

## Verbundvorhaben Öko-effiziente Flugzeugsysteme für die nächste Generation (EFFESYS) - Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System (BRINKS) - Schlussbericht

J. Pasel, R.C. Samsun, H. Janßen, W. Lehnert,  
R. Peters, D. Stolten





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

# **Verbundvorhaben Öko-effiziente Flugzeugsysteme für die nächste Generation (EFFESYS) - Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System (BRINKS) - Schlussbericht**

J. Pasel, R.C. Samsun, H. Janßen, W. Lehnert, R. Peters, D. Stolten

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](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
[www.fz-juelich.de/zb](http://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 19 1

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-89336-908-9

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.

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>I</b>	<b>Kurzdarstellung.....</b>	<b>1</b>
<b>I.1</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>I.2</b>	<b>Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde .....</b>	<b>1</b>
<b>I.3</b>	<b>Planung und Ablauf des Vorhabens .....</b>	<b>2</b>
<b>I.4</b>	<b>Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde.....</b>	<b>3</b>
I.4.1	Komponenten des Fuel Processings .....	3
I.4.2	Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC).....	7
I.4.3	Systemtechnik.....	9
<b>I.5</b>	<b>Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....</b>	<b>12</b>
<b>II</b>	<b>Eingehende Darstellung.....</b>	<b>13</b>
<b>II.1</b>	<b>Erzielte Ergebnisse .....</b>	<b>13</b>
II.1.1	Fuel Processing GTL-Kerosin 5 kW .....	14
II.1.1.1	Kraftstoffanalyse und orientierende Versuche .....	14
II.1.1.2	Re-Design des Reformers für den Betrieb mit GTL-Kerosin.....	17
II.1.1.3	Anpassung des existenten Shift-Reaktors an GTL-Kerosin.....	29
II.1.1.4	Anpassung des existenten Katalytbrenners an GTL-Kerosin .....	33
II.1.1.5	Systemerstellung Fuel Processing für GTL-Kerosin 5 kW .....	39
II.1.1.6	Test Fuel-Processing GTL 5 kW .....	41
II.1.2	Entwicklung einer HT-PEFC 5 kW .....	46
II.1.2.1	Lastenheft und Schnittstellendefinition.....	46
II.1.2.1.1	Betriebsbedingungen .....	46
II.1.2.1.2	Schnittstellen.....	46
II.1.2.2	Konzeptentwicklung, Materialauswahl .....	47
II.1.2.2.1	Stackgeometrie .....	47
II.1.2.2.2	Flowfieldkonzept .....	47
II.1.2.2.3	Kühlkonzept .....	48
II.1.2.2.4	Dichtungen.....	48
II.1.2.2.5	Endplatten und Verspannung .....	49
II.1.2.3	Stackkonstruktion.....	49
II.1.2.3.1	Strömungsverteiler .....	49
II.1.2.3.2	Kühlung.....	52
II.1.2.3.3	Dichtungen.....	57
II.1.2.3.4	Endplatten .....	59
II.1.2.3.5	Fullstack.....	62
II.1.2.4	Stackbau .....	66
II.1.2.4.1	Shortstack .....	66
II.1.2.4.2	Fullstack.....	68

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

II.1.2.5	Stacktest .....	74
II.1.2.5.1	Shortstack .....	74
II.1.2.5.2	Fullstack .....	92
II.1.3	Integriertes System 5 kW .....	100
II.1.3.1	Lastenheft und Schnittstellendefinition .....	100
II.1.3.2	Verfahrensanalyse .....	100
II.1.3.3	Bau eines Moduls zum Test von HT-PEFC-Stacks .....	106
II.1.3.4	Test von HT-PEFC-Stacks .....	107
II.1.3.5	Bau integriertes System GTL-Kerosin 5 kW .....	113
II.1.3.6	Test integriertes System GTL-Kerosin 5 kW .....	116
II.1.4	ATR und WGS GTL-Kerosin 50 kW .....	121
II.1.4.1	Entwicklung 50 kW ATR GTL-Kerosin .....	121
II.1.4.2	Entwicklung 50 kW WGS GTL-Kerosin .....	123
II.1.4.3	Modulbau 50 kW ATR GTL-Kerosin .....	127
II.1.5	Systemstudie 50 kW GTL-Kerosin .....	129
II.1.5.1	Verfahrensanalyse GTL-Kraftstoff 50 kW .....	129
<b>II.2</b>	<b>Darstellung des Nutzens und der Verwertbarkeit .....</b>	<b>134</b>
II.2.1	Fortschreibung des Verwertungsplanes .....	135
II.2.1.1	Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen / erteilte Schutzrechte .....	135
II.2.1.2	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende .....	138
II.2.1.3	Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten .....	140
II.2.1.4	Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit .....	141
<b>II.3</b>	<b>Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen .....</b>	<b>143</b>
II.3.1	Fuel-Processing von flüssigen Kraftstoffen .....	143
II.3.2	Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC) .....	145
II.3.3	Systemtechnik .....	146
<b>II.4</b>	<b>Erfolge und geplante Veröffentlichungen .....</b>	<b>151</b>

**Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1:	Grundstruktur des Verbundvorhabens EFFESYS .....	2
Abbildung 2:	Projektstrukturplan des TP 3.1.....	3
Abbildung 3:	Autotherme Reformer der Typen ATR 4, ATR 5 und ATR 8.....	5
Abbildung 4:	Wasserstoff-Konzentration im trockenen Reformat der autothermen Reformierung von entschwefeltem Kerosin Jet A-1 unter Verwendung der Reaktoren vom Typ 5, 7 und 8. ....	5
Abbildung 5:	Quarzglasmodell des ATR 10 zur Strömungsvisualisierung.....	5
Abbildung 6:	Wasser-Gas-Shift Reaktoren der Typen WGS 1, WGS 2 und WGS 3 .....	6
Abbildung 7:	Bauteile des Katalytbrenners vor der Endmontage (links) und der Katalytbrenner CAB 2 mit integriertem Verdampfer (rechts). ....	6
Abbildung 8:	Plug & Play“-Modul mit Reformer vom Typ 5.....	10
Abbildung 9:	Testmodule für drei HT-PEFC Stacks der Fa. Sartorius-Stedim mit jeweils 2,3 kW <sub>el</sub> und einem Brenngaserzeugungsmodul für Reformer und Shiftreaktor.....	10
Abbildung 10:	Einfluss des molaren O <sub>2</sub> /C- und des molaren H <sub>2</sub> O/C-Verhältnisses auf die Temperatur im Katalysator des ATR 9.1 nach 5 mm bei einem Kerosinmassenstrom von 2025 g/h (100 % Last des Reformers).....	16
Abbildung 11:	Einfluss des molaren O <sub>2</sub> /C- und des molaren H <sub>2</sub> O/C-Verhältnisses auf die Konzentration an Wasserstoff im Reformat des ATR 9.1 bei einem Kerosinmassenstrom von 2025 g/h (100 % Last des Reformers).....	16
Abbildung 12:	Simulation der Lufterindüsung in den autothermen Reformer. Dargestellt sind die Massenanteile an Sauerstoff im Reformer, links in der Mischkammer, rechts im Katalysatorteil .....	18
Abbildung 13:	Autothermer Reformer ATR 9.2 des Forschungszentrums Jülich mit einer thermischen Leistung von 28 kW.....	19
Abbildung 14:	Einfluss des molaren O <sub>2</sub> /C- und des molaren H <sub>2</sub> O/C-Verhältnisses auf die Temperatur in der unteren Mischkammer des ATR 9.2 bei einem Kerosinmassenstrom von 2700 g/h (100 % Last) .....	20
Abbildung 15:	Einfluss des molaren O <sub>2</sub> /C- und des molaren H <sub>2</sub> O/C-Verhältnisses auf die Temperatur in der unteren Mischkammer des ATR 9.2 bei einem Kerosinmassenstrom von 1620 g/h (60 % Last) .....	21
Abbildung 16:	Einfluss des molaren O <sub>2</sub> /C- und des molaren H <sub>2</sub> O/C-Verhältnisses auf die Temperatur im Katalysator des ATR 9.2 nach 5 mm bei einem Kerosinmassenstrom von 2700 g/h (100 % Last) .....	22
Abbildung 17:	Einfluss des molaren O <sub>2</sub> /C- und des molaren H <sub>2</sub> O/C-Verhältnisses auf die Konzentration an Methan im Reformat des ATR 9.2 bei einem Kerosinmassenstrom von 2700 g/h (100 % Last) .....	23
Abbildung 18:	Massenstrom an Kerosin während eines Lastwechselexperimentes mit dem ATR 9.2 bei einem molaren O <sub>2</sub> /C-Verhältnis von 0,47 und einem molaren H <sub>2</sub> O/C-Verhältnis von 1,9.....	24

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Abbildung 19:	Temperaturen im Monolithen und in der Mischkammer während eines Lastwechselexperiments mit dem ATR 9.2 bei einem molaren $O_2/C$ -Verhältnis von 0,47 und einem molaren $H_2O/C$ -Verhältnis von 1,9 .....	25
Abbildung 20:	Konzentrationen an Wasserstoff und Kohlenmonoxid während eines Lastwechselexperiments mit dem ATR 9.2 bei einem molaren $O_2/C$ -Verhältnis von 0,47 und einem molaren $H_2O/C$ -Verhältnis von 1,9 .....	25
Abbildung 21:	Temperatur im monolithischen Katalysator sowie in der Mischkammer des Reformers ATR 9.2 als Funktion der Versuchsdauer bei einem molaren $O_2/C$ -Verhältnis von 0,47 und einem molaren $H_2O/C$ -Verhältnis von 1,9 .....	27
Abbildung 22:	Konzentrationen im Produktgas des Reformers ATR 9.2 als Funktion der Versuchsdauer bei einem molaren $O_2/C$ -Verhältnis von 0,47 und einem molaren $H_2O/C$ -Verhältnis von 1,9 .....	27
Abbildung 23:	Konzentrationen an Nebenprodukten im Kondensat des Reformers ATR 9.2 als Funktion der Versuchsdauer bei einem molaren $O_2/C$ -Verhältnis von 0,47 und einem molaren $H_2O/C$ -Verhältnis von 1,9 .....	28
Abbildung 24:	Schnittmodell des WGS 4 des Forschungszentrums Jülich mit einer thermischen Leistung von 28 kW .....	30
Abbildung 25:	CFD-Simulation der Verdampfungszone im WGS 4, Konzentrationsverteilung von Wasser (links) und Geschwindigkeitsvektoren aller Moleküle (rechts) .....	31
Abbildung 26:	Wasser-Gas-Shift Reaktor WGS 4 mit einer thermischen Leistung von 28 kW .....	31
Abbildung 27:	Temperaturverlauf im HTS-Teil des WGS 4 .....	32
Abbildung 28:	Verlauf der $CO$ -, $CO_2$ - $H_2$ -, und $N_2$ -Konzentrationen im trockenen Reformat während des Experimentes zum Test des WGS 4 .....	33
Abbildung 29:	Ablagerungen auf der Prallfläche des CAB 2 nach der Wasserverdampfung (links), daraus resultierende Designmodifikation für den CAB 3 (rechts) .....	35
Abbildung 30:	CFD-Simulation, die zeigt, wie der Wasserfilm von einer Ebene, einem Klöpperboden und einer Hemisphäre abfließt .....	36
Abbildung 31:	CFD-Simulationen der Strömung des heißen Abgases im Reaktionsraum im Fall des kurzen Leitbleches im CAB 2 (oben) und im Fall des nach oben gezogenen Leitbleches beim CAB 3 (unten) .....	36
Abbildung 32:	Katalytischer Brenner CAB 3 des Forschungszentrums Jülich mit einer thermischen Leistung von 28 kW .....	37
Abbildung 33:	Temperaturverläufe im katalytischen Brenner bei der Umsetzung der brennbaren Komponenten im Anodenabgas einer HT-PEFC .....	38
Abbildung 34:	1. Entwurf für das Package Fuel Processing-System, links Draufsicht, rechts Seitenansicht der Isometrie .....	40
Abbildung 35:	2. Entwurf für das Package Fuel Processing-System, links Draufsicht, rechts Seitenansicht der Isometrie .....	40
Abbildung 36:	Fuel-Processing-Package mit einer thermischen Leistung von 28 kW .....	41
Abbildung 37:	Temperaturverläufe in den Reaktoren ATR und WGS während des Anfahrversuchs aus dem Stand-By-Modus .....	42

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Abbildung 38:	Stoffströme im ATR während des Anfahrversuchs aus dem Stand-By-Modus.....	42
Abbildung 39:	Konzentrationen im trockenen Produktgas nach dem ATR 9.2 und dem WGS 4 bei unterschiedlichen Leistungen des Fuel Processors. ....	44
Abbildung 40:	Temperaturverläufe in den Hochtemperatur- und Niedertemperaturstufen des Wasser-Gas-Shift-Reaktors WGS 4 bei Betrieb mit unterschiedlichen Leistungen des Fuel Processors. ....	45
Abbildung 41:	Stack-Manifolds mit 5 Zellen.....	50
Abbildung 42:	Strömungskanäle für die Stackgeneration 4.....	50
Abbildung 43:	Darstellung des Einlassmanifolds und betrachtete Betriebsparameter.....	51
Abbildung 44:	Druckverlauf (Pa) in den Manifolds.....	52
Abbildung 45:	Übersicht Temperierkonzepte.....	53
Abbildung 46:	Modell eines unendlich ausgedehnten Stapels mit einer Kühlung von jeder zweiten Zelle.....	55
Abbildung 47:	Simulierte Temperaturverteilung auf der aktiven Fläche.....	55
Abbildung 48:	Kühlkonzept Stack IV 2011, links: CAD-Zeichnung Einbau gekapselte Temperierzellen (blau) im Stackmodul, rechts: Foto Överteilerstruktur in gekapselter Temperierzelle und geöffneter Deckel.....	56
Abbildung 49:	Verwendete Dichtungen in einem Stack mit 200 cm <sup>2</sup> aktiver Fläche.....	58
Abbildung 50:	Öl-Undichtigkeiten im Bereich der MEA.....	58
Abbildung 51:	Endplatten des Shortstacks.....	60
Abbildung 52:	Druckmessung.....	60
Abbildung 53:	Verrippte Endplatte zur Reduktion des Endplattengewichtes.....	61
Abbildung 54:	Endplatten mit integrierter Spanntechnik für Modulbauweise.....	61
Abbildung 55:	Endplatte für Stack IV 2011, Teilschnittzeichnung zur Darstellung der integrierten Öl-Temperierzelle.....	62
Abbildung 56:	Zeichnung des modifizierten Fullstacks (ein Stackmodul).....	63
Abbildung 57:	Fullstack IV 2011 mit drei Modulen.....	63
Abbildung 58:	3D-Zeichnung des Shortstacks.....	67
Abbildung 59:	Shortstack nach der Assemblierung.....	67
Abbildung 60:	5-Zellen Short-Stack (StackII-2010-4, isoliert, mit Stromdichteverteilungsmessplatte).....	68
Abbildung 61:	Scale-Up von 5 auf 24 Zellen mit Hilfe von Stackmodulen der 2. Generation.....	69
Abbildung 62:	Fullstack (Generation 4) bestehend aus drei Modulen.....	69
Abbildung 63:	Fullstack (Generation 4) bestehend aus zwei Modulen.....	70
Abbildung 64:	Stack-Montagehilfe.....	70
Abbildung 65:	Skizzenhafte Darstellung der Verteiler- und Sammlermanifolds im Stack mit Anschlüssen für Gaseintritt und -austritt.....	71
Abbildung 66:	Gasseitige Verschaltungsvarianten für zwei Stacks, a) klassische Reihenschaltung, b) Mischform Reihen-/Parallelschaltung, c) klassische Parallelschaltung.....	72
Abbildung 67:	Anschlussverrohrung von zwei Fullstacks im Stackteststand.....	73

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Abbildung 68:	links: Modulassemblierung (12 Zellen, 320 cm <sup>2</sup> aktive Zellfläche), Mitte: Moduleinbau in Teststand, rechts: assemblierte Fullstacks mit ersten Anschlüssen.....	73
Abbildung 69:	Wesentliche Auslegungsdaten für die zwei Fullstacks, fertiger Aufbau mit Verrohrung und Lastanschlusskabeln (ohne Isolierungen) .....	74
Abbildung 70:	U-j-Kennlinie StackII-2009-4 nach 0 und 1000 h Betrieb.....	75
Abbildung 71:	Alterungskennlinie unter Standardbedingungen .....	76
Abbildung 72:	U-j-Kennlinien für den Betrieb mit 50 % und 83 % Brenngasnutzung (linke Seite), U-j-Kennlinie für den Betrieb mit einer Luftzahl von 2 bzw. 2,5 (rechts) .....	76
Abbildung 73:	Vergleich zwischen dem Betrieb mit Wasserstoff und synthetischem Reformat .....	77
Abbildung 74:	Variation der Brenngasnutzung im Betrieb mit synthetischem Reformat .....	77
Abbildung 75:	Vergleich der Alterung im Betrieb mit Reformat bzw. Wasserstoff @ 600 mV.....	78
Abbildung 76:	U-j-Kennlinien für verschiedene Temperaturen links im Betrieb mit synthetischem Reformat; rechts im Betrieb mit Wasserstoff .....	78
Abbildung 77:	Vergleich der Kühlung mit unterschiedlichen Kühlmedien; StackII- 2009-6 Luftkühlung, StackII-2009-4 Ölkühlung.....	79
Abbildung 78:	Polarisationskurve und Stackinnentemperatur im Betrieb mit Wasserstoff und Luft (5h nach Anfahren) .....	79
Abbildung 79:	Stromdichteverteilung mit Darstellung des Flowfields (Wasserstoff/Luft, u = 50 %, $\lambda = 2$ , j = 0,4 A/cm <sup>2</sup> , T <sub>KM,ein</sub> = 160 °C, f <sub>KM</sub> = 1,5 l/min).....	80
Abbildung 80:	Stromdichteverteilung (links) und Temperaturverteilung (rechts) von StackII-2010-4 bei Betrieb mit Wasserstoff und Luft.....	81
Abbildung 81:	Stromdichteverteilung für Betriebspunkt 1. Links: Simulationsergebnis, rechts, Ergebnis der Messung.....	81
Abbildung 82:	Stromdichteverteilung für Betriebspunkt 2. Links: Simulationsergebnis, rechts, Ergebnis der Messung.....	82
Abbildung 83:	Temperaturverteilung (BP2) im isolierten Zustand. Links: Simulationsergebnis, rechts: Ergebnis der Messung.....	82
Abbildung 84:	Temperaturverteilung (BP2) im nichtisolierten Zustand. Links: Simulationsergebnis, rechts: Ergebnis der Messung.....	83
Abbildung 85:	Stromdichte- und Temperaturverteilung (Reformat/Luft, u = 83 %, $\lambda$ = 2, j = 0,4 A/cm <sup>2</sup> , T <sub>KM,ein</sub> = 160 °C, f <sub>KM</sub> = 1,5 l/min).....	83
Abbildung 86:	Kennlinienvergleich für das Reformat/Luft- und Wasserstoff/Luft- Modell, (Fünf-Zellen-Short-Stack; T <sub>in</sub> =160 °C; $\lambda_{An/Ka} = 2 / 2$ ).....	85
Abbildung 87:	Stromdichteverteilung (Angaben in Acm <sup>-2</sup> ) für Betriebsbedingungen aus Tabelle 16 (links: Simulation; rechts: Experiment).....	86
Abbildung 88:	Temperaturverteilung (Angaben in °C) für Betriebsbedingungen aus Tabelle 16 (links: Simulation; rechts: Experiment).....	86

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Abbildung 89:	Homogenisierung der Stromdichte durch Variation der Strömungsanordnung (links – Gleichstrom; rechts – Gegenstrom) für den Betriebspunkt $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{\text{An/Ka}} = 1,2 / 2,0$ .....	87
Abbildung 90:	Homogenisierung der Stromdichte durch Variation der Strömungsanordnung (links – Gleichstrom; rechts – Gegenstrom) für den Betriebspunkt $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{\text{An/Ka}} = 2,0 / 2,0$ .....	87
Abbildung 91:	Stromdichteverteilung a) Gleichstrom b) Gegenstrom (synthetisches Reformat / Luft, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ , $\lambda_{\text{An/Ka}} = 1,2 / 2$ , $T_{\text{KM,ein}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ , $f_{\text{KM}} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$ ) .....	88
Abbildung 92:	Strom-Spannungs-Kennlinien für Gleich- und Gegenstrom (synthetisches Reformat / Luft, $\lambda_{\text{An/Ka}} = 2 / 2$ , $T_{\text{KM,ein}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ , $f_{\text{KM}} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$ ) .....	88
Abbildung 93:	Versuchsaufbau zur experimentellen Untersuchung des Kühlkonzeptes .....	89
Abbildung 94:	Spannung und Temperaturverlauf bei variierten Betriebsbedingungen über der Stromdichte .....	90
Abbildung 95:	Vergleich von Zellspannung und Temperatur über der Stromdichte .....	91
Abbildung 96:	Scale-up-Versuche mit verschalteten Shortstacks .....	92
Abbildung 97:	Kennlinie eines zweimoduligen Fullstacks Generation 4 .....	93
Abbildung 98:	Stack IV 2011-6 (Generation 5) im FuelCon-Teststand .....	94
Abbildung 99:	Einzelzellspannungen bei Stack IV 2011-6.....	94
Abbildung 100:	Skizze Modulaufbau und Positionen der Zellspannungsabgriffe .....	95
Abbildung 101:	Strom/Spannungskennlinien und berechnete Gesamtleistung Stack IV 2011-7 (Generation 5) im Vergleich .....	96
Abbildung 102:	Kennlinie Stack IV 2011-7 (Generation 5) bei Reformatbetrieb und 83%-igem Nutzungsgrad .....	97
Abbildung 103:	Strom/Spannungs- sowie Strom/Leistungs-Charakteristik von zwei gekoppelten HT-PEFC-Stacks der Generation 5.....	98
Abbildung 104:	Dauertest Stackmodul Generation 5. $\text{H}_2/\text{Luft}$ , $\lambda=2/2$ , mittlere Stromdichte: $0,2 \text{ A/cm}^2$ , Öleintrittstemperatur: $160 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	99
Abbildung 105:	Ergebnisse der Parametervariation für das HT-PEFC-System mit ATR mit einer Leistung von $5 \text{ kW}_{\text{el}}$ . ( $T_{\text{u}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 60 % Luftfeuchte, $\Delta T = 15 \text{ K}$ im Kondensator).....	102
Abbildung 106:	Verfahrensfließbild für das HT-PEFC-System mit BTL-Kerosin .....	103
Abbildung 107:	Pinch-Diagramm für die erste Auslegungsvariante: $E_z = 550 \text{ mV}$ , $u_t = 75 \text{ \%}$ .....	104
Abbildung 108:	Pinch-Diagramm für die zweite Auslegungsvariante: $E_z = 650 \text{ mV}$ , $u_t = 83 \text{ \%}$ .....	105
Abbildung 109:	Pinch-Diagramm für die dritte Auslegungsvariante: $E_z = 750 \text{ mV}$ , $u_t = 90 \text{ \%}$ .....	106
Abbildung 110:	Daten für den Auslegungspunkt des Stack-Moduls .....	107
Abbildung 111:	Kennlinien des HT-PEFC-Stacks (FZJ StackIII-2010) bei $\text{H}_2$ -Betrieb, Stacktemperatur = $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , Wasserstoff-Nutzung = 50 %, $\lambda$ (Kathode) = 2 bei $j > 275 \text{ mA/cm}^2$ .....	108

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Abbildung 112:	Kennlinien des HT-PEFC-Stacks (FZJ StackIII-2010) bei H <sub>2</sub> -Betrieb, Stacktemperatur = 160 °C und 175 °C, Wasserstoff-Nutzung = 50 %, $\lambda$ (Kathode) = 2 bei $j > 275 \text{ mA/cm}^2$ .....	108
Abbildung 113:	Kennlinien des HT-PEFC-Stacks (FZJ StackIII-2010) bei Reformatbetrieb, Stacktemperatur = 160 °C, Wasserstoff-Nutzung = 20 %, $\lambda$ (Kathode) = 5 bei $j > 200 \text{ mA/cm}^2$ , Reformatzusammensetzung s. Tabelle 20 .....	110
Abbildung 114:	Kennlinien des HT-PEFC-Stacks (FZJ StackIII-2010) bei Reformatbetrieb, Stacktemperatur = 160 °C und 175 °C, Wasserstoff-Nutzung = 20 %, $\lambda$ (Kathode) = 5 bei $j > 200 \text{ mA/cm}^2$ , Reformatzusammensetzung s. Tabelle 20 .....	110
Abbildung 115:	Mittlere Zellspannung des HT-PEFC-Stacks (FZJ StackIII-2010) als Funktion der CO-Konz., Stacktemperatur = 160 °C, 167,5 °C und 175 °C, H <sub>2</sub> -Nutzung = 40 %, $\lambda$ (Kathode) = 3,14, $j = 175 \text{ mA/cm}^2$ .....	111
Abbildung 116:	Mittlere Zellspannung und elektrische Leistung der HT-PEFC-Stacks (Sartorius) als Funktion der Stromdichte bei Stacktemperaturen von 160 °C und 180 °C und bei unterschiedlichen H <sub>2</sub> -Nutzungsgraden und Luftzahlen .....	112
Abbildung 117:	Fließbild für die Fälle 1-3 des Basic Engineerings mit maximalen Stoffströmen und Temperaturen für jeden Strang .....	114
Abbildung 118:	Fließbild für Fall 4 des Basic Engineerings mit Ergänzungen zu den maximalen Stoffströmen und Temperaturen für zusätzliche Stränge .....	115
Abbildung 119:	Konstruktionsmodell und Aufbau des integrierten Systems S1 (links), Betrieb des Systems in der Versuchsbox (rechts) .....	115
Abbildung 120:	Ergebnisse aus dem Systemtest mit dem integrierten System S1: Leistungsdaten der HT-PEFC-Stacks beim Betrieb mit GTL-Kerosin. ...	118
Abbildung 121:	Ergebnisse aus dem Systemtest mit dem integrierten System S1: Schrittweise Erhöhung der Stromdichte von 200 mA/cm <sup>2</sup> auf 500 mA/cm <sup>2</sup> und zurück bei konstant bleibender Reformerleistung. ....	119
Abbildung 122:	CFD gestützte Simulation der Temperaturverhältnisse im ATR 10, Gesamtmodell .....	121
Abbildung 123:	Schnittmodell des ATR 10 des Forschungszentrums Jülich mit einer thermischen Leistung von 140 kW .....	122
Abbildung 124:	ATR 10 des Forschungszentrums Jülich für die Leistungsklasse 50 kW <sub>el.</sub> ....	123
Abbildung 125:	Schnittzeichnung des 1. Entwurfs der Verdampferkammer (links), Temperaturverteilung in der Verdampferkammer (rechts) .....	124
Abbildung 126:	Schnittzeichnung des 2. Entwurfs der Verdampferkammer (links), Strömungsprofil bei 100 % Last (rechts) .....	125
Abbildung 127:	Temperaturprofil in der Verdampferkammer bei 100 % Last (links), Temperaturprofil in der Verdampferkammer bei 25 % Last (rechts) .....	125
Abbildung 128:	Schnittzeichnung des WGS 5 .....	126
Abbildung 129:	WGS Reaktor des Forschungszentrums Jülich für die Leistungsklasse 50 kW <sub>el.</sub> .....	127
Abbildung 130:	Zusammenfassung der Daten aus dem Basic Engineering für den Modulbau 50 kW ATR BTL. ....	127

## **Verbundvorhaben EFFESYS**

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Abbildung 131:	Pinch-Diagramm für den Fall 4 .....	132
Abbildung 132:	Pinch-Diagramm für den Fall 5 .....	132

**Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1:	Synthetische Kraftstoffe für die Experimente im Rahmen von EFFESYS.....	14
Tabelle 2:	Daten zur Auslegung der Katalysatoren im WGS 4.....	29
Tabelle 3:	Konzentrationen der Komponenten im Reformat.....	32
Tabelle 4:	Daten zur Auslegung der Katalysatoren im CAB 3.....	34
Tabelle 5:	Konzentrationen der Komponenten im Anodenabgas der HT-PEFC (nach Kondensation bei 45 °C).....	38
Tabelle 6:	Verfügbare und ausgetauschte Wärmemengen im katalytischen Brenner.....	39
Tabelle 7:	Übersicht über die verschiedenen Stackgenerationen.....	49
Tabelle 8:	Verteilungskoeffizienten ( $m_{\text{real}}/m_{\text{theor.}}$ ) für BP1.....	51
Tabelle 9:	Verteilungskoeffizienten ( $m_{\text{real}}/m_{\text{theor.}}$ ) für BP2.....	51
Tabelle 10:	Massenstromverteilung in den Kanälen bei identischen Einlass- und Auslassmanifolds.....	64
Tabelle 11:	Massenstromverteilung in den Kanälen bei unterschiedlichen Manifolds.....	65
Tabelle 12:	Massenstromverteilung in den Kanälen bei geänderter Strömungsführung.....	66
Tabelle 13:	Stromdichte und Zellspannung (Wasserstoff/Luft, $u = 50 \%$ , $j = 0,4$ A/cm <sup>2</sup> , $T_{\text{KM,ein}} = 160$ °C, $f_{\text{KM}} = 1,5$ l/min).....	81
Tabelle 14:	Stromdichte und Zellspannung (Reformat/Luft, $\lambda = 2$ , $j = 0,4$ A/cm <sup>2</sup> , $T_{\text{KM,ein}} = 160$ °C, $f_{\text{KM}} = 1,5$ l/min).....	84
Tabelle 15:	Temperaturverteilung (Reformat/Luft, $u = 50 \%$ , $\lambda = 2$ , $j = 0,4$ A/cm <sup>2</sup> , $T_{\text{KM,ein}} = 160$ °C).....	84
Tabelle 16:	Betriebsbedingungen des 5-Zellen-Stacks zur Validierung des Stackmodells.....	85
Tabelle 17:	Eigenschaften von synthetischen Kraftstoffen im Vergleich zu Jet A-1.....	100
Tabelle 18:	Auswahl der Parameter für die Parametervariation mit 16 Berechnungen.....	102
Tabelle 19:	Berechnete Auslegungsvarianten für die Verfahrensanalyse.....	104
Tabelle 20:	Zusammensetzung des synthetischen Reformats für die Tests des HT-PEFC-Stacks.....	107
Tabelle 21:	Daten zur Auslegung der Katalysatoren im WGS 5.....	123
Tabelle 22:	Ergebnisse der Parameterstudie für ein Brennstoffzellensystem mit einer elektrischen Leistung von 50 kW <sub>el</sub> .....	130
Tabelle 23:	Erweiterung der Parameterstudie für ein Brennstoffzellensystem mit einer elektrischen Leistung von 50 kW.....	131
Tabelle 24:	Liste der für die autotherme Reformierung erteilten und angemeldeten Patente.....	136
Tabelle 25:	Liste der für die autotherme Reformierung erteilten und angemeldeten Patente (Fortsetzung).....	137

## **Verbundvorhaben EFFESYS**

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Tabelle 26:	Liste der für die autotherme Reformierung erteilten und angemeldeten Patente (Fortsetzung) .....	138
-------------	--	-----

## **Verbundvorhaben EFFESYS**

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

## **I Kurzdarstellung**

### **I.1 Aufgabenstellung**

Konventionelle Systeme an Bord von Flugzeugen haben häufig nur eine einzige Funktion. Die elektrische Energiebereitstellung erfolgt mittels Generatoren an den Triebwerken, der so genannten Auxiliary Power Unit (APU) und mit Batterien. Zur Tankinertisierung wird ein so genanntes Fuel Tank Inerting System (FTIS) eingesetzt. Das benötigte Wasser wird in zusätzlichen Tanks an Bord des Flugzeuges gespeichert. Diese einzelnen Systeme erhöhen das Gewicht des Flugzeuges und machen die Flugzeugarchitektur komplizierter. Der Einsatz von Brennstoffzellensystemen im Flugzeug bietet die Möglichkeit, die Funktionen Energieumwandlung, Wasser- und Inertgaserzeugung mit Hilfe eines einzigen Systems zu gewährleisten. Wegfallen können Wassertanks, die konventionelle APU und das FTIS. Generatoren und Batterien können kleiner dimensioniert werden. Diese Maßnahmen verringern den Kraftstoffverbrauch, erhöhen die Gesamteffizienz eines Flugzeuges und ermöglichen einen emissionsarmen Betrieb von Flugzeugen im Flug und besonders am Boden. Aus wirtschaftlicher Sicht können am Flughafen kostenintensive Ausrüstungen wie zum Beispiel die zum Wiederbefüllen der Wassertanks eingespart werden. Außerdem werden durch den Wegfall der erwähnten Systeme die Anschaffungs-, Wartungs- und Betriebskosten von Flugzeugen sinken. Das Forschungszentrum Jülich hat im Rahmen dieses Vorhabens einen Beitrag zur technologischen Weiterentwicklung solcher Brennstoffzellensysteme leisten können. Die Luftfahrtindustrie hat außerdem das Ziel, in zukünftigen Flugzeuggenerationen alternative Kraftstoffe in Brennstoffzellensystemen zu verwenden. Dabei kommt z.B. ein alternativer, synthetischer Kraftstoff in Frage, der nach dem so genannten Bio-To-Liquid (BTL)-Verfahren hergestellt worden ist, und der Spezifikation von Kerosin genügt. Dadurch erhöht sich die Relevanz der Brennstoffzellentechnik bezüglich der Schonung und Bewahrung der Umwelt weiter. Das Forschungszentrum Jülich hat in diesem Vorhaben den Einsatz solcher Kraftstoffe in Brennstoffzellensystemen erforscht.

### **I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

Das Vorhaben wurde auf Basis einer Bekanntmachung des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie durchgeführt, die im Bundesanzeiger am 18.12.2007 veröffentlicht wurde. Es handelt dabei sich um den zweiten Programmaufruf zur Förderung von Forschungs- und Technologievorhaben sowie integrierter Technologieprojekte im Rahmen des nationalen Luftfahrtforschungsprogramms für die Jahre 2009 – 2012. Im speziellen widmete sich dieses Vorhaben den in der Bekanntmachung angeführten Zielsetzungen „Umweltverträglicher Luftverkehr“ und „Effiziente Luftfahrzeuge“.

# Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

## I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

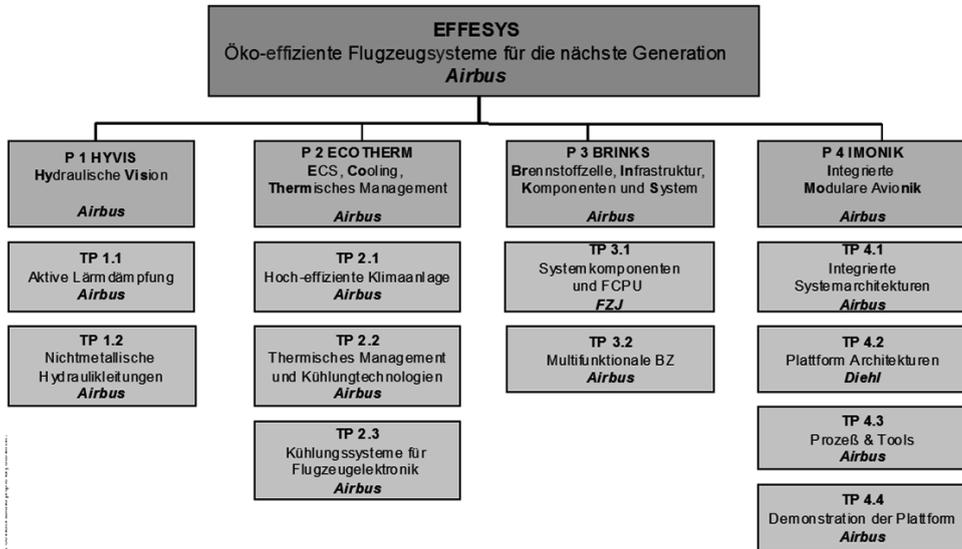


Abbildung 1: Grundstruktur des Verbundvorhabens EFFESYS

Das Verbundvorhaben „EFFESYS“ teilte sich in die vier Projekte „HYVIS“ (Hydraulische Vision), „ECOTHERM“ (ECS, Cooling, Thermisches Management), „BRINKS“ (Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System) und „IMONIK“ (Integrierte Modulare Avionik). Jedes der vier Projekte untergliederte sich nach technologischen Aspekten weiter in verschiedene Teilprojekte.

Das Brennstoffzellenprojekt BRINKS bestand aus zwei Teilprojekten, dem Teilprojekt TP 3.1 „Systemkomponenten und Fuel Cell Power Unit (FCPU)“ und dem TP 3.2 „Multifunktionale Brennstoffzelle“. Abbildung 1 zeigt die Grundstruktur des Verbundvorhabens EFFESYS.

Die Arbeiten des Forschungszentrums Jülich waren im TP 3.1 „Systemkomponenten und FCPU“ angesiedelt. Abbildung 2 zeigt den Projektstrukturplan des TP 3.1 mit seinen 6 Ästen und den jeweiligen untergeordneten Arbeitspaketen, die das Forschungszentrum Jülich betreffen.

# Verbundvorhaben EFFESYS

## Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

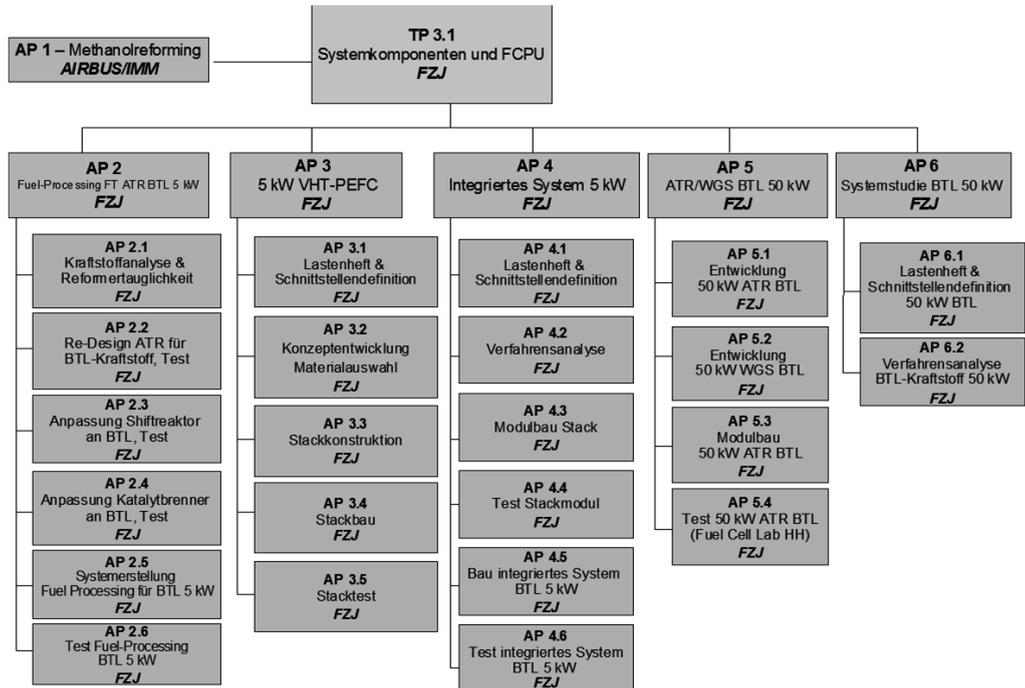


Abbildung 2: Projektstrukturplan des TP 3.1

## I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

### I.4.1 Komponenten des Fuel Processings

Abbildung 3 zeigt die Reaktoren zur autothermen Reformierung vom Typ 4, 5 und 8. Diese Reaktoren wurden im Vorfeld von EFFESYS/BRINKS für die autotherme Reformierung von entschwefeltem Diesel und Kerosin entwickelt. Der Schwerpunkt der Entwicklungen lag beim Schritt von Typ 4 zu Typ 5 auf der Erhöhung der Leistungsdichte und der Integration eines Wärmeaustauschers zur Verdampfung und Überhitzung des für die Reformierung benötigten Wassers [1]. Der Einsatz von kommerziell verfügbaren Kraftstoffen über einen Zeitraum von 500 – 2000 h stand bei den Reaktoren vom Typ 7 und 8 im Mittelpunkt der Forschungsarbeiten. Der ATR 7 ist in Abbildung 3 nicht zu sehen, ist dem ATR 8 aber äußerlich und konstruktiv sehr ähnlich. Dazu wurde im Rahmen von intensiven Forschungs- und Entwicklungsarbeiten die Mischkammer, d.h. der Bereich des Reformers, in dem Kerosin, Luft und Wasserdampf zusammentreffen, sehr erfolgreich überarbeitet [2,3]. Abbildung 4 zeigt die Wasserstoff-Konzentration im trockenen Reformat aus der autothermen Reformierung von entschwefeltem Kerosin Jet A-1 als Funktion der Zeit unter Verwendung der Reformer vom Typ 5, 7 und 8. Es wird deutlich, dass die Wasserstoff-Konzentration im Fall des Reformers vom Typ 5 bereits während der ersten 100 h von ca. 36 Vol.-% auf 32,5 Vol.-% absank. Diese Desaktivierung muss als zu stark und zu schnell für eine Anwendung im Flugzeug eingestuft werden. Im Fall des ATR 7 war nach 500 h keine

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Desaktivierung zu bemerken. Die Wasserstoff-Konzentration betrug über den gesamten Zeitraum ca. 36,7 Vol.-% bei einem Umsatz an Kerosin von 100 %. Danach wurde das gleiche Experiment mit dem ATR 8 begonnen. Abbildung 4 zeigt, dass die H<sub>2</sub>-Konzentration während der ersten 1.130 h linear und kontinuierlich von 36,9 Vol.-% auf 32,7 Vol.-% abfiel. Danach stieg sie wieder auf 33,8 Vol.-% und blieb für ca. 400 h konstant. Dieser Anstieg und die Phase mit konstanten Werten für die H<sub>2</sub>-Konzentration sind darauf zurückzuführen, dass nach 1.130 h ein anderes Kerosin mit einem niedrigeren Gehalt an Aromaten eingesetzt wurde. Gegen Ende des Experimentes sank die H<sub>2</sub>-Konzentration jedoch wieder. Der Abfall der Konzentration an H<sub>2</sub> in den ersten 1.130 h kann mit einer verringerten Aktivität des Katalysators für die Wasser-Gas-Shift Reaktion erklärt werden. In der zweiten Hälfte des Experimentes wurde eine Ölphase auf dem auskondensierten Wasser beobachtet. Dies ist ein Beweis für nicht umgesetztes Jet A-1. Eine gravimetrische Analyse der Masse der Ölphase ergab, dass der Umsatz an Jet A-1 nach 2.000 h immer noch 99 % betrug. Diese und weitere Experimente sind in [4,5] ausführlich beschrieben.

Im APAWAGS-Projekt wurde mittels Computational Fluid Dynamics Simulationen ein erstes Design eines Reformers in der 50 kW<sub>el</sub> Leistungsklasse zur Umsetzung von entschwefeltem Kerosin Jet A-1 entworfen. Dieser Reaktor wird als ATR 10 bezeichnet. Für Experimente zur strömungstechnischen Visualisierung wurde ein Quarzglasmodell dieses Reaktors angefertigt. Es ist in Abbildung 5 zu sehen. Die Visualisierungsexperimente haben gezeigt, dass die Form der Dampfeindüsung und der Lufterdüsung im geplanten Reaktor ATR 10 zu einer sehr homogenen Vermischung der Strömungsmedien führt. Die Art der Luftzuführung sorgt für eine extrem intensive Wirbelstruktur am Ende der Verdampfungskammer und damit für eine sehr schnelle Vermischung der Medien. Die gebogenen Leitschaufeln des Strömungskörpers erzeugen kurz nach der starken Verwirbelung im Bereich der Luftzuführung ein gleichmäßiges Geschwindigkeitsprofil am Austritt der Verdampfungskammer.

Der aktuelle Wasser-Gas-Shift Reaktor WGS 3 des Forschungszentrums Jülich im 5 kW<sub>el</sub> Maßstab ist in Abbildung 6 ganz rechts zu sehen. Ebenso zeigt Abbildung 6 die beiden Entwicklungsvorläufer des WGS 3. Experimente haben gezeigt, dass der CO-Gehalt des Reformats in der Hochtemperaturstufe des Reaktors (HTS) von 7,6 Vol.-% auf ca. 3,2 Vol.-% abnahm. In der Niedertemperaturstufe (LTS) verringerte er sich weiter auf 0,8 Vol.-%. Die Arbeitstemperaturen beider WGS-Stufen liegen zwischen 450 °C und 300 °C. Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen konnte der vorhandene WGS-Reaktor sehr kompakt gebaut werden. Ein Maß hierfür ist die Raumgeschwindigkeit (GHSV), das Verhältnis aus Volumenstrom und dem innerem Reaktorvolumen zum Einbau des Katalysators. Der am IEK-3 entwickelte Reaktor zeichnet sich durch eine GHSV über beide Stufen von 30.000 h<sup>-1</sup> aus. Die wesentlichen Experimente, die zur Entwicklung und Auslegung der drei Reaktoren aus Abbildung 6 geführt haben, sind in [6] und [7] detailliert beschrieben.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---



Abbildung 3: Autotherme Reformer der Typen ATR 4, ATR 5 und ATR 8

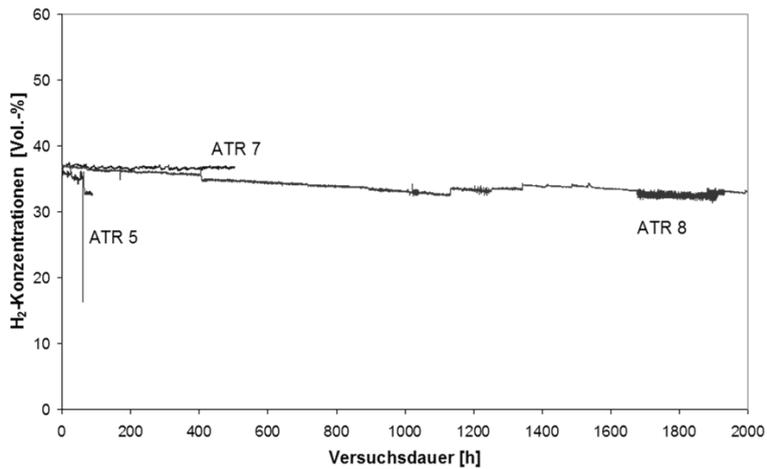


Abbildung 4: Wasserstoff-Konzentration im trockenen Reformat der autothermen Reformierung von entschwefeltem Kerosin Jet A-1 unter Verwendung der Reaktoren vom Typ 5, 7 und 8.



Abbildung 5: Quarzglasmodell des ATR 10 zur Strömungsvisualisierung

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---



Abbildung 6: Wasser-Gas-Shift Reactoren der Typen WGS 1, WGS 2 und WGS 3



Abbildung 7: Bauteile des Katalytbrenners vor der Endmontage (links) und der Katalytbrenner CAB 2 mit integriertem Verdampfer (rechts).

