3.6, 2011. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/tech_valid.pdf. Aufgerufen am 24.08.2012.
- [83] G. Venkataraman, M. Namazian, K. Lux, W. Elder und A. Bhalerao. 1-10 kWe Fuel-Cell-based APU systems for Distillate Fuels. In *Proceedings of the Fuel Cell Seminar 2009*, 2009.
- [84] S. Springmann, M. Bohnet, A. Docter, A. Lamm und G. Eigenberger. Cold start simulations of a gasoline based fuel processor for mobile fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 128(1):13–24, Mär 2004.
- [85] W. Mitchell, B.J. Bowers, C. Garnier und F. Boudjema. Dynamic behavior of gasoline fuel cell electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 154(2):489–496, Mär 2006.
- [86] Kombination aus Katalyt- und Startbrenner. Mündliche Mitteilung zum entsprechenden Exponat der Firma Powercell auf der Hannovermesse 2011, 2011.
- [87] M. Boltzke, M. Rozumek, S. Käding, M. Pfalzgraf, A. Engl, B. Bleeker, M. Süßl, M. Bedenbecker, J. Baade, J. Lawrence und N. Günther. Verwendung einer Brennvorrichtung in einem Brennstoffzellensystem. Patent, EP 1923946 A1, 2008.
- [88] Y. Liu, C.L. Krause und K.H. Nguyen. Hybrid combustor for fuel processing applications. Patent, US 7578669, August 2009.
- [89] R. J. Assarabowski, S. P. Breen, S. A. Lozyniak, W. Unkert, J. B. Wysocki und M. M. Yokose. Steam generator for a PEM fuel cell power plant. Patent, WO 03/071188 A2, 2003.

- [90] V.W. Popham, C. Renn, M. Scharf und K. Taylor. Hydrogen-producing fuel processing assemblies, heating assemblies, and methods of operating the same. Patent, US 2007/012288, 2007.
- [91] J. Ogrzewalla. Verbundprojekt PEM-APU: Bordstromversorgung für gasbetriebene Fahrzeuge auf Basis einer PEM Brennstoffzelle. Statusseminar Projektvorstellung Verbundprojekt BZ-APU, Berlin, Jan 2008.
- [92] J. Ogrzewalla, H. Karstedt und S. Pischinger. Range-Extender eines Plug-in Hybrids mit einer Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle. *VDI-Berichte 2030 - Innovative Fahrzeugantriebe*, Seiten 247–257, 2008.
- [93] J.L. Zhao, W.F. Northrop, T. Bosco, V. Rizzo und Kim C. Start-up burner. Patent, WO 2005/113125 A2, 2005.
- [94] S. Springmann, M. Bohnet, M. Sommer, M. Himmen und G. Eigenberger. Steady-state and dynamic simulation of an autothermal gasoline reformer. *Chemical Engineering & Technology*, 26(7):790–796, Jul 2003.
- [95] M. Sommer, A. Lamm, A. Docter und D. Agar. Modelling and dynamic simulation of a fuel cell system with an autothermal gasoline reformer. *Journal of Power Sources*, 127(1-2):313–318, Mär 2004.
- [96] S.G. Goebel, D.P. Miller, W.H. Pettit und M.D. Cartwright. Fast starting fuel processor for automotive fuel cell systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(9):953–962, Aug 2005.
- [97] S.G. Goebel. Direct water vaporization for fuel processor start-up and transients. Patent, US 0112640 A1, 2006.
- [98] S. Pischinger, J. Ogrzewalla und C. Schönfelder. Optimierung von Luftversorgungseinheiten für Brennstoffzellensysteme in Fahrzeugantrieben. *VDI-Berichte 1975 - Innovative Fahrzeugantriebe*, Seiten 317–334, 2006.
- [99] S. Yoon, Y. Bae, S. Kim und Y.-S. Yoo. Self-sustained operation of a kW(e)-class kerosene-reforming processor for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 192(2, Sp. Iss. SI):360–366, Jul 2009.
- [100] R.C. Samsun, C. Döll, R. Peters, J. Pasel und D. Stolten. Start-up behavior of fuel processing systems. In *ECS Transactions*, Band 17, Seiten 599–610. Electrochemical Society Inc, 2009.
- [101] L. Lueke. Entwicklung und Analyse von kompakten Brenngaserzeugungssystemen für Brennstoffzellen. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 2009.
- [102] E.G.O. E.G.O. Dickschicht. <http://www.egoproducts.com/Dickschicht.441.0.html>. Aufgerufen am 18.08.2010.