Auf dem Gebiet der katalytischen Verbrennung liegen seit Mitte der 80iger Jahre umfangreiche Erfahrungen für die Brennstoffe Methanol, Wasserstoff, Methan und für Brennstoffzellenrestgase vor. Im Jahre 2003 wurde ein katalytischer Brenner (CAB 1) für Brennstoffzellenrestgase in einem PEFC-System mit Diesel als Energieträger entwickelt, gebaut und getestet. Der Reaktor wurde in direkter Kombination mit einem ATR vom Typ 5 getestet. Es konnte gezeigt werden, dass beide Einheiten wärmetechnisch ein autarkes System bilden [8]. Außerdem wurde 2002 ein auf beschichteten Turbulenzstrukturen basierender katalytischer Brenner ausgelegt, konstruiert, gefertigt und für die Totaloxidation von Methanol und Wasserstoff getestet [9]. Die kinetischen Daten dafür wurden in Experimenten gesammelt, die in [10] beschrieben sind. Im Verbundvorhaben ELBASYS wurde der katalytische Brenner der zweiten Generation CAB 2 entwickelt. Er ist in Abbildung 7 zu sehen. Dieser Katalytbrenner enthält einen integrierten Verdampfer, um ein möglichst kompaktes System zu erreichen. Der Apparat besteht aus zwei Teilsystemen, dem eigentlichen Brenner und einem Verdampferteil. Die beiden Systeme werden durch eine

## **Verbundvorhaben EFFESYS**

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Wand voneinander getrennt, über welche die Wärmeübertragung erfolgt. Das heiße Abgas wird direkt nach dem Austritt aus dem Monolithen umgelenkt und an dessen Flanken entlang zurück geleitet. Dabei gibt es seine Wärme über die Trennwand an das Wasser ab. Im Verdampferteil soll das Wasser gemäß der Verdampfungskühlung im Sprühnebel verdampfen, um einen größtmöglichen Wärmeübergang zu erreichen. Dazu wird das Wasser mit einer Düse auf die heiße Prallfläche der Trennwand aufgesprüht. Im Idealfall verdampfen die Tropfen beim Auftreffen auf der heißen Oberfläche schlagartig. Der entstehende Wasserdampf wird anschließend im Kanal überhitzt. Verdampfen die Tropfen auf der Prallfläche nur partiell, müssen sie durch den Dampfstrom in den Kanal getragen werden, um dort vollständig verdampft und überhitzt zu werden. Es muss eine Mindestmenge Wasser an der Prallfläche verdampfen, um einen ausreichenden Dampf-Trägerstrom zum Weitertransport der unvollständig verdampften Tropfen zu gewährleisten. Um die Wärmeübergangskoeffizienten zu erhöhen, sind dazu Strömungskörper auf der Wasserseite in den Nassdampfkanal und auf der Abgasseite im Abgaskanal und zwischen Monolith und Trennwand eingebaut.

#### **1.4.2 Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC)**

Die Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle ist ein vergleichsweise junger Brennstoffzellentyp, welcher die Nachteile konventioneller Bauarten (PEFC, SOFC, DMFC) für die spezifische Anwendung der Bordstromversorgung auf Basis der Verwendung von Reformat aus Betriebskraftstoffen (Kerosin, Diesel) eliminieren bzw. begrenzen kann. Die im Temperaturbereich von 160 bis 180 °C betriebene HT-PEFC zeichnet sich im Wesentlichen aus durch ein einfaches Systemlayout und eine hohe Robustheit gegenüber Gasverunreinigungen bei idealem Betriebstemperaturbereich für das Wärmemanagement und die thermische Zyklierbarkeit.

Vor Projektbeginn konnten große Fortschritte im Bereich der phosphorsäurebasierten Polybenzimidazol-Elektrolytmembranen erzielt werden. Eine Basis für diese Technologie und auch einen Ausgangspunkt für die Stackentwicklung im Rahmen dieses Projektes bietet die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) vom Typ Celtec® der Fa. BASF [11]. Auf Basis von Celtec® wurden bereits vor Projektbeginn weltweit mehrere Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellensysteme im Leistungsbereich 100 W bis 5 kW entwickelt, die sowohl im Bereich mobiler und stationärer Energieversorgung als auch im Bereich portabler Kleingeräte Verwendung finden.

Die Entwicklung der HT-PEFC wurde in der Zeit vor Projektbeginn von mehreren deutschen und ausländischen Unternehmen vorangetrieben. Hierbei strebten verschiedene Anbieter unterschiedliche Integrationsstufen für ihre Produkte an. Beispielsweise bot (und bietet noch) die Firma Fumatech Membranen auf Basis von AB-PBI an. Die BASF, wie oben erwähnt, bietet Membran-Elektroden-Einheiten an. Die Firma Sartorius, die mittlerweile nicht mehr in diesem Bereich arbeitet, bot komplette Stacks an (Die HT-PEFC Aktivitäten wurden teilweise von der Firma Elcomax übernommen). Obwohl mittlerweile Membranen mit hoher Leitfähigkeit und Membran-Elektroden-Einheiten mit sehr hoher Dauerhaltbarkeit im stationären Betrieb reproduzierbar hergestellt werden können, gab es (und gibt es teilweise immer noch) technische Herausforderungen im Bereich der HT-PEFC wie Kaltstartverhalten,

## **Verbundvorhaben EFFESYS**

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Dauerhaltbarkeit unter dynamischen Betriebsbedingungen (mechanische Eigenschaften der Membran und anderer Stackkomponenten, Säureaustrag) und die vergleichsweise niedrige Zellspannung (kathodische Verluste). Dies war seinerzeit weder wissenschaftlich vollständig verstanden, noch technologisch sicher gelöst. Darüber hinaus waren die existenten Komponenten und Stacks nicht in ausreichendem Maß in Systemen erprobt worden. Nur in einem geschlossenen F&E-Kreislauf von den Komponenten bis zum System und zurück lassen sich jedoch anwendungsgerecht und schnell Systeme mit guter Marktperspektive entwickeln.

Vor Projektbeginn bekannte weitere Aktivitäten anderer Player im Bereich HT-PEFC-Stackentwicklung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Im Bereich der mobilen Anwendung entwickelte Volkswagen HT-PEFC Systeme für Traktionsanwendungen. Als Brenngas kommt an Bord gespeicherter Wasserstoff zum Einsatz [12]. Die Firma PSFU GmbH in Wernigerode entwickelte eine 20 kW-Bordstromversorgung auf der Basis von HT-PEFC-Modulen und Dieselreformierung [13]. Plug Power (USA) führte gemeinsam mit Vaillant die Entwicklung eines Hochtemperatur-PEFC-Systems in der 5 kW Leistungsklasse mit Membran-Elektroden-Einheiten von PEMEAS für den Einsatz in der Hausenergieversorgung durch (Erdgas basiert). Flüssiggas-APUs für Freizeitfahrzeuge wurden (und werden noch) von der Truma Gerätetechnik GmbH & Co KG in Putzbrunn auf Basis einer HT-PEFC entwickelt. Der Leistungsbereich zielt auf die 250 W-Klasse [14]. Die Firma UltraCell (USA) bot Methanol betriebene HT-PEFC-Systeme im Leistungsbereich von 25 W für portable Anwendungen an [15]. Luftgekühlte HT-PEFC Stacks (1-5 kW) wurden (und werden noch) von der Firma Serenergy in Dänemark entwickelt und vertrieben [16]. Außer von BASF wurden HT-MEAs auch von der Firma Advent Technologies (Griechenland) angeboten [17]. Graphitische Materialien, geeignet für HT-PEFC Bipolarplatten wurden (und werden) u.a. von den Firmen Schunk Kohlenstofftechnik, Eisenhuth und Reinz (Dana) angeboten. Anbieter von geeigneten Gasdiffusionslagen waren (und sind) u.a. SGL und Freudenberg. Wesentliche industrielle Aktivitäten im Bereich der HT-PEFC-Membran und MEA-Entwicklung waren seinerzeit in Russland bei der Firma Norilsk Nickel zu beobachten.

Die weitreichenden Erfahrungen des IEK-3 sowohl in der Brennstoffzellenforschung und -entwicklung als auch in der Anwendung dieser Technologie eröffneten die Möglichkeit, sich des neuen Themas HT-PEFC anzunehmen. Seit dem Jahr 2003 befasste sich das IEK-3 intensiv mit dem Thema HT-PEFC [18]. Der seit 2008 zuständige neue Abteilungsleiter für den Themenbereich brachte darüber hinaus seine industriellen und institutionellen F&E-Erfahrungen aus den Bereichen SOFC, DMFC, PEFC und HT-PEFC ein [19-22].

Das IEK-3 brachte vier automatisierte Einzelteststände in das Projekt ein, die speziell an die Anforderungen der HT-PEFC angepasst wurden und vom IEK-3 konzipiert und gebaut wurden. Darüber hinaus existierte bereits ein 1,5 kW Teststand der Firma Hydrogenics und ein 5 kW Teststand der Firma FuelCon. Die Teststände dienten zur Charakterisierung von Materialien in Einzelzellen und zur Charakterisierung von Stacks im Leistungsbereich bis 5 kW. Im Rahmen von Zell- und Shortstackversuchen wurden sowohl im Institut entwickelte MEAs als auch kommerzielle MEAs (BASF, Advent) getestet und in ihren Eigenschaften verglichen. Im Hinblick auf das bevorzugte Einsatzgebiet dieses Typs von Hochtemperatur-

## **Verbundvorhaben EFFESYS**

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

PEFCs (Betrieb mit Reformat anstelle von hochreinem Wasserstoff) wurden synthetische Gasgemische mit unterschiedlichen Anteilen an Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid als Brenngas verwendet.

#### **I.4.3 Systemtechnik**

Das Forschungszentrum Jülich hat im Rahmen des APAWAGS-Projektes ein in sich autarkes Reformer-Modul für den Betrieb mit Kerosin geplant, aufgebaut, getestet und geliefert (s. Abbildung 8). Für dieses Modul wurden die Schritte Basic Engineering, Detailed Engineering, Beschaffung und Montage vollzogen. Das Modul verfügt neben dem Reformer ATR 5 über Komponenten zur Eduktversorgung und eine Regelungs- und Steuerungseinheit. Der Teststand berücksichtigt die Schnittstellen zur Laborumgebung in Hamburg und die Schnittstelle zur SOFC. Um die Einheit ohne Anbindung an die SOFC zu testen, wurde eine Produktgasnachbehandlung mit Abkühlung und Entfeuchtung integriert. Das Modul enthält des Weiteren Gasdruckminderstationen, Gasdurchflussregelgeräte nach dem Feldbusstandard und notwendige Gaswarneinrichtungen mit entsprechenden Sicherheitsabschaltungen. Das Modul wurde in Zusammenarbeit mit dem Germanischen Lloyd mit Hilfe einer FMEA (Failure Method Effect Analysis) analysiert und bewertet. Das Modul ist CE-zertifiziert und wurde am Forschungszentrum Jülich unter Beachtung der Betriebssicherheitsverordnung getestet.

Als ein Brass-Board-System wurden HT-PEFC Stacks auf PBI-Basis von der Fa. Sartorius Stedim GmbH mit Fuel-Processing Komponenten des Forschungszentrums Jülich in zwei Testmodule eingebaut (s. Abbildung 9). Für beide Systeme wurden ebenso die Schritte Basic Engineering, Detailed Engineering, Beschaffung und Montage vollzogen. Es wurden eine FMEA für die Module und das Gesamtsystem sowie entsprechende CE-Zertifizierungsverfahren durchgeführt. Das Fuel-Processing Modul im Brass-Board-System wurde nach den gleichen Sicherheits- und Steuerungsprinzipien wie das Reformer-Modul gebaut. Als Reformer wurde der ATR 7 installiert. Im Unterschied zum Reformer-Modul kommt hier zusätzlich ein zweistufiger Wasser-Gas-Shift Reaktor (WGS) zum Einsatz. Das Produktgas verlässt den WGS-Reaktor und wird einem Wärmetauscher zugeführt und auf unter 20 °C abgekühlt. Das Brennstoffzellenmodul beinhaltet drei HT-PEFC-Stacks der Fa. Sartorius sowie eine separate Regel- und Steuerungseinheit, so dass dieses Modul unabhängig vom Fuel-Processing Modul mit synthetischem Reformat betrieben werden kann. Die parallel verschalteten Stacks bestehen jeweils aus 60 Zellen. Jeder Stack liefert eine maximale Leistung von 2,3 kW<sub>el</sub>. Weitere Bestandteile des Brennstoffzellenmoduls sind ein Luftgebläse, eine Heiz- und Kühleinheit, eine Abgasnachbehandlung und schließlich eine Regelung und Steuerung.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System



Abbildung 8: Plug & Play“-Modul mit Reformer vom Typ 5

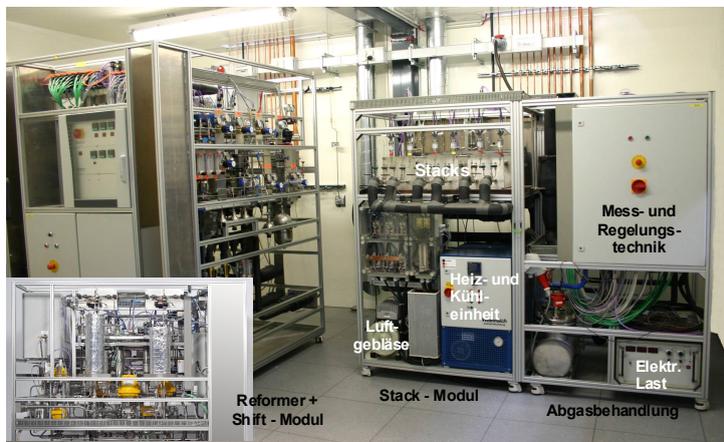


Abbildung 9: Testmodule für drei HT-PEFC Stacks der Fa. Sartorius-Stedim mit jeweils  $2,3 \text{ kW}_{el}$  und einem Brenngaserzeugungsmodul für Reformer und Shiftreaktor.

Das in Abbildung 9 dargestellte System bestehend aus zwei Modulen beinhaltet alle Komponenten für ein HT-PEFC-System auf Kerosinbasis mit Ausnahme eines katalytischen Brenners. Dieser wurde hier durch einen konventionellen Dampferzeuger simuliert.

- [1] J. Pasel, J. Meißner, Z. Porš, C. Palm, P. Cremer, R. Peters, D. Stolten, Hydrogen production via autothermal reforming of diesel fuel, *Fuel Cells* 04 (3) (2004), 225-230
- [2] Z. Porš, Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung, Dissertation RWTH Aachen 2005, Forschungszentrum Jülich, *Energietechnik* 49, 182 pp.
- [3] Z. Porš, *Fuel Cells* 08 (2) (2008) 129
- [4] J. Pasel, J. Meißner, Z. Porš, R.C. Samsun, A. Tschauder, R. Peters: Autothermal reforming of Jet A-1 on a  $5 \text{ kW}_e$  scale, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4847

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

- [5] J. Pasel, J. Latz, Z. Porš, J. Meißner, R.C. Samsun, A. Tschauder, R. Peters: Autothermal Reforming of Jet A-1 and Diesel: General Aspects and Experimental Results, ECS Transactions 12 (1) (2008) 589
- [6] J. Pasel, P. Cremer, R. Wegner, R. Peters, D. Stolten, Combination of autothermal reforming with water-gas-shift reaction – small-scale testing of different water-gas-shift catalysts, J. Power Source 126 (2004), 112-118
- [7] J. Pasel, D. Schmitt, R. Peters, D. Stolten, Test of a water-gas-shift reactor on a 3 kW<sub>e</sub>-scale – design points for high- and low-temperature shift reaction, J. Power Sources 152 (2005) 189
- [8] J. Meißner, J. Pasel, A. Tschauder, R.C. Samsun, Z. Porš, R. Peters, Tagungsband 40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14. – 16. März 2007, Weimar, Deutschland
- [9] J. Pasel, R.C. Samsun, D. Schmitt, P. Cremer, R. Peters, D. Stolten: Test of a 5 kW<sub>el</sub>. Catalytic Burner Based upon Catalytically Coated Turbulence Inserts, Proceedings of the 2nd European PEFC Forum, 30. Juni – 4. Juli 2003, Luzern, Schweiz
- [10] J. Pasel, B. Emonts, R. Peters, D. Stolten: A structured test reactor for the evaporation of methanol on the basis of a catalytic combustion, Catal. Today 69 (2001) 193
- [11] Schmidt TJ, Baurmeister J. Properties of high-temperature PEFC Celtec®-P 1000 MEAs in start/stop operation mode. J Power Sources. 2008;176:428-34.
- [12] W. Steiger, Zukünftige Antriebstechnologien im PKW, VDI-Berichte Nr. 2036, 2008
- [13] R. Schicke, 20 kW Bordstromversorgung auf der Basis von HT-PEMFC-Modulen und Diesel-Reforming, VDI-Berichte Nr. 2036, 2008
- [14] A. Schiegl, Flüssiggas-APU für Freizeitfahrzeuge, VDI-Berichte Nr. 2036, 2008
- [15] <http://www.ultracellpower.com>
- [16] <http://www.serenergy.dk/>
- [17] <http://www.adventech.gr/>
- [18] MEAs ohne Befeuchtungsbedarf für PEM Brennstoffzellenbetrieb bei höheren Temperaturen, BMWi 0326878A, 01.08.2003 - 30.11.2006
- [19] T. Ackmann, L.G.J. de Haart, W. Lehnert, D. Stolten, Modeling of mass and heat transport in planar substrate type SOFCs, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A783
- [20] J. Kallo, J. Kamara, W. Lehnert, R. von Helmolt, Cell voltage transients of a gas-fed Direct Methanol Fuel Cell, J. Power Sources 127 (2004) 181
- [21] J. Scholta, F. Häussler, W. Zhang, L. Küppers, L. Jörissen, W. Lehnert, Development of a stack having an optimized flow field structure with low cross transport effects, J. Power Sources, 155 (2006) 60
- [22] J. Scholta, W. Zhang, L. Jörissen, W. Lehnert, Conceptual design for an externally cooled HT-PEFC stack, Fuel Cell Seminar, 15-19 Oktober 2007, San Antonio

### I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Forschungszentrum Jülich konnte im Teilprojekt 3.1 Systemkomponenten und FCPU die durchzuführenden Arbeiten weitgehend selbständig aber in enger Absprache mit dem Verbundführer Airbus Deutschland durchführen.

Im Rahmen der Stack-, Reformer- und Systementwicklung arbeitet das Forschungszentrum Jülich mit einer Reihe von mittelständischen Firmen zusammen. Im IEK-3 des Forschungszentrums Jülich wurden neue HT-PEFC Stackkonzepte und Apparate der Brenngaserzeugung entwickelt, gebaut und erprobt. Hierzu war es notwendig, mit verschiedenen, in das Projekt nicht direkt eingebundenen Firmen zu kooperieren. Im Folgenden sind einige der Kooperationen aufgelistet:

- Für die Bipolarplatten wurden graphitische Kompositmaterialien eingesetzt. Diese Materialien wurden von der Firma Schunk Kohlenstofftechnik beziehungsweise von der Firma Eisenhuth bezogen und getestet. Bei den genannten Materialien handelte es sich teilweise um Platten mit einer vorgegebenen Dicke, in die im Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik (ZEA-1) des Forschungszentrums die Flowfieldstrukturen eingearbeitet wurden. Alternativ wurden die vom Forschungszentrum vorgegebenen Strukturen bereits von den Materialherstellern vor Lieferung der Platten eingefräst. Die Materialien wurden teilweise thermischen und mechanischen Voruntersuchungen unterzogen. Die Ergebnisse wurden mit den Herstellern diskutiert. Darüber hinaus wurden partiell die Ergebnisse von Langzeitversuchen in Stacks mit den Herstellern ausgetauscht.
- Ein wesentlicher Aspekt der Stackentwicklung lag in der Entwicklung von Dichtkonzepten, um sowohl eine Öl- als auch eine Gasdichtigkeit sicherzustellen. Im Rahmen des Projektes wurden beispielsweise Materialien der Firma Freudenberg getestet und die Ergebnisse diskutiert.
- In allen Stacks wurden Membran-Elektroden-Einheiten der Firma BASF eingesetzt. Aufgrund der guten Kooperation mit den Kollegen der BASF kam es zu einem Austausch von Ergebnissen, der für beide Seiten nutzbringend war.
- Zur Messung der Stromdichteverteilung in den Shortstacks, wurden von der Firma S++ Stromdichtemessplatten zugekauft. Das Design wurde vom Forschungszentrum vorgegeben. Auch mit dieser Firma ergab sich ein reger Informationsaustausch.
- Im Reformer, im Shiftreaktor und Katalytbrenner werden Katalysatoren der Firmen Umicore und Clariant verwendet. Auch hier wurden die Ergebnisse mit den Katalysatorherstellern diskutiert.
- Für den Reformerbau des Reaktors vom Typ 10 wurden erstmals feingusstechnische Fertigungsschritte eingesetzt. Es wurde über einen Kontakt zur Fa. Schmidt + Clemens die ungarische Firma Magyarmet gefunden, die in der Lage war, einige Bauelemente dünnwandig (2 - 3 mm) über eine Feingusstechnik herzustellen. Hierzu waren enge Absprachen und ein intensiver Informationsaustausch notwendig.

## II Eingehende Darstellung

### II.1 Erzielte Ergebnisse

Die wissenschaftlichen und technischen Arbeitsziele des Vorhabens wurden seitens der Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-3), in fünf Arbeitspaketen erarbeitet.

Das erste Arbeitspaket hatte zum Ziel, ein experimentell getestetes Fuel-Processing System im 5 kW<sub>el.</sub>-Maßstab bestehend aus autothermem Reformier, Wasser-Gas-Shift Reaktor, katalytischem Brenner und den erforderlichen Balance-of-Plant-Komponenten zur Verfügung zu stellen. Im zweiten Arbeitspaket wurde eine Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle mit einer elektrischen Leistung von 5 kW entwickelt und getestet. Das dritte Arbeitspaket hatte das Ziel, ein integriertes System aus Fuel-Processing-Einheit und Brennstoffzelle aufzubauen und zu testen. Dieses System hat eine Leistung von 5 kW<sub>el.</sub> und ist mit synthetischem GTL-Kerosin betreibbar. Im vierten Arbeitspaket wurde dem Umstand Rechnung getragen, dass die Leistungsanforderungen eines modernen Flugzeuges den Maßstab von 5 kW<sub>el.</sub> weit überschreiten. Es wurde ein autothermer Reformier entwickelt, konstruiert und gefertigt, der einen molaren Wasserstoffstrom liefert, der einer elektrischen Brennstoffzellenleistung von 50 kW entspricht. Er kann ebenfalls mit GTL-Kerosin betrieben werden. Außerdem wurde ein Wasser-Gas-Shift Reaktor in der gleichen Leistungsklasse entwickelt, konstruiert und gefertigt. Das fünfte Arbeitspaket lieferte Auslegungsdaten (Druck, Temperatur, Stoffströme etc.) für ein Brennstoffzellensystem in der Leistungsklasse 50 kW<sub>el.</sub> bestehend aus Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle, autothermem Reformier, Wasser-Gas-Shift Reaktor und katalytischem Brenner.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

### II.1.1 Fuel Processing GTL-Kerosin 5 kW

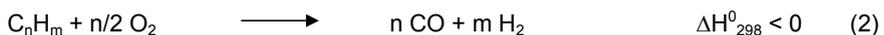
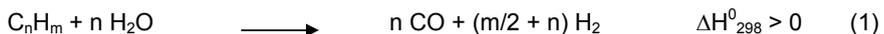
#### II.1.1.1 Kraftstoffanalyse und orientierende Versuche

Zu Beginn des Projektes konnten fünf synthetische Kraftstoffe beschafft werden, die auf Basis der Gas-To-Liquid (GTL) Technologie hergestellt worden sind. Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Allen synthetischen Kraftstoffen in Tabelle 1 ist gemeinsam, dass sie einen sehr niedrigen Aromaten- und Schwefelgehalt aufweisen. In die Kraftstoffklasse „Kerosin“ fällt nur das Shell MDS Kerosene mit einem sehr engen Siedebereich von 150 – 200 °C. Davon wurden zu Testzwecken 25 m<sup>3</sup> von der Firma Shell aus Malaysia bezogen. Alle anderen synthetischen Kraftstoffe in Tabelle 1 fallen unter die Kategorie „Dieselkraftstoffe“.

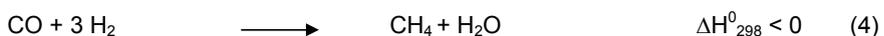
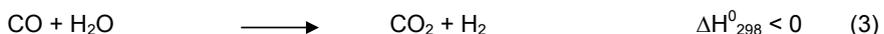
Tabelle 1: Synthetische Kraftstoffe für die Experimente im Rahmen von EFFESYS

	unterer Heizwert		Dichte kg/m <sup>3</sup>	Schwefelgehalt Ppm	Aromaten Vol.-%	Siedebereich Start – Ende
	MJ/kg	MJ/l				
Shell MDS Kerosene	-	-	737	< 3	< 0,1	150 °C - 200 °C
Shell GTL Fuel (Winter Grade)	-	-	778	< 3	< 0,1	210 °C - 318 °C
Shell GTL Fuel (Summer Grade)	-	-	781	< 3	< 0,1	204 °C - 356 °C
EcoPar Diesel			798	< 1	< 0,5	268 °C - 378 °C
NExBTL	44	43	775 – 785	≈ 0	≈ 0	260 °C (10%) – 300 °C (95%)

Die folgenden Reaktionsgleichungen beschreiben die chemischen Prozesse, die bei der katalytisch gestützten autothermen Reformierung (ATR) ablaufen.



Die notwendige Wärmemenge für die endotherme Dampfreformierung in Gleichung (1) wird bereitgestellt durch die exotherme partielle Oxidation der Kohlenwasserstoffe gemäß Gleichung (2). Simultan dazu finden die Wasser-Gas-Shift Reaktion (3) und die Methanisierung (4) statt.



Die sich aus diesen Reaktionsgleichungen ableitenden Reaktionsparameter sind das molare O<sub>2</sub>/C-Verhältnis, das molare H<sub>2</sub>O/C-Verhältnis und der Massenstrom an Kerosin.

Für die im Folgenden dargestellten Experimente wurde der alternative Kraftstoff „Shell MDS Kerosene“ verwendet, der in Tabelle 1 genauer spezifiziert ist. Shell MDS Kerosene ist ein

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

synthetischer Kraftstoff und wurde nach dem Gas-To-Liquid Prozess in Malaysia aus Erdgas hergestellt. Der GTL-Prozess beruht im Wesentlichen auf einer Fischer-Tropsch-Synthese. BTL-Kerosin konnte für die Versuchsdurchführung nicht in den benötigten Mengen bezogen werden. GTL-Kraftstoff bietet sich jedoch auf Grund des vergleichbaren Herstellungsprozesses als idealer Ersatzkraftstoff an. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich die Kraftstoffe aus den GTL- bzw. BTL-Prozessen nicht signifikant voneinander unterscheiden. Die für dieses Kapitel durchgeführten Experimente mit diesem Kraftstoff wurden unter Verwendung des autothermen Reformers ATR 9.1 mit einer thermischen Leistung von ca. 20 kW durchgeführt. Er wurde als Referenzreaktor für die Weiterentwicklung der ATR-Reaktoren bei Verwendung von alternativen, synthetischen Kraftstoffen in EFFESYS/BRINKS eingesetzt.

Zur Charakterisierung des ATR 9.1 wurde ein statistischer Versuchsplan bestehend aus 11 Einzelerperimenten abgearbeitet, bei dem das molare  $O_2/C$ -Verhältnis zwischen 0,43 und 0,47, das molare  $H_2O/C$ -Verhältnis zwischen 1,7 und 1,9 und der Massenstrom an Kerosin zwischen 1215 g/h und 2025 g/h variiert wurde. Dabei wurde der Einfluss dieser Reaktionsparameter auf charakteristische Versuchsgrößen wie die sich einstellenden Temperaturen im Katalysator, die Konzentrationen der Reaktionsprodukte im Reformat oder den Wirkungsgrad der Reformierung untersucht. Die Temperatur des Wasserdampfes bei Eintritt in den Reaktor betrug 460 °C. Exemplarisch werden einige diese Abhängigkeiten im Folgenden dargestellt und beschrieben.

In Abbildung 10 ist der Einfluss des molaren  $O_2/C$ - und des molaren  $H_2O/C$ -Verhältnisses auf die Temperatur im Katalysator des ATR 9.1 nach 5 mm bei einem Kerosinmassenstrom von 2025 g/h (100 % Last des Reformers) zu sehen. In Experimenten mit früheren Reformergenerationen hatte sich gezeigt, dass wegen der sehr schnellen Kinetik der exothermen partiellen Oxidation der Kohlenwasserstoffe nach Gleichung (2) bereits nach wenigen Millimetern in axialer Richtung des Katalysators hohe Reaktionstemperaturen zu erwarten sind. Abbildung 10 zeigt, dass auch bei der Erprobung des ATR 9.1 hohe Temperaturen von zum Teil mehr als 1000 °C im oberen Teil des Katalysators beobachtet wurden. Die Reaktionstemperaturen waren umso höher, je größer das molare  $O_2/C$ -Verhältnis und je niedriger das molare  $H_2O/C$ -Verhältnis waren. Die maximale Temperatur betrug 1025 °C. Höhere Sauerstoffpartialdrücke begünstigten offenbar die exotherme partielle Oxidation der Kohlenwasserstoffe, wodurch die Katalysatortemperatur anstieg. Durch niedrigere molare  $H_2O/C$ -Verhältnisse verringerte sich der Anteil der endothermen Dampfreformierung am gesamten Reaktionsablauf, wodurch die Temperaturen im Katalysator ebenfalls anstiegen. Außerdem wurde im Fall von geringeren molaren  $H_2O/C$ -Verhältnissen der durch die Heizpatrone eingebrachte Enthalpiestrom in den Reformer herabgesetzt.

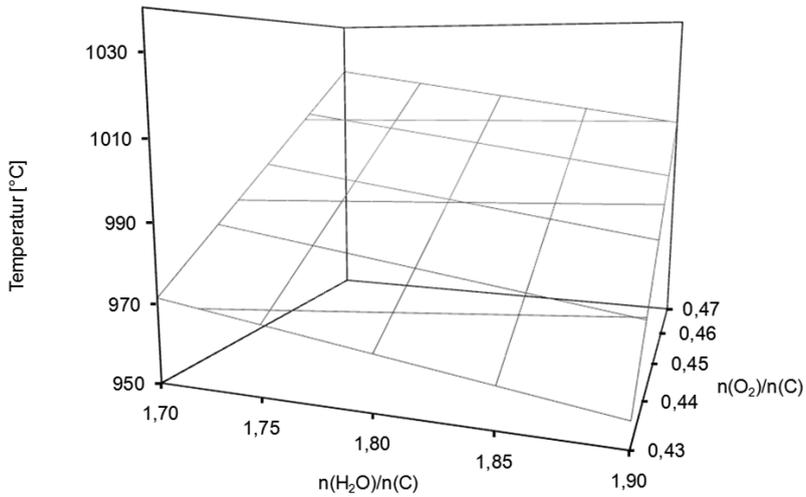


Abbildung 10: Einfluss des molaren  $\text{O}_2/\text{C}$ - und des molaren  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses auf die Temperatur im Katalysator des ATR 9.1 nach 5 mm bei einem Kerosinmassenstrom von 2025 g/h (100 % Last des Reformers)

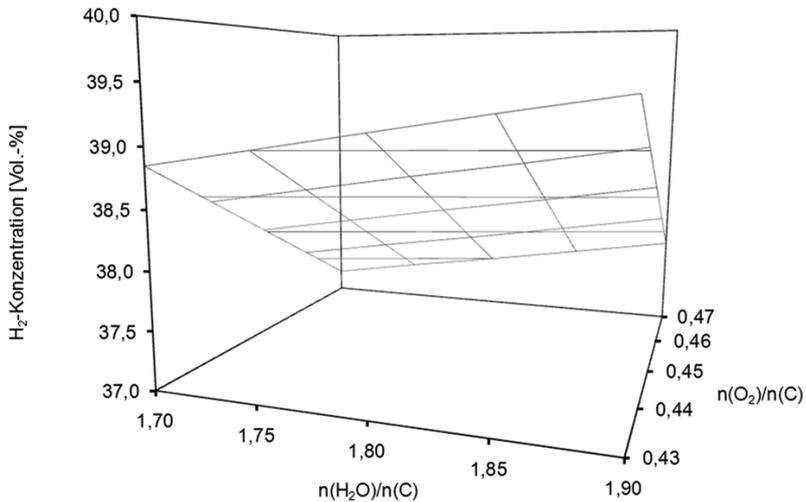


Abbildung 11: Einfluss des molaren  $\text{O}_2/\text{C}$ - und des molaren  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses auf die Konzentration an Wasserstoff im Reformat des ATR 9.1 bei einem Kerosinmassenstrom von 2025 g/h (100 % Last des Reformers)

Abbildung 11 zeigt den Einfluss des molaren  $\text{O}_2/\text{C}$ - und des molaren  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses auf die Konzentration an Wasserstoff im Reformat bei einem Kerosinmassenstrom von

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

2025 g/h (100 % Last des Reformers). Es wird deutlich, dass die Wasserstoffkonzentration im Reformat des ATR 9.1 signifikant durch das molare  $O_2/C$ -Verhältnis beeinflusst wurde. Die Wasserstoffkonzentration betrug gemittelt ca. 37,5 Vol.-% bei einem molaren  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,47 und erhöhte sich auf gemittelt 39,0 Vol.-% bei einem molaren  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,43. Diese Tendenz erklärt sich durch die Verdünnung des Reformats mit Stickstoff bei hohem molarem  $O_2/C$ -Verhältnis. Der Einfluss des molaren  $H_2O/C$ -Verhältnisses in Abbildung 11 ist nicht so ausgeprägt. Höhere molare  $H_2O/C$ -Verhältnisse resultierten in höheren Wasserstoffkonzentrationen und umgekehrt. Die Wasser-Gas-Shift Reaktion nach Gleichung (3) wurde durch einen höheren Partialdruck an Wasser begünstigt. Dies wirkte sich positiv auf die Wasserstoffkonzentration im Reformat aus.

Die beschriebenen Experimente haben gezeigt, dass sich GTL-Kerosin mit dem ATR 9.1 sehr gut umsetzen lässt. In allen 11 Experimenten, die den statistischen Versuchsplan bildeten, betrug der Kohlenwasserstoffumsatz nahezu 100 %. Die Konzentrationen an organischem Kohlenstoff (NPOC) in den wässrigen Kondensatproben der einzelnen Versuche lagen im Bereich zwischen 1 mg/l und 1,5 mg/l. Das ist weniger als in voll entsalztem Wasser gefunden wird (2 mg/l). Die erzielten Konzentrationen an Wasserstoff im trockenen Reformat waren mit Werten zwischen 37,2 Vol.-% und 39,4 Vol.-% hoch im Vergleich zu den oben beschriebenen Werten bei Verwendung von schwefelfreiem Kerosin. Dies liegt darin begründet, dass GTL-Kerosin frei an Aromaten ist und somit über ein günstigeres  $H/C$ -Verhältnis verfügt als schwefelfreies Kerosin, das bis zu 25 Vol.-% Aromaten enthalten kann.

Als potenziell kritisch haben sich bei den 11 Experimenten die Temperaturen in der unteren Mischkammer des ATR 9.1 erwiesen. Dort betrug die Temperatur zwischen 300 °C und 325 °C (nicht gezeigt in den Abbildungen). Für den synthetischen GTL-Kraftstoff, dessen Siedebereich bei 200 °C endet (vgl. Tabelle 1), sind diese Temperaturen sicher ausreichend hoch. Werden dem synthetischen GTL-Kraftstoff im Fall einer Anwendung im Flugzeug jedoch noch höher siedende, aromatische Bestandteile zugemischt, um beispielsweise den Wert für die Dichte in der Kraftstoffspezifikation einhalten zu können, könnten diese Temperaturen jedoch zu niedrig sein.

#### II.1.1.2 Re-Design des Reformers für den Betrieb mit GTL-Kerosin

Das Re-Design des Reformers berücksichtigte die in Tabelle 1 aufgeführten physikalischen und chemischen Eigenschaften der synthetischen Kraftstoffe. Im Vordergrund stand dabei das Wissen, dass die synthetischen Kraftstoffe aus vergleichsweise leicht siedenden Komponenten bestehen, nur sehr geringe Anteile an Aromaten enthalten und über einen niedrigen Schwefelgehalt verfügen. Zudem wurde die Konstruktion durch entsprechende fluiddynamische Simulationen unterstützt.

Der Katalysator wurde so ausgelegt, dass der Reformer verglichen mit früheren Reformergenerationen (ATR 7, ATR 8) einen höheren molaren Wasserstoffstrom liefert. In diesem Fall beträgt die thermische Leistung des produzierbaren Wasserstoffstroms 28 kW. Dazu wird ein monolithischer Katalysator mit einem Durchmesser von 76,2 mm und einer Länge von 150 mm benötigt.

Die CFD-Simulationen der Mischkammer des Reformers für dieses Projekt zielten darauf ab, die Eindüsung des Reaktionspartners Luft so zu gestalten, dass ein Teil der Luft nicht nur in

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Richtung des Katalysator strömt, sondern auch zurück in die Mischkammer des Reformers, in der eine Mischung aus Wasserdampf und Kraftstoffdampf vorliegt. Abbildung 12 zeigt eine beispielhafte Simulationsrechnung. Dargestellt sind die Massenanteile an Sauerstoff im Reformer während des Vorgangs der Lufteindüsung. Die Vorrichtung zur Eindüsung der Luft in den Reformer wurde geometrisch so angeordnet, dass es im Bereich in unmittelbarer Nähe zur Lufteindüsung zu Verwirbelungen kommt, in denen die Massenanteile an Sauerstoff vergleichsweise hoch sind. Infolge dieser Verwirbelungen strömt ein Großteil der Sauerstoffmoleküle in Richtung des Katalysators. Gleichzeitig kommt es jedoch dazu, dass ein geringer Massenanteil an Sauerstoff auch in den Teil des Reformers strömt, in dem das Gemisch aus Kraftstoff- und Wasserdampf vorliegt. Dadurch wird eine homogene, leicht exotherme Vorreaktion des verdampften Kraftstoffes mit dem Sauerstoff in der Mischkammer des Reformers begünstigt, die sich ihrerseits günstig auf die angestrebte, vollständige Verdampfung des Kraftstoffes auswirkt. Diese Prozesse werden bei Einsatz von synthetischen Kraftstoffen erleichtert, da diese – wie oben schon beschrieben – aus vergleichsweise leicht siedenden Komponenten bestehen, die eher dazu tendieren, eine homogene Vorreaktion mit dem Sauerstoff in der Mischkammer einzugehen.

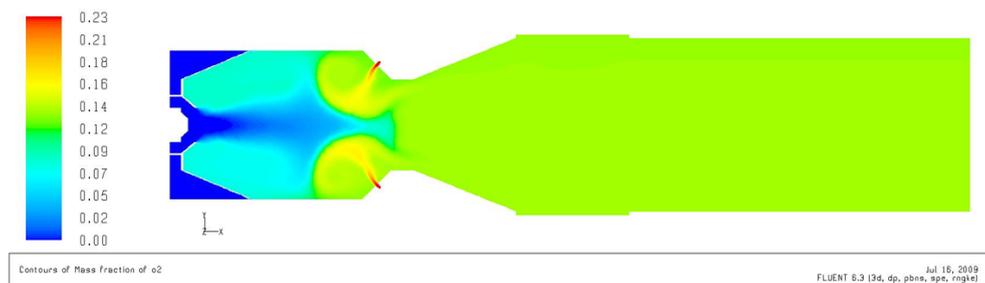


Abbildung 12: Simulation der Lufteindüsung in den autothermen Reformer. Dargestellt sind die Massenanteile an Sauerstoff im Reformer, links in der Mischkammer, rechts im Katalysatorteil

Die oben beschriebenen Erkenntnisse zur optimalen Eindüsung der Luft flossen in die Konstruktion des Reformers für dieses Projekt ein. Außerdem weist der Reformer für das EFFESYS/BRINKS-Projekt die folgenden Charakteristiken auf:

- Eine integrierte Rohrwendel zur Erzeugung von Wasserdampf mittels der Reaktionswärme der Reformierung.
- Eine 1-Stoff-Düse (Durchmesser der Bohrung: 0,2 mm) zur Eindüsung des Kraftstoffes. Sie ist gekühlt und austauschbar.
- Die Mischkammer dieser Reformergeneration wird zum ersten Mal aus Blech gefertigt und nicht aus einer Keramik. Dieser Wechsel bietet das Potenzial, die Mischkammer in Zukunft einfacher fertigen zu können.
- Die Mischkammer enthält im Gegensatz zu früheren Generationen keinen Zyklon mehr. Dieser ist nicht mehr nötig, da synthetische Kraftstoffe vorwiegend aus leichter siedenden Substanzen bestehen und fast frei von Aromaten sind. Dadurch sinkt die Tendenz dieser Kraftstoffe, kohlenstoffhaltige Ablagerungen zu bilden, stark.

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

- Der Reaktionsraum für die eigentliche autotherme Reformierung und der Raum, in dem der Wärmeaustausch zwischen dem heißen Reformat und dem kalten Wasserstrom stattfindet, sind so konstruiert worden, dass sie aus Blechen gefertigt werden können. In früheren Reformergenerationen wurden dafür gedrehte Rohre eingesetzt. Dieser Wechsel bietet das Potenzial, bei großen Stückzahlen für den Reformier Kosten in großem Umfang einsparen zu können.

Die auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften von synthetischen Kraftstoffen ausgelegte Version des autothermen Reformers ATR 9.2 ist in Abbildung 13 gezeigt. Auf der rechten Seite oben sind die senkrechten Zuführungen für die Edukte Wasser und Luft in die Mischkammer des ATR 9.2 zu sehen. Das dünnere der drei senkrechten Rohre in der Mitte ist eine Thermoelementzuführung. Kerosin wird durch eine Düse eingespritzt, die ganz oben mit ihrer Wasserkühlung zu sehen ist. Das dicke Rohr im unteren Bereich dient der Abführung des Reformats. Eines der beiden daneben liegenden dünneren Rohre führt dem internen Wärmeaustauscher je nach Betriebsweise flüssiges Wasser oder ein Gemisch aus Wasser und Wasserdampf zu. Das andere führt den auf ca. 200 °C überhitzten Wasserdampf wieder ab und wird mit der Zuführung für Wasser verrohrt (nicht abgebildet). Im mittleren Teil des ATR 9.2 befindet sich der Katalysator.



Abbildung 13: Autothermer Reformier ATR 9.2 des Forschungszentrums Jülich mit einer thermischen Leistung von 28 kW

Auch für die experimentelle Erprobung des ATR 9.2, der über eine thermische Leistung von 28 kW verfügt, wurde ein statistischer Versuchsplan mit 11 Einzelexperimenten eingesetzt. Erneut wurde das molare  $O_2/C$ -Verhältnis zwischen 0,43 und 0,47, das molare  $H_2O/C$ -Verhältnis zwischen 1,7 und 1,9 und der Massenstrom an Kerosin zwischen 1620 g/h und 2700 g/h variiert. Dabei wurde wiederum der Einfluss dieser Reaktionsparameter auf charakteristische Versuchsgrößen wie die sich einstellenden Temperaturen im Reaktor, die Konzentrationen der Reaktionsprodukte im Reformat oder den Wirkungsgrad der Reformierung untersucht. Die Temperatur des Wasserdampfes bei Eintritt in den Reaktor betrug 420 °C. Im Fall des ATR 9.2 wurde während der Versuche besonderes Augenmerk darauf gelegt, ob sich eine homogene Vorreaktion einstellte und welchen Einfluss unterschiedliche Reaktionsparameter auf diese Reaktion hatten. Der ATR 9.2 enthält einen

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

monolithischen edelmetallhaltigen Katalysator der Fa. Umicore AG & Co. KG mit einem Durchmesser von 76,2 mm und einer Länge von 150 mm. Abbildung 14 zeigt den Einfluss des molaren  $O_2/C$ - und des molaren  $H_2O/C$ -Verhältnisses auf die Temperatur in der unteren Mischkammer des ATR 9.2 bei einem Kerosinmassenstrom von 2700 g/h. Es wird deutlich, dass sich in der Mischkammer des ATR 9.2 anders als beim ATR 9.1 bei höherem Wasserpartialdruck eine leichte Vorreaktion des Sauerstoffs mit den Kohlenwasserstoffen im GTL-Kerosin einstellte. Die Temperatur stieg signifikant von ca. 330 °C auf ca. 380 °C an. Erklärt werden kann diese Beobachtung dadurch, dass bei höherem Wasserpartialdruck im Eduktgas auch ein höherer Enthalpiestrom in den Reaktor eingetragen wird. Die verringerte hydrodynamische Verweilzeit der Reaktanten bei höherem  $H_2O/C$ -Verhältnis machte sich nicht negativ auf die Vorreaktion bemerkbar. Der Einfluss des  $O_2/C$ -Verhältnisses auf die Temperatur in der Mischkammer war sehr gering. Auch hier spielten unterschiedliche Verweilzeiten keine Rolle.

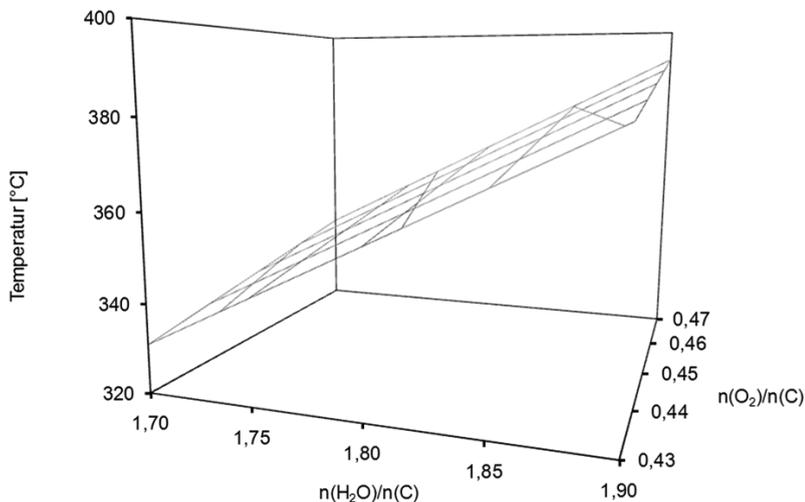


Abbildung 14: Einfluss des molaren  $O_2/C$ - und des molaren  $H_2O/C$ -Verhältnisses auf die Temperatur in der unteren Mischkammer des ATR 9.2 bei einem Kerosinmassenstrom von 2700 g/h (100 % Last)

Bei einem Massenstrom an GTL-Kerosin von 1620 g/h (60 % Last) zeigte sich ein anderes Bild bezüglich des Einflusses des molaren  $O_2/C$ - und des molaren  $H_2O/C$ -Verhältnisses auf die Temperatur in der unteren Mischkammer des ATR 9.2. Abbildung 15 verdeutlicht dies. Generell waren die Temperaturen deutlich höher als bei einer Last von 100 %. Sie variierten zwischen 400 °C und 480 °C. Dies erklärt sich durch die deutlich längere hydrodynamische Verweilzeit der Reaktanten bei einem Massenstrom an Kerosin von nur 1620 g/h. Die Sauerstoff- und Kohlenwasserstoffmoleküle haben deutlich mehr Zeit mit einander zu reagieren als bei Vollast. Außerdem ist in diesem Fall ein deutlicher Einfluss des molaren  $O_2/C$ -Verhältnisses zu beobachten. Die höchste Mischkammertemperatur von ca. 480 °C stellte sich bei niedrigem Sauerstoff- und hohem Wasserpartialdruck ein. Sie wurde begünstigt durch eine lange Verweilzeit der Reaktanten bei gleichzeitig hohem

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Enthalpieeintrag in den Reaktor. Es kam bei diesem Versuchspunkt zu starken Schwankungen der Temperatur in der Mischkammer mit Höchstwerten von mehr als 600 °C. Wäre die Temperatur des Wasserdampfes bei Eintritt in den Reaktor nicht von 460 °C (vgl. Experimente mit dem ATR 9.1) auf 420 °C herabgesetzt worden, wären diese Schwankungen noch deutlich ausgeprägter gewesen.

In Abbildung 16 ist der Einfluss des molaren  $O_2/C$ - und des molaren  $H_2O/C$ -Verhältnisses auf die Temperatur im Katalysator des ATR 9.2 nach 5 mm bei einem Kerosinmassenstrom von 2700 g/h zu sehen. Ähnlich wie beim ATR 9.1 waren die Temperaturen stark abhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Höhere Konzentrationen an Sauerstoff begünstigten die katalytisch unterstützte partielle Oxidation der Kohlenwasserstoffe nach Gleichung (2) stark, während das molare  $H_2O/C$ -Verhältnis kaum einen Einfluss auf die Temperatur im Monolithen nach 5 mm hatte. Bei einer Last von 60 % zeigten sich die gleichen Abhängigkeiten bei niedrigeren Temperaturwerten (nicht gezeigt). Auffälliger Unterschied zu den Experimenten mit dem ATR 9.1 ist das Temperaturniveau. Variierte die Temperatur im ATR 9.1 je nach Versuchsbedingung zwischen 950 °C und 1025 °C, lag der Temperaturbereich beim ATR 9.2 bei gleichen Versuchsbedingungen zwischen 820 °C und 880 °C.

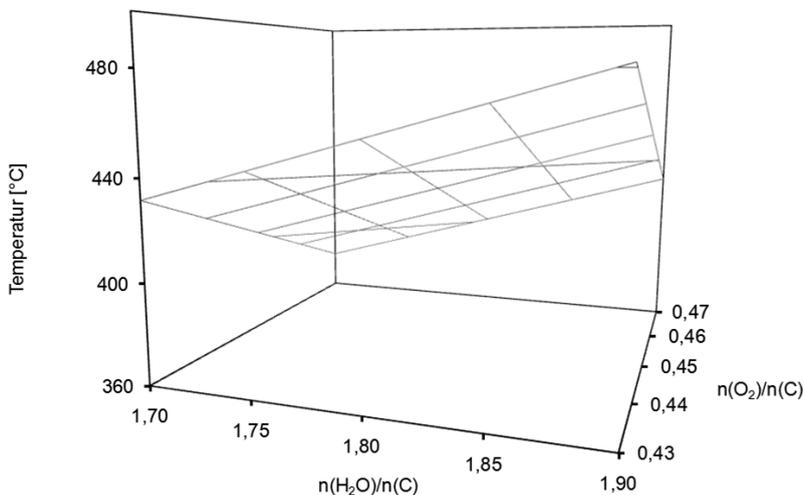


Abbildung 15: Einfluss des molaren  $O_2/C$ - und des molaren  $H_2O/C$ -Verhältnisses auf die Temperatur in der unteren Mischkammer des ATR 9.2 bei einem Kerosinmassenstrom von 1620 g/h (60 % Last)

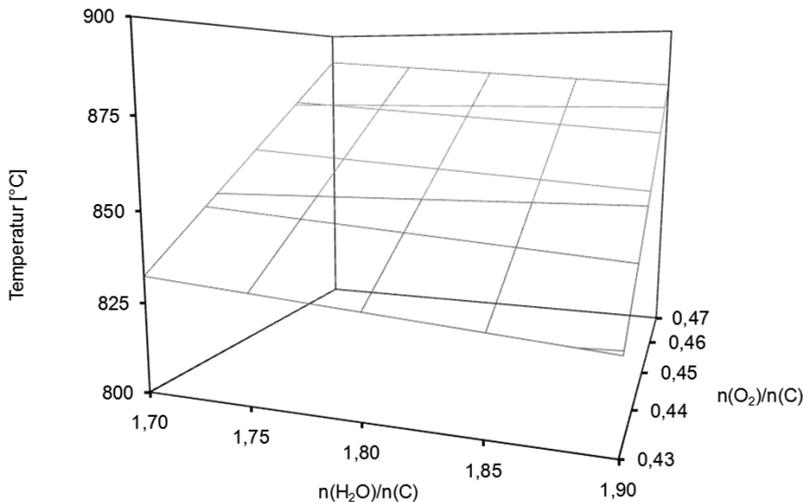


Abbildung 16: Einfluss des molaren O<sub>2</sub>/C- und des molaren H<sub>2</sub>O/C-Verhältnisses auf die Temperatur im Katalysator des ATR 9.2 nach 5 mm bei einem Kerosinmassenstrom von 2700 g/h (100 % Last)

Es ist zu erwarten, dass sich dieses deutlich niedrigere Temperaturniveau positiv auf die Langzeitstabilität des Katalysators im ATR 9.2 auswirken wird. Das Sintern der Katalysatorpartikel wird dadurch unterdrückt.

Da sich die Abhängigkeiten der Wasserstoffkonzentration von den Reaktionsparametern im Reformat des ATR 9.2 sehr ähnlich verhielten wie im Fall des ATR 9.1, werden sie an dieser Stelle nicht wiederholt. Stattdessen werden die Einflüsse des molaren O<sub>2</sub>/C- und des molaren H<sub>2</sub>O/C-Verhältnisses auf die Konzentration an Methan im Reformat des ATR 9.2 bei einem Kerosinmassenstrom von 2700 g/h (100 % Last) beschrieben und diskutiert. Sie sind in Abbildung 17 zu sehen. Es ist ein starker Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Methankonzentration im Reformat zu erkennen. Bei einem molaren O<sub>2</sub>/C-Verhältnis von 0,47 betrug die Methankonzentration ca. 0,5 Vol.-%. Sie stieg auf Werte von ca. 1,3 – 1,4 Vol.-% bei einem molaren O<sub>2</sub>/C-Verhältnis von 0,43. Ursache für diese Abhängigkeit sind die Temperaturen im Katalysator des ATR 9.2, die wie in Abbildung 16 beschrieben ebenfalls stark variierten je nach Sauerstoffpartialdruck im Eduktstrom (820 °C – 880 °C). Höhere Sauerstoffpartialdrücke führten zu höheren Temperaturen im Katalysator, wodurch das thermodynamische Gleichgewicht der Methanisierung nach Gleichung (4) verstärkt auf die Seite der Edukte verschoben wurde. Höhere Sauerstoffpartialdrücke bewirkten im ATR 9.2 demnach vergleichsweise niedrige Molenströme an Methan und gleichzeitig höhere Molenströme an Wasserstoff. Dadurch verbesserte sich auch der Wirkungsgrad des Reformierungsprozesses. Hohe Methankonzentrationen im Reformat sind auch deswegen von Nachteil, weil Methan im Katalytbrenner des Fuel-Processing-Systems verbrannt werden muss und nicht in die Atmosphäre abgegeben werden darf. Methan ist jedoch ein sehr stabiles Molekül. Seine umzusetzende Menge ist maßgeblich für die Auslegung des Katalysators des katalytischen Brenners und sollte Werte von mehr als 1,0 Vol.-% nicht

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

überschreiten. Deswegen sind niedrige Sauerstoffpartialdrücke im Eduktstrom des ATR ungeeignet für ein Fuel-Processing-System. Der Einfluss des Partialdrucks an Wasser in Abbildung 17 auf die Methankonzentration war vernachlässigbar. Im Teillastbereich bei 60 % zeigten sich ähnliche Abhängigkeiten für die Methankonzentration (nicht gezeigt). Sie betrug sogar ca. 1,6 Vol.-% bei einem molaren  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,43. Dieses experimentelle Ergebnis unterstreicht die oben gezogenen Schlussfolgerungen.

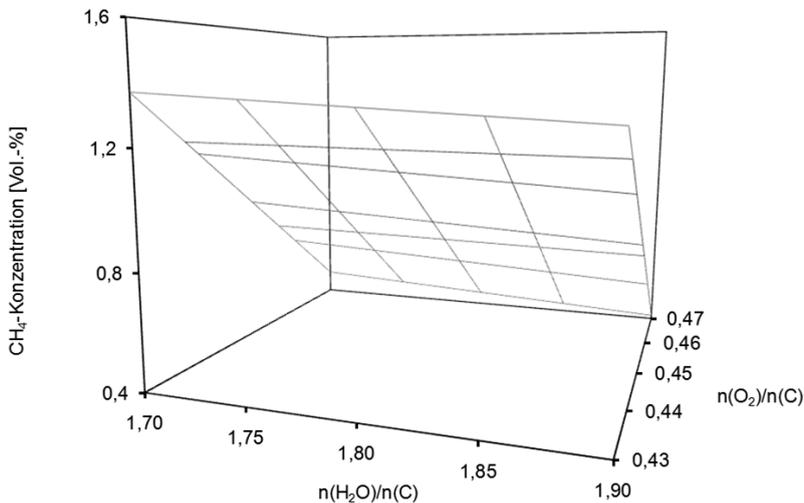


Abbildung 17: Einfluss des molaren  $O_2/C$ - und des molaren  $H_2O/C$ -Verhältnisses auf die Konzentration an Methan im Reformat des ATR 9.2 bei einem Kerosinmassenstrom von 2700 g/h (100 % Last)

Zur weiteren experimentellen Erprobung des ATR 9.2 wurde ein Lastwechselversuch bei einem molaren  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,47 und einem molaren  $H_2O/C$ -Verhältnis von 1,9 durchgeführt. Dabei wurden ca. 40 aufeinander folgende Zyklen absolviert. In jedem Zyklus wurden 16 unterschiedliche Lastpunkte zwischen 60 % und 100 % eingestellt. Das entspricht Kerosinmassenströmen zwischen 1620 g/h und 2700 g/h. Die Verweildauer an den einzelnen Lastpunkten variierte zwischen 2 und 10 Minuten. Das gesamte Experiment dauerte etwa 70 h. Abbildung 18 zeigt den Kerosinmassenstrom als Funktion der Versuchsdauer im Zeitintervall zwischen 30 h und 40 h. Die 16 immer wiederkehrenden unterschiedlichen Lastpunkte sind gut zu erkennen. Würden die Werte über die vollständige Versuchsdauer dargestellt, wären auf der Abbildung keine Details mehr zu erkennen. Die Massenströme der anderen Reaktanten Luft und Wasser wurden entsprechend den angegebenen Verhältnissen an den Kerosinmassenstrom angepasst. Sie sind nicht dargestellt.

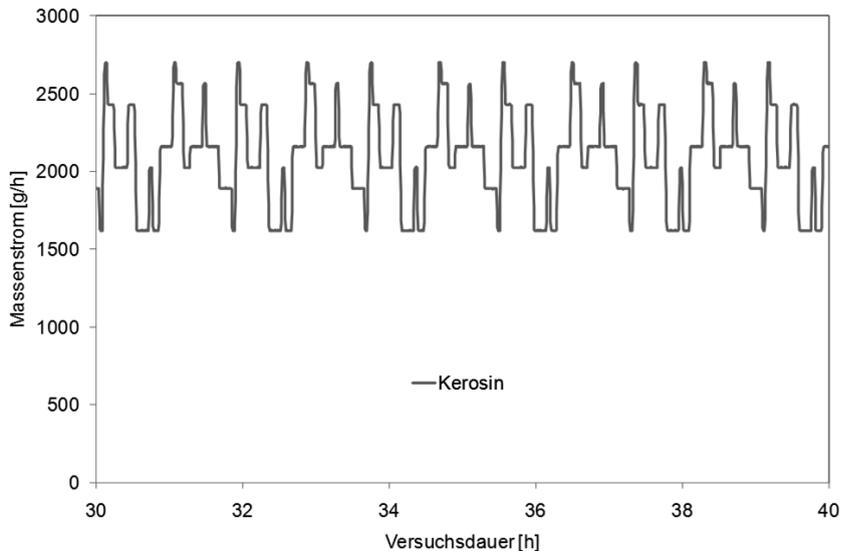


Abbildung 18: Massenstrom an Kerosin während eines Lastwechselexperimentes mit dem ATR 9.2 bei einem molaren  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,47 und einem molaren  $H_2O/C$ -Verhältnis von 1,9

Abbildung 19 zeigt die sich bei diesem Experiment einstellenden Temperaturen in der unteren Mischkammer des ATR 9.2 sowie im monolithischen Katalysator nach 5 mm und 140 mm in axialer Richtung. Auch in diesem Fall ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur das Zeitintervall zwischen 30 h und 40 h dargestellt. In Abhängigkeit von den einzelnen Lastpunkten variierte die Temperatur in der unteren Mischkammer zwischen 370 °C und 410 °C, während die Temperatur im Katalysator nach 5 mm zwischen 790 °C und 880 °C schwankte. Demnach stellte sich während des gesamten Lastwechselexperimentes eine leichte Vorreaktion ein. Die Temperatur im Monolithen nach 140 mm in axialer Richtung war trotz der Lastwechsel sehr konstant und betrug zwischen 680 °C und 685 °C. Die im unteren Bereich des Katalysators ablaufende Dampfreformierung der Kohlenwasserstoffe nach Gleichung (1) dämpft offenbar die im oberen Bereich des Katalysators entstehenden Temperaturschwankungen.

In Abbildung 20 sind die Konzentrationen an Kohlenmonoxid und Wasserstoff im gleichen Zeitintervall des Lastwechselexperimentes aufgetragen. Beide Konzentrationen wurden durch die Lastwechsel kaum beeinflusst. Sie betrug ca. 38,2 Vol.-% im Fall von Wasserstoff und 9,1 Vol.-% beim Kohlenmonoxid. Eine Desaktivierung des Katalysators durch die immer wieder kehrenden Lastwechsel konnte auch über die gesamte Versuchsdauer von 70 h nicht beobachtet werden (nicht gezeigt).

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

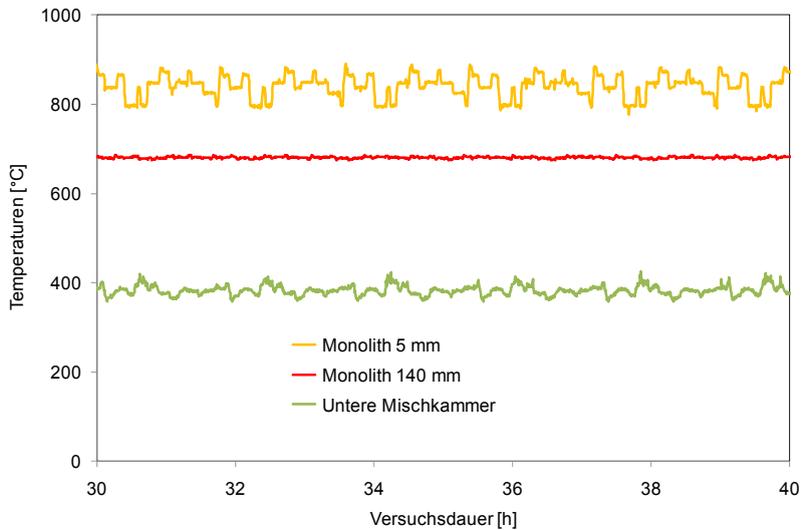


Abbildung 19: Temperaturen im Monolithen und in der Mischkammer während eines Lastwechselexperiments mit dem ATR 9.2 bei einem molaren  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,47 und einem molaren  $H_2O/C$ -Verhältnis von 1,9

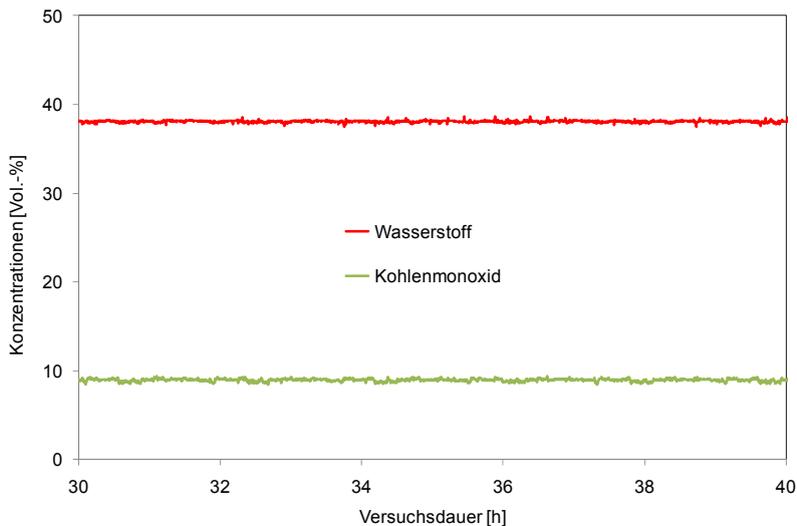


Abbildung 20: Konzentrationen an Wasserstoff und Kohlenmonoxid während eines Lastwechselexperiments mit dem ATR 9.2 bei einem molaren  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,47 und einem molaren  $H_2O/C$ -Verhältnis von 1,9

Ein entscheidendes Kriterium für die Reife einer neuen Technologie ist ihre Langzeitstabilität unter den Bedingungen der vorgesehenen Anwendung. Um für diesen Punkt erste

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

orientierende Daten sammeln zu können, wurde mit dem autothermen Reformer ATR 9.2 ein Langzeitexperiment unter Laborbedingungen durchgeführt. Abbildung 21 zeigt den Verlauf der Temperaturen im monolithischen Katalysator und in der Mischkammer für Kraftstoff, Wasserdampf und Luft während der 5.000 h des Langzeitexperimentes mit dem ATR 9.2. Nach 5 mm in axialer Richtung des Katalysators bildete sich eine konstante Temperatur im Bereich zwischen 900 °C und 935 °C aus. Nach 140 mm in axialer Richtung des Katalysators kurz vor Austritt des Produktgases aus dem Katalysator betrug die Temperatur konstant ca. 685 °C – 690 °C. Auch die Temperatur in der Mischkammer des ATR 9.2 blieb während der 5.000 h dieses Versuches konstant auf Werten zwischen 370 °C und 340 °C.

In Abbildung 22 sind die Konzentrationen an Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im trockenen gasförmigen Reformat des ATR 9.2 während der 5.000 h des Langzeitexperimentes zu sehen. Es wird deutlich, dass während der ersten 4.500 h alle drei Konzentrationen im Rahmen der Messungenauigkeiten konstant blieben. Der Wert für die Konzentration an Wasserstoff lag bei ca. 38,0 Vol.-% - 38,7 Vol.-%, der für Kohlenmonoxid bei 9,0 Vol.-% - 9,7 Vol.-%, während die Konzentration an Kohlendioxid leicht zwischen 12,5 Vol.-% und 11,7 Vol.-% schwankte. In den letzten 500 h des Experimentes kam es zu einer leichten Desaktivierung der Aktivität des Katalysators für die Wasser-Gas-Shift Reaktion. Die Konzentration an Wasserstoff sank auf Werte zwischen 36,5 Vol.-% und 37,3 Vol.-%, während gleichzeitig die Werte für den Kohlenmonoxidgehalt auf 11,0 Vol.-% - 11,3 Vol.-% anstiegen. Beim Kohlendioxid verringerten sich die Konzentrationen auf Werte zwischen 10,1 Vol.-% und 10,5 Vol.-%. Die Aktivität des Katalysators für die Reformierungsreaktion blieb davon jedoch unberührt. Nicht gezeigt in Abbildung 22 ist der Verlauf der Konzentration an Methan. Die Werte dafür lagen während der gesamten Versuchsdauer zwischen 0,3 Vol.-% und 0,5 Vol.-%. Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und Wasserstoff sind die Bestandteile des Reformats, die aus thermodynamischen Gründen bei der autothermen Reformierung von flüssigen Kohlenwasserstoffen jeder Art immer entstehen. Sie stellen somit die Zielprodukte dar. Nicht dazu zählen jedoch Substanzen wie Ethen, Ethan, Propen, Propan, Butene, Pentene oder aromatische Verbindungen wie Benzol und Toluol. Sie konnten jedoch während der untersuchten 5.000 h nicht im trockenen, gasförmigen Produktgasstrom der autothermen Reformierung gefunden werden.

Abbildung 23 zeigt ergänzend zu den Daten aus Abbildung 22 die Konzentrationen an Nebenprodukten im Kondensat aus der autothermen Reformierung von GTL-Kerosin mit dem Reformer ATR 9.2 als Funktion der Versuchsdauer bei einem molaren  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,47 und einem molaren  $H_2O/C$ -Verhältnis von 1,9. Dieses Kondensat fällt als Produkt der autothermen Reformierung an, da Wasser dem Reformer in großem Überschuss zugegeben wird. Die Analyse des Kondensats gibt demnach Aufschluss darüber, welche Nebenprodukte in welchen Mengen entstanden sind, wodurch der Gesamtumsatz an GTL-Kerosin sowie die Ausbeute an Wasserstoff verringert wurde. Abbildung 23 zeigt zum einen summarisch die Menge an „Non-purgeable organic carbon“ (NPOC). Der Wert dafür variierte während der 5.000 Versuchsstunden zwischen ca. 10 mg/l und 25 mg/l. Tendenziell erhöhte er sich leicht während der Versuchsdauer. Zum anderen sind in Abbildung 23 ab einer Versuchsdauer von ca. 2.500 h die Konzentrationen der Hauptkomponenten aufgetragen, die den „Non-purgeable organic carbon“ bilden. Das sind Essigsäure, Aceton und Butanon. Dabei lagen die Konzentration an Essigsäure im Bereich zwischen 6 mg/l und 12 mg/l, die von Aceton zwischen 3 mg/l und 5 mg/l und die von Butanon ungefähr bei 1 mg/l.

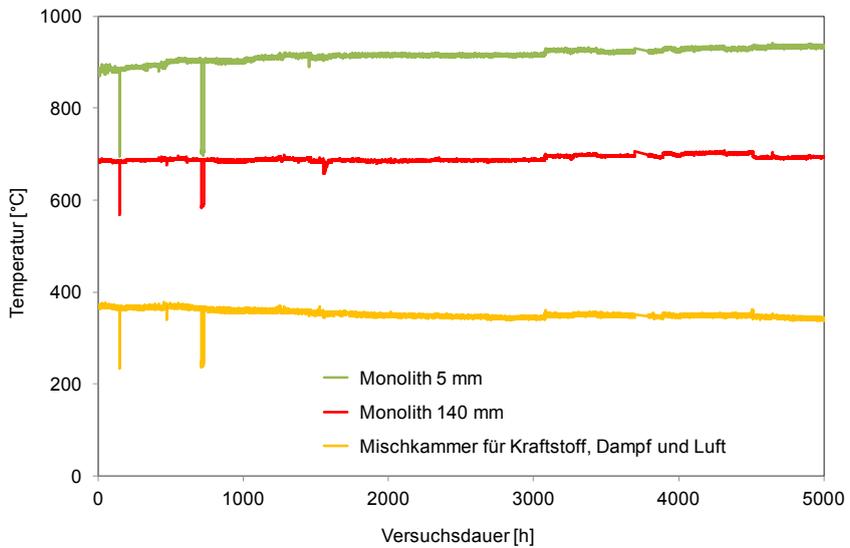


Abbildung 21: Temperatur im monolithischen Katalysator sowie in der Mischkammer des Reformers ATR 9.2 als Funktion der Versuchsdauer bei einem molaren  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,47 und einem molaren  $H_2O/C$ -Verhältnis von 1,9

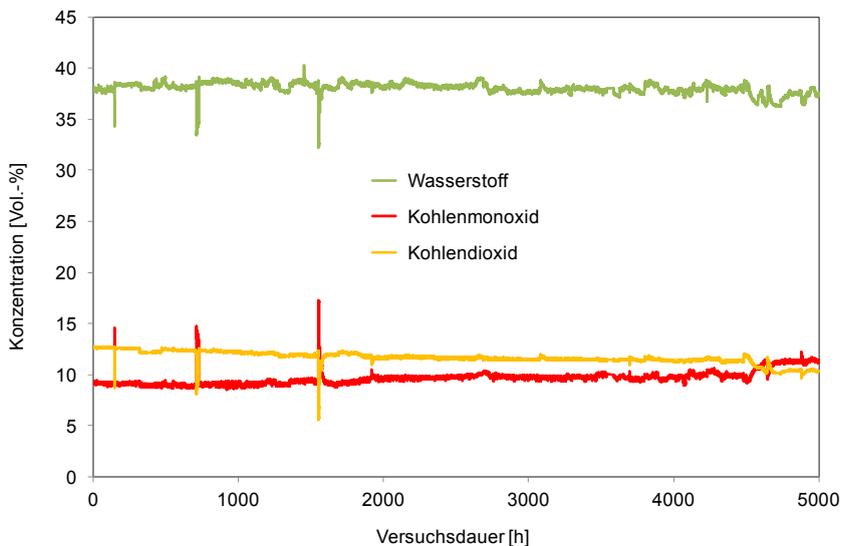


Abbildung 22: Konzentrationen im Produktgas des Reformers ATR 9.2 als Funktion der Versuchsdauer bei einem molaren  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,47 und einem molaren  $H_2O/C$ -Verhältnis von 1,9

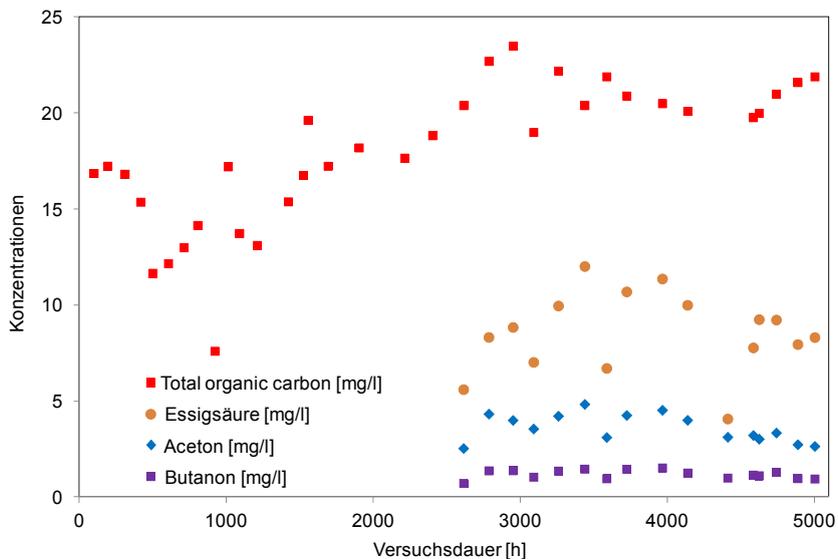


Abbildung 23: Konzentrationen an Nebenprodukten im Kondensat des Reformers ATR 9.2 als Funktion der Versuchsdauer bei einem molaren  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,47 und einem molaren  $H_2O/C$ -Verhältnis von 1,9

Aus den Ergebnissen, die mit dem ATR 9.2 gewonnen wurden, lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen:

- GTL-Kerosin kann mit dem ATR 9.2 sehr gut umgesetzt werden. In allen 11 Experimenten, die den statistischen Versuchsplan bildeten, betrug der Kohlenwasserstoffumsatz nahezu 100 %. Die Konzentrationen an organischem Kohlenstoff (NPOC) in den wässrigen Kondensatproben der einzelnen Versuche lagen im Bereich zwischen 10 mg/l und 20 mg/l. Das ist geringfügig mehr als in voll entsalztem Wasser gefunden wird (2 mg/l). Bei Volllast betrug die thermische Leistung des ATR 9.2 28 kW bei einem Wirkungsgrad für die autotherme Reformierung von 86 %.
- Das Temperaturniveau im Katalysator des ATR 9.2 lag niedriger als in älteren Reformergenerationen. Bei Volllast betrug die Temperatur nach 5 mm in axialer Richtung zwischen 820 °C und 880 °C. Dies wird sich positiv auf die Langzeitstabilität des Katalysators im ATR 9.2 auswirken.
- In der Mischkammer des ATR 9.2 bildete sich unter bestimmten Reaktionsbedingungen eine leicht exotherme Vorreaktion zwischen Sauerstoff und den Kohlenwasserstoffen aus, deren zusätzliche Enthalpie die Verdampfung auch von höher siedenden Komponenten im Kraftstoff erleichtert. Bei Volllast muss für das molare  $H_2O/C$ -Verhältnis ein Wert von 1,9 eingestellt werden. Ansonsten stellt sich keine Vorreaktion ein. Bei Teillast sollten niedrige  $O_2/C$ -Verhältnisse von 0,43 vermieden werden, da sich die Vorreaktion ansonsten nicht mehr kontrollieren lässt und es zu starken Temperaturspitzen kommt.

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

- Niedrige  $O_2/C$ -Verhältnisse von 0,43 sind auch deswegen von Nachteil, weil sie die Bildung von Methan im Reformat fördern. Je mehr Methan gebildet wird, desto niedriger ist der Wirkungsgrad der Reformierung und desto größer muss der Katalysator im katalytischen Brenner dimensioniert werden.
- Optimale Betriebsbedingungen für den ATR 9.2 sind ein molares  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,47 und ein molares  $H_2O/C$ -Verhältnis von 1,9. Das Lastwechselexperiment hat gezeigt, dass der ATR 9.2 unter diesen Bedingungen problemlos zwischen 60 % und 100 % Last betrieben werden kann.
- Der ATR 9.2 konnte über 5.000 h in der autothermen Reformierung von GTL-Kerosin fast ohne erkennbare Desaktivierung des Katalysators und ohne Fehlfunktion anderer Teile wie z.B. der Düse betrieben werden.

#### II.1.1.3 Anpassung des existenten Shift-Reaktors an GTL-Kerosin

Ziel der Experimente in diesem Kapitel war es, den bestehenden Wasser-Gas-Shift Reaktor der dritten Generation des Forschungszentrums Jülich (WGS 3) an den autothermen Reformer ATR 9.2 bezüglich dessen Leistungsklasse von 28 kW<sub>th</sub> anzupassen. Aufgabe eines WGS-Reaktors in einem Brennstoffzellensystem ist es, den Gehalt an Kohlenmonoxid im Produktgas der Reformierung auf ca. 1 Vol.-% abzusenken. Zu Beginn dieser Arbeiten wurde festgestellt, dass es dazu notwendig ist, die Methodik der CFD-Simulation einzusetzen, um die Eindüsung des Wassers vor der Niedertemperatur-Shiftstufe optimieren zu können.

Bei der Auslegung des neuen Wasser-Gas-Shift Reaktors der vierten Generation (WGS 4) wurde auf das bewährte Grunddesign des WGS 3 zurückgegriffen. Dieses sieht die Aufteilung des Reaktors in einen Hochtemperatur- (HTS) und einen Niedertemperaturteil (LTS) vor. Aus diesem Grund mussten zwei Katalysatoren ausgelegt werden, deren Merkmale in Tabelle 2 zusammengefasst sind.

Tabelle 2: Daten zur Auslegung der Katalysatoren im WGS 4

Reaktorteil	$V_{\text{ein}} [\text{Nm}^3\text{h}^{-1}]$	$d [\text{mm}]$	$l [\text{mm}]$	$x(\text{CO})_{\text{ein}} [\text{Vol.}\%]$	GHSV [ $\text{h}^{-1}$ ]
HTS	27,0	38,1	260	ca. 7 – 9	ca. 90.000
LTS	29,6	76,2	150	ca. 3 – 4	ca. 45.000

Die Katalysatoren wurden als keramische Monolithe bei der Fa. Clariant bezogen.

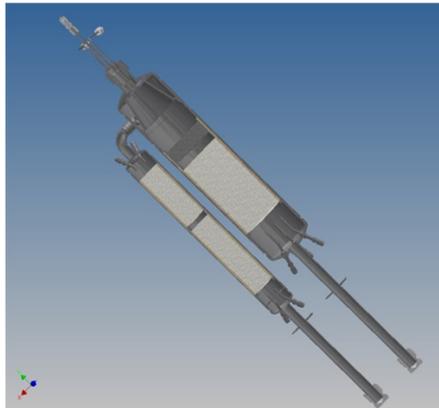


Abbildung 24: Schnittmodell des WGS 4 des Forschungszentrums Jülich mit einer thermischen Leistung von 28 kW

Abbildung 24 zeigt das Schnittmodell des zweistufigen WGS 4, auf dessen Basis die Konstruktionszeichnungen für seine Fertigung erstellt wurden. Gut zu erkennen im Schnittmodell sind die hell schraffierten Katalysatoren im HTS- und LTS-Teil des Reaktors. Der Katalysator im HTS-Teil ist durch eine Hülse in einen 150 mm langen und einen 110 mm langen Teil aufgeteilt. Grund dafür ist, dass es praktisch nicht möglich ist, einen 260 mm langen Monolithen auszubohren. Hier liegt das Maximum bei 150 mm. Das Reformat aus dem ATR 9.2 tritt mit einer Temperatur von ca. 400 °C von unten in den HTS-Teil des Reaktors. Unterstützt durch den Katalysator reagieren im HTS-Teil thermodynamisch kontrolliert ca. 60 % der eintretenden CO-Moleküle mit den ebenfalls im Reformat vorhandenen Wassermolekülen unter Bildung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>. Dabei erhöht sich die Temperatur auf ca. 450 °C. Dann wird durch die Düse oben links im Schnittmodell ein definierter Stoffstrom an Wasser mit einer Temperatur von 20 °C in das heiße Abgas der HTS-Stufe eingedüst, wodurch das Wasser verdampft und sich die Temperatur des Reformats bei Eintritt in den LTS-Teil des WGS 4 auf ca. 300 °C abkühlt. An dieser Stelle war durch konstruktive Maßnahmen zu gewährleisten, dass keine Wassertröpfchen an die Wand des Reaktors gelangen und dort auskondensieren können, und dass es zu einer homogenen Mischung aus Reformat und Wasserdampf kommt. Dazu wurde ein Leitblech in die Verdampfungszone konstruiert. Im LTS wird die Konzentration an CO dann katalytisch unterstützt und erneut thermodynamisch kontrolliert auf ca. 1 Vol.-% verringert. Das austretende Gas kann dann direkt in eine HT-PEFC geleitet werden.

CFD-Simulationen wurden zur Unterstützung der Konstruktion des erwähnten Leitbleches eingesetzt, um den Bereich des Reaktors zu optimieren, in dem die Einspritzung des Wassers in den LTS-Teil stattfindet. Abbildung 25 zeigt links die Konzentrationsverteilung von Wasser in der Verdampfungszone des WGS 4 bei Einspritzung des Wassers. Es ist gut zu erkennen, dass durch den Einbau des Leitbleches eine homogene Vermischung des Reformatstroms mit dem Wasserdampfstrom erreicht wird. In unmittelbarer Nähe zur Einspritzdüse sind die Konzentrationen an Wasser am höchsten. Nach unten in Richtung des Katalysators werden sie kontinuierlich vergleichmäßigt. Abbildung 25 zeigt auf der rechten

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Seite die Geschwindigkeitsvektoren aller Moleküle in der Verdampfungszone. Das Reformat wird über den Rohrstutzen an der rechten Seite zugeführt. Es ist zu erkennen, dass nur sehr wenige Moleküle in Kontakt mit der Wand des Leitbleches oder der des Reaktors treten.

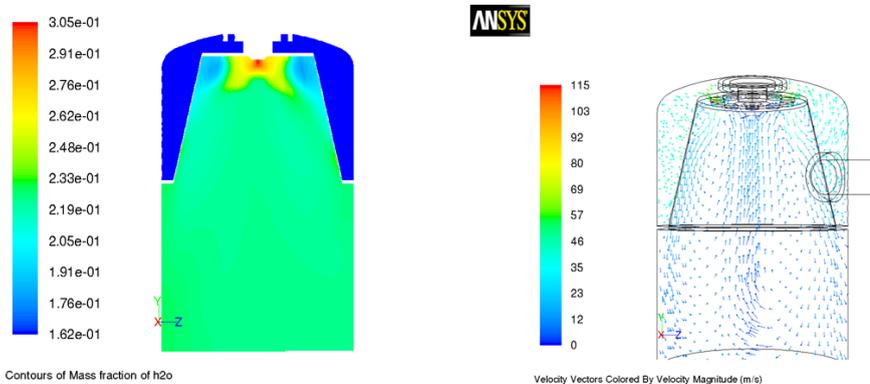


Abbildung 25: CFD-Simulation der Verdampfungszone im WGS 4, Konzentrationsverteilung von Wasser (links) und Geschwindigkeitsvektoren aller Moleküle (rechts)



Abbildung 26: Wasser-Gas-Shift Reaktor WGS 4 mit einer thermischen Leistung von 28 kW

Im Folgenden werden Ergebnisse dargestellt und beschrieben, die bei der Koppelung eines autothermen Reformers mit dem im EFFESYS-Projekt entwickelten Wasser-Gas-Shift Reaktor der vierten Generation (WGS 4) unter Verwendung des alternativen GTL-Kerosins erzielt wurden.

Der autotherme Reformer hatte in diesem Experiment die Funktion, das Eduktgasgemisch für die Erprobung des Wasser-Gas-Shift Reaktors zur Verfügung zu stellen. Als Reaktionsparameter wurden Werte gewählt, die sich in voran gegangenen Experimenten als am besten geeignet erwiesen hatten, i.e. ein molares  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,47 und ein molares  $H_2O/C$ -Verhältnis von 1,9. Der Reformer wurde in diesem Experiment so betrieben, dass sein Produktgas eine Temperatur von ca. 385 °C aufwies. Diese Temperatur ist günstig als Eintrittstemperatur in den Hoch-Temperatur-Teil (HTS) des Wasser-Gas-Shift Reaktors.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Tabelle 3 listet die Konzentrationen der wesentlichen Komponenten auf, die das Reformat vor Eintritt in die HTS-Stufe des WGS 4 enthielt.

Tabelle 3: Konzentrationen der Komponenten im Reformat

Komponente	Konzentration [Vol.-%]
Wasserstoff	30,2
Kohlenmonoxid	6,8
Kohlendioxid	9,9
Stickstoff	29,8
Argon	0,5
Wasser	22,3
Methan	0,3

Abbildung 27 zeigt den Temperaturverlauf, der sich einstellte, nachdem das Reformat in Kontakt mit dem Katalysator der HTS-Stufe gekommen war. Die Temperatur am Eintritt in den HTS-Teil des WGS betrug ca. 385 °C. Sie erhöhte sich in axialer Richtung des Katalysators kontinuierlich und betrug am Austritt der HTS-Stufe ca. 430 °C. Die Temperaturen blieben während der gezeigten Versuchsdauer von ca. 90 h annähernd konstant. Die beobachtete Temperaturerhöhung erklärt sich daraus, dass die WGS-Reaktion exotherm ist. Im Niedertemperaturteil (LTS) des WGS 4 stellte sich in ähnlicher Weise ein Temperaturgradient in axialer Richtung des Katalysators zwischen ca. 300 °C und 320 °C ein (nicht gezeigt).

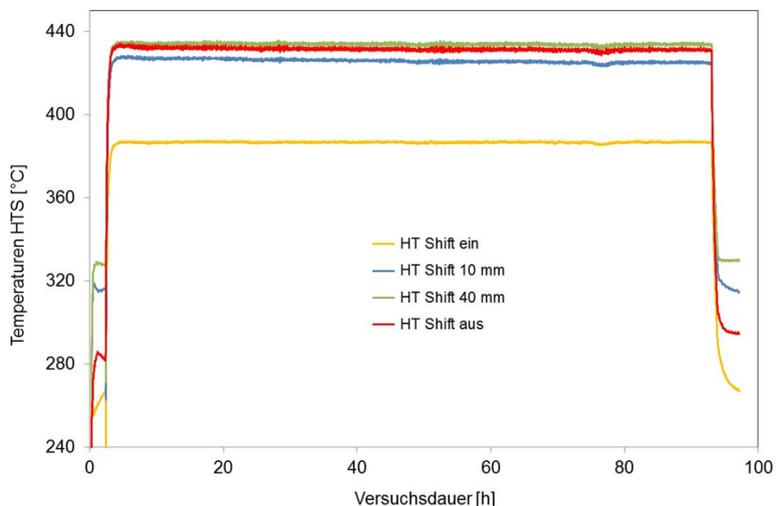


Abbildung 27: Temperaturverlauf im HTS-Teil des WGS 4

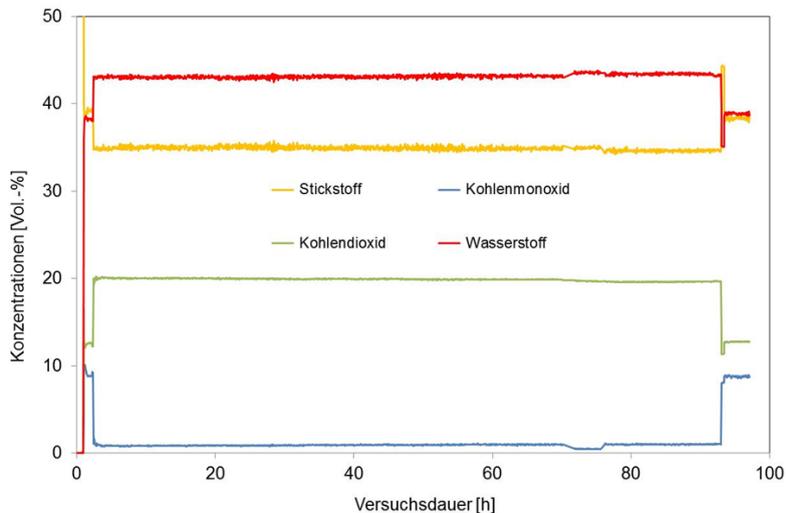


Abbildung 28: Verlauf der CO-, CO<sub>2</sub>- H<sub>2</sub>-, und N<sub>2</sub>-Konzentrationen im trockenen Reformat während des Experimentes zum Test des WGS 4

In Abbildung 28 ist der Verlauf der CO-, CO<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>-, und N<sub>2</sub>-Konzentrationen im trockenen Reformat dargestellt, die sich während des Tests des WGS 4 ergaben. Es wird deutlich, dass die CO-Konzentration von anfänglich 8,8 Vol.-% (das entspricht 6,8 Vol.-% im feuchten Reformat) auf durchschnittlich 0,9 Vol.-% abfiel, nachdem das Reformat in den WGS 4 geleitet worden war. Gleichzeitig stiegen die Konzentrationen der beiden Produkte der WGS-Reaktion CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> von 12,8 Vol.-% (9,9 Vol.-% im feuchten Reformat) auf 19,9 Vol.-% bzw. von 38,9 Vol.-% (30,2 Vol.-% im feuchten Reformat) auf 43,2 Vol.-%. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten blieben während der Versuchsdauer von ca. 90 h konstant. Eine Desaktivierung der Katalysatoren in den beiden WGS-Stufen konnte nicht beobachtet werden. Wird der mit dem Massenspektrometer gemessene Wert für CO von 0,9 Vol.-% auf das feuchte Reformat bezogen, ergibt sich eine CO-Ausgangskonzentration von 0,7 Vol.-%. Der CO-Umsatz, errechnet über die angegebenen, vom Massenspektrometer gemessenen Konzentrationen und die Volumenströme am Ein- und Austritt des WGS 4, betrug 89 %. Dieses Ergebnis bedeutet, dass unter Verwendung des WGS 4 der Zielwert für die CO-Konzentration im feuchten Reformat von 1,0 Vol.-% über die gesamte Versuchsdauer von 90 h deutlich unterschritten wurde.

#### II.1.1.4 Anpassung des existenten Katalytbrenners an GTL-Kerosin

Ziel der Experimente in diesem Kapitel war es, den bestehenden katalytischen Brenner der zweiten Generation des Forschungszentrums Jülich (CAB 2) an den autothermen Reformer ATR 9.2 bezüglich seiner Leistungsklasse von 28 kW<sub>th</sub> anzupassen. Eigene Tests außerhalb von EFFESYS/BRINKS hatten außerdem gezeigt, dass das Design des CAB 2 verbessert werden muss. Aufgabe eines katalytischen Brenners in einem Brennstoffzellensystem ist es, die brennbaren Komponenten im Anodenabgas einer HT-PEFC (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>) katalytisch unterstützt in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O umzuwandeln. Die dabei anfallende Reaktionswärme wird zur Erzeugung von Wasserdampf eingesetzt. Wasserdampf ist einer von drei Reaktanten im

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

autothermen Reformer. Auch zu Beginn dieser Arbeiten wurde festgestellt, dass es dazu notwendig ist, die Methodik der CFD-Simulation einzusetzen, um den Prozess der Wasserverdampfung darstellen und optimieren zu können.

Für den katalytischen Brenner der dritten Generation (CAB 3) wurden die Dimensionen des Katalysators so gewählt, dass Stoffströme umgesetzt werden können, die an der Anode anfallen, wenn der autotherme Reformer ATR 9.2 bei Volllast von 28 kW<sub>th</sub> betrieben wird. Die Merkmale des Katalysators für den CAB 3 sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Daten zur Auslegung der Katalysatoren im CAB 3

---

	$V_{\text{ein}} [\text{Nm}^3\text{h}^{-1}]$	d [mm]	l [mm]	GHSV [ $\text{h}^{-1}$ ]
CAB 3	25	93	190	ca. 20.000

---

Der Katalysator wurde als keramischer Monolith bei der Umicore AG & Co. KG bezogen.

Ausgangspunkt der Konstruktion waren strömungstechnische Versuche mit einer Glasversion des Vorgängermodells CAB 2, deren Ergebnisse in Abbildung 29 auf der linken Seite zu sehen sind. Das Foto zeigt die so genannte Prallfläche des CAB 2, auf die der zu verdampfende Wasserstrom aufgedüst wird (Düse nicht im Bild). Im CAB 2 ist die Prallfläche als Klöpperboden ausgeführt. Sie wird von unten beheizt durch das heiße Abgas der katalytischen Verbrennung, die katalytisch gestützt in einem zylindrischen Reaktionsraum unterhalb der Prallfläche abläuft. Dabei verdampft ein Teil des Wasserstroms direkt bei Kontakt mit der heißen Prallfläche. Der größere Teil des Wasserstroms bildet jedoch einen Film auf der Prallfläche aus. An die Prallfläche schließt sich seitlich von außen ein 20 cm langer Ringspalt an, der mit Turbulenzeinlagen versehen ist, und ebenfalls durch das heiße Abgas der katalytischen Verbrennung beheizt wird, das im Gleichstrom durch einen eigenen, parallelen Ringspalt strömt. Die Funktion der Prallfläche besteht darin, soviel Wasserdampf zu erzeugen, dass dieser als Trägergas für den entstehenden Wasserfilm dienen kann. Der Wasserfilm wird dann durch das Trägergas in den Ringspalt transportiert, wo er verwirbelt durch die Turbulenzeinlagen verdampft.

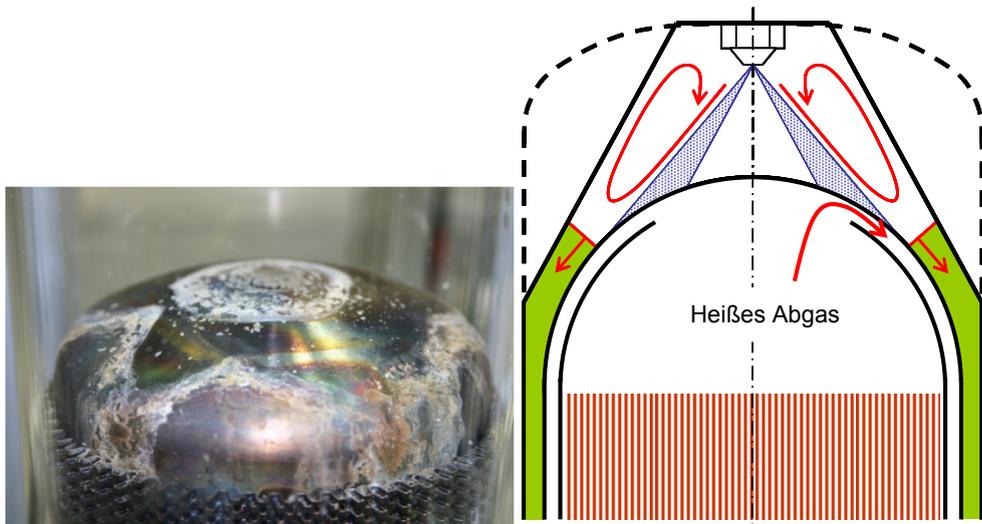


Abbildung 29: Ablagerungen auf der Prallfläche des CAB 2 nach der Wasserverdampfung (links), daraus resultierende Designmodifikation für den CAB 3 (rechts)

Es ist anhand der Kalkablagerungen auf der Prallfläche auf dem Foto gut zu erkennen, dass beim CAB 2 der entstandene Wasserfilm nicht gleichmäßig über den Umfang des Klöpperbodens abgefließen ist. Es haben sich einzelne Rinnsale gebildet. Dadurch bedingt konnte die im Ringspalt zur Verfügung stehende Wärmeaustauschfläche nur etwa zur Hälfte ausgenutzt werden. Als Konsequenz aus diesen Ergebnissen wurden bei der Auslegung des katalytischen Brenners der dritten Generation CAB 3 drei Maßnahmen ergriffen, um den Prozess der Wasserverdampfung zu verbessern. Sie sind in Abbildung 29 auf der rechten Seite zu sehen.