- [103] C. Friedrich, T. Inclan, B. Wilmes, V. Brichzin und M. Eller. Dieselerdampfer zur Partikelfilterregeneration, 2009. <http://www.tuneline.at/news/detail.asp?start=242>. Aufgerufen am 26.03.2010.
- [104] T. Winter und W. Karsten. Verfahren zur Erzeugung von Heißgas. Patent, DE102006015841B3, 2006.
- [105] W. Karsten, 2012. http://www.physitron.eu/de/PDF/PHYSITRON_Prospekt_deutsch_2010.pdf. Aufgerufen am 20.02.2012.
- [106] S. Yoon, S. Lee und J. Bae. Development of a self-sustaining kW(e)-class integrated diesel fuel processing system for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(16):10302–10310, Aug 2011.
- [107] Q. Ming, P. Irving, J. Berry und A. Reis. Diesel reformer - a key component for a truck fuel cell APU. *Fuel Cells Bulletin*, Seiten 12–15, 2010.
- [108] E. Ramschak. SOFC APU Entwicklung der AVL. Präsentation beim „Workshop Brennstoffzellen“ der Austrian Energy Agency, 2008.
- [109] J. Rechberger. SOFC APU Development at AVL. Präsentation beim Fuel Cell Seminar, 2009. http://www.fuelcellseminar.com/assets/2009/JuergenRechberger_HRD34-1.pdf. Aufgerufen am 15.06.2011.
- [110] E. Ramschak. AVL's Fuel Cell Activities. Präsentation beim „Workshop Advanced Fuel Cells“ der Austrian Energy Agency, 2010. http://dev.energyagency.at/fileadmin/aea/pdf/publikationen/veranstaltungen/Advanced_Fuel_Cells/AVL%20Vortrag%20fuer%20IEA%20Workshop%201_September%202010%20TUG.pdf. Aufgerufen am 14.06.2011.
- [111] DESTA - Demonstration of 1st European SOFC Truck APU, 2012. http://www.desta-project.eu/fileadmin/downloads/Dissemination/20120507_DESTA_FCH-JU_Project_Slide.pdf. Aufgerufen am 23.08.2012.
- [112] S. Roychoudhury. Recent Fuel Processor Development at PCI. Präsentation beim „10th Annual SECA Workshop“, 2009. http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/09/seca/presentations/Roychoudhury_presentation.pdf. Aufgerufen am 14.06.2011.
- [113] M. O'Connell, G. Kolb, H. Pennemann, R. Zapf und V. Hessel. Systemic aspects of micro-process engineering Illustrated by selected examples from fuel processing for fuel cells. *Chimica Oggi-Chemistry Today*, 28(4):5–7, Jul-Aug 2010.
- [114] R.C. Samsun und R. Peters. *Methodologies for Fuel Cell Process Engineering*. In: D. Stolten und B. Emonts (Herausgeber): *Fuel Cell Science and Engineering*. Band 1. Wiley-VCH, Weinheim, 2012, Seiten 597-644.

- [115] M. Decker. Packaging eines mobilen Brenngaserzeugungssystems. Bachelorarbeit, Fachhochschule Aachen - Abteilung Jülich, 2012.
- [116] W. Bohl und W. Elmendorf. *Technische Strömungslehre*. Kamprath-Reihe. Vogel, 2005.
- [117] HOKE CVH Series. Hersteller-Datenblatt unter <http://www.hoke.com/literature.html>. Aufgerufen am 01.07.2012.
- [118] R.K. Sinnott. *Chemical Engineering Design - Band 6*. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [119] T. Mittag. Auslegung von HT-PEFC-Systemen mit Brenngaserzeugung aus Diesel und Kerosin zur Bordstromversorgung. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 2011.
- [120] J.D.J. Bankston und F.E. Baker. Selecting the Proper Pump, 1994. Southern Regional Aquaculture Center, SARC Publication No. 372. <https://srac.tamu.edu/index.cfm/event/getFactSheet/whichfactsheet/69/>. Aufgerufen am 08.07.2012.
- [121] S. Goell, R.C. Samsun und R. Peters. Analysis and optimization of solid oxide fuel cell-based auxiliary power units using a generic zero-dimensional fuel cell model. *Journal of Power Sources*, 196(22):9500 – 9509, 2011.
- [122] K.D. Panopoulos, L.E. Fryda, J. Karl, S. Poulou und E. Kakaras. High temperature solid oxide fuel cell integrated with novel allothermal biomass gasification: Part I: Modelling and feasibility study. *Journal of Power Sources*, 159(1):570 – 585, 2006.
- [123] J. Meißner, J. Pasel, C. Samsun, F. Scharf und R. Peters. Catalytic Burner with internal steam generation for a zero-emission fuel cell based APU for middle distillates. *Veröffentlichung in Vorbereitung*, 2012.
- [124] R.C. Samsun, C. Wiethège, J. Pasel, H. Janssen, W. Lehnert und R. Peters. HT-PEFC systems operating with diesel and kerosene for APU application. *Energy Procedia*, 29:541–551, 2012. World Hydrogen Energy Conference 2012.
- [125] M. Sorrentino und C. Pianese. Control Oriented Modeling of Solid Oxide Fuel Cell Auxiliary Power Unit for Transportation Applications. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 6(4):041011, 2009.
- [126] S. Farhad, F. Hamdullahpur und Y. Yoo. Performance evaluation of different configurations of biogas-fuelled SOFC micro-CHP systems for residential applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(8):3758 – 3768, 2010.
- [127] DIN EN ISO 13732-1:2008-12 Ergonomie der thermischen Umgebung - Bewertungsverfahren für menschliche Reaktionen bei Kontakt mit Oberflächen - Teil 1: Heiße Oberflächen. Norm, 2008.