Als erstes wurde der Klöpperboden in der CFD-Simulation durch eine Hemisphäre ersetzt. Dabei stellte sich heraus, dass durch die größere Steigung der Halbkugel an der Stelle, an der der Wasserfilm entsteht, dieser gleichmäßiger in den Ringspalt abfließt. Auch die Größe der zur Verfügung stehenden Wärmeaustauschfläche steigt dadurch. Daran anknüpfend wurden verschiedene Bodenformen analysiert, um die Frage der Lageabhängigkeit des katalytischen Brenners zu erörtern. Abbildung 30 zeigt, wie der Wasserfilm bei 30 ° Neigung des katalytischen Brenners in den Ringspalt abfließt, nachdem er auf einer Ebene, einem Klöpperboden oder einer Hemisphäre entstanden ist. Es wird deutlich, dass im Fall der Ebene der Wasserfilm nur in etwa ein Drittel des Umfangs des Ringspaltes abfließt, während beim Klöpperboden etwas mehr als die Hälfte des Umfangs erreicht werden kann. Bei Einbau einer Hemisphäre zeigt die Simulation jedoch, dass annähernd der gesamte Umfang des Ringspaltes für das Abfließen des Wasserfilmes genutzt werden kann. Vor dem Hintergrund einer Anwendung des katalytischen Brenners im Flugzeug ist eine gewisse Lageunabhängigkeit zwingend erforderlich.

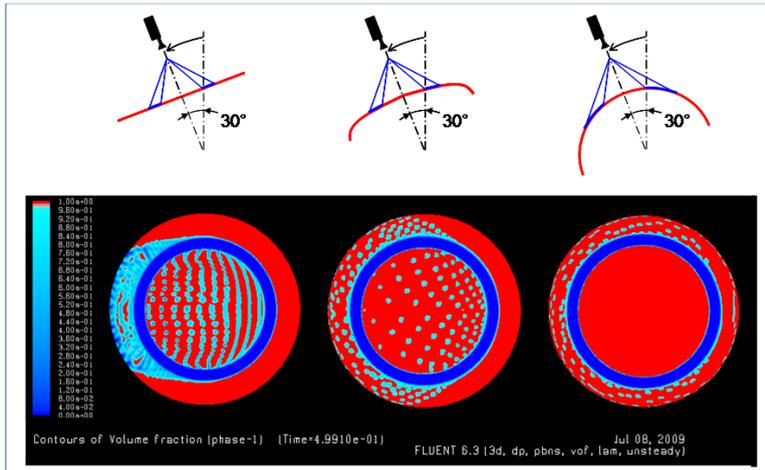


Abbildung 30: CFD-Simulation, die zeigt, wie der Wasserfilm von einer Ebene, einem Klöpperboden und einer Hemisphäre abfließt.

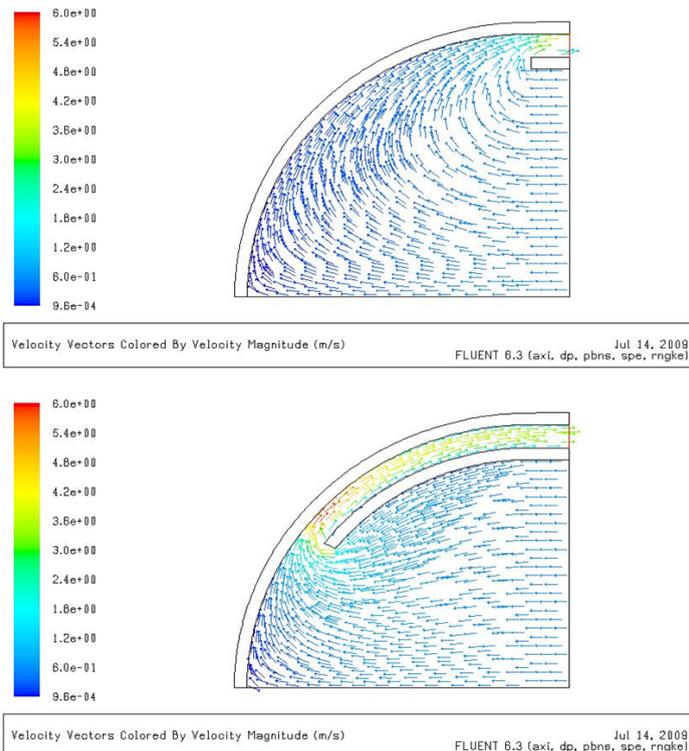


Abbildung 31: CFD-Simulationen der Strömung des heißen Abgases im Reaktionsraum im Fall des kurzen Leitbleches im CAB 2 (oben) und im Fall des nach oben gezogenen Leitbleches beim CAB 3 (unten)

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Als zweite Maßnahme wurde das Leitblech im katalytischen Reaktionsraum höher gezogen. Dieses Leitblech hat die Funktion, das heiße Verbrennungsabgas in den Ringspalt umzulenken, der parallel zu dem des Wasserfilms verläuft (vgl. Abbildung 29, rechts). Abbildung 31 zeigt Simulationen der Strömung des heißen Abgases im Reaktionsraum im Fall des kurzen Leitbleches im CAB 2 (oben) und im Fall des nach oben gezogenen Leitbleches beim CAB 3 (unten). Die Abbildung verdeutlicht, dass dadurch, dass das Leitblech bei der Auslegung des CAB 3 weiter nach oben gezogen wurde, die Geschwindigkeit der heißen Abgasmoleküle genau an der Stelle deutlich erhöht wird, an der der Wasserfilm auf der Hemisphäre entsteht (vgl. Abbildung 29, rechts). Dadurch verbessert sich der Wärmeübergang deutlich.

Als dritte Maßnahme wurde die Form des Reaktorkopfes verändert. Die gestrichelte Linie im oberen Bereich von Abbildung 29 (rechts) beschreibt die Form des Reaktorkopfes des CAB 2, die durchgezogene Linie die des Reaktorkopfes des CAB 3. Durch diese Modifikation kann die Verwirbelung der Wassertröpfchen im Bereich des Reaktorkopfes und damit der Wärmeübergang vom heißen Abgas auf den Wasserfilm verbessert werden. Die Gefahr, dass größere Wassertröpfchen in den Ringspalt laufen, wird verringert.

Abbildung 32 zeigt den katalytischen Brenner CAB 3.



Abbildung 32: Katalytischer Brenner CAB 3 des Forschungszentrums Jülich mit einer thermischen Leistung von 28 kW

Abbildung 33 zeigt die Temperaturverläufe im katalytischen Brenner bei der Umsetzung der brennbaren Komponenten im Anodenabgas einer HT-PEFC als Funktion der Versuchsdauer (vgl. Tabelle 5). Die Luftzahl für die Verbrennung betrug 1,6. Die Menge an Wasser, die dem katalytischen Brenner über die Düse zugeführt wurde, betrug ca. 2827 g/h. Diese Menge entspricht ca. 70 % der Menge an Wasser, die in einem 5 kW<sub>el</sub> HT-PEFC-Brennstoffzellensystem im autothermen Reformier benötigt wird.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Tabelle 5: Konzentrationen der Komponenten im Anodenabgas der HT-PEFC (nach Kondensation bei 45 °C)

Komponente	Konzentration [Vol.-%]
Wasserstoff	10,2
Kohlenmonoxid	1,8
Kohlendioxid	26,9
Stickstoff	51,2
Wasser	9,6
Methan	0,2

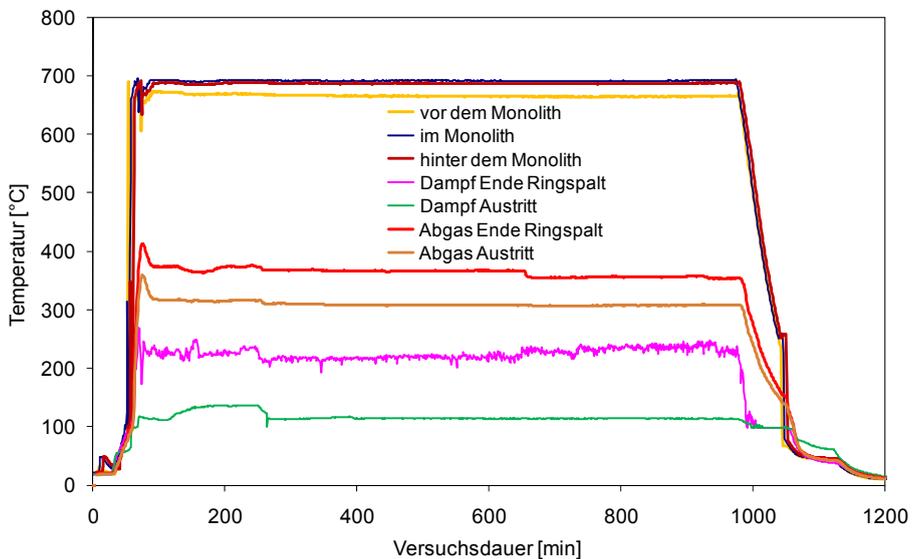


Abbildung 33: Temperaturverläufe im katalytischen Brenner bei der Umsetzung der brennbaren Komponenten im Anodenabgas einer HT-PEFC

Es hat sich gezeigt, dass eine Anodenabgastemperatur von 90 °C – 100 °C für die Zündung erforderlich war, wenn das Abgas Kohlenmonoxid enthielt. In Abwesenheit von Kohlenmonoxid zündeten die Verbrennungsreaktionen bereits bei Raumtemperatur. Nach der Zündung der Reaktion stellte sich im monolithischen Katalysator ein stationärer Zustand mit einer Temperatur von ca. 690 °C ein. Diese Temperatur, die in radialer Richtung in der Mitte des Monolithen gemessen wurde, liegt um etwa 40 K niedriger als die errechnete adiabate Verbrennungstemperatur von ca. 730 °C. Diese Temperaturdifferenz kann damit erklärt werden, dass die im Ringspalt des katalytischen Brenners ablaufende Verdampfung und Überhitzung des Wassers den monolithischen Katalysator in radialer Richtung bis in die Mitte abkühlt. Aus diesem Grund wurde für die Bilanzierung der ausgetauschten

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Wärmemengen die errechnete und nicht die gemessene adiabate Verbrennungstemperatur herangezogen. Hinter dem Monolithen stellte sich eine sehr vergleichbare Temperatur ein, vor dem Monolithen lag sie um etwa 25 K niedriger bei ca. 665 °C. Die Temperatur des Dampfes am Ende des Ringspaltes betrug ca. 230 °C und verringerte sich auf ca. 115 °C in der Austrittsrohrleitung aus dem katalytischen Brenner. Diese Temperaturdifferenz kann durch Instationaritäten und Inhomogenitäten im Dampfstrom erklärt werden, die verstärkt am Ende des Ringspaltes auftraten und somit die Temperaturmessung beeinflussten. Ähnliches gilt für Temperatur des Abgases aus der katalytischen Verbrennung. Auch hier kam es aus ähnlichen Gründen zu einer Differenz zwischen der Temperatur des Abgases am Ende des Ringspaltes mit ca. 360 °C und der Temperatur des Abgases in der Austrittsrohrleitung mit ca. 310 °C. Die Wärmemenge  $P_{\text{Abgas}}$ , die das Anodenabgas im katalytischen Brenner abgegeben hat, errechnet sich aus der Differenz zwischen der adiabaten Verbrennungstemperatur (ca. 730 °C) und der Temperatur des Abgases in der Austrittsrohrleitung (ca. 310 °C) multipliziert mit dem errechneten Abgasmolenstrom und der mittleren Wärmekapazität des Anodenabgases bei 730 °C. Sie betrug im Fall des in Abbildung 33 dargestellten Experimentes ca. 2,5 kW. Die Wärmemenge  $P_{\text{theor.}}$ , die in den chemischen Bindungen des Anodenabgases gebunden war, hatte einen Wert von ca. 4,1 kW. Die Wärmemenge  $P_{\text{Dampf}}$ , die der Massenstrom an Wasser während der Verdampfung und Überhitzung aufgenommen hat, betrug ca. 2,1 kW. Tabelle 6 fasst diese Werte zusammen.

Tabelle 6: Verfügbare und ausgetauschte Wärmemengen im katalytischen Brenner

Wärmemenge	[kW]
$P_{\text{theor.}}$	4,1
$P_{\text{Abgas}}$	2,5
$P_{\text{Dampf}}$	2,1

Der Wirkungsgrad für die Wärmeübertragung innerhalb des katalytischen Brenners errechnet sich aus dem Quotienten von  $P_{\text{Dampf}}$  und  $P_{\text{Abgas}}$  und betrug in diesem Fall ca. 84 %. Der theoretische Wirkungsgrad errechnet sich aus dem Quotienten von  $P_{\text{Dampf}}$  und  $P_{\text{theor.}}$  und gibt an, in welchem Maß die in den chemischen Bindungen gespeicherte Wärmemenge auf den Massenstrom an Wasser übertragen worden ist. Er betrug bei diesem Experiment ca. 51 %.

Die Analyse der stofflichen Zusammensetzung des Abgases des katalytischen Brenners mit einem Massenspektrometer hat ergeben, dass die Komponenten Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan nahezu vollständig umgesetzt worden sind.

#### II.1.1.5 Systemerstellung Fuel Processing für GTL-Kerosin 5 kW

In diesem Kapitel werden die in den Arbeitspaketen 2.2 bis 2.4 beschriebenen einzelnen Komponenten eines Fuel Processing-Systems zusammen mit den erforderlichen Balance-of-Plant Komponenten in ein so genanntes Package integriert. Ziel ist es dabei, ein möglichst kompaktes Design des Packages zu erreichen. In Abbildung 34 ist der 1. Entwurf dafür zu sehen. Die Abbildung zeigt auf der linken Seite die Draufsicht und auf der rechten Seite die

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Seitenansicht der Isometrie des 1. Entwurfes. Zu sehen ist, in welche Anordnung der autotherme Reformer (1), die Hochtemperaturshift-Stufe (2), die Niedertemperaturshift-Stufe (3), der katalytische Brenner (4), die Heizpatronen zum Anfahren in den stationären Zustand (5) und die Wärmeaustauscher zum Abkühlen des Reformats hinter der Niedertemperaturshift-Stufe (6) gebracht werden müssen, um das Ziel eines kompakten Designs erreichen zu können. Dabei verfügt im 1. Entwurf noch jeder der einzelnen Reaktoren (1) – (4) über eine eigene Isolierung. Im zweiten Entwurf in Abbildung 35 ist dies geändert worden. Die Reaktoren (1) – (4) sowie die Balance-of-Plant Komponenten sind in einer einzigen gemeinsamen Isolierung untergebracht.

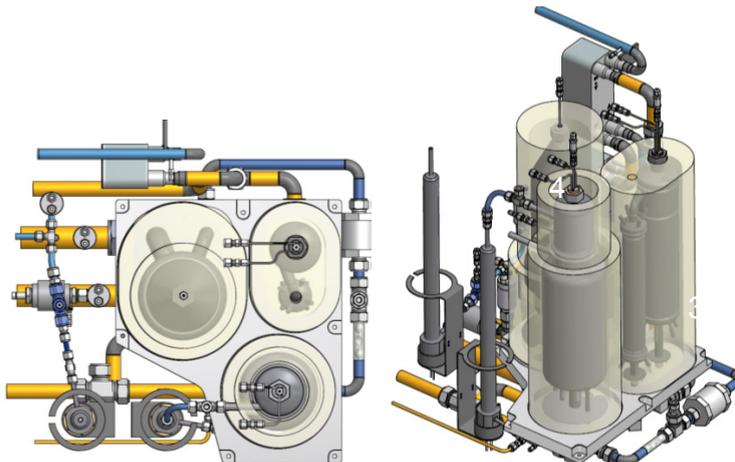


Abbildung 34: 1. Entwurf für das Package Fuel Processing-System, links Draufsicht, rechts Seitenansicht der Isometrie

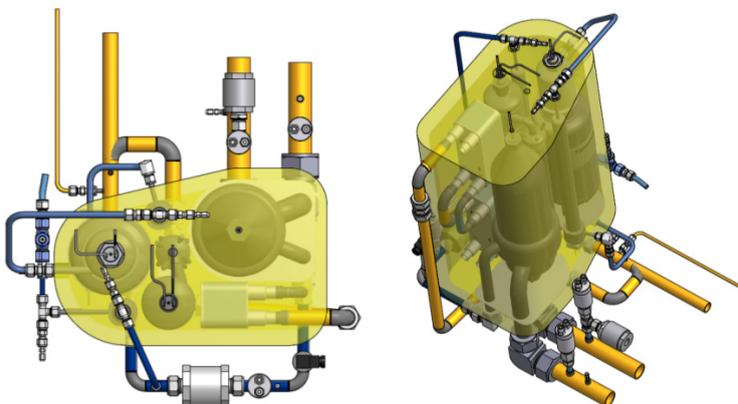


Abbildung 35: 2. Entwurf für das Package Fuel Processing-System, links Draufsicht, rechts Seitenansicht der Isometrie

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

In Abbildung 35 ist deutlich zu erkennen, dass diese Maßnahme dazu geführt hat, dass der 2. Entwurf für das Fuel Processing-Package sichtbar kompakter geworden ist. Bezüglich einer gemeinsamen Isolierung aller Komponenten ist zu beachten, dass die Komponenten so innerhalb der Isolierung angeordnet werden müssen, dass heiße Bereiche wie zum Beispiel der Druckmantel des Reformers mit einer Temperatur von bis zu 500 °C nicht in engen Kontakt kommen mit Komponenten innerhalb des Packages, die eine deutlich niedrigere Außentemperatur haben wie zum Beispiel der Katalytbrenner oder die Wärmetauscher. Mit dem Zusammenstellen der Reaktoren gemäß den dargestellten Verrohrungsplänen ergab sich das in Abbildung 36 gezeigte Fuel-Processing Package.



Abbildung 36: Fuel-Processing-Package mit einer thermischen Leistung von 28 kW

### II.1.1.6 Test Fuel-Processing GTL 5 kW

Nach der Inbetriebnahme des Fuel Processors wurden erste Aufheiz- und Anfahrversuche durchgeführt. Abbildung 37 zeigt einen Ausschnitt aus einem Anfahrversuch aus dem Stand-By-Modus. In diesem Modus sind die Reaktoren schon auf die benötigten Anfahrtemperaturen aufgeheizt. Die Reaktoren werden mit einem Gemisch aus Wasserdampf/Luft durchströmt.

Das Gemisch aus Wasserdampf und Luft erreicht dabei nach der Heizpatrone vor dem Reformer eine Temperatur von ca. 200 °C. Luft wird hier als Trägergas benutzt. Die Schwankungen dieser Temperatur nach 35 min werden durch eine Reduzierung des Luftstroms verursacht. Dieser Zeitpunkt ist in Abbildung 38 wieder zu erkennen. Das Gemisch strömt dann innen durch die Rohrwendel des Wärmetauschers. Danach tritt es in die zweite Heizpatrone ein, die sich in Strömungsrichtung des Gemisches nach dem integrierten Wärmetauscher des Reformers aber vor dem Katalysator befindet. Dort wird es auf eine Temperatur von ca. 420 °C aufgeheizt. Als nächstes durchströmt es die Mischkammer und den Katalysator des Reformers, wodurch diese Bereiche einheitlich auf ca. 350 °C erwärmt werden. Gleichzeitig verringert sich in Folge des Wärmeaustauschs die Temperatur des Wasserdampf-Luft-Gemisches und beträgt nach dem Durchströmen des äußeren Bereichs des integrierten Wärmetauschers nur noch ca. 250 °C. Sie ist identisch mit

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

der Eingangstemperatur in den WGS-Reaktor, der aus zwei Stufen besteht. Die Temperaturen im WGS-Reaktor liegen zu diesem Zeitpunkt (Stand-By) ebenfalls bei ca. 250 °C.

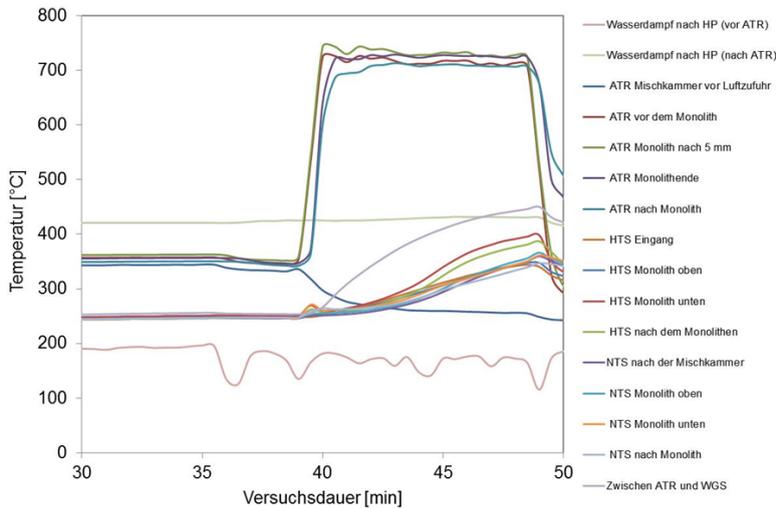


Abbildung 37: Temperaturverläufe in den Reaktoren ATR und WGS während des Anfahrversuchs aus dem Stand-By-Modus

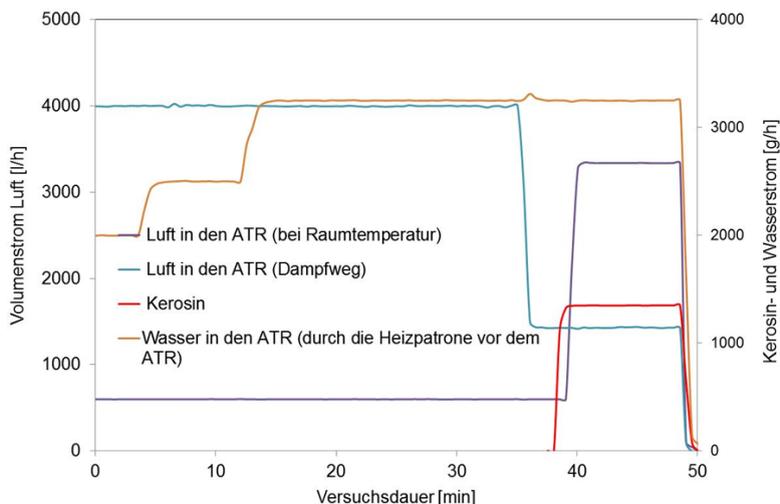


Abbildung 38: Stoffströme im ATR während des Anfahrversuchs aus dem Stand-By-Modus

Die Kerosinzugabe beginnt im hier dargestellten Versuchsabschnitt nach ca. 38,5 min (siehe Abbildung 38). Direkt danach wird der kalte Luftstrom für die Reformierung erhöht, so dass der Reformier mit dem vordefinierten molaren  $O_2/C$ -Verhältnis von 0,47 betrieben wird. Die

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

komplette Wassermenge für den Reformier liegt bereits im Stand-By-Modus vor. Das molare  $H_2O/C$ -Verhältnis von 1,9 ist damit nach der Kerosinzugabe bereits eingestellt.

Die schnelle Reaktionskinetik der partiellen Oxidation im Reformier führt zu einer rapiden Temperaturerhöhung im Reformier. Die Erhöhung der Menge an kalter Luft in die Mischkammer führt gleichzeitig zu einem schnellen Abfall der Mischkammer-Temperatur. Obwohl stabile Temperaturen im Reformier innerhalb von 1 min erreicht werden, dauert es mehrere Minuten bis die Temperaturen zwischen Reformier und Shiftreaktor sowie im Shiftreaktor selbst annähernd ein konstantes Niveau erreichen. Im dargestellten Beispiel wurde der Fuel Processor 10 min nach dem Anfahren wieder abgeschaltet, bevor die Shiftstufen ihre Auslegungstemperaturen erreicht hatten. Es ist trotzdem erkennbar, dass die Shiftreaktion bereits begonnen und zu einer Temperaturerhöhung im Monolithen der Hochtemperatur-Shiftstufe geführt hat.

In weiteren Versuchen wurde der Fuel Processor ausführlich charakterisiert. Dabei wurde die Menge an GTL-Kerosin zwischen 1680 g/h und 2700 g/h variiert. Der Kerosindurchfluss von 2700 g/h entspricht dem Designpunkt für 100% Leistung der Reaktoren ATR 9.2, WGS 4 und CAB 3. Der niedrigere Durchfluss von 1680 g/h entspricht 62% Leistung für die Komponenten des Fuel Processors und wird später für die Kopplung mit HT-PEFC-Stacks in der 5 kW<sub>el</sub>-Leistungsklasse eingesetzt. Beide Versuche wurden mit den molaren  $O_2/C$ - und  $H_2O/C$ -Verhältnissen von 0,47 bzw. 1,9 durchgeführt. Das Reformat wurde nach der Hochtemperatur-Shiftstufe durch Zugabe von unterschiedlichen Wassermengen heruntergekühlt. Beim Betrieb mit 2700 g/h GTL-Kerosin (100% Leistung) wurden 1700 g/h Wasser zur Kühlung eingesetzt. Im Fall des Betriebs mit 1680 g/h GTL-Kerosin (62% Leistung) mussten 1150 g/h Wasser eingedüst werden. Für beide Punkte wurde die Wassermenge so bestimmt, dass dadurch das Reformat am Eintritt in die Niedertemperatur-Shiftstufe auf 300 °C gekühlt wurde. Das Reformat wurde nach dem Reaktor WGS 4 im Kathodenluft/Reformat-Wärmetauscher auf die Eintrittstemperatur der Anode (150-160 °C) heruntergekühlt. Wegen der fehlenden Stack-Kopplung konnte jedoch kein Anodenrestgas produziert werden. Um eine Überhitzung des Katalytbrenners CAB 3 unter diesen Bedingungen zu vermeiden, wurde das Reformat ohne Luftzugabe durch den Katalytbrenner durchgeleitet. Da keine Reaktionen im Katalytbrenner stattfanden, war keine Wärmerückgewinnung zwecks Wasserdampfbereitstellung im Katalytbrenner möglich. Aus diesem Grund wurde die Wasserdampfbereitstellung im Package mit Hilfe der elektrischen Heizpatronen realisiert. Die erste Heizpatrone, die vor dem integrierten Wärmetauscher des Reformiers ATR 9.2 liegt, hatte die Aufgabe, die komplette Wassermenge für die Reformierung zu verdampfen. Erste Versuche haben jedoch gezeigt, dass eine komplette Verdampfung des Wassers zu sehr hohen Temperaturen am Reformieraustritt führen kann. Aus diesem Grund wurde die erste Heizpatrone nicht nach Temperatur, sondern nach Leistung geregelt. Die Leistung wurde iterativ so angepasst, dass die Austrittstemperatur des Reformats zwischen 390 – 415 °C liegt. Beim Betrieb mit voller Leistung wurde die elektrische Leistungsaufnahme dieser Heizpatrone mit 2,14 kW registriert. Diese Leistung führte zu einer Dampftemperatur von 111 °C. Beim Betrieb mit Teillast war die Leistungsaufnahme mit 1,85 kW geringer. Daraus resultierte eine Dampftemperatur von 107 °C. In beiden Fällen strömten 30% des Luftbedarfs für die Reformierungsreaktion zusammen mit Wasser bzw. Wasserdampf durch die Heizpatrone. Dabei übernahm Luft die Funktion eines Trägergases, um Druckstöße während der Verdampfung zu vermeiden. Die

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

zweite Heizpatrone, die nach dem integrierten Wärmetauscher des Reformers liegt, hatte die Aufgabe, das Wasserdampf-Luft-Gemisch vor dem Eintritt in die Mischkammer des Reformers gegebenenfalls weiter zu überhitzen. Diese Heizpatrone wurde nach einer konstanten Gemischtemperatur von 420 °C geregelt. Im Versuch mit 100% Reformerleistung wurde nach dem integrierten Wärmetauscher eine Gemischtemperatur von 386 °C erzielt. Diese Temperatur lag im zweiten Versuch mit 62% Leistung bei 443 °C. Die Diskrepanz zwischen den beiden Temperaturen liegt daran, dass beim zweiten Versuch die erste Heizpatrone mit einer relativ hohen Leistung bezogen auf die durchfließenden Stoffströme betrieben wurde. Am Eintritt in die Mischkammer lag die Gemischtemperatur jedoch in beiden Fällen bei 420 °C. Dies wurde durch die Nachregelung über die oben genannte Heizpatrone möglich. Die komplette wärmetechnische Verschaltung wurde später im Rahmen der Versuche im integrierten System realisiert.

Abbildung 39 zeigt Gaskonzentrationen nach dem Reformer und dem Wasser-Gas-Shift-Reaktor im trockenen Produktgas für beide Versuchspunkte. Die H<sub>2</sub>-Konzentration stieg wie erwartet von ca. 40 Vol.-% nach dem Reformer auf ca. 45 Vol.-% nach dem Shiftreaktor. Gleichzeitig sank der CO-Gehalt von ca. 9-10 Vol.-% auf den Zielwert von 1 Vol.-%. Die Konzentration an CO<sub>2</sub> stieg von ca. 12-13 Vol.-% auf ca. 20 Vol.-%. Der CH<sub>4</sub>-Gehalt änderte sich kaum nach dem Shiftreaktor. Beim Versuch mit 100% Leistung lag der CH<sub>4</sub>-Gehalt bei 0,3 Vol.-%. Bei Teillast stieg der CH<sub>4</sub>-Gehalt aufgrund unterschiedlicher Temperaturprofile im Reformer auf 0,9-1,0 Vol.-%. Methan ist zwar ein Inertgas für die Brennstoffzelle, jedoch können höhere Methankonzentrationen als Verlust gesehen werden, weil mittels der Methanisierungsreaktion wertvolle Wasserstoffmoleküle umgesetzt bzw. verbraucht werden. Im Rahmen der Gesamtsystemversuche (siehe Abschnitt II.1.3.6) wurde beobachtet, dass während des Betriebs mit der kompletten wärmetechnischen Verschaltung die Methankonzentrationen im Teillastbetrieb (62% Leistung des Reformers) auch im Bereich von ca. 0,3 Vol.-% lagen und damit keinen Nachteil darstellten.

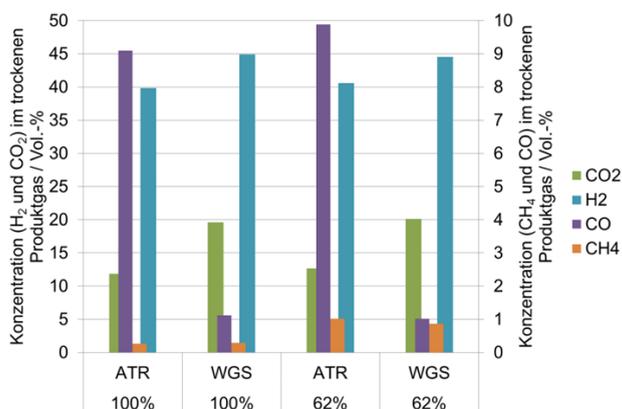


Abbildung 39: Konzentrationen im trockenen Produktgas nach dem ATR 9.2 und dem WGS 4 bei unterschiedlichen Leistungen des Fuel Processors.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Abbildung 40 zeigt Temperaturverläufe in den Hochtemperatur- (HTS) und Niedertemperatur-Stufen (LTS) des Shiftreaktors WGS 4 bei Betrieb mit 100%- und 62%-Leistung des Fuel Processors. Die Eintrittstemperatur in die HTS lag im Bereich 380 – 396 °C. Die höhere Eintrittstemperatur im Teillastfall wurde durch die höhere Austrittstemperatur aus dem Reformer verursacht. Beide Temperaturkurven hatten einen ähnlichen Verlauf, die Temperatur nach den HTS-Monolithen lag bei 432 °C bis 442 °C bei Voll- bzw. Teillast. Wie oben erklärt, wurde die Wassermenge zur Kühlung zwischen den beiden Shiftstufen so definiert, dass das Reformat am Eintritt in die LTS ca. 300 °C hatte. Auch in der LTS verliefen die Temperaturkurven fast identisch, mit nur 5 K Unterschied zwischen beiden Versuchspunkten. Damit wurde das Auslegungsziel von 1 Vol.-% CO sogar im trockenen Produktgas nach den Shiftstufen erreicht.

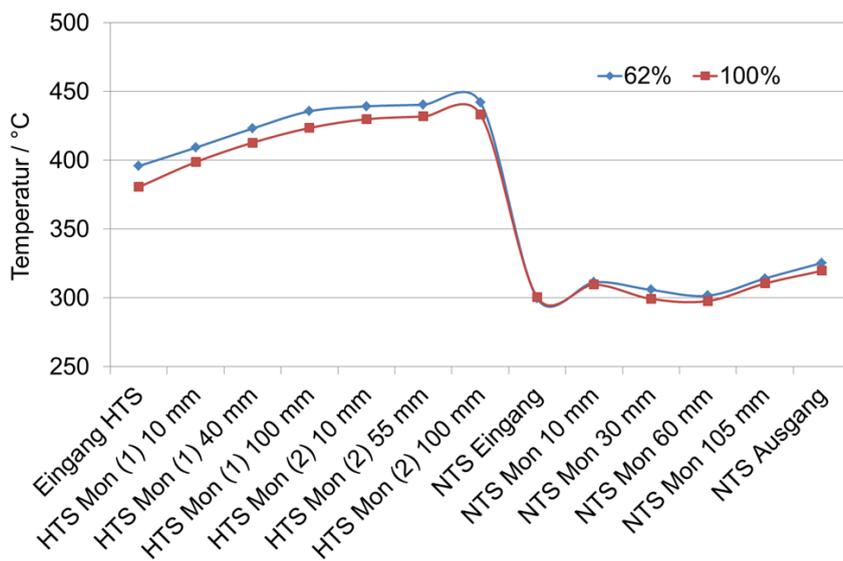


Abbildung 40: Temperaturverläufe in den Hochtemperatur- und Niedertemperaturstufen des Wasser-Gas-Shift-Reaktors WGS 4 bei Betrieb mit unterschiedlichen Leistungen des Fuel Processors.

#### II.1.2 Entwicklung einer HT-PEFC 5 kW

##### II.1.2.1 Lastenheft und Schnittstellendefinition

###### II.1.2.1.1 Betriebsbedingungen

Die Randbedingungen werden vorgegeben mit dem Hintergrund, einen effizienten und langzeitstabilen Stackbetrieb zu erreichen. Zum Teil können diese Randbedingungen im Vorfeld definiert werden, zum Teil werden sie im Verlaufe dieses Projektes noch ermittelt.

- Vor dem Betrieb mit Reformat muss der Stack auf 140 °C aufgeheizt werden. Erst dann darf der Stack elektrisch belastet werden. Die typische Betriebstemperatur beträgt 160 °C. Die Stacktemperatur darf kurzzeitig 180 °C betragen (Dauer kleiner ½ h)
- Als Temperiermedium zum Aufheizen und Kühlen des Stacks soll ein Wärmeträgeröl (s. II.1.2.2.3) verwendet werden. Das Wärmeträgeröl durchströmt den Stack und wird extern temperiert.
- Der Stack soll innerhalb einer Stunde auf 140 °C aufgeheizt werden.
- Die Abfahrprozedur erfolgt etwa einmal täglich nur mit den im System vorhandenen Gasen. Ob das Abkühlen auch bei kurzen Stillstandszeiten (<1 h) sinnvoll ist oder der Stack auf einem bestimmten Temperaturniveau gehalten wird, muss durch entsprechende Systemsimulationen geklärt werden.
- Der Stack ist im Betriebszustand in der Lage, eine Leistung von 0 bis 5 kW über der gesamten Stacklebensdauer zu generieren. Die Festlegung der Ausgangsspannung erfolgt dann im Rahmen der Systemintegration.

###### II.1.2.1.2 Schnittstellen

Im Zuge der Auslegung des integrierten HT-PEFC-Systems mit BTL-Kerosin als Kraftstoff mit einer Leistung von 5 kW<sub>el</sub>, wurden die folgenden Betriebsbedingungen definiert:

- Betriebstemperatur der Brennstoffzelle: 160 °C.
- Luftzahl der Kathode:  $\lambda_K = 1,5 - 2,5$
- Wasserstoff-Nutzungsgrad:  $u_t = 75 \% - 85 \%$  (entsprechend  $\lambda_A = 1,3 - 1,2$ )
- Zellspannung:  $U_z = 450 - 500 \text{ mV}$  (langfristiges Ziel: 550 – 650 mV)
- Zusammensetzung des Reformats vor der Anode: 21,4 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 1 % Vol.-% CO, 33,0 Vol.-% H<sub>2</sub>, 15,6 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 0,2 Vol.-% CH<sub>4</sub>, 28,5 Vol.-% N<sub>2</sub>, 0,3 Vol.-% Ar

Es wurden zudem die Schnittstellen zwischen den Arbeitspaketen definiert. Die Abteilung HPB (Hochtemperatur Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen) wird den Stack entwickeln und liefern. Die Gruppe Technische Chemie der Abteilung BGS (Brenngaserzeugung und Systeme) wird die Reaktoren für das Fuel-Processing entwickeln und liefern. Schließlich wird die Gruppe Systemtechnik der Brenngaserzeugung der Abteilung BGS das Gesamtsystem Brennstoffzelle entwickeln.

#### II.1.2.2 Konzeptentwicklung, Materialauswahl

##### II.1.2.2.1 Stackgeometrie

Die Stackgeometrie hängt wesentlich von den erreichbaren Stromdichten im Betriebspunkt ab. Zu Projektbeginn war bei einer Einzelzellspannung von 0,6 V eine Stromdichte von 180 mA/cm<sup>2</sup> bei Reformatbetrieb erreichbar. Hierbei wird von einer Stöchiometrie von 2 sowohl auf der Brenngas- als auch auf der Luftseite ausgegangen. Die Betriebstemperatur des Stacks liegt bei T = 160 °C. Aufgrund der Weiterentwicklung der kommerziellen MEAs konnte eine Erhöhung der Stromdichte auf 220 mA/cm<sup>2</sup> erreicht werden. Bei einer aktiven Fläche von 320 cm<sup>2</sup> pro Zelle würde ein 5 kW-Stack in diesem Betriebspunkt aus 119 Zellen bestehen. Bei einem mittelfristigen Spannungszielwert von 0,45 V pro Zelle (definiert für dieses Projekt) erscheint zu Projektbeginn eine Stromdichte von 500 mA/cm<sup>2</sup> als realistisch. Damit sinkt die Anzahl der erforderlichen Zellen für eine Stackleistung von 5 kW auf 70. Im Rahmen des Projekts sollen MEAs der Firma BASF eingesetzt werden.

Als Material für die Bipolarplatten kommt Graphit-Komposit zum Einsatz. Dieses Material hat seine Eignung sowohl im Forschungszentrum Jülich als auch bei anderen Instituten/Firmen unter Beweis gestellt. Metallische Bipolarplatten würden eine höhere volumetrische und gravimetrische Leistungsdichte erlauben. Derzeit ist die Verwendung von metallischen Bipolarplatten aufgrund der starken Korrosion in der sauren Umgebung, gekoppelt mit den hohen Temperaturen und den Potentialen, für langzeitstabile Stacks nur eingeschränkt möglich. Es existieren Beschichtungen, die das Lebensdauerproblem reduzieren, die Lebensdauer von graphitischen Materialien wird jedoch z. Z. nicht erreicht.

Im Sinne einer späteren einfachen Assemblierung sollen Zell/Stackkomponenten vorassembliert werden. Eine Vorassemblierung der zweigeteilten Bipolarplatte (Rückseite Anodenhalbschale mit Rückseite Kathodenhalbschale und integriertem Kühlflowfield) ist angestrebt. Da eine dauerhafte Abdichtung des Kühlflowfields mit konventionellen Dichtungen nur schwierig erreichbar ist, werden geeignete Materialien für eine nicht lösbare Verklebung untersucht.

Als Projektvorleistung wurde ein Stackkonzept mit einer aktiven Zellfläche von 200 cm<sup>2</sup> entwickelt und erfolgreich erprobt. Dieses Stackkonzept wird im Verlaufe des Projektes verwendet, um mit entsprechenden Shortstacks Betriebserfahrungen zu sammeln und Betriebsdaten zu ermitteln. Der Aufbau eines 5 kW-Stacks mit dieser Geometrie ist aufgrund einer zu hohen erforderlichen Zellenzahl (112) technisch nicht sinnvoll. Das geometrische Scale-up von 200 cm<sup>2</sup> auf 320 cm<sup>2</sup> aktive Zellfläche ist eine der wesentlichen Herausforderungen für die Stackkonstruktion.

##### II.1.2.2.2 Flowfieldkonzept

Im Gegensatz zur „klassischen“ PEFC, die bei einer Arbeitstemperatur unter 100 °C betrieben wird, arbeitet die HT-PEFC bei Temperaturen von 160 °C. Als Konsequenz sind die typischen Zweiphasenphänomene, die in der klassischen PEFC zu berücksichtigen sind, nicht vorhanden. Die der Zweiphasenströmung geschuldeten komplizierten Flowfieldstrukturen der klassischen PEFC müssen somit nicht als Basis für die HT-PEFC Flowfieldentwicklung herangezogen werden. Einfache Flowfieldstrukturen analog zur SOFC sind möglich. Im Rahmen des Flowfieldkonzeptes werden somit gerade Strömungsverteiler

## **Verbundvorhaben EFFESYS**

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

bzw. Strömungsverteiler mit leicht gewellten (mäandrierenden) Strukturen bevorzugt. Die Strukturen wurden in Graphit-Komposit Materialien eingefräst. Die Kanäle für das Kühlflowfield wurden auf der Rückseite der Kathoden-Bipolarplatten eingefräst. Die Bipolarplatte der Anodenseite ist auf ihrer Rückseite glatt.

Die phosphorsäurebeladenen Polybenzimidazol-Membranen einer HT-PEFC trennen die anodenseitigen und kathodenseitigen Gasräume. Eine zu hohe Druckdifferenz zwischen diesen Gasräumen kann zur Zerstörung der Membran und demzufolge zu einem Ausfall eines kompletten Stacks führen. Die anoden- und kathodenseitigen Strömungsverteiler wurden deshalb so ausgelegt, dass eine Druckdifferenz von 50 mbar im Betrieb des Stacks nicht überschritten wird. Die anodenseitigen Strömungsverteiler werden mit Reformat, welches aus Kerosin gewonnen wird, beaufschlagt. Die kathodenseitigen Verteiler werden mit Luft beaufschlagt. Als Strömungsrichtung für die anoden- bzw. kathodenseitigen Strömungskanäle sind Gleich- oder Gegenstrom möglich.

#### *II.1.2.2.3 Kühlkonzept*

Wesentliches Merkmal des entwickelten Kühlkonzeptes ist die Teilung der Bipolarplatte in zwei Halbschalen. Die Kühlelemente werden bei allen Ausführungen zwischen die Halbschalen eingefügt. Konstruktiv ausgeführt werden zwei Varianten:

- Einfräsen der Strömungsverteilerstruktur für das Kühlmittel in eine der Halbschalen und Abdichten der Struktur im Rahmen der Stackverspannung
- Einlegen von gekapselten „Kühlzellen“ mit interner Strömungsverteilerstruktur zwischen die Halbschalen

Die Kühlung des Stacks soll mit einem Thermoöl in einem Kühlflowfield erfolgen. Bei der ersten Variante befinden sich die Kanäle auf der Rückseite der Kathodenplatte. Der maximal zulässige Druckverlust bei der Kühlmitteldurchströmung des Stacks ist 200 mbar. Die Strömungsrichtung des Kühlmediums soll im Gleich- bzw. Gegenstrom zur Gasführung erfolgen. Der unvermeidliche Temperaturgradient zwischen Ein- und Austritt des Kühlmediums findet somit entlang der Kanäle und nicht quer zu diesen statt. Tests sollen zeigen, welche Strömungsrichtung die bessere ist. Ein Gleichstrom mit dem Anodengas könnte Vorteile in Bezug auf die CO-Verträglichkeit haben. Ein Ansteigen der Temperatur könnte die zunehmende CO-Konzentration in Strömungsrichtung eventuell kompensieren. Diese Hypothese konnte im Rahmen des Projektes bestätigt werden. Bei der zweiten Variante haben die Kühlzellen außenliegende Anschlüsse für den Ein- und Austritt des Thermoöls. Das Kühlflowfield soll bei beiden Varianten vergleichbar ausgeführt werden.

#### *II.1.2.2.4 Dichtungen*

Wesentliches Merkmal eines Stack- bzw. Stapelaufbaus ist die wiederkehrende Abfolge von planaren Elementen. Bei der Durchströmung des verspannten Stacks mit Gasen und Kühlmitteln müssen diese Elemente abgedichtet werden, wobei an die Dichtwerkstoffe unterschiedliche Anforderungen gestellt werden.

Im Rahmen der Dichtaufgaben muss dauerhaft folgendes vermieden werden:

- Vermischung von Anodengas, Kathodengas und Kühlmittel
- Übertritt von Kühlmittel in den Kathoden- bzw. Anodenraum

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

- Austritt der Gase und Kühlmittel zur Umgebung (Leckage)

Weiterhin gibt es zusätzliche, unterschiedliche Anforderungen an die Dichtungen. Bei der Abdichtung der Bipolarplatten-Halbschalen müssen diese elektrisch leitfähig sein. Die MEA-Dichtung dagegen ist elektrisch isolierend auszuführen. Die Dichtungswerkstoffe müssen temperaturbeständig bis ca. 200 °C und Phosphorsäure- bzw. Öl-resistent sein.

Da diese Dichtaufgaben nur mit unterschiedlichen Dichtwerkstoffen zu erfüllen sind, ist die Gesamtaufgabe aus mechanischer Sicht alles andere als trivial. Alle Dichtstellen müssen bei der Stackassemblierung und –verspannung ausreichend technisch dicht sein und bei Temperaturwechseln auch dicht bleiben.

Neben dem Abdichten mit Einlegedichtungen soll im Rahmen dieses Projektes auch das dichte Verkleben von Stackkomponenten untersucht werden.

#### II.1.2.2.5 Endplatten und Verspannung

Endplatten sollen aus Gewichtsgründen aus eloxiertem Aluminium bestehen. Die ausreichende Festigkeit ist gegebenenfalls durch eine geeignete Berippung zu erreichen. Der Stack soll durch Zuganker verspannt werden. Zum Ausgleich der thermischen Ausdehnung des Stacks sind Federscheiben vorgesehen.