- [128] Kager GmbH. Keramikfaser-Produkte - Keramikpapier Typ 3000, 2012. <http://www.kager.de/images/stories/kataloge/KAGER-Keramikfaser-Katalog-2012.pdf>. Aufgerufen am 06.06.2012.
- [129] Datenblatt Microtherm MPS. Datenblatt verfügbar unter <http://www.microthermgroup.com/high/exen/site/products-detail.aspx?vPK=15&k=4&l=1&page=0>. Aufgerufen am 06.08.2012.
- [130] Arbeitsgemeinschaft Druckbehälter. *AD 2000-Regelwerk: AD 2000-Merkblätter*. Heymann.
- [131] Verband der TÜV e.V. VdTÜV-Werkstoffblatt für Werkstoff Nr. 1.4876, 2009.
- [132] Ucotherm. Datenblatt. http://www.fragol.de/shop/produkt_detail.php?a_id=27&u_id=5&o_id=1&PHPSESSID=bbb2980a4d155ac1f1793eca83caf89f. Aufgerufen am 07.11.2011.
- [133] M. Galati. Strömungstechnische Validierung des Betriebsverhaltens mehrerer HT-PEFC-Stack-Module. Bachelorarbeit, Fachhochschule Aachen - Abteilung Jülich, 2010.
- [134] VDI Gesellschaft. *VDI-Wärmeatlas*. Springer, 10. Auflage, 2006.
- [135] Melamin/Phenolharz MP 183. <http://www.kern-gmbh.de/cgi-bin/riweta.cgi?nr=2721&lng=1&popup=1>. Aufgerufen am 02.09.2010.
- [136] Phenolharz PF 31.5. <http://www.huettig.de/cgi-bin/riweta.cgi?nr=2702&lng=1&popup=1>. Aufgerufen am 02.09.2010.
- [137] M. Spittel und T. Spittel. *Steel 1.4571*, Band 2C1: Metal Forming Data of Ferrous Alloys - deformation behaviour. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. In: SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009, Seite 115.
- [138] A. Scharff und S. Allmeier. *Temperaturabhängige Werkstoffuntersuchungen an Aluminiumlegierungen in der Umgebung von Schweißnahten*. In: DVS-Berichte Band 237 - Schweißen und Schneiden 2005, DVS Media GmbH, 2005.
- [139] Sigracet - BBP. Datenblatt Online. Hersteller Eisenhuth. http://www.eisenhuth.de/pdf/SIGRACET_Datenblaetter.pdf. Aufgerufen am 03.09.2010.
- [140] J. Pasel. Öko-effiziente Flugzeugsysteme für die nächste Generation (EFFESYS), Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System (P3 BRINKS) - 1. Zwischenbericht. Interner Bericht, Forschungszentrum Jülich - IEF-3, 2009.
- [141] F.P. Incropera und D.P. DeWitt. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley & Sons, New York, 4. Auflage, 1996.
- [142] P. von Böckh und T. Wetzel. *Wärmeübertragung: Grundlagen und Praxis*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2011.