#### II.1.2.3 Stackkonstruktion

Innerhalb des Projektes wurden verschiedene Stackgenerationen erarbeitet. Ein Überblick findet sich in der folgenden Tabelle 7:

Tabelle 7: Übersicht über die verschiedenen Stackgenerationen

	<b>Aktive Fläche</b>	<b>Abdichtung der Kühlseite</b>	<b>Lebensdauer</b>
Generation 1	200 cm <sup>2</sup>	O-Ringe	50 h
Generation 2	200 cm <sup>2</sup>	Sigraflex	1000 h
Generation 3	200 cm <sup>2</sup>	Verklebung	> 2000 h
Generation 4	320 cm <sup>2</sup>	Verklebung	keine Dauertests
Generation 5	320 cm <sup>2</sup>	gekapselte Kühlzellen	Einzelmodulvortests bis 750 h

#### II.1.2.3.1 Strömungsverteiler

Um einen Stack möglichst effizient zu betreiben, ist die Strömungsverteilung auf die einzelnen Zellen - das Stack-Manifold - von großer Bedeutung. Um eine möglichst homogene Aufteilung der Gase auf alle Zellen zu erreichen, ist es erforderlich, die Wechselwirkungen zwischen dem Druckverlust von Stack und Zelle, sowie zwischen den Einlass- und Auslassmanifolds zu untersuchen. Mit einer rein analytischen Simulation ist es nicht möglich, die komplexen Strömungseffekte zu berücksichtigen. Aus diesem Grund bietet sich eine numerische CFD-Analyse als effektive und kostengünstige Alternative an. Die Geometrie des Verteiler- und Sammlermanifolds (Stack Generation 4) wurde aus dem CAD-

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Model exportiert und zusammen mit den abstrahierten Zellen (poröse Volumina) zu einem Shortstack zusammengefügt (Abbildung 41).

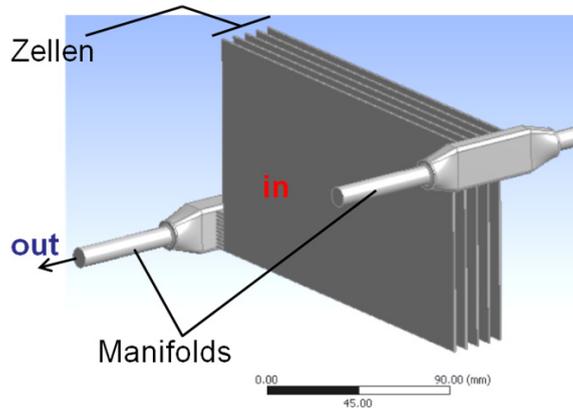


Abbildung 41: Stack-Manifolds mit 5 Zellen

Basierend auf den Erfahrungen der Stackgenerationen 2 und 3 wurde für die Generation 4, welche eine aktive Fläche von 320 cm<sup>2</sup> aufweist, das Design der anoden- und kathodenseitigen Flowfields angepasst (Abbildung 42, linke Seite).

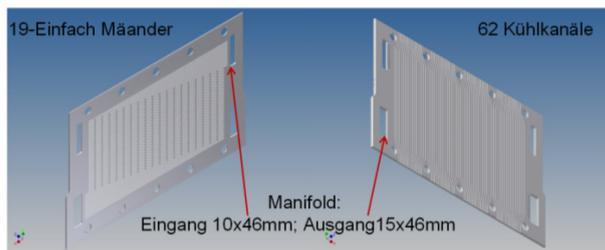
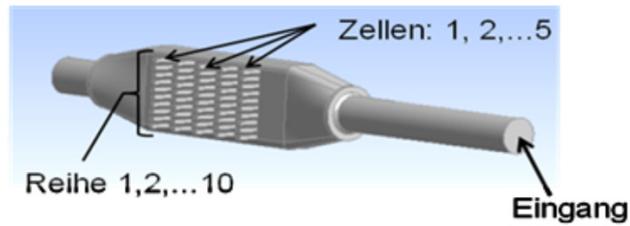


Abbildung 42: Strömungskanäle für die Stackgeneration 4

Die Berechnung der Brenngasverteilung auf der Anodenseite wurde für den Fall reinen Wasserstoffs durchgeführt. Die Anodenseite ist wegen des kleineren Massenstroms im reinen Wasserstoffbetrieb kritischer im Vergleich zu der Kathodenseite. Der Massenstrom am Eingang entspricht dem Betriebspunkt mit der Stromdichte  $i_1 = 0,2$  bzw.  $i_2 = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$  und einer Wasserstoffüberschusszahl von  $\lambda_1 = 1,2$  bzw.  $\lambda_2 = 2$ . Der Einlassmanifold besteht aus einem kreisförmigen Zulauf und dem eigentlichen Verteilerkanal mit rechteckigem Querschnitt. Die Geometrien sind über einen Diffusor miteinander verbunden. Es werden insgesamt 5 Zellen betrachtet. Jede Zelle wird über 10 Kanäle (1 mm x 1 mm) mit Gasen versorgt (Abbildung 43).

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System



Betriebsparameter BP1	
Stromdichte ( $A/cm^2$ )	0.2
Gas	$H_2$
$\lambda_{H_2}$ (Äquivalent)	1.2
<b>Modellierungsgrad:</b>	
Manifold	Detail
Zellen	Porös

Betriebsparameter BP2	
Stromdichte ( $A/cm^2$ )	0.6
Gas	Luft
$\lambda_{Luft}$ (Äquivalent)	2
<b>Modellierungsgrad:</b>	
Manifold	Detail
Zellen	Porös

Abbildung 43: Darstellung des Einlassmanifolds und betrachtete Betriebsparameter

Im ersten Fall wurde die Simulation für die Betriebspunkte (BP1 und BP2) unter der Annahme des konstanten Massenstroms durchgeführt (kein Verbrauch). Die dimensionslosen Verteilungskoeffizienten ( $m_{real}/m_{theor.}$ ) sind in Tabelle 8 und Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 8: Verteilungskoeffizienten ( $m_{real}/m_{theor.}$ ) für BP1

Reihe	Zelle 1	Zelle 2	Zelle 3	Zelle 4	Zelle 5
1	0.83	0.80	0.84	0.79	0.89
2	1.05	1.06	1.04	1.01	1.04
3	0.97	1.02	0.99	1.16	0.98
4	1.02	1.13	1.08	1.05	0.98
5	1.09	0.96	1.03	0.99	1.11
6	1.06	1.04	1.01	0.97	1.01
7	1.08	1.07	1.05	1.02	1.05
8	1.01	0.98	1.15	1.09	1.02
9	1.12	1.12	1.03	1.08	1.11
10	0.76	0.79	0.74	0.79	0.77

Tabelle 9: Verteilungskoeffizienten ( $m_{real}/m_{theor.}$ ) für BP2

Reihe	Zelle 1	Zelle 2	Zelle 3	Zelle 4	Zelle 5
1	0.88	0.87	0.88	0.87	0.91
2	1.01	1.00	1.01	0.99	1.03
3	1.00	1.03	1.01	1.09	0.99
4	1.03	1.09	1.03	1.04	1.03
5	1.11	0.99	1.08	1.05	1.07
6	1.04	1.05	1.05	1.01	1.03
7	1.08	1.08	1.06	1.02	1.05
8	1.03	1.01	1.08	1.07	1.04
9	1.07	1.06	1.01	1.06	1.05
10	0.78	0.82	0.80	0.80	0.81

Aus der CFD Analyse folgt:

1. Im Mittel ist eine homogene Verteilung der Gase vom Stack-Manifold in die Zellen erreicht.
2. Die oberste und unterste Kanalreihe wird bis zu 20 % unterversorgt, was bei kleinen  $\lambda$ -Werten zu Problemen führen könnte. Der Grund dafür liegt in der Nähe dieser Kanäle zur Wand. Für die Manifold-Optimierung sollte ein größerer Abstand der benachbarten Wände zu den Kanälen gewählt werden.
3. Bei kleineren  $\lambda$ -Werten ist diese Ungleichmäßigkeit ausgeprägter als bei größeren (parabolisches Geschwindigkeitsprofil ist stärker ausgeprägt).

Die Druckverteilung zwischen dem Eingangs- und Ausgangsmanifold ist in Abbildung 44 zu sehen. Die Druckverläufe sind parallel zueinander, was einem optimalen Verlauf entspricht.

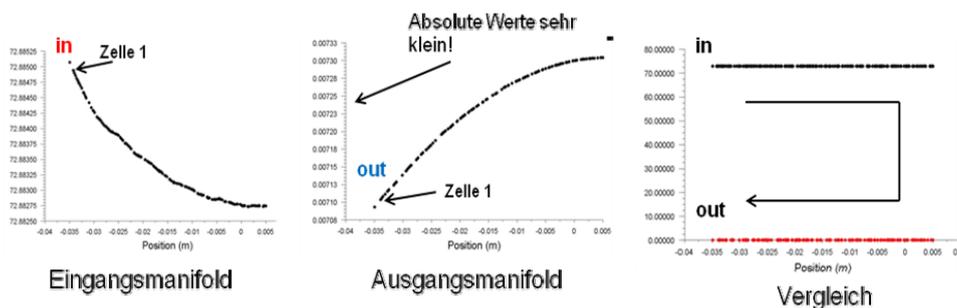


Abbildung 44: Druckverlauf (Pa) in den Manifolds

Eine weitere Analyse unter Berücksichtigung des Gasverbrauchs wurde für die bereits genannten Betriebspunkte durchgeführt. Der Wasserstoffverbrauch wurde dabei als Massensenke modelliert. Die Resultate ergaben keine bedeutende Veränderung in der Gasverteilung im Vergleich zum konstanten Massenstrom. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Gasverteilung in die Zellen weitestgehend gleichmäßig erfolgt. Der Druckverlauf in den Manifolds zeigt ein mögliches Potential für die Reduzierung des Manifold-Querschnitts auf. Beim Übergang vom kreisförmigen Zulauf in den Manifold ist bei der nächsten Stackgeneration der Diffusor auf mögliche Strömungsablösung zu untersuchen.

#### II.1.2.3.2 Kühlung

Die Kühlung hat wesentlichen Einfluss auf das Betriebsverhalten und die Lebensdauer des Stacks. Darüber hinaus ist der Einfluss auf den Systemwirkungsgrad (Druckverlust) zu berücksichtigen. Um einen ersten Überblick über die prinzipiell für den Einsatz in einer HT-PEFC verwendeten Temperierkonzepte zu bekommen, sind in Abbildung 45 die theoretisch möglichen Temperiermethoden dargestellt.

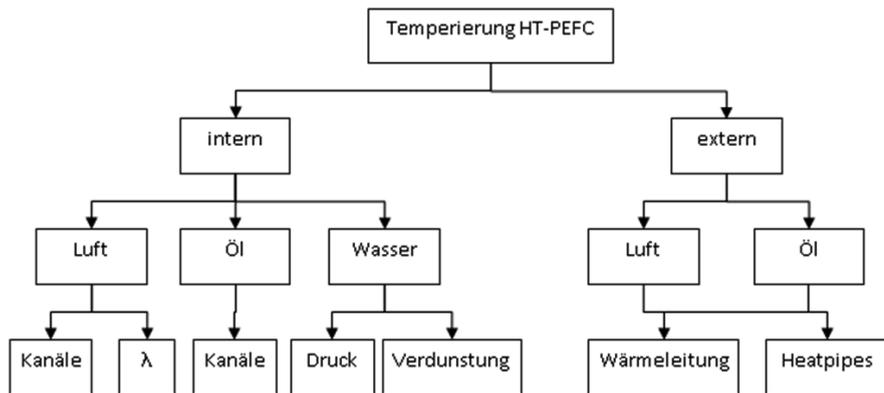


Abbildung 45: Übersicht Temperierkonzepte

Für die hier beschriebenen Temperierkonzepte wird prinzipiell zwischen interner und externer Temperierung unterschieden. Bei der internen Temperierung strömt ein flüssiger oder gasförmiger Wärmeträger durch den Stack hindurch und nimmt dabei im Wesentlichen durch erzwungene Konvektion die in den MEAs erzeugte Wärme auf oder gibt Wärme von extern an den Stack ab. Der Wärmetransport zwischen den MEAs und den Strömungsstrukturen des Temperiermediums erfolgt aufgrund der durch die Temperaturdifferenz getriebenen Wärmeleitung.

Eine im NT-PEFC-Bereich teilweise eingesetzte Temperiermethode ist die erzwungene konvektive Luftkühlung auf der Kathodenseite mit entsprechend bemessenem Luftüberschuss. Bei der NT-PEFC kann der Luftüberschuss jedoch nicht beliebig groß sein, da die Gefahr der Membranaustrocknung besteht. Bei der HT-PEFC kann es zu einem Austrag der als Elektrolyt verwendeten Phosphorsäure kommen. Diese Art der Temperierung eignet sich nur für HT- und NT-PEFC-Stacks der kleineren Leistungsklasse ( $<< 1$  kW). Eine interne Temperierung kann auch durch einen separaten, direkt durch den Stack geleiteten Wärmeträgerkreislauf, der ein flüssiges (z.B. Wärmeträgeröl, Wasser) oder gasförmiges Wärmeträgermedium (z.B. Luft) verwendet, erfolgen. Die Stack-interne Wärmeübertragung wird mit Hilfe zusätzlicher Strömungsverteilerstrukturen unterstützt. Die Verwendung von Luft bringt den Vorteil, dass die Gefahr einer MEA-Vergiftung bei Leckagen ausgeschlossen werden kann. Nachteilig ist jedoch die geringe Wärmekapazität von Luft. Insbesondere bei HT-PEFC-Stacks der kW-Klasse, bei denen der Anteil der Wärmeverluste über die äußeren Oberflächen verhältnismäßig gering ist, sind die erforderlichen Luftvolumenströme sehr hoch. Hohe Leistungsaufnahmen der Lüfter bzw. Verdichter senken den Systemwirkungsgrad. Hinzu kommt, dass die ausgekoppelte Wärme für eine Einkopplung in andere Prozesse schwieriger nutzbar ist als dies beispielsweise mit Wärmeträgeröl der Fall ist. Für HT-PEFCs mit mehr als 1 kW elektrische Leistung im Verbund mit einem Brenngaserzeugungssystem bietet sich also eine Flüssigkeitstemperierung (Wasser oder Wärmeträgeröl) an, die durch extra dafür vorgesehene Kanäle innerhalb der Brennstoffzelle fließt. Bei der Temperierung mit Wasser ist zu beachten, dass es bei den Betriebstemperaturen in der HT-PEFC entweder zu Verdampfung des flüssigen Wassers kommt oder der Wasserkreislauf nur unter hohem Druck betrieben werden kann (bei 180 °C

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

ca. 10 bar). Die Auslegung einer Temperierung, die den Phasenwechsel des Wassers ausnutzt, bedarf einer komplexen Regelung. Weiterhin gibt es Konzepte für die externe Temperierung. Dabei erfolgt der Wärmetransport mittels Leitung an die Oberfläche des Stacks. Dort erfolgt ein Wärmeübergang entweder mittels erzwungener Konvektion an ein strömendes Wärmeträgermedium (z.B. Luft, Wärmeträgeröl) oder mittels freier Konvektion und Strahlung an die Umgebung. Der Wärmeaustrag durch freie Konvektion und Abstrahlung an der Oberfläche des Brennstoffzellenstapels entspräche einer reinen passiven Kühlung. Passive Kühlung bedeutet, dass ohne zusätzliche Energieaufwendung eine Kühlung des Brennstoffzellenstapels erreicht wird. Im Gegensatz zur aktiven Temperierung ist jedoch hiermit kein Aufheizen des Stacks im Anfahrbetrieb möglich. Es werden beispielsweise elektrische Zusatzheizungen benötigt. Die Effizienz kann durch eine zusätzliche Oberflächenvergrößerung (z.B. Kühlrippen oder Kühlplatten) gesteigert werden. Eine passive Kühlung ist allerdings immer in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern wie beispielsweise Baugröße des Stacks, Anzahl der Zellen und Menge der erzeugten Wärme limitiert. Ein weiteres Temperierkonzept ist die externe aktive Temperierung für die HT-PEFC. Diese Art der Temperierung bietet den Vorteil, dass eine Abdichtung im Inneren der Zelle entfällt und außerdem ein hoher Temperaturgradient zwischen dem Entstehungsort der abzuführenden Wärme und dem Wärmeträgermedium bestehen kann. Im Allgemeinen wird die externe Temperierung jedoch durch die Zellgröße beschränkt. Eine Verbesserung der Wärmeleitung an die Oberfläche lässt sich aber durch den Einsatz von hoch wärmeleitfähigen Materialien wie beispielsweise Kupfer oder Heatpipes realisieren. Somit wäre eine externe Temperierung auch bei hohen Stackleistungen ( $> 1 \text{ kW}$ ) möglich.

Aufgrund der beschriebenen Abhängigkeiten erwies sich der Einsatz von Wärmeträgeröl zur Temperierung im Rahmen des gesamten Systems als günstigstes Konzept. Bei den Stackgenerationen 2 und 3 (aktive Fläche von  $200 \text{ cm}^2$ ) wurde mit der verwendeten integrierten aktiven Ölkühlung eine für die Lebensdauer des Stacks optimierte Temperaturverteilung im Stack erreicht. Es zeigte sich außerdem, dass eine ausreichend homogene Temperaturverteilung über der aktiven Fläche, die für eine homogene Stromproduktion wichtig ist, gewährleistet werden konnte. Aus dieser Sicht hat sich die eingesetzte aktive Ölkühlung für das Betriebsverhalten der bisherigen HT-PEFC Stackgenerationen als prädestiniert erwiesen. Während des Laborbetriebs zeigte sich jedoch, dass eine aufwendige Abdichtung sowohl zur Umgebung als auch zur Gasseite hin zwingend erforderlich ist. Um eine für die vorgesehene Lebensdauer des Stacks erforderliche dauerhafte Abdichtung zu gewährleisten, sind deshalb für eine anzustrebende Serienfertigung Modifizierungen des Kühlkonzeptes notwendig. Eine einfache Möglichkeit besteht in der Kühlung von nur jeder zweiten oder dritten Zelle im Stack. Der Vorteil dieses Konzeptes ist ein geringer Dichtungsaufwand verbunden mit einer Kostenreduktion bei ansonsten gleichbleibendem Stackkonzept. Als Nachteil muss ein erhöhter Temperaturgradient im Stack in Kauf genommen werden. Die zu erwartende Temperaturverteilung wurde vorab in einer 3D CFD-Simulation ermittelt. Das CFD Modell ist in Abbildung 46 dargestellt.

# Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

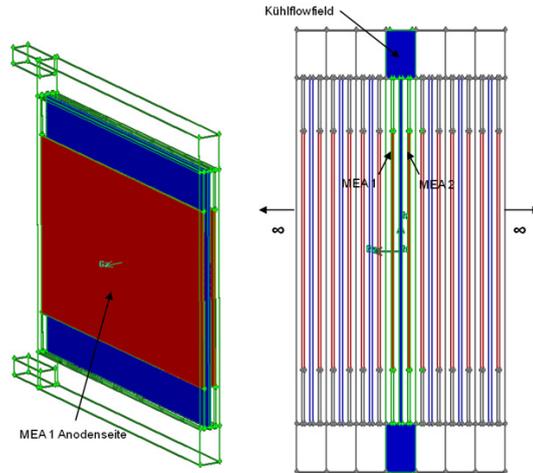


Abbildung 46: Modell eines unendlich ausgedehnten Stapels mit einer Kühlung von jeder zweiten Zelle

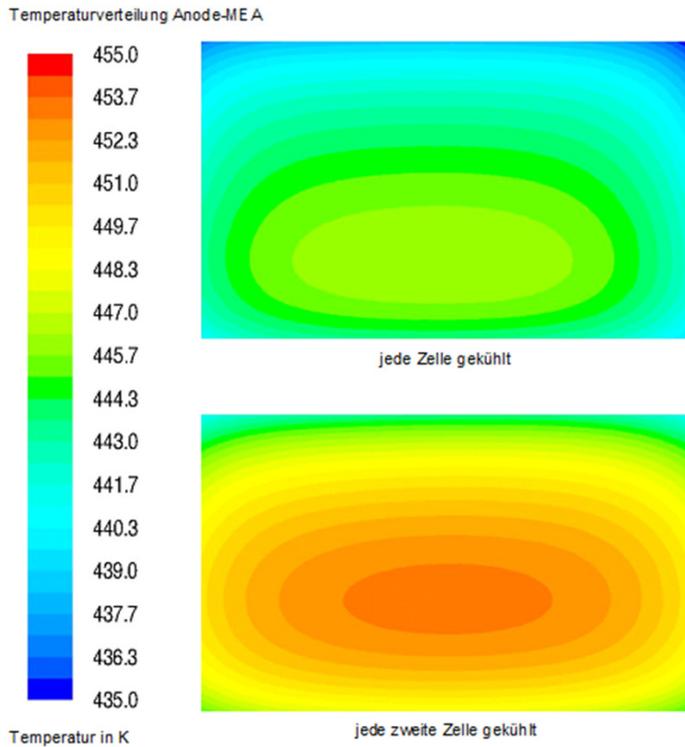


Abbildung 47: Simulierte Temperaturverteilung auf der aktiven Fläche

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Für den hier simulierten Betriebspunkt ist die Temperatur an den beiden MEA-GDL-Anodengrenzflächen mit 177 °C im Vergleich zur MEA-GDL-Anodengrenzfläche des Modells, bei dem jede Zelle gekühlt wird, deutlich höher (s. Abbildung 47). Eine ausreichende Kühlung ist aber auch für das Konzept der nur an jeder zweiten Zelle gekühlten HT-PEFC gegeben, jedoch ist bei niedrigen Stromdichten die Betriebstemperatur zu niedrig, da eine ausreichende Heizleistung nicht mehr gegeben ist. Folglich muss das Temperaturmanagement an den Aufbau des Brennstoffzellenstapels angepasst werden. Daher ist eine geregelte aktive Kühlung zu verwenden. Alternativ besteht die Möglichkeit, den Stromdichtebereich einzuschränken oder die Randbedingungen wie beispielsweise den Wärmeträgeröl-Volumenstrom anzupassen.

Als Ergebnis der Manifold- und Kanalauslegung sowie der „Best-Case“-Auswahl aller Simulationen und Vorversuche wurde entschieden, eine Kühlzelle nach jeweils 3 elektrochemischen Zellen einzusetzen. Abbildung 48 zeigt den Einbau der gekapselten Temperierzellen und eine Detailaufnahme der inneren Ölverteilerstruktur. Die Temperierzellen bestehen aus Edelstahl (Werkstoff-Nr. 1.4571). Der Einbau der Temperierzellen erfolgt zwischen zwei Bipolarplatten-Halbschalen. Die Abdichtung der Gasmanifolds wird durch die Einlage einer elektrisch leitenden Flachdichtung aus expandiertem Graphit (Sigraflex®) auf beiden Seiten der Temperierzelle erreicht. Die Temperierzellen haben bei U-förmiger Strömungskonfiguration eine Verteilerquerschnittsfläche von 8x8 mm<sup>2</sup> sowie eine Sammlerquerschnittsfläche von 8x15 mm<sup>2</sup>. Insgesamt 60 Kanäle haben eine Querschnittsfläche von jeweils 2x2 mm<sup>2</sup>. Mithilfe eines Hartlötverfahrens wird die Temperierzelle durch einen ebenen Deckel dicht verschlossen. Hierbei wird eine Lötfolie, bestehend aus einer Ni-Basislegierung, so zugeschnitten, dass sie lediglich die Stege und die äußere Umrandung der Ölverteilerstruktur abdeckt. Nach Auflegen des Deckels wird der Aufbau mit etwa 10 kg Zusatzgewichten beschwert und verweilt für 6 bis 8 Stunden bei ca. 1000 °C in einem Ofen. Die technische Dichtheit der Verbindung wurde mit einem Drucktest geprüft.

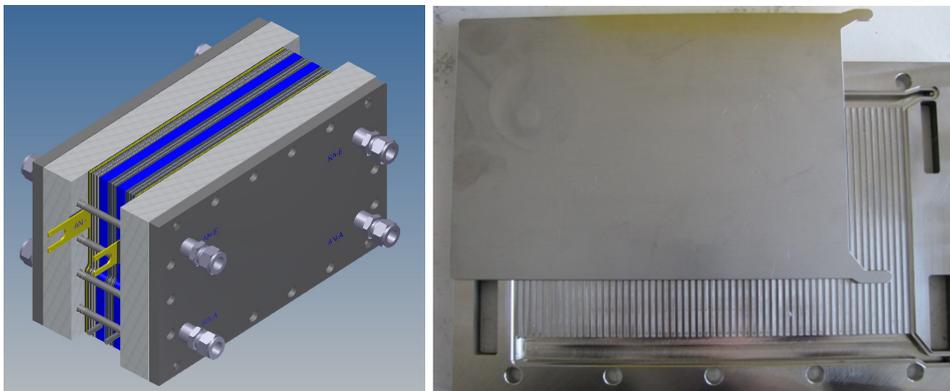


Abbildung 48: Kühlkonzept Stack IV 2011, links: CAD-Zeichnung Einbau gekapselte Temperierzellen (blau) im Stackmodul, rechts: Foto Ölverteilerstruktur in gekapselter Temperierzelle und geöffnetem Deckel

## **Verbundvorhaben EFFESYS**

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Diese Konfiguration hat sich im Testbetrieb als sehr leistungsfähig und zuverlässig erwiesen. Der HT-PEFC-Stack konnte damit in dem für Reformatbetrieb vorgesehenen Betriebsbereich sowohl ausreichend gekühlt als auch im Anfahrbetrieb erwärmt werden. Leckagen und damit verbundene Gefahren der MEA-Kontamination wurden erfolgreich unterbunden.

#### *II.1.2.3.3 Dichtungen*

##### Dichtung der Kühlseite

Ein wesentlicher Aspekt, der sich bei den ersten Tests herausstellte, war die nicht hinreichende Zuverlässigkeit der Abdichtung des Kühlflowfields bei Kühlung mit Öl. Die ersten beiden 5-zelligen Stacks fielen nach weniger als 50 h aus. Eine Analyse der Ursachen zeigte, dass eine Ölundichtigkeit sowohl nach außen als auch in die Gasräume der Grund für die Ausfälle war. Das Konzept mit O-Ring Dichtungen wurde hierauf nicht weiter verfolgt. Die Abdichtung erfolgte in den nachfolgenden Stacks über eine per Hand zugeschnittene Sigraflex®-Dichtung (SGL). Darüber hinaus wurden die Stacks zusätzlich mit einem polymeren Dichtmittel von außen abgedichtet. Hierzu war es notwendig, eine entsprechende Nut zwischen den anodischen und kathodischen Bipolarplatten einzufügen.

Darüber hinaus erwies es sich als notwendig, die Präzision des Zusammenbaus zu erhöhen. Aufgrund des Funktionsmustercharakters der Stacks kam eine automatisierte Assemblierung nicht in Frage. Die Stacks sollten weiterhin manuell zusammengebaut werden. Um die notwendige Präzision sicherzustellen, wurde eine Assemblierungsvorrichtung gebaut. Die beiden Modifikationen (Dichtung und Assemblierungshilfe) zeigten in ihrem Zusammenwirken den gewünschten Erfolg. Die Stacks konnten bis max. 1000 h betrieben werden.

Nach einigen hundert Stunden zeigte sich jedoch eine geringe, mit der Zeit zunehmende Undichtigkeit. Diese Undichtigkeit nach außen war der limitierende Faktor für die Betriebsdauer. Aus diesem Grunde wurde das Verkleben der Bipolarplatten in einem Vormontageschritt geprüft. In Vorversuchen wurden verschiedene Klebstoffe auf Säure- und Temperaturbeständigkeit getestet.

Aufgrund der Erfahrungen mit der Stackgeneration 2 erschien es für den Projektfortschritt sinnvoll, eine weitere Stackgeneration zu entwickeln und zu bauen, um die Lebensdauer zu erhöhen. Die Generation 3 basiert auf den Geometrien der Generation 2. Der wesentliche Unterschied zu den Vorgängergenerationen ist die Abdichtung der Kühlflowfieldseite. Durch intensive Vorversuche konnten Materialien spezifiziert werden, die eine Verklebung der graphitischen Bipolarplatten erlauben und gleichzeitig eine Resistenz gegen das verwendete Kühlmedium (Öl) bei 160 °C aufweisen. Diese Ergebnisse sind die Grundlage für die 4. Stackgeneration, welche eine vergrößerte aktive Fläche aufweist. Dieser Stack hat ebenfalls verklebte Bipolarplatten-Halbschalen mit internem Kühlflowfield.

##### Dichtung der Brenngasseite

Bei den Untersuchungen zum Dichtungsmaterial (Stackgeneration 2 und 3) standen vor allem funktionale Kriterien (s. II.1.2.2.4) im Vordergrund. Diese führten dann zur Auswahl der geeigneten Dichtungsmaterialien für das verwendete Stackkonzept. In Abbildung 49 sind für das Stackkonzept mit einer aktiven Fläche von 200 cm<sup>2</sup> die verwendeten Dichtungen aufgeführt.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

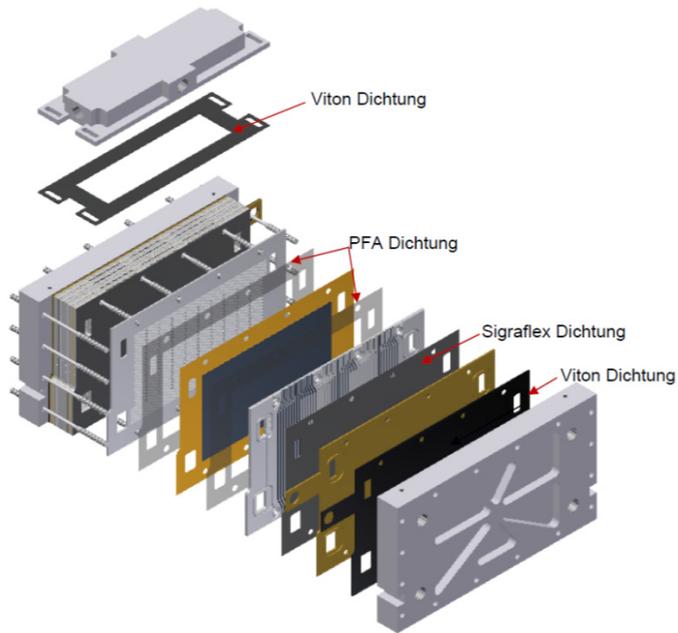


Abbildung 49: Verwendete Dichtungen in einem Stack mit 200 cm<sup>2</sup> aktiver Fläche

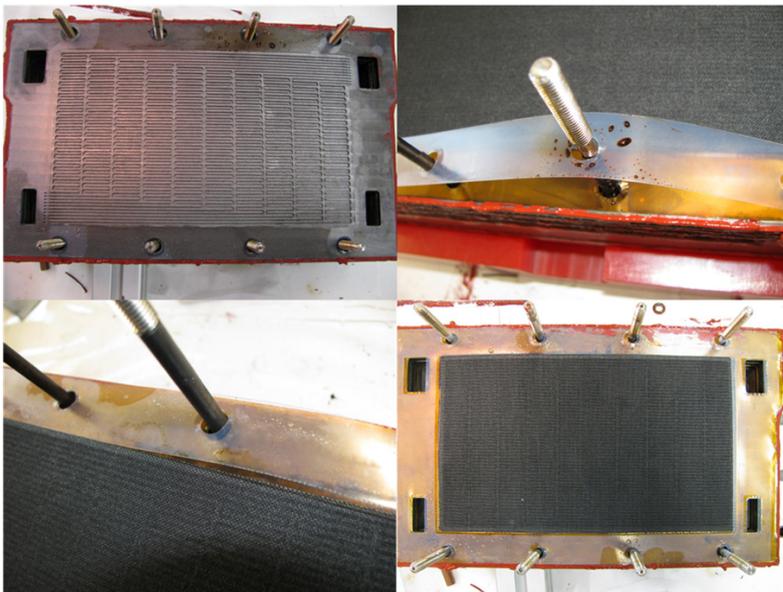


Abbildung 50: Öl-Undichtigkeiten im Bereich der MEA

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Im Bereich der MEA muss neben der Gewährleistung der Gasdichtigkeit vor allem ein Eindringen von Wärmeträgeröl verhindert werden. Die bisher eingesetzte PFA-Flachdichtung in einer Materialdicke von 350 µm fungiert zusätzlich als mechanischer Anschlag, um die Verpressung der MEA im Bereich der Vorgaben des Herstellers einzustellen. Während des Stackbetriebs erfüllte die PFA-Dichtung überwiegend die an sie gestellten Anforderungen bezüglich der Dichtigkeit. In einigen wenigen Stacks stellte sich nach der Deassemblierung jedoch heraus, dass in manchen Zellen Wärmeträgeröl von der Öl- auf die Gasseite gelangt ist. Anhand von Abbildung 50 ist dies gut zu erkennen.

Obwohl dieses vereinzelt auftretende Versagen der Dichtwirkung nicht zwangsläufig auf das eingesetzte PFA-Material zurückzuführen ist, wurde in einer experimentellen Untersuchung ein alternatives Dichtungsmaterial getestet. Einige wesentliche Anforderungen an das Dichtungsmaterial für den Einsatz an dieser Stelle der HT-PEM Brennstoffzelle sind hier aufgeführt:

- chemische Beständigkeit gegenüber Wärmeträgeröl, konzentrierter Phosphorsäure, Wasserstoff, Wasserdampf, CO und Luft bei 200 °C
- thermische Beständigkeit bis 200 °C
- minimale elektrische Leitfähigkeit ( $< 5 \mu\text{S}/\text{cm}$ )
- gasdicht, möglichst geringe Durchlässigkeit von Wasserstoff ( $< 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) und Luft ( $< 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )
- Langzeitstabilität ( $> 5000 \text{ h}$ )
- druckbeständig: Anpresskrafterhaltung (geringer Druckverformungsrest / geringes oder kein Kriechen)
- elastisch verformbar (aufgrund von Thermozyklen kommt es zu einer dynamischen Belastung)
- keine Lösungsprodukte (Ionen etc. schädigen MEA, Katalysator und GDL)

Als ein Material, welches diese Anforderungen erfüllt, hat sich PTFE (Teflon) herausgestellt. Es hat sich gezeigt, dass bei der mechanischen Verarbeitung (Stanzen) weniger manuelle Nacharbeit erforderlich ist. Dies könnte bei einer industriellen Massenfertigung einen weiteren Vorteil bringen.

#### II.1.2.3.4 Endplatten

##### Shortstacks

Die Endplatten des ersten Shortstacks wurden aus Aluminium gefertigt. Abbildung 51 zeigt die gewichtsreduzierte Variante mit gezielten Aussparungen bei Aufrechterhaltung der mechanischen Festigkeit bzw. Steifigkeit der Endplatte.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

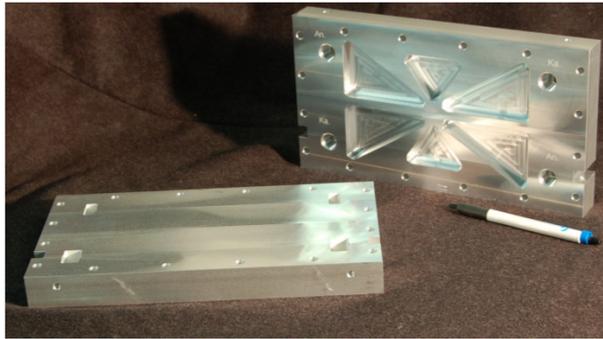


Abbildung 51: Endplatten des Shortstacks

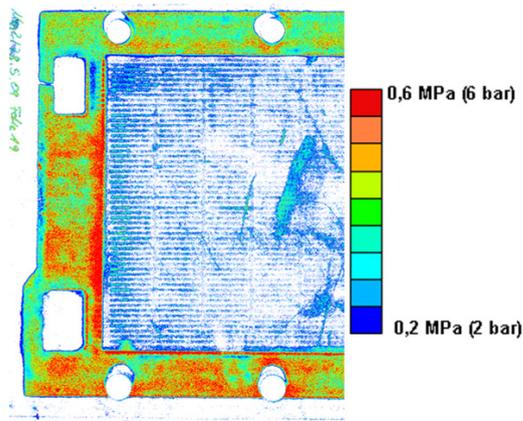


Abbildung 52: Druckmessung

Das Verpressen des Shortstacks erfolgt mit Hilfe von 16 Zugankern. Dabei wird der Anpressdruck über das Drehmoment der Schrauben gesteuert. Für Stacks ist die Montage mit einer Vorspannkraft geplant. Die Überprüfung des Anpressdruckes zeigt insbesondere im Bereich der MEA noch Inhomogenitäten. So ist in Abbildung 52 zu sehen, dass der Druck zur MEA-Mitte hin abnimmt. Eine Möglichkeit, die Druckverteilung zu homogenisieren besteht z. B. in der Ballierung der Endplatten. Weitere Untersuchungen zu diesem Themenkomplex stehen noch aus und werden im Rahmen dieses Projektes auch nicht durchgeführt. Die Anpresskraft wird im Betriebszustand und auch bei Temperaturwechseln durch Tellerfedern sichergestellt.

Um die gravimetrische Leistungsdichte weiter zu verbessern, ist eine Verrippung der Endplatte (siehe Abbildung 53) vorgesehen. Hierdurch ist eine Verringerung des Endplattengewichtes um 50 % unter Beibehaltung der ursprünglichen Endplattensteifigkeit möglich.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

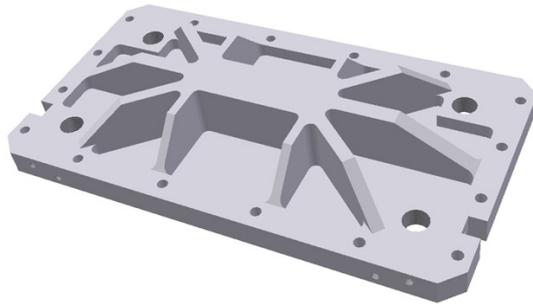


Abbildung 53: Verrippte Endplatte zur Reduktion des Endplattengewichtes

### Fullstacks

Die Aufgabe der Endplatten besteht im Wesentlichen darin, einen ausreichend hohen und gleichverteilten Anpressdruck auf die Stackkomponenten aufzuprägen, sodass Gasdichtheit und elektrische Leitfähigkeit erreicht werden, wobei ein zu hoher Anpressdruck zu einer Schädigung der Zellkomponenten führen kann. Das Fullstack-Design sieht einen Aufbau vor, der es erlaubt, einzelne Module bei einer Zellschädigung auszutauschen. Jedes Modul ist über eigene Endplatten separat verspannt. Damit die Module zu einem Fullstack verbunden werden können, besteht die Anforderung an die Endplatten, dass alle Spannteile darin integriert sein müssen.

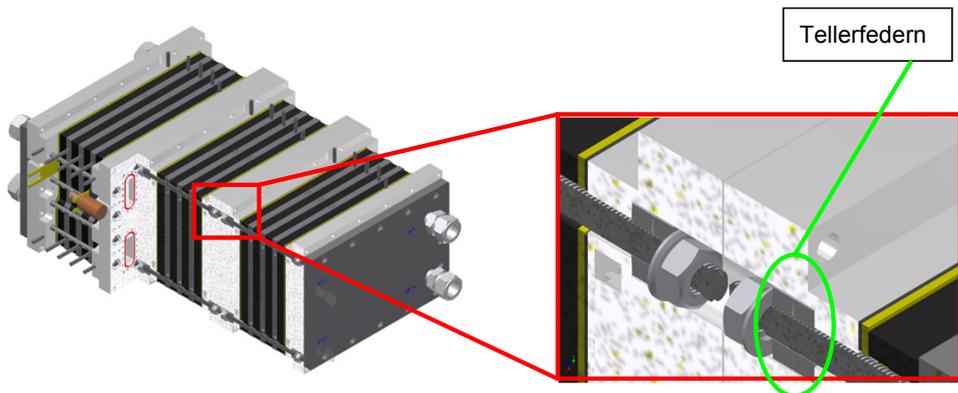


Abbildung 54: Endplatten mit integrierter Spanntechnik für Modulbauweise

Abbildung 54 zeigt den Gesamtaufbau des Fullstack mit drei Modulen in einer CAD-Zeichnung. Zur Verdeutlichung des Endplattenaufbaus ist der Fullstack auf der Höhe der Zuganker teilweise aufgeschnitten. In Abbildung 54 ist rechts ein Ausschnitt der Endplattenkonstruktion gezeigt. Durch entsprechende Bohrungen und Absätze in den Endplatten sind alle erforderlichen Spannelemente (Zuganker, Tellerfedern, Scheibe und Mutter) so integriert, dass die Endplatten benachbarter Module übergangslos miteinander verbunden werden können.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Wesentlich ist die Auslegung des Tellerfederpaketes, welches sowohl eine ausreichende Anpresskraft für die Medienabdichtung und elektrische Kontaktierung aufrechterhalten als auch für einen ausreichenden Dehnungsausgleich bei Temperaturwechseln sorgen muss.

Neben der Verspannung der Stackkomponenten zwecks elektrischer Kontaktierung und Medienabdichtung ist im Aufbau der neuesten Endplattengeneration zusätzlich die Funktion der Stacktemperierung implementiert worden. Hierbei ist das Design für die Ölverteilerstruktur von den separaten Temperierzellen (s. II.1.2.3.2) übernommen worden.

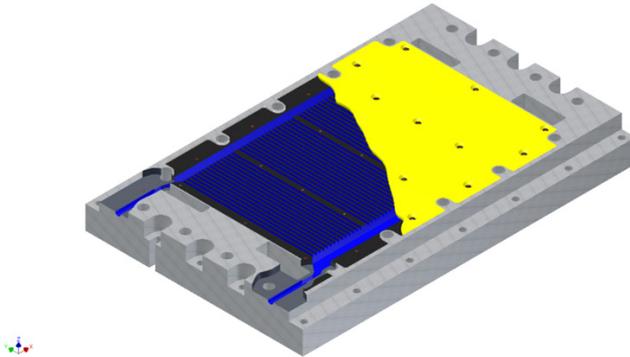


Abbildung 55: Endplatte für Stack IV 2011, Teilschnittzeichnung zur Darstellung der integrierten Öl-Temperierzelle

In Abbildung 55 ist der äußere und (durch einen partiellen 3D-Schnitt) auch der innere Aufbau der Modulendplatte dargestellt. Hauptkörper und Verschlussdeckel der Endplatte bestehen aus Aluminium. Eine dichte Verbindung wird in diesem Fall durch Einkleben des Deckels und zusätzlicher Verschraubung mit dem Hauptkörper hergestellt. Als Klebstoff wird ein Einkomponenten-Epoxidharzkleber eingesetzt. Die Aushärtung erfolgt mit Zusatzgewichten (ca. 10 kg) bei 140 °C im Ofen; die Verweilzeit beträgt etwa 30 Minuten.

Vorversuche haben gezeigt, dass die Klebefläche von hoher Bedeutung für die Haltbarkeit der Verbindung bei Temperaturwechseln zwischen Umgebungstemperatur und Betriebstemperatur (bis 180 °C) ist. Für das abschließende Design in Abbildung 55 ist die Klebefläche (in der Zeichnung in schwarz dargestellt) im Vergleich zu einem ersten Entwurf deutlich vergrößert worden. Die zusätzliche Verschraubung des Deckels sichert die Verbindung weiter ab, ist aber als Ergebnis der Vortests nicht zwingend erforderlich.

### II.1.2.3.5 Fullstack

Aufgrund der Erfahrungen mit den Shortstacks gab es keinen Grund, die Fullstackkonstruktion wesentlich zu ändern. Daraufhin wurde ein Fullstack mit einer aktiven Zellfläche von 320 cm<sup>2</sup> nach dem Shortstackkonzept gebaut (s. II.1.2.4.2). Es zeigte sich jedoch, dass der Fullstack Ölundichtigkeiten aufweist, die eine Änderung der Konstruktion notwendig machen. Die Kühlung wird komplett von der Gasseite getrennt. Darüber hinaus soll nur noch jede dritte Zelle gekühlt werden. Weiteres Merkmal der Stackkonstruktion ist die Modulbauweise, welche bereits in II.1.2.3.4 im Zusammenhang mit der

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Endplattenkonstruktion erläutert wurde. Eine Konstruktionszeichnung des geänderten Designs ist in Abbildung 56 dargestellt. Im Laufe des Projektes wurden insgesamt neun Module mit dem neuen Design aufgebaut: Drei Module wurden separat charakterisiert und vorgetestet, sechs Module wurden zu einem großen Fullstack, ausgelegt auf eine elektrische Gesamtleistung von 5 kW im Reformatbetrieb, verschaltet (s. II.1.2.4.2 und II.1.2.5.2).

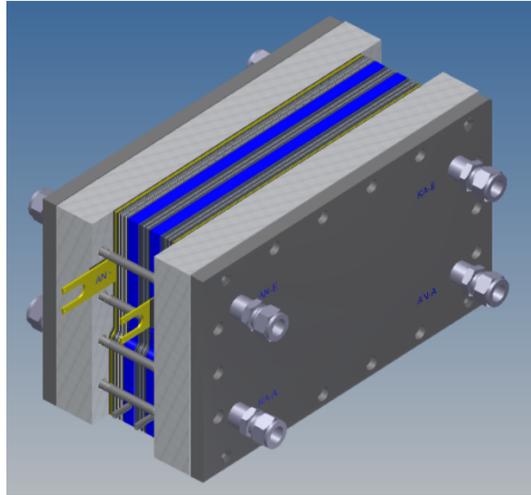


Abbildung 56: Zeichnung des modifizierten Fullstacks (ein Stackmodul)



Abbildung 57: Fullstack IV 2011 mit drei Modulen

Die zwei wesentlichen Merkmale des aktuellen Designs sind der modulare Aufbau und die Integration von vollständig gekapselten Temperierzellen für das Wärmeträgerfluid Thermoöl.

## Verbundvorhaben EFFESYS

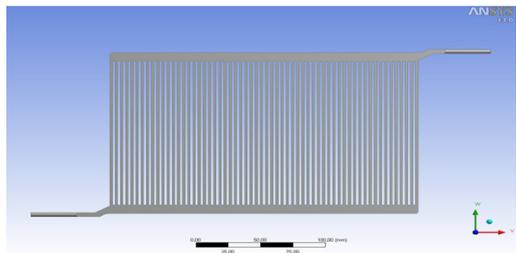
Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Abbildung 57 zeigt ein Foto des Fullstacks bestehend aus 3 Modulen mit jeweils 2 öltemperierten Endplatten, 2 internen Temperierzellen sowie 9 elektrochemischen Zellen. Nach jeweils 3 Einzelzellen folgt eine Temperierzelle. Alternativ wurden auch Module bestehend aus 3 internen Temperierzellen sowie 12 elektrochemischen Zellen aufgebaut. Die Eignung dieses Temperierkonzeptes wurde experimentell und durch Simulationen überprüft (siehe hierzu II.1.2.5.1). Der gezeigte Stack wurde auf der Hannovermesse 2011 ausgestellt.