- [143] J. Supra. Aktive Kühlung von Brennstoffzellen in Flugzeugsystemen - CFD Simulationen für den Typ HT-PEFC. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 2010.
- [144] Z. Pors. Numerische Analyse des in autothermen Reformern der Generationen 5B bis 8 integrierten Wasserverdampfers. Interner Bericht, Forschungszentrum Jülich - IEF-3, 2007.
- [145] J. Streppel. Auslegung und Bewertung von Shiftreaktor-Konzepten für den Einsatz in mobilen wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellensystemen. Diplomarbeit RWTH Aachen, 2003.
- [146] Europäisches Parlament und der Rat der Europäischen Union. Verordnung (EG) Nr. 595/2009 über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen und Motoren hinsichtlich der Emissionen von schweren Nutzfahrzeugen (Euro VI), 2009. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:188:0001:0013:DE:PDF>. Aufgerufen am 09.04.2012.
- [147] DieselNet. European Transient Cycle, 2000. <http://www.dieselnet.com/standards/cycles/etc.php>. Aufgerufen am 19.04.2012.
- [148] Verband der TÜV e.V. VdTÜV-Werkstoffblatt für Werkstoff Nr. 1.4876H, 2009.
- [149] Verband der TÜV e.V. VdTÜV-Werkstoffblatt für Werkstoff Nr. 2.4633, 2002.
- [150] Verband der TÜV e.V. VdTÜV-Werkstoffblatt für Werkstoff Nr. 2.4663, 2009.
- [151] Normenausschuss Heiz- und Raumlufttechnik im Deutschen Institut für Normung. DIN 4754 - Wärmeübertragungsanlagen mit organischen Wärmeträgern, 1994.
- [152] W. Wagner. *Wärmeträgertechnik mit organischen Medien*. Verlag Dr. Resch, 6. Auflage, 1997.
- [153] BASF. Celtec MEAs: Membrane Electrode Assemblies for High Temperature PEM Fuel Cells, 2012. Datenblatt.
- [154] W. Lehnert, C. Wannek und R. Zeis. *Trends in High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells*. In „Innovations in Fuel Cell Technologies“, R. Steinberger-Wilckens und W. Lehnert (Herausgeber), Royal Society of Chemistry, 2010.
- [155] H. Dohle, R. Deja und R. Peters. Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellensystem sowie Verfahren zum Betreiben desselben. Patent, DE 10 2007 026 652 A1, Jun 2007.
- [156] S. Soravia und A. Orth. Design of Experiments. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Weinheim, 2009.
- [157] B. Gimpel. Design of Experiments mit Statgraphics Centurion. Seminarunterlagen, 2011.

- [158] T. Benke. Design and analysis of a test device for a high temperature polymer electrolyte fuel cell (HT-PEFC) and its periphery. Studienarbeit, Fachhochschule Aachen - Abteilung Jülich, 2011.
- [159] B.R.L. Siebert und K.D. Sommer. Weiterentwicklung des GUM und Monte-Carlo-Techniken. *Technisches Messen*, 2:67–80, 2004.
- [160] Joint Committee for Guides in Metrology. *JCGM 100:2008: Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*. 1. Auflage, 2008. Online verfügbar unter http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf. Aufgerufen am 13.07.2012.
- [161] Joint Committee for Guides in Metrology. *JCGM 101:2008: Evaluation of measurement data - Supplement 1 to the „Guide to the expression of uncertainty in measurement“ - Propagation of distributions using a Monte Carlo method*. 1. Auflage, 2008. Online verfügbar unter http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_101_2008_E.pdf. Aufgerufen am 13.07.2012.
- [162] R.C. Samsun, J. Werhahn, A. Reichardt, T. Grube, A. Tschauder und R. Peters. Production Cost Analysis for an Autothermal Reformer. In *SOFC Fuels and Reforming*, Seiten B1111 – Abstract 125, 2008.
- [163] R. Peters. Adelheid erste Ergebnisse. Beitrag beim 11. Jahrestreffen des Netzwerks Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW, Hilton Hotel, Düsseldorf, Dez 2011.
- [164] B. Emonts, L. Blum, T. Grube, W. Lehnert, J. Mergel, M. Müller und R. Peters. *Technical Advancement of Fuel-Cell Research and Development*. 2012. In: D. Stolten und B. Emonts (Herausgeber): *Fuel Cell Science and Engineering*. Band 1. Wiley-VCH, Weinheim, 2012, Seiten 3-42.
- [165] J. Dawody. FCGEN Project presentation. Programme Review Day 2012 Joint Undertaking: Fuel cells and hydrogen, Brüssel, 28.-29.11.2012.
- [166] Z. Pors, R. Peters, J. Pasel, A. Tschauder, R. Dahl, R.C. Samsun und D. Stolten. Vorrichtung zur Herstellung eines Kraftstoff-Oxidationsmittel-Gemisches. Patent, DE 10 2006 024 038 A1, 2006.
- [167] Leistungsdaten Kompressorbetrieb, 2012. Kennlinie des Luftverdichters, aufgenommen vom Brenner-Hersteller.
- [168] Thermodynamics and Properties LAB, Department of Chemical Engineering, Korea University. Korea thermophysical properties Data Bank. <http://infosys.korea.ac.kr/kdb/>. Aufgerufen am 30.07.2012.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) des Forschungszentrums Jülich, dem ich für die finanzielle Unterstützung sowie hervorragende Arbeitsbedingungen danken möchte.

Meinem Doktorvater und Institutsleiter des IEK-3 Herrn Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten danke ich für das spannende Dissertationsthema und die stetige Förderung meiner Arbeit.

Für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und des Korreferats und den damit verbundenen Aufwand danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Manfred Wirsum und Herrn Prof. Dr.-Ing. Lutz Eckstein von der RWTH Aachen.

Meinem Abteilungsleiter Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters und meinem Gruppenleiter Dr. Remzi Can Samsun möchte ich für herausragende Unterstützung und Betreuung danken, die sich von fachlichen Diskussionen bis zum Korrigieren der Zusammenschrift erstreckte.

Die freundliche und hilfsbereite Arbeitsatmosphäre am IEK-3 im Allgemeinen sowie der Abteilung BGS im Besonderen hat mich immer wieder neu inspiriert und motiviert. Ich danke allen, die dazu beigetragen und mich unterstützt haben.

Ich danke Dirk Schmitt, Bert Sobotta und Lydia Lang für ihre Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten und dem Aufbau des Startbrenner-Teststands. Mein Dank gebührt insbesondere Herrn Andreas Tschauer für die Diskussionen über Packaging-Konzepte und den Startbrenner-Teststand. Dr. Joachim Pasel, Jan Meißner und Uwe Klüttgen möchte ich für die hervorragende Zusammenarbeit danken, insbesondere für die Hilfe bei der Bedienung der MS- und GC/MS-Geräte.

Bei meinem Bürokollegen Dr. Stephan Göll möchte ich mich für die wertvollen Diskussionen bedanken. Dr. Florian Scharf und Carsten Krupp danke ich für ihre Tipps und Tricks im Umgang mit Fluent. Meiner Kollegin und Mitbewohnerin Christiane Döll danke ich dafür, dass sie mir beim Korrekturlesen geholfen hat und mich immer wieder motiviert hat.

Bei der Abteilung HPB möchte ich mich bedanken für die vielen Informationen zur HT-PEFC, namentlich bei Dr. Anne Bendzulla, Jens Bohner, Dr. Holger Janßen, Lukas Lüke, Dr. Wiebke Maier, Dr. Uwe Reimer, Birgit Schumacher und Jen Supra.

Weiterhin danke ich Thomas Benke, Max Decker und Timo Mittag, die im Rahmen ihrer Diplom-/Bachelor-/Studienarbeiten zu dieser Arbeit beigetragen haben. Außerdem danke ich Herrn Waldemar Karsten und Herrn Thomas Winter von der Firma Physitron für die Bereitstellung des Startbrenners.

Großer Dank gebührt auch meiner Kollegin Vanessa Tietze für all die kleinen Dinge, die sie für mich vor Ort organisiert hat, während ich schon in Heidelberg gewohnt habe.

Von meiner Familie und Freunden habe ich stets große Unterstützung erhalten, wofür ich sehr dankbar bin.

Band / Volume 177

Grundlagen für die Transformation von Energiesystemen

Texte und Ergebnisse der Cadenabbia-Tagung 2012
der Konrad-Adenauer-Stiftung und des Forschungszentrum Jülich GmbH

L. Gruber, J.-F. Hake (Eds.) (2013), VI, 114 pp

ISBN: 978-3-89336-877-8

Band / Volume 178

**Thermo - mechanical investigations and predictions
for oxygen transport membrane materials**

G. Pećanac (2013), 143 pp

ISBN: 978-3-89336-878-5

Band / Volume 179

**Thermomechanische Charakterisierung neu entwickelter
Feuerfestwerkstoffe**

E. Skiera (2013), III, 133 pp

ISBN: 978-3-89336-885-3

Band / Volume 180

**Entwicklung und Herstellung von metallgestützten Festelektrolyt-
Brennstoffzellen mit Hilfe des Hohlkathoden-Gasflusssputterns**