Für eine gleichmäßige Wärmeein- und -auskopplung ist eine möglichst homogene Strömungsverteilung des Kühlmediums in den Temperierzellen anzustreben. Bis zur Stackgeneration 4 wurde diese Aufgabe durch sehr große externe Manifolds gelöst, die die gerade Kanalstruktur gleichmäßig versorgt haben. Ein großes Problem war aber die Abdichtung dieser externen Manifolds zur Umgebung und vor allem zur Gasseite hin. Aus diesem Grund wurde entschieden, die Manifolds in die Kühlzellen zu integrieren. Die geometrischen Randbedingungen werden also von der Konstruktion der Kühlzelle limitiert. Aufgrund der bisher gemachten Erfahrung mit geraden Kanälen, die einen geringen Druckverlust im Vergleich zu Mäandern aufweisen, soll das Design der Kanalstruktur übernommen werden. Das Strömungsbild kann entweder einer U-Strömung oder einer Z-Strömung entsprechen. Aus fertigungstechnischen Gründen ist die Höhe der auszuliegenden Verteiler- und Sammlermanifolds ebenso wie die Tiefe beschränkt. Im Rahmen dieser beschränkenden Randbedingungen wurde eine Auslegung der Verteiler- und Sammlermanifolds durchgeführt, die eine möglichst homogene Strömungsverteilung in den Kanälen gewährleistet. Aufgrund der baulichen Randbedingungen ist außerdem eine Vergrößerung der Manifold-Querschnittsfläche von 8\*8 mm<sup>2</sup> nur bedingt möglich.

Tabelle 10: Massenstromverteilung in den Kanälen bei identischen Einlass- und Auslassmanifolds

Kanal vom Strömungseintritt her gesehen	Massenstrom in g/s
1	0,29
5	-0,30
10	-0,29
15	-0,30
20	-0,30
25	-0,31
30	-0,33
35	-0,35
40	-0,38
45	-0,42
50	-0,48
55	-0,55
60	-0,64



Ein Kriterium zur Beurteilung der Gleichverteilung des Strömungsmediums in den Kanälen ist der Druckverlustverlauf in dem Verteiler- bzw. Sammlermanifold. Bleibt die Differenz der

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

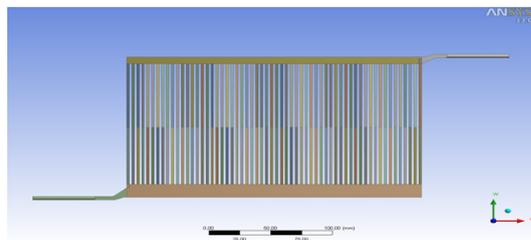
statischen Drücke zwischen Verteiler- und Sammlermanifold weitgehend konstant, so erfolgt eine homogene Volumenstromverteilung in die Kanäle. Um dies zu überprüfen wurde mittels der kommerziellen CFD (Computational Fluid Dynamics)-Software Fluent® die Strömung in dem Öl-Flowfield simuliert. Die berechneten Massenströme in die einzelnen Kanäle des Flowfields bei identisch dimensionierten Manifolds sind in Tabelle 10 dargestellt. In den ersten Kanälen ist eine unerwünschte Rückströmung zu beobachten.

Zur Vergleichmäßigung der Massenströme besteht die Möglichkeit, das Flächenverhältnis des Sammler- zum Verteilermanifold zu verändern. In der Literatur wird dazu ein Verhältnis  $A_s/A_v=2$  empfohlen.

Aufgrund der geometrischen Randbedingungen ist eine Vergrößerung des Manifoldquerschnitts nur durch eine Verringerung der Kanallänge zu erreichen. Das Sammlermanifold wird auf eine Querschnittsfläche von  $8 \times 15 \text{ mm}^2$  vergrößert und somit annähernd verdoppelt. Die Strömung wurde wiederum mit gleichen Randbedingungen in Fluent® simuliert. Der Verlauf der Massenströme in den Kanälen ist in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Massenstromverteilung in den Kanälen bei unterschiedlichen Manifolds

Kanal vom Strömungseintritt her gesehen	Massenstrom in g/s
1	0,49
2	0,31
3	-0,48
4	-0,40
5	-0,33
10	-0,36
15	-0,36
20	-0,36
25	-0,37
30	-0,38
35	-0,39
40	-0,41
45	-0,43
50	-0,46
55	-0,48
60	-0,48



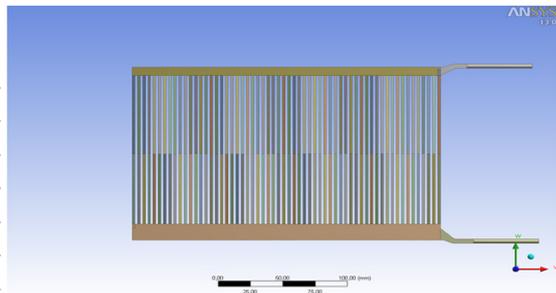
In den ersten zwei Kanälen ist immer noch eine Rückströmung vorhanden. Verursacht wird diese vor allem durch den Eintrittsbereich in das Manifold. Der Eintrittsbereich ist jedoch aus konstruktiven Gründen nicht veränderbar. Um die Rückströmung dennoch zu verringern, soll die Möglichkeit einer U-förmigen Strömungsführung in Betracht gezogen werden. Die mit Hilfe von Fluent® berechneten Massenströme in die Kanäle sind in Tabelle 12 dargestellt.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Tabelle 12: Massenstromverteilung in den Kanälen bei geänderter Strömungsführung

Kanal vom Strömungseintritt her gesehen	Massenstrom in g/s
1	0,28
2	0,24
3	-0,09
4	-0,56
5	-0,50
10	-0,43
15	-0,42
20	-0,42
25	-0,40
30	-0,39
35	-0,38
40	-0,38
45	-0,38
50	-0,38
55	-0,38
60	-0,38



Die Differenz der statischen Drücke zwischen Verteiler- und Sammlermanifold hat sich weiter angenähert. Eine geringfügig bessere Gleichverteilung der Strömung in die Kanäle wird also erreicht. Im Vergleich zur z-förmigen Strömungsführung bei vergrößertem Sammlermanifold hat sich die Rückströmung in den ersten Kanälen etwas verringert.

Insgesamt lässt sich aus der Analyse der Simulationen schließen, dass eine zur Kühlung der Brennstoffzelle ausreichende Gleichverteilung des Volumenstroms in die einzelnen Kühlkanäle mit der Manifold-Querschnittsfläche von  $8 \times 15 \text{ mm}^2$  erreicht wird. Eine Rückströmung in den ersten drei Kanälen ist jedoch nicht gänzlich zu verhindern. Das beste Strömungsbild hinsichtlich der Rückströmung ist mit einer u-förmigen Strömungsanordnung zu erzielen. Dieses Flowfield kann also abschließend als das am besten geeignete betrachtet werden. Ein weiterer Vorteil der u-förmigen Strömungsführung besteht darin, dass sich eine kompaktere Zu- und Abfuhr des Wärmeträgeröls realisieren lässt.

Vortests mit Stackmodulen haben gezeigt, dass die Integration von metallischen Temperierzellen, angrenzend an graphitische Bipolarplattenhalbschalen (s. II.1.2.3.2) zu hohen Übergangswiderständen und damit großen Spannungsverlusten führt (s. II.1.2.5.2). Eine Vergoldung der metallischen Kontaktflächen hat dieses Problem gelöst.

### II.1.2.4 Stackbau

#### II.1.2.4.1 Shortstack

Die Komponenten für die Shortstacks wurden in der Zentralabteilung Technologie (ZAT) des Forschungszentrums Jülich gefertigt, soweit sie nicht von Zulieferfirmen bezogen wurden. Mit Hilfe einer Assemblierungseinrichtung wurde der Stack gestapelt und verschraubt sowie

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

mittels der Anzugmomente der Schrauben komprimiert. Eine 3D-Zeichnung des kompletten Stacks ist in Abbildung 58 dargestellt. Abbildung 59 zeigt den assemblierten Stack vor dem Einbau in den Teststand.

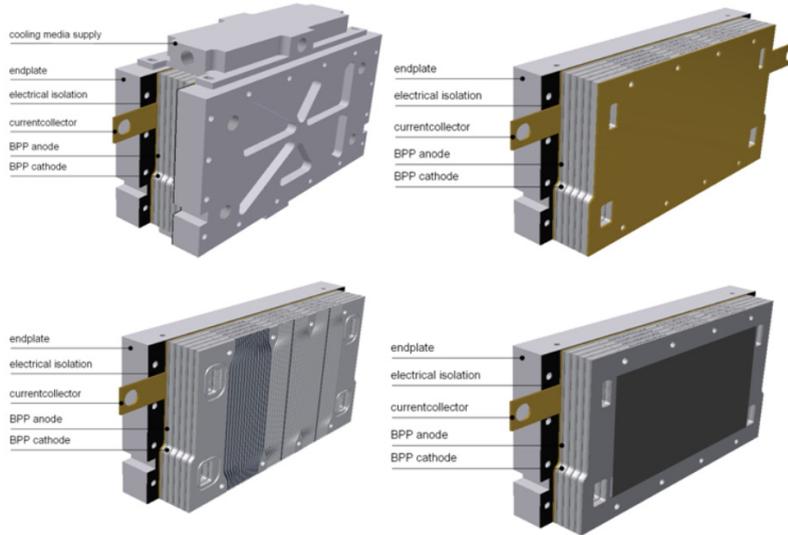


Abbildung 58: 3D-Zeichnung des Shortstacks

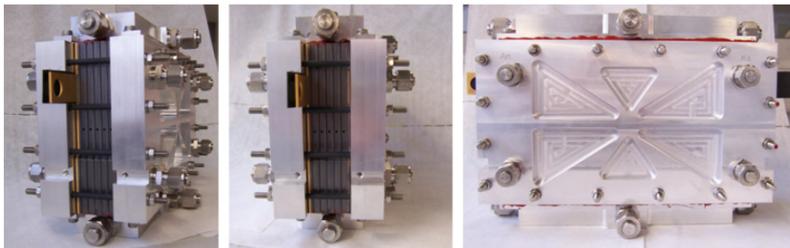


Abbildung 59: Shortstack nach der Assemblierung

Für die Vorversuche zum modularen Konzept wurden mehrere Shortstacks (Generation 2) aufgebaut und zu einem Stack verschaltet (vgl. II.1.2.4.2). Darüber hinaus wurden Shortstacks der 3. Generation (verklebte Kühlflowfields) aufgebaut und anschließend getestet.

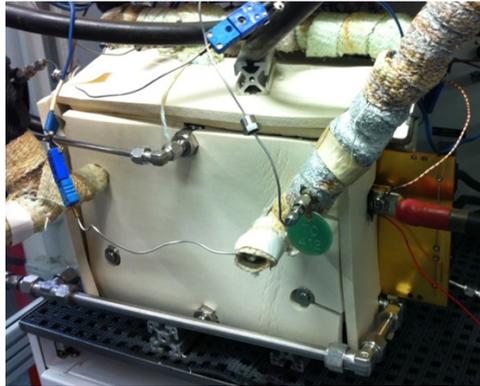


Abbildung 60: 5-Zellen Short-Stack (StackII-2010-4, isoliert, mit Stromdichteverteilungsmessplatte)

Nach Optimierung des Dichtungskonzepts und Untersuchungen zur Gewichtsoptimierung wurde ein isolierter Shortstack der dritten Generation mit fünf Zellen aufgebaut (StackII-2010-4). Dazu wurde der Stack mit mehreren Lagen 10 mm dicker Silikonschaumplatten verkleidet (Abbildung 60). Außerdem wurde eine Stromdichte- und Temperaturverteilungsmessplatte in den Stack integriert, um die Qualität des Stackentwurfs hinsichtlich Stromdichte- und Temperaturverteilung zu verifizieren.

Der Vorteil des eingesetzten Messsystems besteht darin, dass für die Messung keine konzeptionellen Änderungen am Stack vorgenommen werden müssen. Die zwischen der dritten und vierten Zelle eingebaute Messplatine wurde von der Firma S++ speziell für diesen Stack entworfen und gefertigt. Zur Überwachung der Stacktemperatur und Kalibrierung der Messplatine wurden vor der ersten und hinter der letzten Zelle zusätzliche Graphitplatten eingebaut. In diese wurden Kanäle für das Einbringen von Thermoelementen gefräst.

Beim Einbau des Stacks in den Teststand wurde der Anschluss der Gasleitungen an die Stackmanifolds variiert. Durch Veränderung der Strömungsrichtung durch die Manifolds und entsprechend durch die Flowfields sind Gleich- und Gegenstromkonfigurationen möglich. Die Betriebsuntersuchungen haben den Fokus, den Einfluss der Strömungskonfiguration auf Leistung und Lebensdauer zu untersuchen. Testergebnisse sind in II.1.2.4.2 dokumentiert.

#### II.1.2.4.2 Fullstack

Zur Überprüfung der Eignung des modularen Stackkonzeptes zum Aufbau eines 5 kW Stacks wurden „Scale-Up“-Versuche durchgeführt. Hierzu wurden sowohl 10-zellige als auch 14-zellige Stacks, basierend auf der Stackgeneration 2, aufgebaut. Die Stacks wurden sowohl einzeln als auch miteinander verschaltet getestet (Abbildung 61). In der gezeigten Kombination ergibt sich eine Gesamtleistung von 2 kW<sub>el</sub>.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

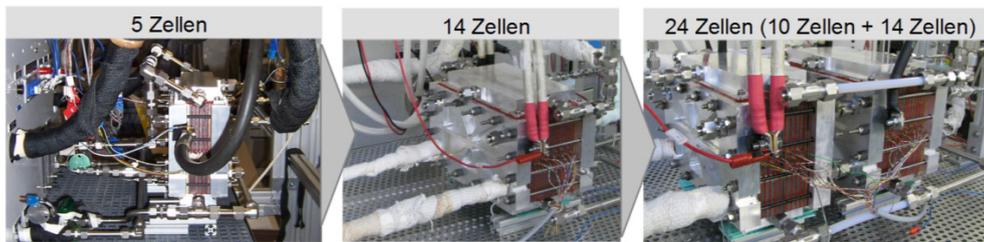


Abbildung 61: Scale-Up von 5 auf 24 Zellen mit Hilfe von Stackmodulen der 2. Generation

Die Ergebnisse der Vorversuche zeigten sowohl die Grenzen des Konzeptes (z. B. Gewicht) aber auch die Möglichkeiten. Es wurde beschlossen, die ersten Stacks mit einer aktiven Fläche von  $320 \text{ cm}^2$  in modularer Bauweise zu konzipieren. In Abbildung 62 ist der zusammengebaute Stack (Generation 4) bestehend aus drei Modulen gezeigt.



Abbildung 62: Fullstack (Generation 4) bestehend aus drei Modulen

In Abbildung 63 ist der zusammengebaute Stack, bestehend aus zwei Modulen in der Teststandumgebung gezeigt.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

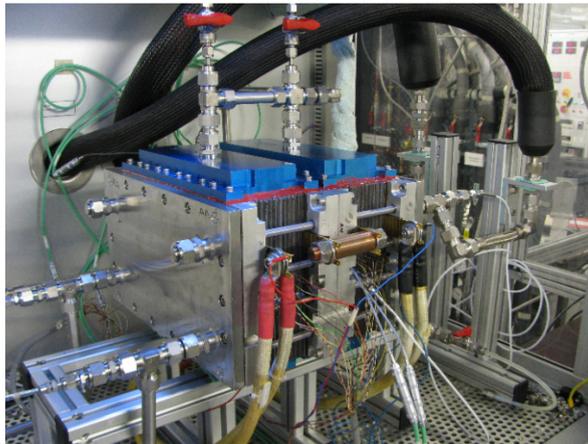


Abbildung 63: Fullstack (Generation 4) bestehend aus zwei Modulen

Aus Gründen der Planstabilität wurde der Stack nach der Assemblierung der einzelnen Komponenten unter einer hydraulischen Presse angezogen und verspannt. Abschließende Drucktests ergaben eine verbesserte Dichtigkeit gegenüber einem Anziehen mit Hilfe eines Drehmomentschlüssels ohne Presse.

Bei der Stackkonstruktion zur Generation 5 erfolgte im Rahmen dieses Projektes ein Design-Freeze (s. II.1.2.3.5). Insgesamt wurden 9 Module dieses Designs aufgebaut. Ergebnisse zu den Modulvortests werden in II.1.2.5.2 gezeigt.

Für einen vereinfachten und exakteren Zusammenbau der Stackmodule wurde eine Montagehilfe (s. Abbildung 64) entworfen und gefertigt. Mit dieser Vorrichtung werden die Stackkomponenten bei der Assemblierung zentriert. Die Montagehilfe enthält bewegliche Einsätze (in Abbildung 64 dunkelgrau eingefärbt). Hier werden die Gewindestangen mit jeweils einer aufgeschraubten Mutter eingelegt. Durch Höhenverstellung der Einsätze kann die Einschraubtiefe der Kombination Mutter/Federpaket in der Endplatte variiert werden. Die wesentliche Funktion der Einsätze ist, dass bei der Modulverspannung die fixierten Muttern nicht gekontert werden müssen. Damit ist der Modulaufbau bei erheblicher Zeitersparnis durch eine Person möglich.

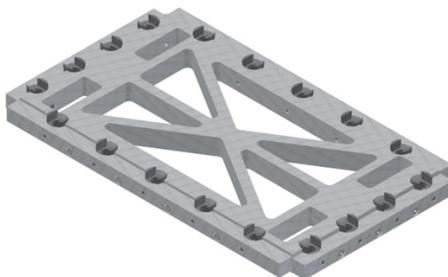


Abbildung 64: Stack-Montagehilfe

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Die abschließende Stackauslegung zur Erfüllung des wesentlichen Projektzieles (5 kW<sub>el</sub> im Reformatbetrieb) lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- 2 miteinander verschaltete Fullstacks
- 3 Module je Fullstack
- 12 Brennstoffzellen je Modul
- 320 cm<sup>2</sup> aktive Zellfläche

Die zwei Fullstacks sollen vor der Kopplung mit dem Reformersystem im Stackteststand vorgetestet werden. Die Endplatten des aktuellen Stackdesigns bieten eine hohe Variabilität bezüglich der Gasanschlüsse. Damit sind unterschiedliche Verschaltungsmöglichkeiten von Stacks gegeben. Zur Erläuterung ist in Abbildung 65 der Stackaufbau stark vereinfacht dargestellt. Im Stackinneren verlaufen für das Anoden- und das Kathodengas (in der Abbildung nur für ein Gas dargestellt) Verteiler- und Sammlermanifolds durchgehend zwischen den Endplatten. Die Flowfields zur Versorgung der einzelnen Zellen sind direkt an diese Manifolds angeschlossen. Die Besonderheit des Stackaufbaus ist, dass an beiden Endplatten jeweils Gasanschlussmöglichkeiten an das Verteiler- und Sammlermanifold bestehen. Die Anschlussfittings können einzeln entweder geöffnet sein für eine Gasanschlussleitung (Nr. 1 bis Nr. 4) oder abgesperrt werden (Nr. 5 bis Nr. 8).

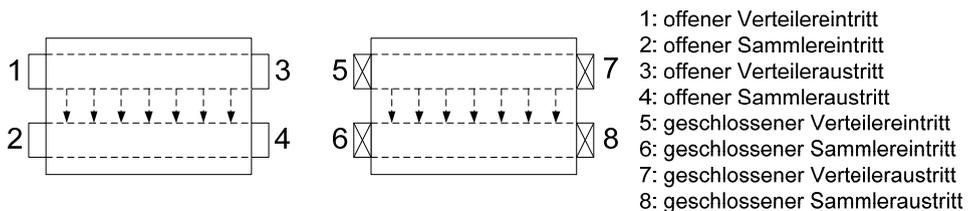


Abbildung 65: Skizzenhafte Darstellung der Verteiler- und Sammlermanifolds im Stack mit Anschlüssen für Gaseintritt und -austritt

Für die gastechnische Verschaltung sind damit die in Abbildung 66 dargestellten Varianten möglich. Die Strömungsführungen sind für das Anoden- und das Kathodengas möglich, entweder mit gleichen aber auch mit unterschiedlichen Varianten.

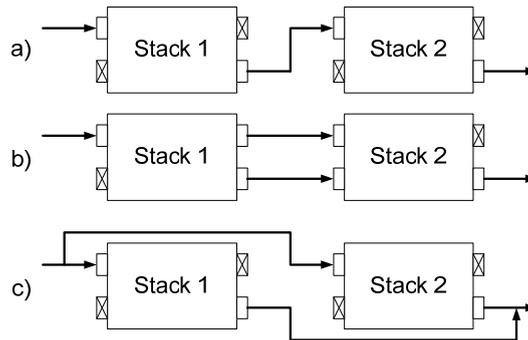


Abbildung 66: Gasseitige Verschaltungsvarianten für zwei Stacks, a) klassische Reihenschaltung, b) Mischform Reihen-/Parallelschaltung, c) klassische Parallelschaltung

Variante a) beschreibt die klassische Reihenschaltung, bei der der gesamte Gasmengenstrom (für beide Stacks) durch die Flowfields von Stack 1 geleitet wird. Das Restgas am Sammleraustritt wird dem Verteilereintritt von Stack 2 zugeführt und dort in entsprechender Weise auf die Flowfields verteilt.

Bei Variante b) wird ein Teil des Gases direkt durch das Verteilermanifold von Stack 1 geleitet und tritt in das Verteilermanifold von Stack 2 ein. Der zweite Teil des Gases durchströmt die Flowfields von Stack 1. Das Restgas aus dem Sammler von Stack 1 wird in den Sammlereingang von Stack 2 geleitet und ergänzt sich in Strömungsrichtung zum insgesamt austretenden Abgas.

Bei der klassischen Reihenschaltung in Variante c) wird das Gas gleichmäßig auf beide Eintrittsstutzen aufgeteilt. Die Stacks werden auf konventionelle Weise durchströmt. Die Abgasleitungen der Stacks werden zusammengeführt.

Vorteil von Variante c) ist, dass die Stacks in gleicher Weise von den Gasen durchströmt werden, wodurch eine vergleichbare Stackperformance gewährleistet ist. Nachteilig sind der höhere Aufwand bei der Verrohrung und gegebenenfalls ein größeres Bauvolumen. Bei der Reihenschaltung in Variante a) werden die Stacks stark unterschiedlich von den Gasen durchströmt. In Stack 1 ist der Druckverlust bei gleicher Stackdimensionierung deutlich höher als in Stack 2. Der Verrohrungsaufwand ist minimal. Die Mischvariante b) stellt einen Kompromiss aus den Varianten a) und c) dar. Die Gleichförmigkeit der Stackleistungen muss geprüft werden.

In Abbildung 67 ist die Anordnung der Stacks und die geplante Rohrleitungsführung für die angesprochenen Vortests im Stackteststand dargestellt. Die Zuordnung der Leitungsfarben zu den durchströmenden Medien ist wie folgt: Luft (Kathode): rot, Reformat/Wasserstoff (Anode): schwarz, Thermalöl: blau, Entlüftung Ölkreislauf: grün. Die Gasführung durch die zwei Fullstacks erfolgt für beide Gasarten gemäß Variante b) aus Abbildung 66.

Die Ölversorgung der einzelnen Temperierzellen ist gekennzeichnet durch eine Parallelschaltung der zwei Fullstacks (mit bauraumbedingt etwas unterschiedlich langen

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Zuleitungen) und durch ein entsprechend dimensioniertes Verteilerrohr auch der einzelnen Temperierzellen. Der Ölrücklauf ist entsprechend ausgeführt.

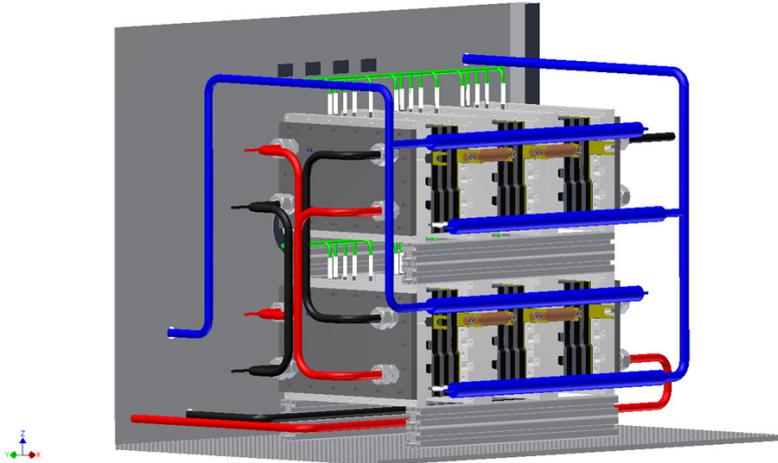


Abbildung 67: Anschlussverrohrung von zwei Fullstacks im Stackteststand

Im Laufe des Projektes wurden die einzelnen Komponenten für eine elektrische Gesamtleistung von 5 kW entwickelt. Diese Entwicklungen incl. Simulationen und experimentellen Voruntersuchungen sind in den entsprechenden Arbeitspaketen dokumentiert. In Abbildung 68 ist der finale Aufbau des Fullstacks gezeigt. Auf dem linken Foto sieht man einen Zwischenstand bei der Assemblierung eines Stackmoduls. Die einzelnen Stackkomponenten werden durch die Zuganker geführt und mit Hilfe weiterer Zentrierhilfen aufeinandergestapelt und anschließend verspannt. Das mittlere Foto zeigt, wie die einzelnen Stackmodule nacheinander zusammengesetzt werden. Rechts ist der fertige Stackaufbau für die Inbetriebnahme und Vorcharakterisierung im Stackteststand (FuelCon 70302) zu sehen.



Abbildung 68: links: Modulassembly (12 Zellen, 320 cm<sup>2</sup> aktive Zellfläche), Mitte: Moduleinbau in Teststand, rechts: assemblierte Fullstacks mit ersten Anschlüssen

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

In der folgenden Abbildung 69 ist der abgeschlossene Stackaufbau mit der Anschluss- und Übergangsverrohrung sowie den Anschlusskabeln zur elektronischen Last gezeigt. Die insgesamt 6 Module sind auf zwei Fullstacks (rote bzw. grüne Endplatten) verteilt. In der vorderen Bildebene laufen die (noch nicht isolierten) Verteiler- und Sammlerrohre für den Öltemperaturkreislauf. Auf der linken Seite von Abbildung 69 sind die wesentlichen technischen Daten des Gesamtaufbaus zusammengefasst. Abweichend zur ursprünglichen Planung bestehen die zwei Fullstacks aus insgesamt 70 (statt 72) Zellen. Bei dem in Strömungsrichtung gesehen letzten Modul (in Abbildung 69 rechts unten) wurden zwei aktive Zellen herausgelassen. Der Grund dafür ist, dass der Teststand maximal 70 Zellen spannungstechnisch überwachen kann. Die Einzelzellspannungsüberwachung ist erforderlich, damit Zelldefekte frühzeitig erkannt werden können und der Test in einen sicheren Zustand gebracht werden kann. Diese Prozedur führt das System im Bedarfsfall automatisch aus.

Leistung im Auslegungspunkt:	> 5 kW el.  (Reformat/Luft-Betrieb $i=0,5 \text{ Acm}^{-2}$ , $T=160 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\lambda_{\text{An/Kat}}=1,2/2$ )
Aktive Zellfläche:	320 cm <sup>2</sup>
Zellenzahl:	70 (5 x 12, 1 x 10)
Reaktanden:	Reformat (33% H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , 1% CO; H <sub>2</sub> O); Luft
Temperiermedium	Wärmeträgeröl



Abbildung 69: Wesentliche Auslegungsdaten für die zwei Fullstacks, fertiger Aufbau mit Verrohrung und Lastanschlusskabeln (ohne Isolierungen)

Trotz Verringerung der Zellenzahl wird an dem Projektziel weiter festgehalten, eine elektrische Leistung von mindestens 5 kW im oben genannten Auslegungspunkt zu erreichen.

#### II.1.2.5 Stacktest

##### II.1.2.5.1 Shortstack

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit von Leistungsdaten und Robustheit wurden fünfzellige Stacks - sogenannte Shortstacks - mit einer aktiven Fläche von 200 cm<sup>2</sup> pro Zelle aufgebaut. Zur Charakterisierung wurden sie jeweils nach der vom Hersteller der MEA vorgeschriebenen Einfahrprozedur unter Verwendung von Wasserstoff und Luft bei einer

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Brenngasnutzung von 50 % und einer Luftzahl von 2 bei einer Temperatur von 160 °C betrieben. Die Tests wurden zu den folgenden Themenschwerpunkten durchgeführt und ausgewertet.

- Grundlegende Charakterisierung (Leistung, Temperatur)
- Stromdichte- und Temperaturverteilung im Wasserstoff-Luft Betrieb
- Stromdichte- und Temperaturverteilung im Reformat-Luft Betrieb
- Untersuchungen zum Kühlkonzept (Anzahl von Kühlzellen)

### Grundlegende Charakterisierung (Leistung, Temperatur)

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte in Form von Strom-Spannungskennlinien (im Folgenden U-j-Kennlinien). Dabei wurde ausgehend von der offenen Klemmspannung (OCV, Strom = 0 A) die Stromdichte in 50 mA/cm<sup>2</sup> Schritten erhöht, bis der Umkehrpunkt von 300 mV erreicht war, und die Stromdichte wieder in 50 mA/cm<sup>2</sup> Schritten bis zur OCV verringert wurde. Die Regelung der Stöchiometrie erfolgte ab 200 mA/cm<sup>2</sup>. Abweichend von den Standardbedingungen wurde auch das Betriebsverhalten unter Variation sowohl der anodischen als auch der kathodischen Stöchiometrie sowie bei verschiedenen Stacktemperaturen mit Hilfe der Stromspannungskennlinien untersucht. Darüber hinaus wurden die Shortstacks auch unter Verwendung verschiedener Brenngaszusammensetzungen charakterisiert, um den Betrieb mit Reformat zu beurteilen. Die Stacktemperierung wurde sowohl mit Wärmeträgeröl (Ucotherm) als auch mit Luft untersucht.

Die Shortstacks zeigten ein reproduzierbares Betriebsverhalten. Die Leistungsdichte lag dabei unter Standardbedingungen für eine Spannung von 600 mV bei 250±10 mW/cm<sup>2</sup>. Abbildung 70 zeigt exemplarisch die U-j-Kennlinie sowie die Leistungskennlinie des StackII-2009-4 bei Standardbedingungen am Anfang und am Ende der Messungen nach etwa 1000 h.

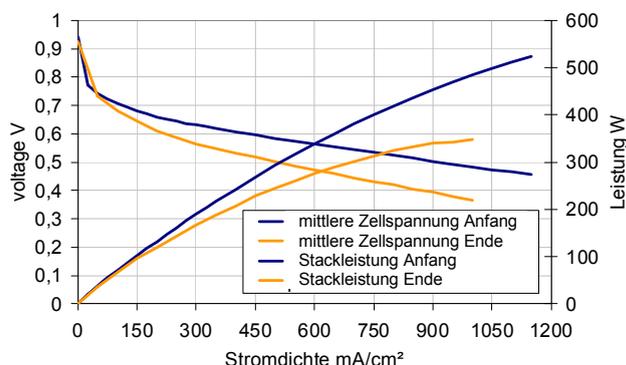


Abbildung 70: U-j-Kennlinie StackII-2009-4 nach 0 und 1000 h Betrieb

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Die Alterung der Shortstacks lag bei 600 mV unter Standardbedingungen bei etwa 80  $\mu\text{V}/\text{h}$ . Abbildung 71 zeigt den typischen Verlauf einer Alterungskennlinie. Die Spannungsabnahme der einzelnen Zellen unterscheidet sich dabei kaum voneinander.

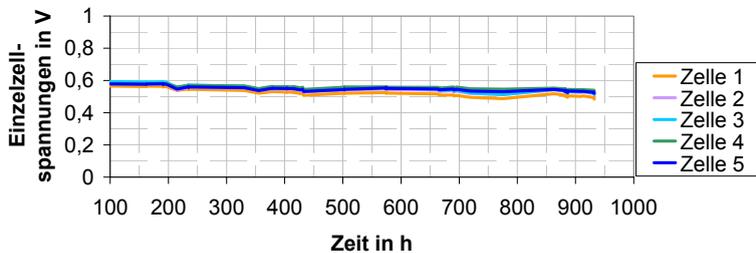


Abbildung 71: Alterungskennlinie unter Standardbedingungen

Der Vergleich der U-j- bzw. Leistungskennlinie für den Betrieb mit einer Brenngasnutzung von 50 % und den angestrebten 83 % ergab keinen negativen Einfluss auf die Zelleistung (vgl. Abbildung 72, links). Auch die Erhöhung der Luftzahl von 2 auf 2,5 veränderte die Stackleistung nicht (vgl. Abbildung 72, rechts).

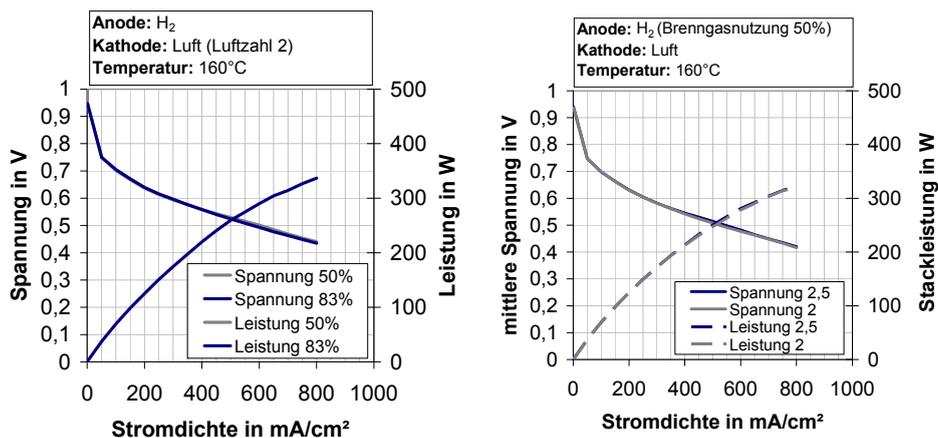


Abbildung 72: U-j-Kennlinien für den Betrieb mit 50 % und 83 % Brenngasnutzung (linke Seite), U-j-Kennlinie für den Betrieb mit einer Luftzahl von 2 bzw. 2,5 (rechts)

Um das Betriebsverhalten der Shortstacks mit Reformat beurteilen zu können, wurden einige Stacks nach der vorgeschriebenen Einfahrprozedur mit synthetischem Reformat (42 %  $\text{H}_2$ , 52 %  $\text{N}_2$ , 1 %  $\text{CO}$ ) betrieben. Dabei zeigten sich im Wasserstoffbetrieb höhere Leistungen des Stacks (siehe Abbildung 73). Die Leistungsminderung im Reformatbetrieb ist auf die Katalysatorvergiftung durch das  $\text{CO}$  zurückzuführen und steigerte sich mit zunehmender

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Stromdichte – also mit steigendem Bedarf an freien Katalysatorplätzen. Zusätzlich waren durch den geringeren Wasserstoffpartialdruck Leistungseinbußen zu verzeichnen. Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung zeigen jedoch, dass das Stackkonzept generell auch für den Betrieb mit Reformat geeignet ist.

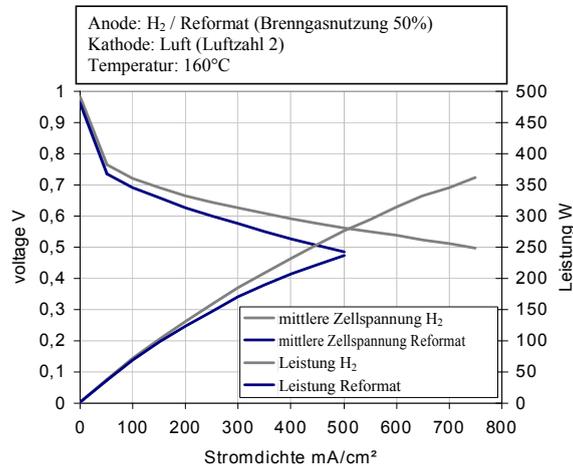


Abbildung 73: Vergleich zwischen dem Betrieb mit Wasserstoff und synthetischem Reformat

Wie die Abbildung 74 zeigt lässt sich auch im Betrieb mit Reformat die gewünschte Brenngasnutzung von 83 % ohne nennenswerte Leistungseinbußen realisieren.

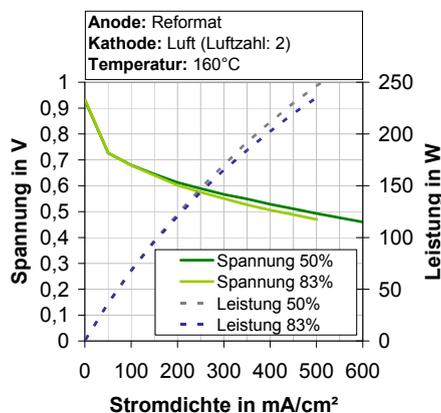


Abbildung 74: Variation der Brenngasnutzung im Betrieb mit synthetischem Reformat

Die Untersuchungen der Shortstacks der zweiten Generation zeigen, dass sich dieses Stackkonzept als Basis für den Aufbau eines 5 kW-Stacks für ein Reformersystem eignet. Die Alterung eines mit Reformat betriebenen Shortstacks unterscheidet sich nicht von der

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

eines mit Wasserstoff versorgten Stacks. Dies zeigt sich in der Gegenüberstellung der typischen Alterungskennlinien bei 600 mV über einem Zeitraum von etwa 1000 h eines mit Reformat bzw. – Wasserstoff versorgten Shortstacks (siehe Abbildung 75).

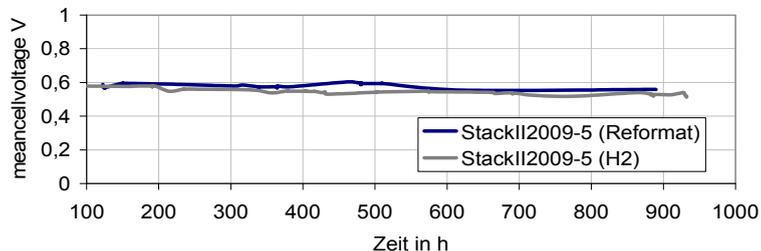


Abbildung 75: Vergleich der Alterung im Betrieb mit Reformat bzw. Wasserstoff @ 600 mV

Im Gegensatz zum Betrieb mit Wasserstoff übt die Temperatur auf die Leistung der Shortstacks bei Versorgung mit Reformat einen stärkeren Einfluss aus. So zeigt der Shortstack im Betrieb mit Reformat mit steigender Temperatur eine Leistungszunahme, da sich das CO-Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht mit zunehmender Temperatur in Richtung der Desorption verschiebt (Abbildung 76).

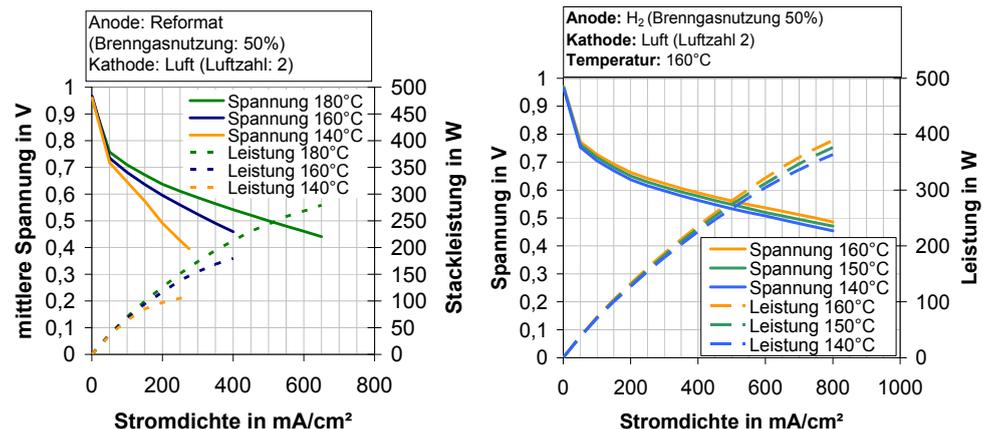


Abbildung 76: U-j-Kennlinien für verschiedene Temperaturen links im Betrieb mit synthetischem Reformat; rechts im Betrieb mit Wasserstoff

Der verbesserten Leistung bei höheren Temperaturen steht jedoch eine Verstärkung der Alterung gegenüber. So verfügt ein Short Stack im Dauerbetrieb mit 180 °C im Vergleich zum Betrieb bei 160 °C nur noch über ein Drittel der Lebensdauer. Daher wird die Betriebstemperatur wie in II.1.2.1 aufgeführt auf 160 °C festgelegt.

Im Betriebsverhalten der Stacks mit Wärmeträgeröl- bzw. Luftkühlung sind weder in der Leistungscharakteristik noch in der Alterung Unterschiede festzustellen. Somit kann die Kühlung mit beiden Medien realisiert werden (Abbildung 77). Für die Leistungsklasse

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

oberhalb von 2 kW wird jedoch die Ölkühlung favorisiert, da sie mit geringeren Leistungsverlusten für das System (z.B. durch ein Gebläse, Ölpumpe) verbunden ist.

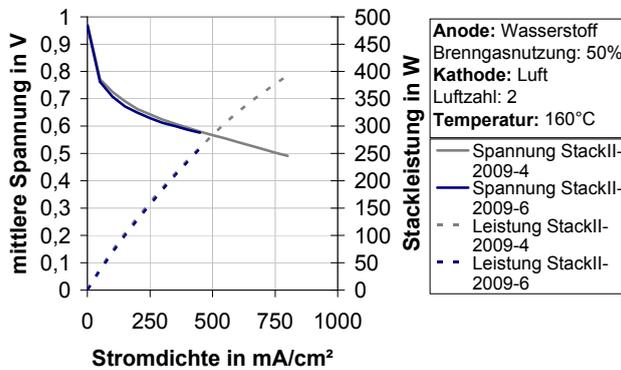


Abbildung 77: Vergleich der Kühlung mit unterschiedlichen Kühlmedien; StackII-2009-6 Luftkühlung, StackII-2009-4 Ölkühlung

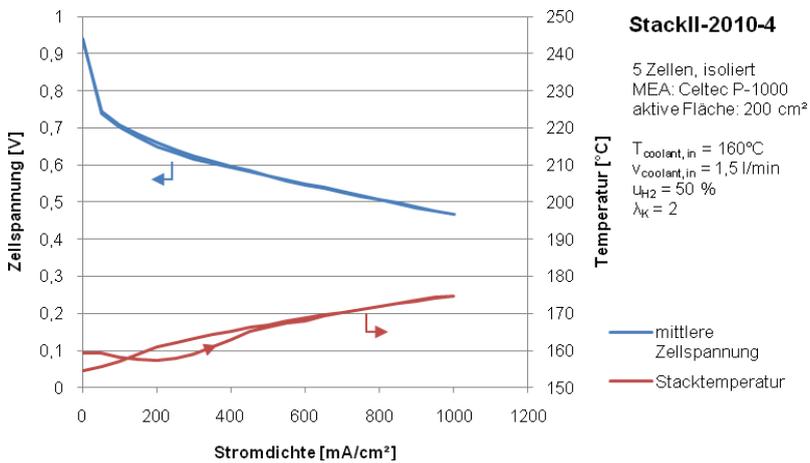


Abbildung 78: Polarisationskurve und Stackinnentemperatur im Betrieb mit Wasserstoff und Luft (5h nach Anfahren)

Abbildung 78 zeigt die an StackII-2010-4 gemessene Polarisationskurve. Ebenfalls aufgetragen ist die im Inneren des Stacks gemessene Temperatur. Die Darstellung macht deutlich, dass die Stacktemperatur mit der angelegten Last ansteigt. Verantwortlich dafür ist die Steuerungsarchitektur des Kühlkreislaufs. Die Temperatursteuerung erfolgt über die Eingangstemperatur des Kühlmediums in den Stack. Mit steigender Last erhöht sich die aus dem Zellstapel auszutragende Wärmemenge. Dies führt bei konstantem Kühlvolumenstrom zu einer höheren Differenz zwischen Ein- und Ausgangstemperatur des Kühlmediums. Eine konstante Eingangstemperatur führt damit zu einer erhöhten mittleren Stacktemperatur.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Beim getesteten isolierten Shortstack steigt die mittlere Stacktemperatur stärker mit der Stromdichte an, als bei vorhergehend getesteten unisolierten Shortstacks. Durch die Isolierung wird der über Konvektion und Strahlung abgegebene Wärmestrom reduziert. Dieser Anteil muss nun ebenfalls über das Kühlmedium abgeführt werden. Abbildung 78 zeigt, dass die Temperatur in der Stackmitte  $175\text{ °C}$  im gesamten Betriebsbereich nicht überschreitet. Da eine Temperatur von  $180\text{ °C}$  nicht überschritten wird, ist ein stabiler Betrieb des Stacks gewährleistet.

### Stromdichte- und Temperaturverteilung im Wasserstoff-Luft Betrieb

Zur Bewertung des Short-Stack-Konzepts wurde ein System zur Messung von Stromdichte- und Temperaturverteilung eingesetzt. Das Messsystem ist ein maßgefertigtes Produkt der Firma S++, das aus Projektmitteln angeschafft wurde. Kernelement ist eine segmentierte Messplatte, die im Stack zwischen den Zellen drei und vier eingebaut wurde. Abbildung 79 zeigt die Stromdichteverteilung für den Betriebspunkt: Brenngasnutzung  $u = 50\%$ , Luftzahl  $\lambda = 2$  und Stromdichte  $j = 0,4\text{ A/cm}^2$ . Die Kühlmedieneingangstemperatur wurde zu  $T_{\text{KM,ein}} = 160\text{ °C}$  und der Kühlmedienstrom zu  $f_{\text{KM}} = 1,5\text{ l/min}$  gewählt. Zum besseren Verständnis sind einer der zehn Kanäle des Kathodenflowfields und die Orte der Einströmung von Brennstoff und Luft eingezeichnet. Im Wesentlichen erfolgt der Stromdichteabfall parallel zur Hauptströmungsrichtung von oben nach unten. Zusätzlich gibt es wegen der seitlichen Einströmung der Gase einen weiteren Stromdichtegradienten von rechts (Kathodeneingang) nach links. Die Gase müssen vor Erreichen der parallelen Mäander über die gesamte Zellbreite verteilt werden.

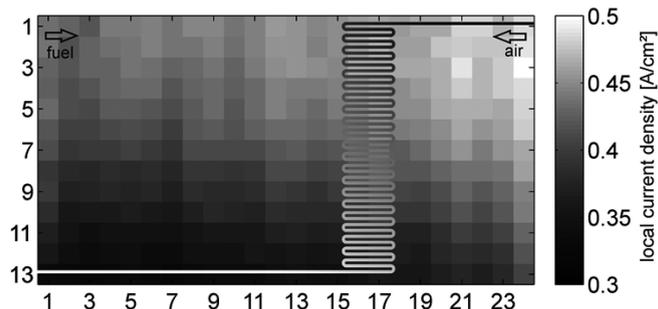


Abbildung 79: Stromdichteverteilung mit Darstellung des Flowfields (Wasserstoff/Luft,  $u = 50\%$ ,  $\lambda = 2$ ,  $j = 0,4\text{ A/cm}^2$ ,  $T_{\text{KM,ein}} = 160\text{ °C}$ ,  $f_{\text{KM}} = 1,5\text{ l/min}$ )

Abbildung 80 zeigt die gemessene Stromdichteverteilung mit der dazugehörigen Temperaturverteilung an diesem Betriebspunkt. Die Stromdichteverteilung fällt vom Kathodeneingang zum Kathodenausgang ab. Die Zelltemperatur steigt vom Kühlmedieneingang (oben) zum Kühlmediumausgang (unten) an. Dabei fällt auf, dass der Anstieg vor allem in der oberen Hälfte der Zellfläche stattfindet. Im unteren Bereich stellt sich eine nahezu gleichförmige Temperatur ein. Der gleichmäßige Verlauf beider Diagramme belegt die Qualität des Stackkonzepts. Es sind keine lokalen Problemstellen, die sich durch Diskontinuitäten in Stromdichte- und Temperaturverteilung bemerkbar machen könnten, erkennbar.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

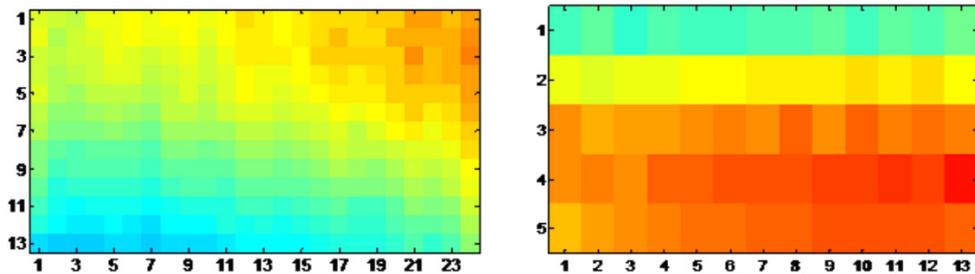


Abbildung 80: Stromdichteverteilung (links) und Temperaturverteilung (rechts) von StackII-2010-4 bei Betrieb mit Wasserstoff und Luft

Um zu beschreiben, wie eine Änderung der Betriebsbedingungen sich auf die Stromdichteverteilung auswirkt, wurde eine Kennzahl für die Spreizung der Stromdichte definiert. Diese Spreizung der Stromdichte berechnet sich aus der Differenz zwischen lokalem Maximum und Minimum der Stromdichte geteilt durch die mittlere Stromdichte. Eine homogene Verteilung der Stromdichte führt auf Basis dieser Definition zu einem Spreizungswert von null.