M. Haydn (2013), XVI, 174 pp

ISBN: 978-3-89336-886-0

Band / Volume 181

**Characterization and stability investigation of water dispersible colloids
(WDCs) in natural soils**

C. Jiang (2013), X, 102 pp

ISBN: 978-3-89336-887-7

Band / Volume 182

**Monazite-type Ceramics for Conditioning of Minor Actinides:
Structural Characterization and Properties**

C. Babelot (2013), x, 127 pp

ISBN: 978-3-89336-889-1

Band / Volume 183

**High-rate growth of hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon
for thin-film silicon solar cells using dynamic very-high frequency plasma-
enhanced chemical vapor deposition**

T. Zimmermann (2013), x, 126 pp

ISBN: 978-3-89336-892-1

Band / Volume 184

IEK-3 Report 2013. Durable Electrochemical Process Engineering

(2013), ca. 180 pp

ISBN: 978-3-89336-893-8

Band / Volume 185

**Light Trapping with Plasmonic Back Contacts
in Thin-Film Silicon Solar Cells**

U. W. Paetzold (2013), X, 175 pp

ISBN: 978-3-89336-895-2

Band / Volume 186

**Plant-plant interactions, biodiversity & assembly
in grasslands and their relevance to restoration**

V. M. Temperton (2013), ca 420 pp

ISBN: 978-3-89336-896-9

Band / Volume 187

**Ab initio investigation of ground-states and ionic motion
in particular in zirconia-based solid-oxide electrolytes**

J. A. Hirschfeld (2013), v, 144 pp

ISBN: 978-3-89336-897-6

Band / Volume 188

**Entwicklung protonenleitender Werkstoffe und Membranen
auf Basis von Lanthan-Wolframat für die Wasserstoffabtrennung
aus Gasgemischen**

J. Seeger (2013), V, 130 pp

ISBN: 978-3-89336-903-4

Band / Volume 189

**Entwicklung und Herstellung von metallgestützten Festelektrolyt-
Brennstoffzellen (MSC-SOFC) mit einem Sol-Gel-Elektrolyten**

S. D. Vieweger (2013), xviii, 176 pp

ISBN: 978-3-89336-904-1

Band / Volume 190

**Mobile Brenngaserzeugungssysteme
mit Mitteldestillaten für Hochtemperatur-PEFC**

C. Wiethage (2013), iii, 179 pp

ISBN: 978-3-89336-905-8

Weitere *Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich* unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Die Bordstromversorgung mit Brennstoffzellensystemen ist eine energieeffiziente Alternative zur herkömmlichen Bordstromversorgung über die Antriebsmaschine oder über ein Bordstromaggregat mit Diesel-/Kerosinmotor. Dieses Buch befasst sich mit mobilen Brenngaserzeugungssystemen ausgehend von Diesel und Kerosin für die Nutzung von Brenngas in einer Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle. Im Fokus dieser Arbeit stehen die Analyse des Systemwirkungsgrads, die Entwicklung einer geeigneten Anfahrstrategie und die Kompaktierung des Systems zur Erhöhung der Leistungsdichte. Die Methodik dieser Arbeit beruht auf einer engen Verknüpfung der Ergebnisse von stationären und dynamischen Modellen und deren experimentellen Validierung.

Autorin:

Christiane Wiethage studierte Chemietechnik an der Universität Dortmund. Von 2009 bis 2012 beschäftigte sie sich am Institut für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) im Forschungszentrum Jülich mit Systemen für die mobile Brenngaserzeugung für HT-PEFC. Der Inhalt dieses Buches wurde von der RWTH Aachen als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der Ingenieurwissenschaften genehmigt.

Institut:

Die Forschungsaufgaben des Instituts für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) sind auf die Realisierung von Hoch- und Niedertemperaturbrennstoffzellen sowie von entsprechenden Stacks oder Systemen für stationäre oder mobile Anwendungen ausgerichtet. Ferner umfassen die verfahrens- und systemtechnischen Entwicklungen die Bereitstellung von Apparaten zur Brenngaserzeugung. Diese Arbeiten werden von physikalischen-chemischen Grundlagenuntersuchungen sowie systemanalytischen Studien der Energieverfahrenstechnik begleitet.