Tabelle 13: Stromdichte und Zellspannung (Wasserstoff/Luft,  $u = 50\%$ ,  $j = 0,4 \text{ A/cm}^2$ ,  $T_{\text{KM, ein}} = 160 \text{ °C}$ ,  $f_{\text{KM}} = 1,5 \text{ l/min}$ )

Luftzahl	Spreizung der Stromdichte	Zellspannung (Zelle 4)
1,2	0,90	573 mV
2	0,42	599 mV
4	0,24	615 mV

In Tabelle 13 ist die Auswirkung einer Veränderung der Luftzahl auf die Spreizung der Stromdichte und die Zellspannung gezeigt. Mit Erhöhung der Luftzahl wird die Spreizung der Stromdichte reduziert, da die Abreicherung des Sauerstoffs im Verlauf der Kathodenkanäle kleiner wird. Es wird mehr überschüssiger Sauerstoff zur Verfügung gestellt.

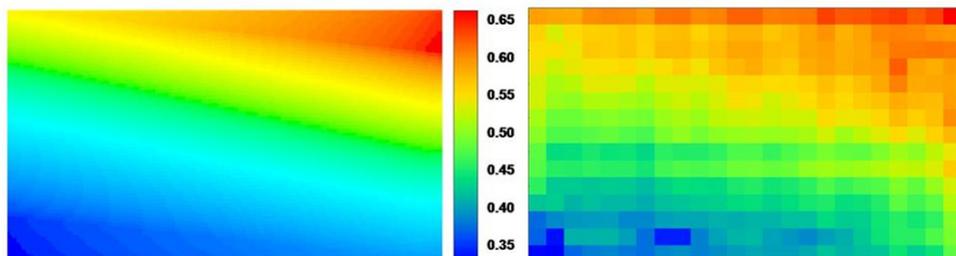


Abbildung 81: Stromdichteverteilung für Betriebspunkt 1. Links: Simulationsergebnis, rechts: Ergebnis der Messung

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

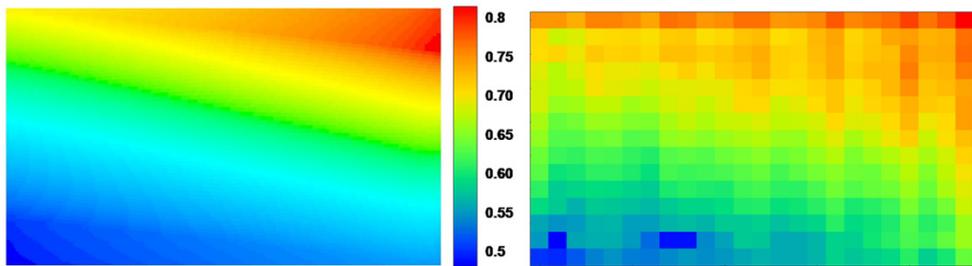


Abbildung 82: Stromdichteverteilung für Betriebspunkt 2. Links: Simulationsergebnis, rechts, Ergebnis der Messung

Das Ergebnis der CFD-Simulationen für zwei Betriebspunkte (BP1:  $0,45 \text{ A/cm}^2$ , BP2:  $0,6 \text{ A/cm}^2$ , die übrigen Betriebsparameter sind konstant bei  $u = 50 \%$ ,  $\lambda_{\text{Luft}} = 2$ ,  $T_{\text{KM,ein}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $f_{\text{KM}} = 1,5 \text{ l/min}$ ) wird im Folgenden dargestellt und mit experimentellen Daten verglichen. Die Stromdichteverteilung für BP1 und BP2 ist auf Abbildung 81 und Abbildung 82 zu sehen.

Qualitativ gleichen sich die lokalen Stromdichteverteilungen für beide Betriebspunkte, lediglich das Niveau der Stromdichtewerte ist unterschiedlich. Auf der Anodenseite strömt reiner Wasserstoff. Der Wasserstoffpartialdruck entlang der Kanäle ändert sich nicht. Die Abreicherung des Sauerstoffs in der Luft auf der Kathodenseite ist maßgebend für den Stromdichtegradienten, der sich zwischen Kathodeneingang und Ausgang einstellt. Je größer die Luftüberschusszahl  $\lambda$  ist, desto homogener ist die Stromdichteverteilung. Dies sollte sich positiv auf die Lebensdauer der Zelle auswirken.

Bei der Temperaturverteilung wurden für die bereits genannten Betriebspunkte zwei Fälle unterschieden: Stapel im isolierten und im nichtisolierten Zustand. Da auch hier eine qualitative Kongruenz zu beobachten war, wird im Weiteren nur der BP2 näher betrachtet. Beim BP2 liegt eine höhere Wärmeproduktion vor, dadurch sind die Temperatureffekte noch deutlicher zu beobachten.

In Abbildung 83 und Abbildung 84 ist die Temperaturverteilung im Stackinneren dargestellt.

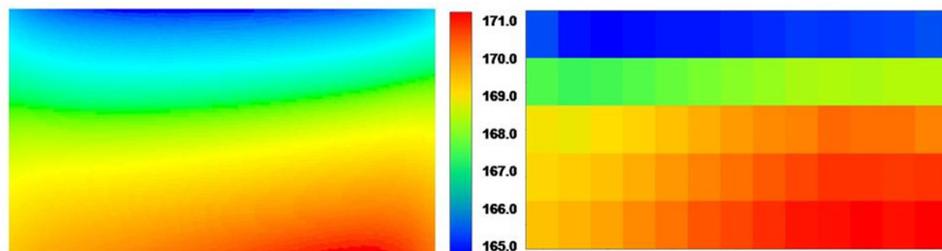


Abbildung 83: Temperaturverteilung (BP2) im isolierten Zustand. Links: Simulationsergebnis, rechts: Ergebnis der Messung

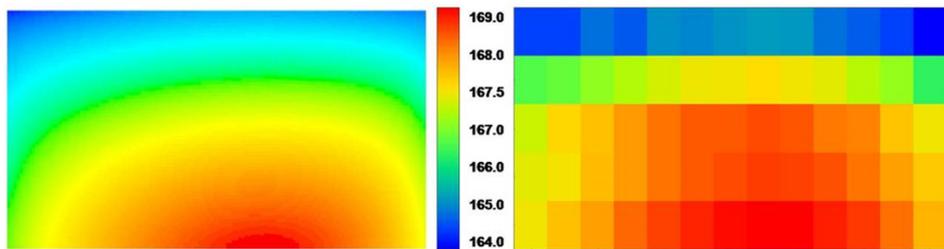


Abbildung 84: Temperaturverteilung (BP2) im nichtisolierten Zustand. Links: Simulationsergebnis, rechts: Ergebnis der Messung

Das Temperaturprofil in Abbildung 83 wird dominiert von der Strömungsrichtung des Kühlmediums (von oben nach unten). Dazu ist das Temperaturmaximum nach rechts verschoben was sich dadurch erklären lässt, dass sich die höchste Stromdichte und damit auch die höchste Wärmeproduktion auf der Seite des Kathodeneingangs befindet. Im Fall des nichtisolierten Stapels wurde der Wärmeübergang durch freie Konvektion durch die Stapelaußenwände berücksichtigt. Trotz Vereinfachungen im Wärmeübertragungsmodell wurde das Temperaturprofil mit einer ausreichend hohen Genauigkeit wiedergegeben. Der maximale Temperaturgradient beträgt 5 K, was bei einer Betriebstemperatur von 160 °C und H<sub>2</sub>/Luft-Betrieb als quasiisotherm angenommen werden kann. Solch kleine Temperaturgradienten haben kaum einen Einfluss auf die Stromdichteverteilung im H<sub>2</sub>/Luft-Betrieb.

### Stromdichte- und Temperaturverteilung im Reformat-Luft Betrieb

Im Betrieb mit Reformat und Luft wurden die Stromdichte- und Temperaturverteilung gemessen. Die gemessenen Verteilungen von Stromdichte und Temperatur unter den für den APU-Betrieb definierten Betriebsbedingungen werden in Abbildung 85 dargestellt. Aufgrund des unter den geforderten Betriebsbedingungen sehr hohen Brennstoffnutzungsgrads von 83 % verschiebt sich das Stromdichtemaximum im Vergleich zu der in Abbildung 79 gezeigten Stromdichteverteilung nach links zum Anodeneingang. Der dominierende Gradient von oben nach unten ist weiterhin deutlich sichtbar. Unter den gewählten Betriebsbedingungen wird die Stromdichteverteilung von der Wasserstoff-Abreicherung auf der Anodenseite dominiert.

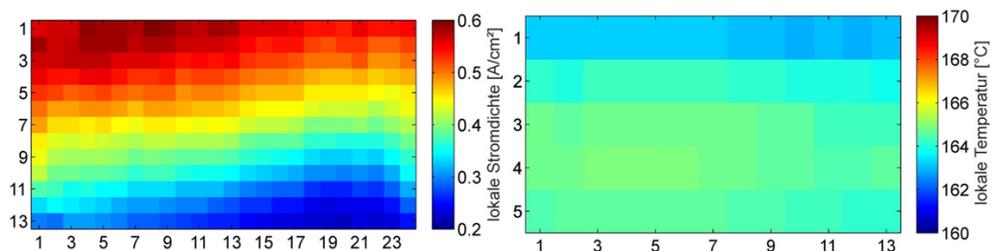


Abbildung 85: Stromdichte- und Temperaturverteilung (Reformat/Luft,  $u = 83 \%$ ,  $\lambda = 2$ ,  $j = 0,4$  A/cm<sup>2</sup>,  $T_{KM,ein} = 160$  °C,  $f_{KM} = 1,5$  l/min)

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Aus Abbildung 85 ist zu entnehmen, dass der Stack im Reformatbetrieb praktisch eine sehr homogene Temperaturverteilung aufweist.

Zur Beurteilung des Einflusses der Variation der Brennstoffnutzung auf die Spreizung der Stromdichte und die Zellspannung dienen die Daten, die in Tabelle 14 aufgetragen sind. Mit der Reduktion der Brennstoffnutzung von 83 % auf 25 % verringert sich die Spreizung der Stromdichte von 0,87 auf 0,33. Gleichzeitig steigt die Zellspannung von 487 mV auf 543 mV.

Tabelle 14: Stromdichte und Zellspannung (Reformat/Luft,  $\lambda = 2$ ,  $j = 0,4 \text{ A/cm}^2$ ,  $T_{\text{KM,ein}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $f_{\text{KM}} = 1,5 \text{ l/min}$ )

Brennstoffnutzung	Spreizung der Stromdichte	Zellspannung (Zelle 4)
83 %	0,87	487 mV
50 %	0,36	531 mV
25 %	0,33	543 mV

Die Höhe der mittleren Temperatur und die Temperaturspreizung über der aktiven Fläche hängen bei konstanter Kühlmedieneingangstemperatur im Wesentlichen von der Höhe der angelegten Last und vom eingestellten Kühlmediestrom ab. Mittlere Temperatur und Temperaturspreizung für zwei verschiedene Kühlmedienströme sind in Tabelle 15 aufgeführt. Eine Erhöhung des Kühlmediestroms führt zu einem Absinken der gemessenen mittleren Temperatur der aktiven Zellfläche von 165,6 °C auf 163,7 °C und einer Reduktion der Temperaturspreizung von 3,6 K auf 2,1 K.

Tabelle 15: Temperaturverteilung (Reformat/Luft,  $u = 50 \%$ ,  $\lambda = 2$ ,  $j = 0,4 \text{ A/cm}^2$ ,  $T_{\text{KM,ein}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Kühlmediestrom	Mittlere Temperatur	Temperaturspreizung
0,5 l/min	165,6 °C	3,6 K
1,5 l/min	163,7 °C	2,1 K

Die durchgeführten Untersuchungen sind ein wichtiger Schritt auf dem Weg zur Bestimmung eines Betriebskennfeldes für den Systembetrieb.

Nachdem der Stack im Wasserstoff- und Reformatbetrieb charakterisiert wurde, wurden verschiedene Möglichkeiten zur Homogenisierung der Stromdichteverteilung evaluiert. Dazu wurde bereits der Einfluss der Stöchiometrie diskutiert. Allerdings ist eine Variation der Gasstöchiometrie im System nur in sehr eingeschränktem Maße möglich. Beispielsweise müssen für eine höhere Luftstöchiometrie die Systemkomponenten neu ausgelegt werden. Eine Maßnahme ohne Auswirkungen auf die Auslegung des Gesamtsystems ist die Variation der Anströmungsrichtung. Die Stackkonstruktion lässt sowohl die Gasführung im Gleichstrom als auch im Gegenstrom zu.

Parallel zu den experimentellen Arbeiten wurde auch das CFD-Modell um den Einfluss des Reformat/Luft-Betriebes erweitert. Es wurde sowohl den Einfluss der Wasserstoffverdünnung als auch den der CO-Vergiftung berücksichtigt. Der Vergleich zwischen den simulierten und gemessenen Kennlinien ist in Abbildung 86 gezeigt. Die Kennlinien weichen nur geringfügig voneinander ab. Das Modell bildet das Verhalten des Stacks gut ab.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

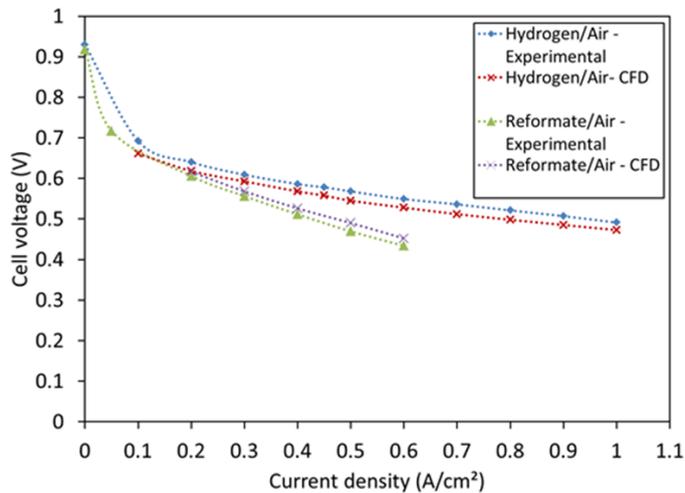


Abbildung 86: Kennlinienvergleich für das Reformat/Luft- und Wasserstoff/Luft-Modell, (Fünf-Zellen-Short-Stack;  $T_{in}=160\text{ °C}$ ;  $\lambda_{An/Ka} = 2 / 2$ )

Im nächsten Schritt wurden die Stromdichte- und Temperaturverteilungen aus dem Experiment und der Simulation miteinander verglichen. Die Betriebsbedingungen sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Betriebsbedingungen des 5-Zellen-Stacks zur Validierung des Stackmodells

Mittlere Stromdichte	0,3 Acm <sup>-2</sup>
Betriebstemperatur	160 °C
Anodengas (synthetisches Reformat; trocken)	43 % H <sub>2</sub> ; 56 % N <sub>2</sub> ; 1 % CO
Kathodengas	21 % O <sub>2</sub> ; 79 % N <sub>2</sub>
Strömungsanordnung	Gleichstrom
$\lambda_{An/Ka}$	1,2 / 2,0

Die Ergebnisse aus der Simulation und der Messung sind in Abbildung 87 dargestellt. Aus dem Vergleich lässt sich sagen, dass das Reformat/Luft-Modell den Trend der Stromdichteverteilung sehr gut voraussagt.

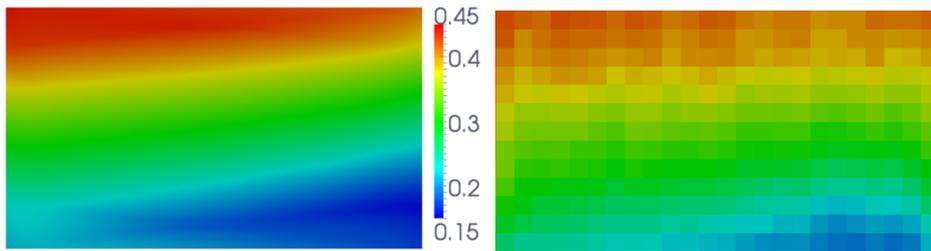


Abbildung 87: Stromdichteverteilung (Angaben in  $\text{Acm}^{-2}$ ) für Betriebsbedingungen aus Tabelle 16 (links: Simulation; rechts: Experiment).

Die lokale Temperaturverteilung im Stackinneren ist in Abbildung 88 zu sehen (links: Model; rechts: Experiment). Durch die ausreichende Kühlung und Wärmeleitfähigkeit der Bipolar-Platten sind keine kritischen Temperaturdifferenzen im Stack zu erwarten. Über den gesamten Betriebsbereich ( $j = 0,2 \dots 0,6 \text{ Acm}^{-2}$ ) sind Temperaturdifferenzen im Stack von unterhalb 10 K zu erwarten.

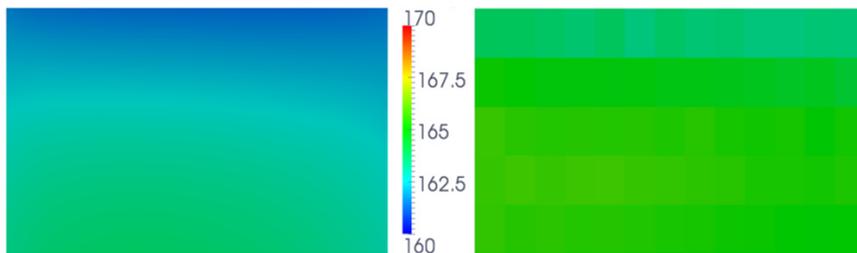


Abbildung 88: Temperaturverteilung (Angaben in  $^{\circ}\text{C}$ ) für Betriebsbedingungen aus Tabelle 16 (links: Simulation; rechts: Experiment).

Nach der Modellvalidierung wurde das Simulationstool eingesetzt, um den Einfluss der Strömungskonfiguration auf die Stromdichteverteilung zu bestimmen.

In Abbildung 89 sind die simulierten Stromdichteverteilungen für den Gleichstrom und den Gegenstrom dargestellt. Beim Betriebspunkt  $j = 0,4 \text{ Acm}^{-2}$  und  $\lambda_{\text{An/Ka}} = 1,2 / 2,0$  ist eine deutliche Homogenisierung der Stromdichteverteilung beim Übergang vom Gleichstrom zum Gegenstrom zu erkennen. Diese Aussage deckt sich prinzipiell mit den experimentellen Ergebnissen (s. Abbildung 91).

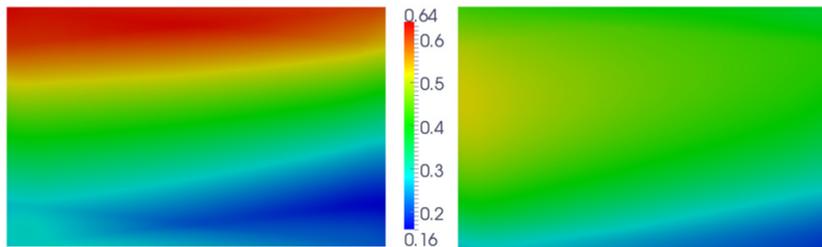


Abbildung 89: Homogenisierung der Stromdichte durch Variation der Strömungsanordnung (links – Gleichstrom; rechts – Gegenstrom) für den Betriebspunkt  $j = 0,4 \text{ Acm}^{-2}$  und  $\lambda_{\text{An/Ka}} = 1,2 / 2,0$ .

Zusätzlich wurde der Vergleich zwischen Gleichstrom und Gegenstrom für höhere  $\lambda$ -Werte gemacht ( $\lambda_{\text{An/Ka}} = 2,0 / 2,0$ ). Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 90 gezeigt.

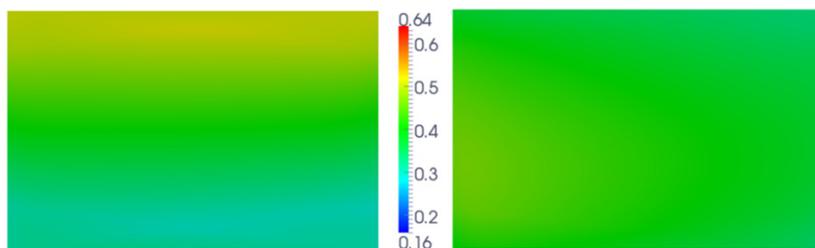


Abbildung 90: Homogenisierung der Stromdichte durch Variation der Strömungsanordnung (links – Gleichstrom; rechts – Gegenstrom) für den Betriebspunkt  $j = 0,4 \text{ Acm}^{-2}$  und  $\lambda_{\text{An/Ka}} = 2,0 / 2,0$ .

Wie erwartet wird die Stromdichteverteilung bei gleichen Strömungsbedingungen (Gleichstrom) schon durch einen höheren Brenngasüberschuss homogenisiert (Vergleich: Abbildung 89 – links und Abbildung 90 – links). Beim Übergang zum Gegenstrom ist der Homogenisierungseffekt vermindert, aber trotzdem noch erhalten.

Aus den gezeigten Simulationsergebnissen lässt sich sagen, dass das entwickelte Reformat/Luft-Modell mit hoher Genauigkeit das Stackverhalten beim Reformat-Betrieb wiedergibt. Zusammen mit dem bereits entwickelten Wasserstoff/Luft-Modell lassen sich Stackphänomene für beide Brenngase vorhersagen. Eine wichtige Erkenntnis aus den Stack-Simulationen wie aus den Experimenten ist, dass der Stack-Betrieb im Gegenstrom einen positiven Effekt auf die Stromdichte-Homogenisierung hat, was sich im Experiment bestätigen ließ. Abbildung 91 zeigt die gemessene Stromdichteverteilung im Gleichstrom (a) und Gegenstrom (b) für den Reformat/Luft-Betrieb. Im Gleichstrom sind beide Gaszuleitungen an die oberen Stackmanifolds angeschlossen und die Abgasleitungen an die unteren. Im Gegenstrom wird die Kathodenluft von unten zugeführt. Im zentralen Bereich der Zellfläche fließt die Luft nun dem synthetischen Reformat entgegen. Das Ergebnis sind

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

unterschiedliche Stromdichteverteilungen. Im Gleichstrom nimmt die Stromdichte mit der Hauptströmungsrichtung von oben nach unten ab. Im Gegenstrom ist der Unterschied zwischen minimaler und maximaler Stromdichte deutlich geringer. Von oben nach unten nimmt die Stromdichte zunächst zu und fällt dann ab. Abbildung 91 zeigt, dass die Stromdichteverteilung im Gegenstrom homogener ist als im Gleichstrom.

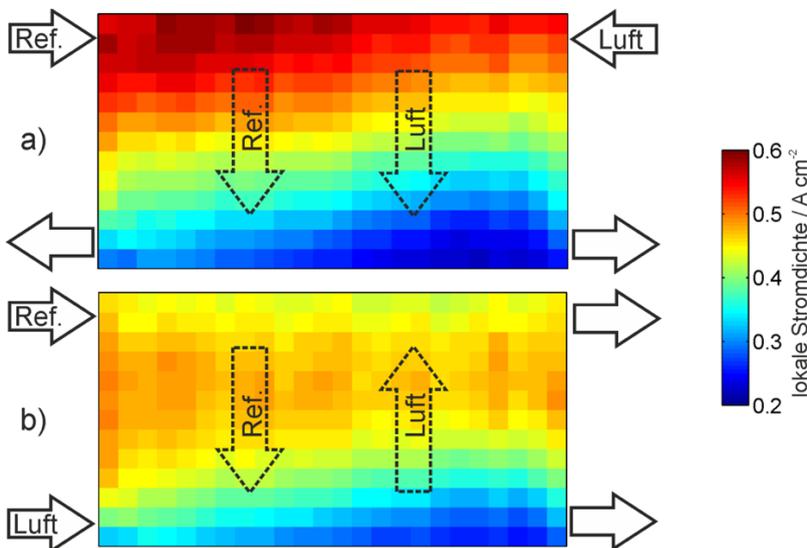


Abbildung 91: Stromdichteverteilung a) Gleichstrom b) Gegenstrom (synthetisches Reformat / Luft,  $j = 0,4\ A\ cm^{-2}$ ,  $\lambda_{An/Ka} = 1,2 / 2$ ,  $T_{KM,ein} = 160\ ^\circ C$ ,  $f_{KM} = 1,5\ L\ min^{-1}$ )

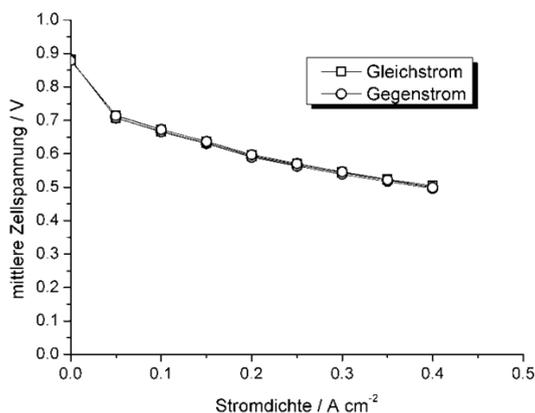


Abbildung 92: Strom-Spannungs-Kennlinien für Gleich- und Gegenstrom (synthetisches Reformat / Luft,  $\lambda_{An/Ka} = 2 / 2$ ,  $T_{KM,ein} = 160\ ^\circ C$ ,  $f_{KM} = 1,5\ L\ min^{-1}$ )

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien zeigt im betrachteten Betriebsbereich bis  $0,4 \text{ A cm}^{-2}$  keinen Einfluss der Strömungsführung auf die Zelleistung (Abbildung 92).

Die Stromdichteverteilung über die Zellfläche kann also ohne negativen Einfluss auf die Zelleistung durch die Strömungsführung der Reaktanden im Gegenstrom homogenisiert werden. Unter der Arbeitshypothese, dass eine homogenere Stromdichteverteilung eine geringere Alterungsrate zur Folge hat, ist der Betrieb der Stacks im Gegenstrom ein wichtiger Baustein für eine geringere Alterungsrate der Brennstoffzelle. Diese Hypothese zu belegen, ist das Ziel aktuell laufender weiterer Untersuchungen.

### Untersuchungen zum Kühlkonzept (Anzahl von Kühlzellen)

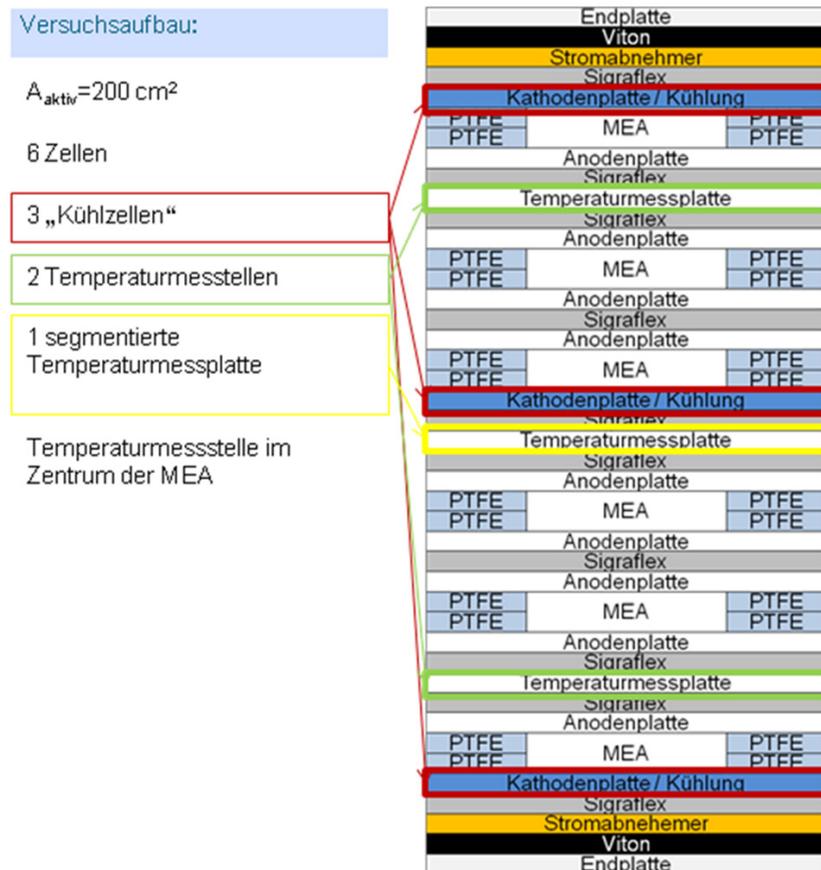


Abbildung 93: Versuchsaufbau zur experimentellen Untersuchung des Kühlkonzeptes

Die bisher durchgeführten Untersuchungen des Stackkonzeptes mit  $200 \text{ cm}^2$  aktiver Fläche haben gezeigt, dass durch die in die Bipolarplatte integrierte Ölkühlung eine hohe Kühlleistung erreicht werden kann. Dieses Konzept eignet sich zudem für eine Kühlung von großen aktiven Flächen ( $> 200 \text{ cm}^2$ ) bei gleichzeitig geringen Temperaturgradienten ( $< 10 \text{ K}$ ) über der Fläche. Des Weiteren ist eine aktive Kühlung mit Hilfe von Wärmeträgeröl für eine

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Wärmeaus- und -einkopplung besonders geeignet. Diesen Vorteilen stehen jedoch einige Nachteile gegenüber. Zum einen vergrößert sich das Stackvolumen aufgrund der zusätzlichen integrierten Kanalstrukturen, zum anderen müssen diese Kanalstrukturen aufwändig abgedichtet werden, da es bei einer Leckage zu MEA-Vergiftungen kommen kann. Um die Nachteile des ursprünglich angedachten Kühlkonzeptes zu verringern, wird nur jede zweite, dritte oder n-te Zelle gekühlt und damit der Dichtungsaufwand sowie das Stackvolumen reduziert. Zur experimentellen Untersuchung dieses Konzeptes wurde der in Abbildung 93 gezeigte Versuchsaufbau gewählt.

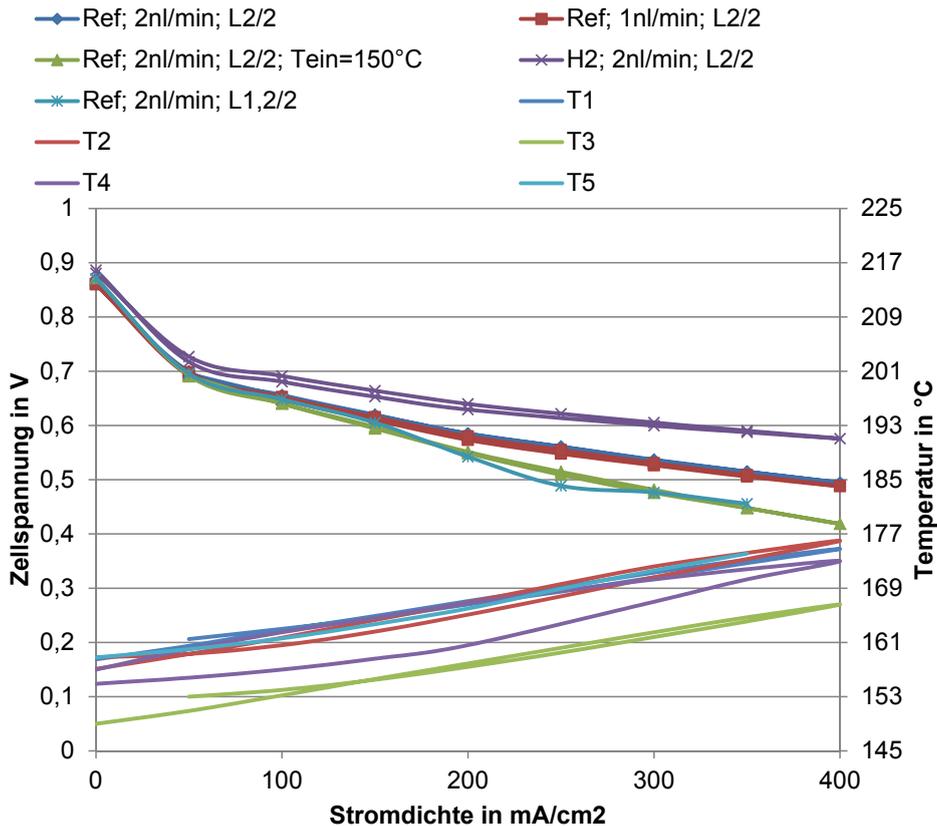


Abbildung 94: Spannung und Temperaturverlauf bei variierten Betriebsbedingungen über der Stromdichte

Neben dem Betrieb mit Wasserstoff oder Reformat wurden der Volumenstrom und die Eintrittstemperatur des Wärmeträgeröls variiert. Die Stöchiometrie der Reaktandengase blieb bis auf eine Ausnahme ( $\lambda = 1,2/2$ ) hingegen konstant bei  $\lambda = 2/2$ . Ebenfalls wurde der Stack nur isoliert betrieben, um den Einfluss des Wärmeabtrags über die Oberfläche an die Umgebung zu minimieren. Für die sich daraus ergebenden unterschiedlichen Randbedingungen wurde jeweils eine U-j-Kennlinie gemessen. Die Ergebnisse dieser

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Untersuchungen sind in Abbildung 94 dargestellt. Ebenfalls wurde in Abbildung 94 der dazugehörige Temperaturverlauf über der Stromdichte dargestellt. Der Temperatursensor für diese Messung wurde auf Höhe der Mitte der aktiven Fläche in der Temperaturmessplatte platziert. Abbildung 94 zeigt, dass im untersuchten Bereich die Höhe des Wärmeträgeröl-Volumenstroms die U-j-Kennlinie nicht beeinflusst. Das Temperaturniveau ist jedoch bei kleinerem Wärmeträgeröl-Volumenstrom etwas höher. Deutlich mehr Einfluss auf die Kennlinie hat die Stöchiometrie des Brenngases und die Eintrittstemperatur des Wärmeträgeröls. Bei jeweiliger Reduzierung sinkt, vor allem zu höheren Stromdichten hin, die Spannung sehr stark ab. Der Stöchiometrieinfluss deckt sich mit den zuvor analysierten Messungen zur Stromdichte- und Temperaturverteilung. Auch eine niedrigere Wärmeträgeröleintrittstemperatur führt zu einem geringeren Spannungsniveau. Vorteil der niedrigen Eintrittstemperatur ist aber das insgesamt niedrigere Temperaturniveau in dem Stack welches im Maximum 166,6 °C beträgt. Hiermit kann möglicherweise im Dauerversuch eine geringere Alterung der Stackkomponenten erreicht werden.

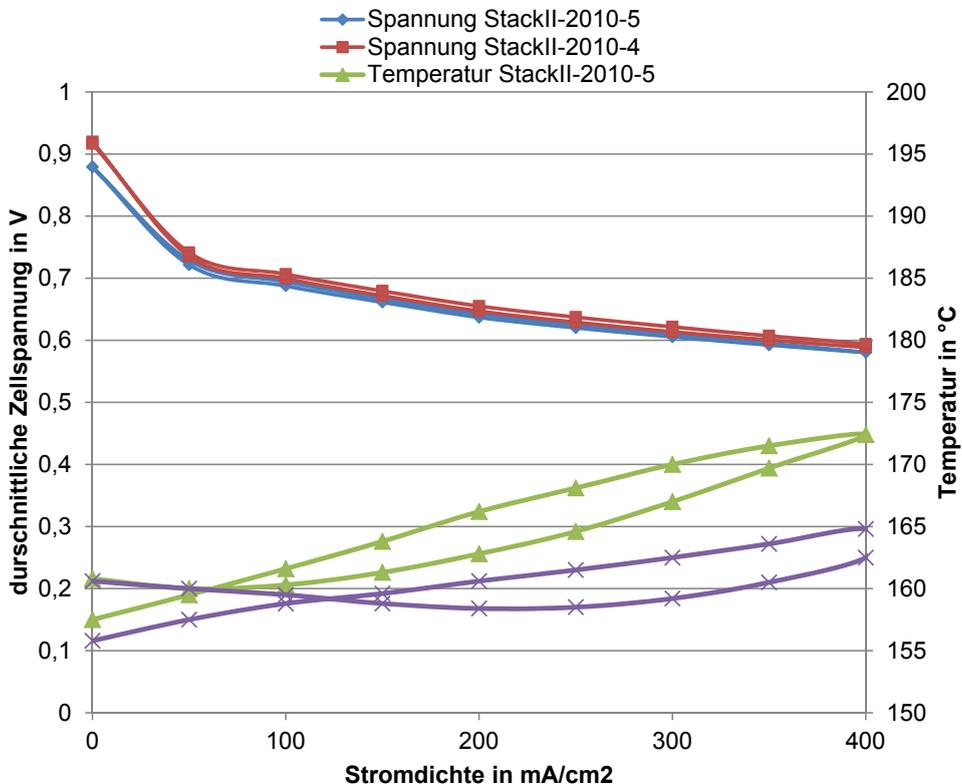


Abbildung 95: Vergleich von Zellspannung und Temperatur über der Stromdichte

Um die Leistung des Stacks einordnen zu können, soll im Folgenden der hier untersuchte Stack mit dem an jeder Zelle gekühlten Stack (StackII-2010-4) verglichen werden. Da hierfür weitestgehend die gleichen Membranen verwendet worden sind, ist eine gute

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Vergleichbarkeit bezüglich des Einflusses der Kühlung auf die Leistung gewährleistet. Für einen Betrieb mit Wasserstoff,  $\lambda=2/2$ ,  $T_{KM,ein} = 160\text{ °C}$  und  $f_{KM} = 1,5\text{ l/min}$  sind in Abbildung 95 die jeweiligen Strom-Spannungskennlinien dargestellt.

Es zeigt sich, dass die durchschnittliche Zellspannung des an jeder Zelle gekühlten Stacks etwas größer ist als die von dem an jeder zweiten Zelle gekühlten Stack (StackII-2010-5). Der Grund dafür ist, dass im StackII-2010-5 eine gebrauchte MEA aus einem älteren Stack eingesetzt wurde, die deutliche Alterungseffekte und damit wesentlich niedrigere Zellspannungen aufweist. In Anbetracht dessen ist festzustellen, dass bei Wasserstoffbetrieb die Leistung unabhängig von der gewählten Kühlvariante ist. Die höheren Temperaturen von StackII-2010-5 führen bei Reformatbetrieb zu einer Verbesserung der Leistungsfähigkeit aufgrund der temperaturbedingten erhöhten CO-Verträglichkeit.

Insgesamt lässt sich aus den Experimenten feststellen, dass eine Kühlung von nur jeder zweiten oder sogar jeder dritten Zelle möglich ist. Die maximal erreichten Temperaturen lagen unterhalb der Grenze von  $180\text{ °C}$ . Eine Beschränkung der maximalen Stromdichte (oder reiner Reformatbetrieb) ist jedoch erforderlich. Alternativ besteht die Möglichkeit, die Eintrittstemperatur des Wärmeträgeröls abzusenken. Die Temperaturdifferenz würde dadurch aber weiter steigen. Für einen dynamischen Betrieb des Stapels würde sich daher eine geregelte Kühlung empfehlen. Bei der Wahl eines vorwiegend stationären Betriebspunktes kann die Kühlung weiterhin ungeregelt erfolgen. Aus Sicht der Kühlung kann ein nach jeder dritten Zelle gekühlter Stack betrieben werden.

#### II.1.2.5.2 Fullstack

Betriebsbedingungen:

$T=160\text{ °C}$

Anode/Kathode:  $H_2/air$  (50%/2)

Anode/Kathode: synthetisches Reformat/Luft (50%/2)

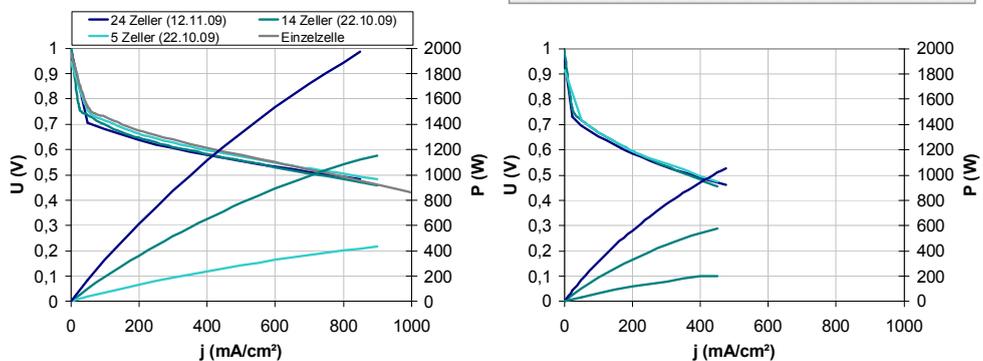


Abbildung 96: Scale-up-Versuche mit verschalteten Shortstacks

Um zu überprüfen, ob Stacks der Generation 4 auch modular aufbaubar sind, wurden als Vorversuch modular verschaltete Stacks der Generation 2 (siehe II.1.2.4.2) entsprechend getestet. Der Vergleich der U-j-Kennlinie zeigt zwischen einer Einzelzelle und Stacks mit 5, 14 und 24 Zellen nur geringe Abweichungen (Abbildung 96). So liegt die Spannung bei  $350\text{ mA/cm}^2$  im Betrieb mit Wasserstoff bei  $600 \pm 10\text{ mV}$ . Auch die Spannung für die

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Versorgung mit Reformat bewegt sich für die verschiedenen Stacks im selben Bereich. Somit lässt sich die Leistung sowohl im Wasserstoff- als auch im Reformatbetrieb für die untersuchten Shortstacks linear mit der Zellzahl hochskalieren.

Die Untersuchungen der zu Fullstacks verschalteten Shortstacks dieser Generation haben gezeigt, dass sich diese Stackgeneration als Basis für den Aufbau eines 5 kW-Stacks für ein Reformersystem eignet.

Im nächsten Schritt wurde ein Fullstack der Generation 4 (vergleiche Abbildung 63), bestehend aus zwei Modulen, getestet. Die Kennlinien sind in Abbildung 97 dargestellt. Es wurde eine Stackleistung von mehr als 2 kW bei einer mittleren Zellspannung von 0,5 V erreicht. Aufgrund von erheblichen Ölleckageproblemen wurden mit dieser Stackgeneration keine weiteren Tests durchgeführt. Weitere Tests von Fullstacks wurden erst nach der Modifikation der Kühlung und dem Bau des modifizierten Stacks (Generation 5) durchgeführt.

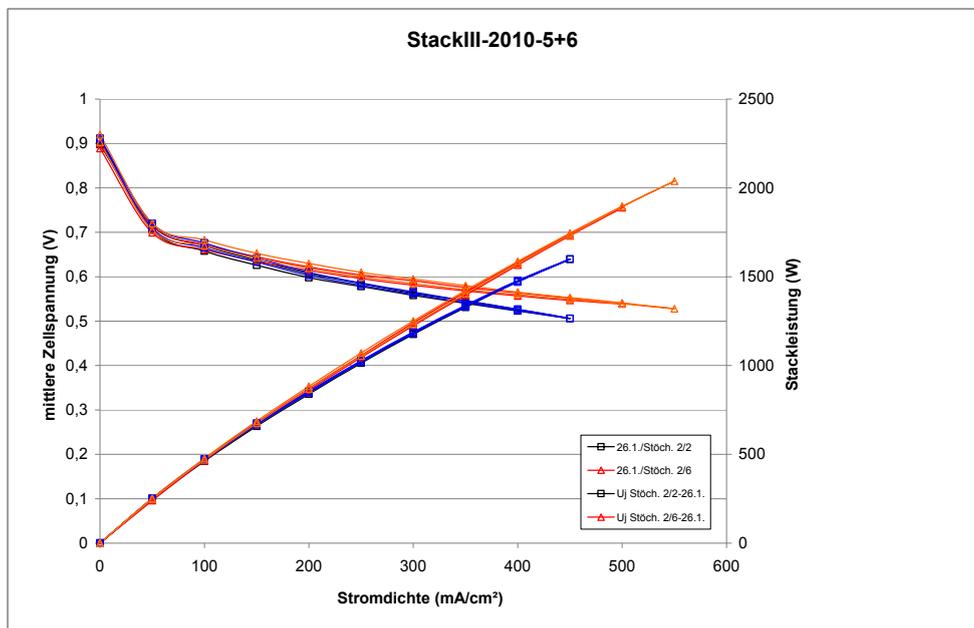


Abbildung 97: Kennlinie eines zweimoduligen Fullstacks Generation 4

Verschiedene Module des in Kapitel 3.3.5 beschriebenen modularen Stackaufbaus der Generation 5 mit 12 Zellen wurden zu Testzwecken in den FuelCon-Stackteststand eingebaut und insgesamt etwa 750 h betrieben. Abbildung 98 zeigt das Foto eines Moduls im Teststand während der Einbauphase. Die Stackmodule wurden im Dauerbetrieb bei IEK-3-internen Standardbedingungen ( $j = 0,4 \text{ Acm}^{-2}$ ,  $T = 160 \text{ °C}$ ,  $\text{H}_2/\text{Luft}$ -Betrieb bei  $\lambda_{\text{An/Ka}} = 2/2$ ) betrieben. In zyklischen Abständen wurden Strom/Spannungskennlinien automatisiert ermittelt.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System



Abbildung 98: Stack IV 2011-6 (Generation 5) im FuelCon-Teststand

Bei Stack IV 2011-6 fielen bei den ersten Messungen deutliche Inhomogenitäten bei den Einzelzellspannungen auf. In Abbildung 99 ist dies in Form von Strom/Spannungskennlinien für die Einzelzellen dargestellt.

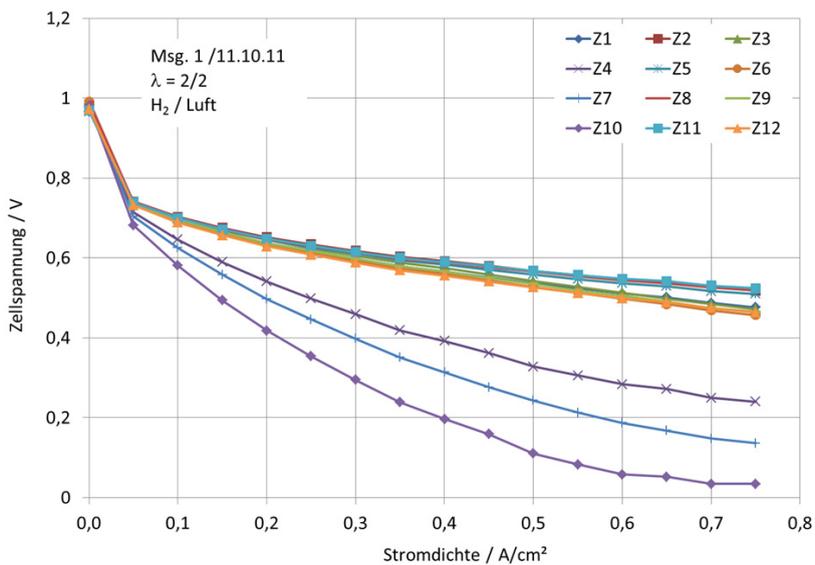


Abbildung 99: Einzelzellspannungen bei Stack IV 2011-6

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Eine Erklärung für das Phänomen liefert die folgende Skizze in Abbildung 100. Normalerweise werden die Zellspannungen über Kontakte in benachbarten Bipolarplatten gemessen. Durch den speziellen Aufbau der Module mit integrierten Temperierzellen (Kürzel „KP“), die nach jeweils 3 elektrochemischen Zellen elektrisch zwischen zwei Bipolarplattenhalbschalen kontaktiert sind, werden die Spannungen der Zellen Nr. 4, 7 und 10 über Abgriffe in der Bipolarplattenhalbschale auf der einen Seite der Temperierzelle und in der nächstfolgenden „klassischen“ Bipolarplatte auf der anderen Seite der Temperierzelle gemessen (s. Abbildung 100).

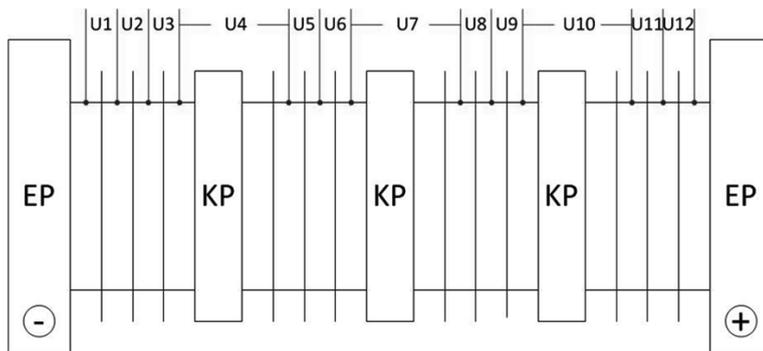


Abbildung 100: Skizze Modulaufbau und Positionen der Zellspannungsabgriffe

Abbildung 99 zeigt, dass genau diese Zellspannungen auf einem deutlich niedrigeren Niveau liegen. Die Verringerung der Steigung des  $U_j$ -Verlaufes bei höheren Stromdichten deutet darauf hin, dass die lokalen Zelltemperaturen bei steigenden Stromdichten stärker ansteigen als bei den anderen Zellen.

In II.1.2.3.5 wurde bereits darüber berichtet, dass die Ursache dieses Problems eine unzureichende elektrische Kontaktierung zwischen der leitfähigen Dichtung und der Edelstahl-Temperierzelle ist. Nach dem Vergolden der Temperierzellen-Kontaktflächen wurde ein weiteres Stackmodul (Stack IV 2011-7) mit den gleichen Membran-Elektroden-Einheiten aufgebaut. Kontaktwiderstände in den Bereichen der Temperierzellen waren nicht mehr erkennbar.

Mit dem Stackaufbau Stack IV 2011-7 sind zu dessen Charakterisierung insgesamt 9 Strom/Spannungskennlinien bei den folgenden Betriebsbedingungen aufgenommen worden:

Messung 1:	$\lambda=1,2/2$	H <sub>2</sub> /Luft	T=160°C
Messung 2:	$\lambda=2/2$	H <sub>2</sub> /Luft	T=160°C
Messung 3:	$\lambda=2/2$	Reformat/Luft	T=160°C
Messung 4:	$\lambda=1,2/2$	Reformat/Luft	T=160°C
Messung 5:	$\lambda=2/2$	H <sub>2</sub> /Luft	T=160°C
Messung 6:	$\lambda=2/2$	H <sub>2</sub> /Luft	T=180°C

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Messung 7:	$\lambda=1,2/2$	H <sub>2</sub> /Luft	T=180°C
Messung 8:	$\lambda=2/2$	Reformat/Luft	T=180°C
Messung 10:	$\lambda=2/2$	H <sub>2</sub> /Luft	T=160°C

Ein Vergleich aller Messungen ist in Abbildung 101 dargestellt. Wesentliche Ergebnisse sind:

- Im Reformatbetrieb ist die maximale Leistung etwa 15 bis 30 % geringer als im Wasserstoffbetrieb.
- Der Einfluss der Anodenstöchiometrie auf die Stackperformance ist sehr gering.
- Bei erhöhten Temperaturen ist die Leistung geringfügig höher.

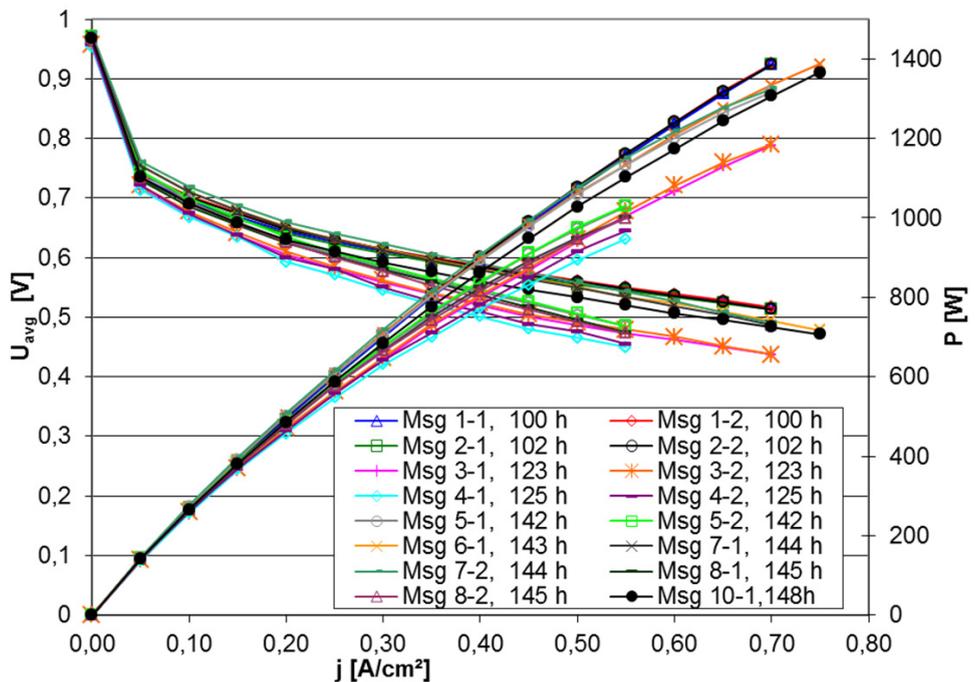


Abbildung 101: Strom/Spannungskennlinien und berechnete Gesamtleistung Stack IV 2011-7 (Generation 5) im Vergleich

Die im Verbund mit dem Brenngaserzeugungssystem relevanten Betriebsbedingungen sind eine Betriebstemperatur von 160 °C, ein Brennstoffnutzungsgrad von 83% ( $\lambda = 1,2$ ) und Reformatbetrieb. Die dazugehörige Leistungskennlinie ist in Abbildung 102 dargestellt.

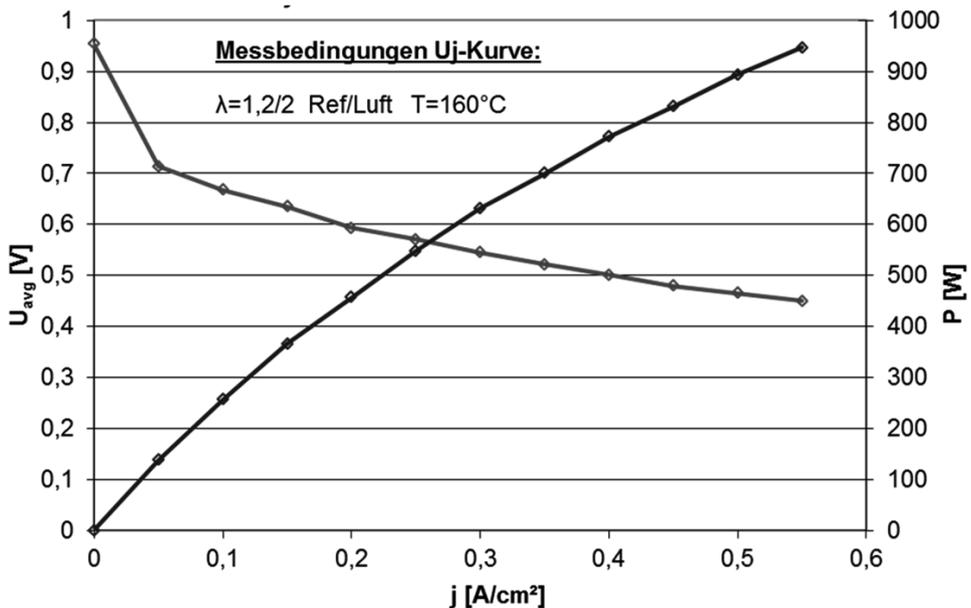


Abbildung 102: Kennlinie Stack IV 2011-7 (Generation 5) bei Reformatbetrieb und 83%-igem Nutzungsgrad

Anhand der experimentell an einem Modul ermittelten Daten konnte abschließend eine Prognose für die Leistung des im Aufbau befindlichen 5 kW-Gesamtsystems gewagt werden. Dabei ergibt sich für eine Stromdichte von 500 mA/cm<sup>2</sup> eine Leistung von etwa 900 W pro Modul (12 Zellen). Für das Gesamtsystem sind 6 Module vorgesehen, was zu einer extrapolierten Gesamtleistung von etwa 5,4 kW führt.

Insgesamt wurde ein sehr robustes Stackverhalten festgestellt. Selbst bei einem teststandbedingten Ausfall der Kühlung und den damit verbundenen sehr hohen Temperaturen (> 200 °C) konnte der Stack ohne erhebliche Leistungsverluste weiter betrieben werden.

Der in II.1.2.4.2 beschriebene Fullstack (bestehend aus zwei Einzelstacks mit jeweils 3 Modulen) wurde im Stackteststand in Betrieb genommen und charakterisiert. In Abbildung 103 sind die Ergebnisse der Leistungsbestimmung dargestellt. Bei einer konstanten Öleintrittstemperatur von 160 °C erfolgte die Charakterisierung bei Zufuhr von reinem Wasserstoff sowie von realitätsnahem synthetischem Reformat als Brenngase auf der Anodenseite und jeweils Luft auf der Kathodenseite. Im Wasserstoff/Luft-Betrieb wurde jeweils ein 2-facher Gasüberschuss eingestellt. Dies entspricht einem Referenzbetrieb und dient dem Vergleich mit früheren und zukünftigen Zell- und Stacktests. Im Reformat/Luft-Betrieb wurden die Bedingungen aus dem Auslegungspunkt vorgegeben (1,2-facher Brenngasüberschuss, 2-facher Luftüberschuss).

Im H<sub>2</sub>/Luft-Betrieb wird die Gesamtleistung von 5 kW bei einer Stromdichte von 0,4 A/cm<sup>2</sup> überschritten. Die mittlere Zellspannung beträgt dabei etwa 580 mV. Die Polarisationskurve

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

konnte nicht hin zu höheren Stromdichten erweitert werden, da die elektronische Last des Teststandes nur kurzzeitig höhere Leistungen als 5 kW verarbeiten kann. Der Stack hat hier noch deutliche Reserven.

Im Reformat/Luft-Betrieb wird bei einer Stromdichte von  $0,5 \text{ A/cm}^2$  eine elektrische Leistung von etwa 5,2 kW gemessen. Die mittlere Zellspannung liegt hierbei im Bereich von etwa 450 mV. Damit wurde ein wesentliches Projektziel, die Darstellung einer Stackleistung von  $5 \text{ kW}_{\text{el}}$  mit realistischem Brenngas im angestrebten Betriebspunkt, erreicht.

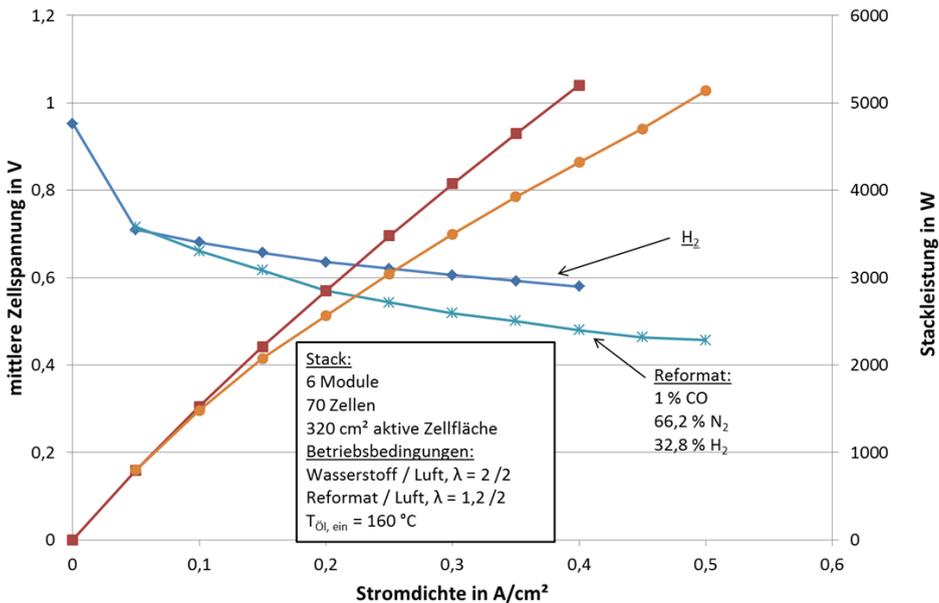


Abbildung 103: Strom/Spannungs- sowie Strom/Leistungs-Charakteristik von zwei gekoppelten HT-PEFC-Stacks der Generation 5

Die gekoppelten Fullstacks wurden im nächsten Schritt in ein Gesamtsystem mit kerosinbasierter Brenngaserzeugung integriert. Die Betriebsergebnisse zum Gesamtsystemtest sind in den folgenden Kapiteln dokumentiert.

In einem weiteren Test wurde das Langzeitverhalten eines Stackmoduls untersucht. Hierbei wurde bei einer konstanten Stromdichte von  $0,2 \text{ A/cm}^2$  und den oben genannten Referenzbedingungen der Spannungs- und damit Leistungsverlust mit laufender Betriebszeit beobachtet (s. Abbildung 104). Zum Zeitpunkt der Datenauswertung (17.9.12) betrug die Betriebsdauer etwa 2300 h. Führt man für den bis dahin vorliegenden zeitlichen Verlauf der mittleren Zellspannung eine lineare Regression durch, erhält man einen mittleren Spannungsverlust von etwa  $29 \mu\text{V/h}$ . Im bisherigen Verlauf des Dauertests hat sich die Stackleistung von anfangs etwa 515 W um ca. 10 % reduziert.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

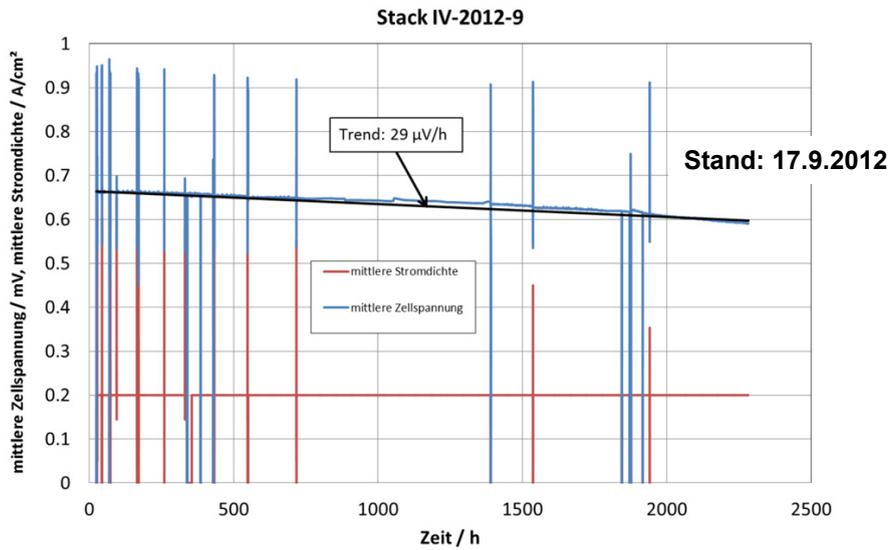


Abbildung 104: Dauertest Stackmodul Generation 5. H<sub>2</sub>/Luft,  $\lambda=2/2$ , mittlere Stromdichte: 0,2 A/cm<sup>2</sup>, Öleintrittstemperatur: 160 °C

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

#### II.1.3 Integriertes System 5 kW

##### II.1.3.1 Lastenheft und Schnittstellendefinition

Im Zuge der Auslegung des integrierten HT-PEFC-Systems mit BTL-Kerosin als Kraftstoff mit einer Leistung von 5 kW<sub>el.</sub> wurden die folgenden Betriebsbedingungen definiert:

- Betriebstemperatur der Brennstoffzelle: 160 °C.
- Luftzahl der Kathode:  $\lambda = 1,5 - 2,5$
- Wasserstoff-Nutzungsgrad:  $u_t = 75 \% - 85 \%$
- Zellspannung:  $U_z = 550 - 650 \text{ mV}$

Zusammensetzung des Reformats vor der Anode: 21,4 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 1 % Vol.-% CO, 33,0 Vol.-% H<sub>2</sub>, 15,6 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 0,2 Vol.-% CH<sub>4</sub>, 28,5 Vol.-% N<sub>2</sub>, 0,3 Vol.-% Ar

##### II.1.3.2 Verfahrensanalyse

Tabelle 17: Eigenschaften von synthetischen Kraftstoffen im Vergleich zu Jet A-1

	unterer Heizwert		Dichte (15 °C)	Schwefelgehalt	Aromaten	Siedebereich	
	MJ/kg	MJ/l	kg/m <sup>3</sup>			Start – Ende	
BTL-Kerosin [23]	43,7	33,2	760	-	-	179 °C - 276 °C	
Jet A-1 (spec.) [24]	> 42,8	-	775-840	< 0,3 %	< 25%	< 205 °C (10%) - < 300 °C	
Jet A-1 (typisch) [25]	43,3	34,7	802	460 ppm	18%	150 °C - 260 °C	
SPK (Jatropha) ( <i>Synthetic Paraffinic Kerosene</i> ) [26]	44,3	33,2	749	< 0,01 ppm	-	168,5 °C (10%) – 248 °C	
SPK (Camelina) ( <i>Synthetic Paraffinic Kerosene</i> ) [26]	44,1	33,2	753	< 0,01 ppm	-	163 °C (10%) – 242 °C	
Shell MDS Kerosene [27]	-	-	737	< 3 ppm	< 0,1 Vol.-%	150 °C - 200 °C	
Shell GTL Fuel ( <i>Winter Grade</i> ) [28]	-	-	778	< 3 ppm	< 0,1 Vol.-%	210 °C - 318 °C	
Shell GTL Fuel ( <i>Summer Grade</i> ) [28]	-	-	781	< 3 ppm	< 0,1 Vol.-%	204 °C - 356 °C	
Sasol CTL ( <i>Sasol Synthetic Jet Fuel</i> ) [29]	43,1- 43,8		776-802	< 0,01 %	7,2-16,9 Vol.-%	175 °C (10%)– 279 °C	
NExBTL [30]	44	43	775 – 785	≈ 0	≈ 0	260 °C (10%) – 300 °C (95%)	

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Als Grundlage für die Verfahrensanalyse für das HT-PEFC-System mit BTL-Kerosin wurden die Eigenschaften von verschiedenen synthetischen Kraftstoffen im Vergleich mit konventionellem Jet A-1 ausgewertet. In Tabelle 17 sind die Eigenschaften von ausgewählten BTL-, GTL- und CTL-Kraftstoffen dargestellt. Die Kraftstoffe BTL-Kerosin nach [23] und SPK nach [26] sind BTL-basierte Kerosinkraftstoffe. Shell MDS Kerosene [27] ist ein GTL-Kerosin. Die Produkte unter dem Namen Shell GTL Fuel [28] sind GTL-basierte Dieselmotorkraftstoffe. Sasol CTL [29] ist dagegen ein CTL-basiertes Kerosin. Der Kraftstoff NExBTL [30] ist ein BTL-Dieselmotorkraftstoff.

Im Projekt APAWAGS [31] wurde gezeigt, dass trotz unterschiedlicher Molmassen die erzielbare elektrische Leistung für Alkane, Alkene und Alkine bei einer Massenstromregelung relativ konstant bleibt. Der Massenstrom des BTL-Kraftstoffs im Reformier kann daher analog zum Jet A-1 definiert werden. Die experimentellen Untersuchungen haben außerdem gezeigt, dass beim Übergang von einem Alkanschnitt als Testsubstanz hin zu schwefelarmem Diesel eine Temperaturerhöhung um  $\Delta T = 50 \text{ K}$  auftritt. Die synthetischen Kraftstoffe ohne Aromaten weisen eine ähnliche Zusammensetzung wie ein Alkanschnitt auf. Es ist daher zu erwarten, dass die Temperaturlage im Reformier während des Betriebs mit 100 % BTL-Kerosin bis zu 50 K niedriger sein wird im Vergleich zum Betrieb mit konventionellem Jet A-1. Daraus resultiert eine niedrigere Austrittstemperatur des Reformiers. Systemtechnisch muss als Konsequenz daraus die Wasseraufteilung zwischen dem Katalytbrenner und dem Reformier optimiert und angepasst werden, so dass am Reformieraustritt weiterhin Reformat bei 400 °C und Wasserdampf bei 480 °C vorliegen. Es ist zudem zu erwarten, dass wegen der neuen Temperaturverteilung sowie des geänderten C/H-Verhältnisses des Kraftstoffes andere Gleichgewichtsbedingungen im Reformier herrschen als bei Einsatz von konventionellem Kerosin.

Die BTL und GTL basierten Kerosinsorten weisen eine niedrige Dichte auf. Die Spezifikation für Jet A-1 wird nicht erfüllt. Um die Spezifikation für Jet A-1 erfüllen zu können, müssen deswegen Aromaten zugemischt werden oder es muss der BTL-Kraftstoff als Beimischung zu konventionellem Jet A-1 eingesetzt werden. Eine Entschwefelung ist solange nicht erforderlich, wie der BTL-Kraftstoff mit einem schwefelfreien Aromatengemisch vermischt wird. Eine weitere Option ist die Beimischung von schwefelarmem Kerosin aus dem Hydrocracker, der in der Raffinerie zur weiteren Verarbeitung von Schwerölen eingesetzt wird. Die Siedebereiche von BTL-Kerosinsorten ähneln denen von typischen Jet A-1-Kraftstoffen. Der massenspezifische untere Heizwert von BTL-Kerosin ist leicht höher als der von typischem Jet A-1. Der volumenbezogene Wert ist niedriger, weil die Dichte geringer ist. Im Fall von Sasol CTL wird der Kraftstoff so vermischt, dass der Wert für die Dichte in der Spezifikation von Jet A-1 erreicht wird. Die Eigenschaften dieses Kraftstoffes entsprechen ungefähr den typischen Eigenschaften von entschwefeltem Jet A-1.

Im Projekt BATI/ELBASYS [32] wurde eine detaillierte Parametervariation für mehrere Systemkombinationen für eine elektrische Leistung von 100 kW<sub>el</sub> durchgeführt. Die Ergebnisse der Parametervariation für das System HT-PEFC mit ATR wurden für das aktuelle Projekt auf eine elektrische Leistung von 5 kW angepasst. Mittels einer Parametervariation mit  $2^{5-1} = 16$  Berechnungen wurden die Effekte der wichtigsten Parameter auf die Zielgrößen wie den Systemwirkungsgrad, die Wärmeaustauscherfläche zur Wasserrückgewinnung, die überschüssige Wassermenge, die Grenztemperatur für eine geschlossene Wasserbilanz sowie die Menge und Zusammensetzung der verfügbaren

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Abgase zur Tankinertisierung ausgewertet. Die Auswahl der Parameterkombinationen für die 16 Berechnungen wird in Tabelle 18 dargestellt. Die Ergebnisse der Parametervariation für das System mit einer elektrischen Leistung von 5 kW werden in Abbildung 105 gezeigt.

Tabelle 18: Auswahl der Parameter für die Parametervariation mit 16 Berechnungen.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Systemdruck / bar	1,1	3	1,1	3	1,1	3	1,1	3	1,1	3	1,1	3	1,1	3	1,1	3
Luftzahl Kathode / -	1,5	1,5	2,5	2,5	1,5	1,5	2,5	2,5	1,5	1,5	2,5	2,5	1,5	1,5	2,5	2,5
Zellspannung / mV	650	650	650	650	750	750	750	750	650	650	650	650	750	750	750	750
H <sub>2</sub> -Nutzungsgrad / %	75	75	75	75	75	75	75	75	90	90	90	90	90	90	90	90
Luftzahl CAB / -	1,3	1,1	1,1	1,3	1,1	1,3	1,3	1,1	1,1	1,3	1,3	1,1	1,3	1,1	1,1	1,3

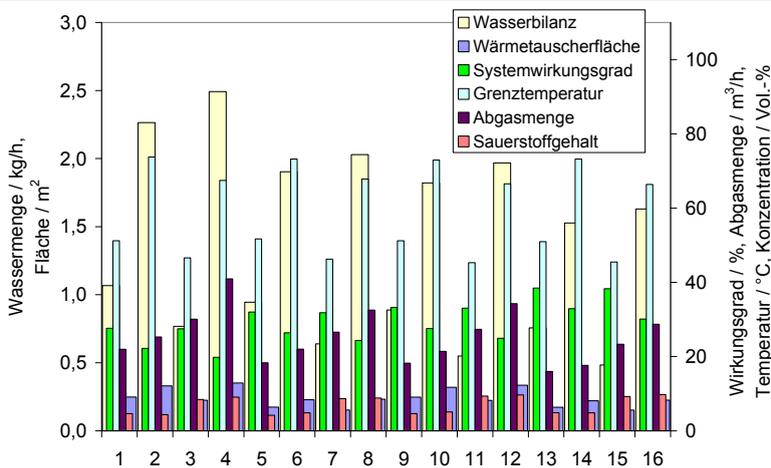


Abbildung 105: Ergebnisse der Parametervariation für das HT-PEFC-System mit ATR mit einer Leistung von 5 kW<sub>el</sub>. ( $T_u = 25 \text{ °C}$ , 60 % Luftfeuchte,  $\Delta T = 15 \text{ K}$  im Kondensator)

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

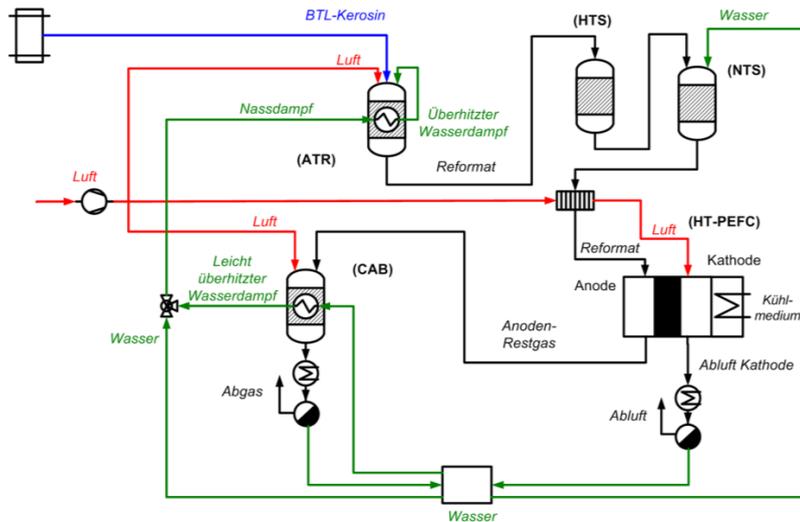


Abbildung 106: Verfahrensfliessbild für das HT-PEFC-System mit BTL-Kerosin

Die Ergebnisse der Parametervariation zeigen wichtige Aspekte zur Systemauslegung für die multifunktionale Nutzung des Brennstoffzellensystems im Flugzeug. Die maximale Wassermenge wird immer in Systemen produziert, die mit einem Systemdruck von 3 bar betrieben werden. Der elektrische Systemwirkungsgrad sinkt bei druckbetriebenen Systemen aufgrund der parasitären Leistungsaufnahme bei der Verdichtung. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, den Systemwirkungsgrad und die produzierte Wassermenge gleichzeitig zu maximieren. Die höchsten Systemwirkungsgrade werden zudem mit höheren Zellspannungen (750 mV) und  $H_2$ -Nutzungsgraden (90%) erreicht. Dafür spielt die elektrochemische Leistung der HT-PEFC-Stacks die entscheidende Rolle für den Systemwirkungsgrad.

Ausgehend von der Parametervariation wurden 3 Systemkonfigurationen mit Hilfe einer Pinch-Point-Analyse näher untersucht. Basis für die Analyse mit der Pinch-Point-Methodik ist das HT-PEFC System in der 5  $kW_{el}$ -Leistungsklasse mit BTL-Kerosin als Kraftstoff (siehe Abbildung 106). Die Verfahrensanalyse, die die erforderlichen Ergebnisse für die Pinch-Diagramme lieferte, wurde mit Hilfe des Programms PRO/II für Prozesssimulationen durchgeführt.

Zur Beschreibung der Eigenschaften des Kraftstoffes BTL-Kerosin wurde als Modellsubstanz 1-Dodecan ( $C_{12}H_{26}$ ) verwendet. Das System wurde für drei verschiedene Auslegungspunkte analysiert. Dabei wurden die Zellspannung zwischen 550 mV und 750 mV und der  $H_2$ -Nutzungsgrad zwischen 75 % und 90 % variiert. Die Zieldaten für die Brennstoffzelle liegen zwischen 550 mV und 650 mV Zellspannung und 75 - 85 % Nutzungsgrad (siehe Abschnitt II.1.3.1). Die letzte Variante mit 750 mV Zellspannung und 90 % Nutzungsgrad stellt das theoretische, maximale Potential des Systems dar und wurde als Ergänzung berücksichtigt.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Tabelle 19: Berechnete Auslegungsvarianten für die Verfahrensanalyse

		Variante 1	Variante 2	Variante 3
Zellspannung ( $E_z$ )	[mV]	550	650	750
H <sub>2</sub> -Nutzungsgrad ( $u_t$ )	[%]	75	83	90

In allen drei Systemen werden 62 % der Gesamtwassermenge für die Reformierung im Katalytbrenner verdampft und auf 180 °C überhitzt. Vor dem integrierten Wärmeaustauscher des Reformers wird der überhitzte Wasseranteil mit dem restlichen kalten Wasseranteil gemischt und mittels Wärmerückgewinnung auf 480 °C überhitzt. Der Reformer wird mit einem Wasser zu Kohlenstoffverhältnis von 1,9 und einem Sauerstoff zu Kohlenstoffverhältnis von 0,47 betrieben. Die erforderliche Kraftstoffmenge für den Reformer wird für jede Auslegungsvariante neu festgelegt, so dass alle drei Systeme eine elektrische Nettoleistung von 5 kW bereitstellen. Die Temperatur des Brennstoffzellen-Stacks beträgt 160 °C und das System wird mit 1,1 bar betrieben. Für die kalten Medien wird eine Eintrittstemperatur von 25 °C angenommen. Durch die Wärmerückgewinnung im Reformer wird die Temperatur am Eintritt der Hochtemperatur-Shiftstufe auf 400 °C eingestellt. Vor der Niedertemperatur-Shiftstufe erfolgt eine Kühlung durch Wassereinspritzung. Die Wassermenge wird so definiert, dass die Temperatur am Eingang der Niedertemperatur-Shiftstufe auf 300 °C reduziert wird. Die Luftzahl der HT-PEFC wird auf 2 festgelegt. Die Eintrittstemperatur des Anodenrestgases in den Katalytbrenner beträgt 160 °C. Der Katalytbrenner wird mit einer Luftzahl von 1,3 betrieben. Die Kondensation des Wassers findet bei 48 °C statt. Die Pumpen und Verdichter haben jeweils 80 % Wirkungsrad und das System liefert Gleichstrom.

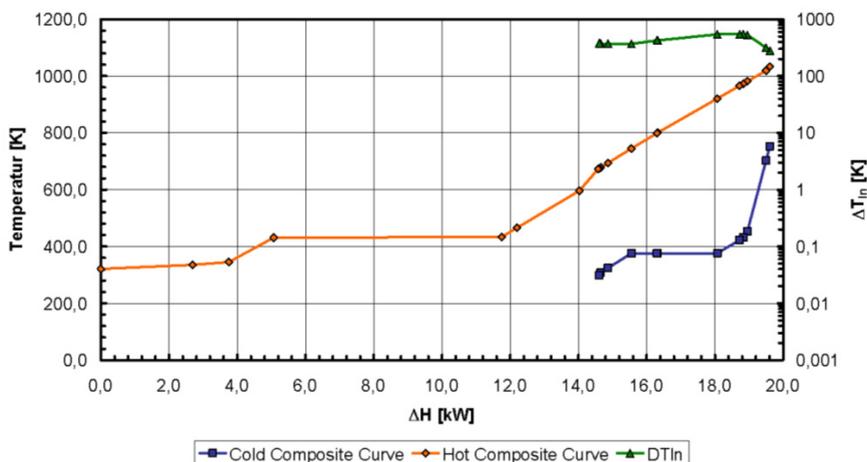


Abbildung 107: Pinch-Diagramm für die erste Auslegungsvariante:  $E_z = 550$  mV,  $u_t = 75$  %

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Das Pinch-Diagramm für die erste Auslegungsvariante (550 mV, 75 %) wird in Abbildung 107 dargestellt. Wenn das Gesamtsystem als ein theoretischer Wärmeaustauscher betrachtet wird, wird aus dem Pinch-Diagramm deutlich, dass eine Wärmemenge von 20 kW ausgetauscht werden muss, um eine elektrische Leistung von 5 kW zu liefern. Davon kann eine Wärmemenge von 5 kW für die Brenngaserzeugung zurückgewonnen werden. Die restliche Wärme muss bei der Stackkühlung und der Kondensation abgeführt werden. Das System hat einen Gesamtwirkungsgrad von 25 %. Die eingesetzte Kraftstoffmenge beträgt 1630 g/h.

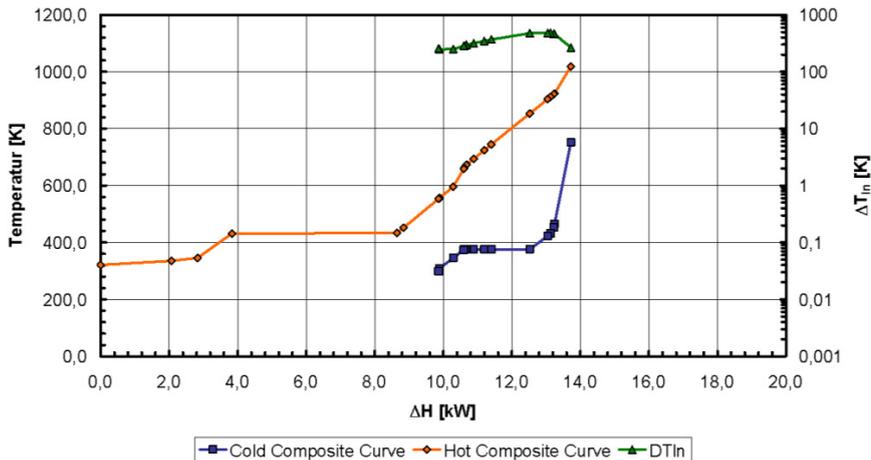


Abbildung 108: Pinch-Diagramm für die zweite Auslegungsvariante:  $E_z = 650$  mV,  $u_t = 83$  %

Eine Erhöhung der Zellspannung auf 650 mV mit einem  $H_2$ -Nutzungsgrad von 83 % reduziert die auszutauschende Wärmemenge im System auf ca. 14 kW (siehe Abbildung 108). Gleichzeitig wird ein höherer Systemwirkungsgrad von 32,9 % erreicht. Die eingesetzte Kraftstoffmenge beträgt 1240 g/h. Die zurück gewonnene Wärmemenge für die Brenngaserzeugung hat einen Wert von 3,9 kW.

In der letzten Analyse wurde das theoretische Potential des Systems mit einer Zellspannung von 750 mV und 90 %  $H_2$ -Nutzung betrachtet. Dabei steigt der Systemwirkungsgrad auf 41,4 % und die auszutauschende Wärmemenge beträgt ca. 10 kW. Das Pinch-Diagramm für diesen Fall wird in Abbildung 109 dargestellt.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

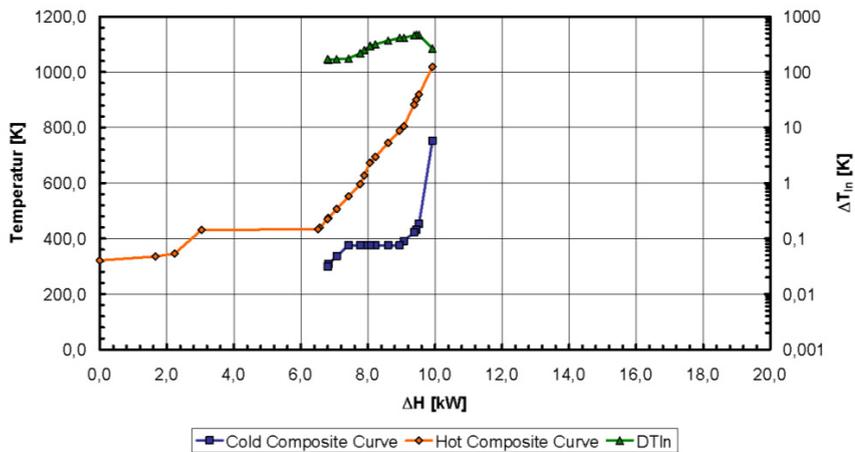


Abbildung 109: Pinch-Diagramm für die dritte Auslegungsvariante:  $E_z = 750 \text{ mV}$ ,  $u_t = 90 \%$

- [23] F. Seyfried: Biokraftstoffe aus Sicht der Automobilindustrie, Technikfolgenabschätzung – Theorie und Praxis Nr. 1, 15. Jg., April 2006, S.42-50.
- [24] Ministry of Defence, Defence Standard 91-91: Turbine Fuel, Aviation Kerosene Type, Jet A-1, NATO Code: F-35 Joint Service Designation: AVTUR, Issue 6, 08.04.2008.
- [25] Handbook of Aviation Fuel Properties, CRC Report No. 635, 2004, 3<sup>rd</sup> Edition, Alpharetta, CA.
- [26] Renewable Jet Process, Produktinformation der Fa. UOP LLC auf [www.uop.com](http://www.uop.com). Zugriff am 13.07.2009.
- [27] Product Specifications, Shell MDS Kerosene, 01.01.2009.
- [28] Product Specifications, Shell GTL Fuel, 01.01.2009.
- [29] Piet Roets: Sasol Synthetic Fuels Coal to Liquids, Presentation held in ICAO Workshop – Aviation and Alternative Fuels, Feb. 10-12, 2009.
- [30] L. Rantanen, R. Linnaila, P. Aakko, T. Harju: NExBTL – Biodiesel fuel of the second generation. SAE 2005-01-3771, Oct. 2005.
- [31] R. Peters, R.C. Samsun, J. Pasel, Z. Pors, D. Stolten: Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt Brennstoffreformierung – Schlussbericht. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 22, 2008.
- [32] R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R.C. Samsun, D. Stolten: Verbundvorhaben ELBASYS – Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf – Teilprojekt Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung. Schlussbericht, IEF-3, Forschungszentrum Jülich, 2009

### II.1.3.3 Bau eines Moduls zum Test von HT-PEFC-Stacks

Das Basic Engineering hat Daten für den Auslegungspunkt des Moduls ergeben, die in Abbildung 110 zusammengefasst sind. Die Daten gelten für einen  $\text{H}_2$ -Nutzungsgrad von

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

83 %, eine Luftzahl an der Kathode von 2,0, eine Zellspannung von 650 mV und eine elektrische Leistung von 5 kW. Es wird ein Reformatstrom mit einem CO-Anteil von 1 Vol.-% angenommen. Das Modul ist so aufgebaut worden, dass entweder ein Reformatstrom aus der Brenngaserzeugungseinheit oder ein synthetisches Reformat, bei dem die einzelnen Gaskomponenten zusammengemischt werden, zur Brennstoffzelle geleitet werden kann.

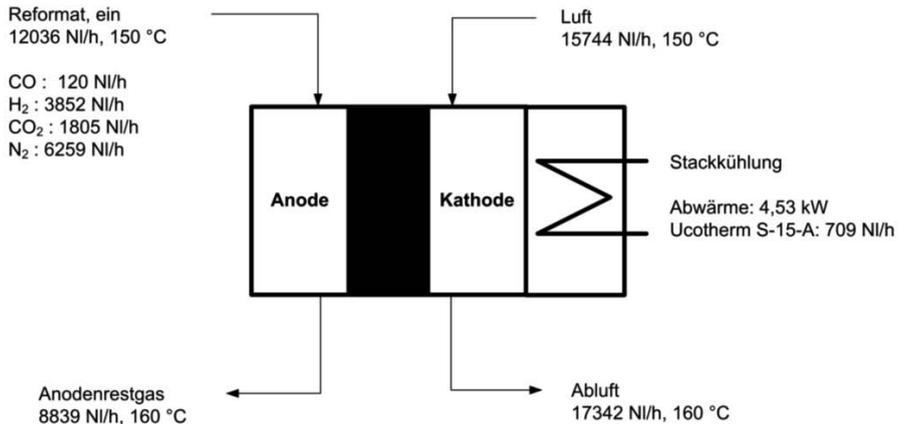


Abbildung 110: Daten für den Auslegungspunkt des Stack-Moduls

#### II.1.3.4 Test von HT-PEFC-Stacks

Der untersuchte Stack bestand aus 20 Zellen mit einer Zellfläche von jeweils 320 cm<sup>2</sup>. Er trug die interne Bezeichnung StackIII-2010. Für die im Folgenden beschriebenen Experimente im Stackmodul wurde als Gasstrom zur Anode zum einen reiner Wasserstoff und zum anderen ein synthetisches Reformat eingesetzt. Das synthetische Reformat hatte – wenn nicht anders ausgewiesen – die Zusammensetzung, die in Tabelle 20 aufgelistet ist.

Tabelle 20: Zusammensetzung des synthetischen Reformats für die Tests des HT-PEFC-Stacks

Komponente	[Vol.-%]
H <sub>2</sub>	32,8
CO	1,0
CO <sub>2</sub>	14,8
N <sub>2</sub>	51,4

Abbildung 111 zeigt die mittlere Zellspannung und die elektrische Leistung bei Wasserstoffbetrieb, einer Stacktemperatur von 160 °C und einem Wasserstoff-Nutzungsgrad von 50 %. Die Luftzahl an der Kathode betrug 2 bei einer Stromdichte > 275 mA/cm<sup>2</sup>.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

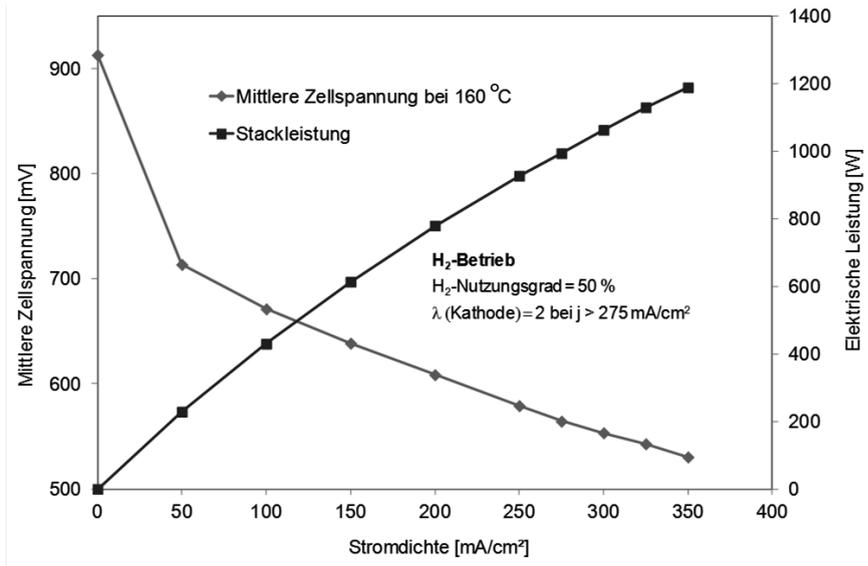


Abbildung 111: Kennlinien des HT-PEFC-Stacks (FZJ StackIII-2010) bei H<sub>2</sub>-Betrieb, Stacktemperatur = 160 °C, Wasserstoff-Nutzung = 50 %, λ (Kathode) = 2 bei j > 275 mA/cm<sup>2</sup>

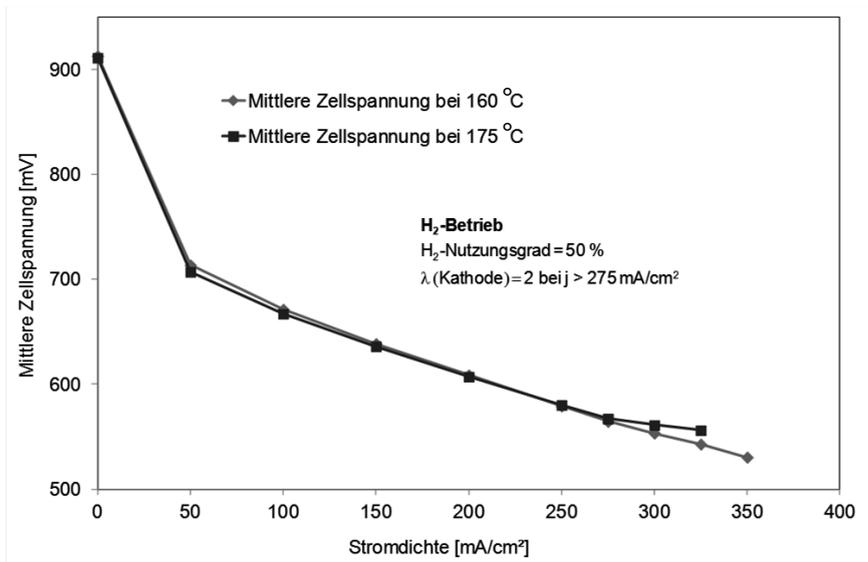


Abbildung 112: Kennlinien des HT-PEFC-Stacks (FZJ StackIII-2010) bei H<sub>2</sub>-Betrieb, Stacktemperatur = 160 °C und 175 °C, Wasserstoff-Nutzung = 50 %, λ (Kathode) = 2 bei j > 275 mA/cm<sup>2</sup>

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Die mittlere Zellspannung sank im Verlauf dieses Versuches von ca. 910 mV bei offener Zellspannung auf einen Wert von ca. 520 mV bei einer Stromdichte von  $350 \text{ mA/cm}^2$ . Bei diesen letztgenannten Werten konnte eine Stackleistung von 1,2 kW erzielt werden. Eine höhere Stromdichte konnte nicht eingestellt werden, da dann eine der 20 Zellen des Stacks den unteren Sicherheitsgrenzwert von 100 mV Zellspannung unterschritt.

In Abbildung 112 sind die Kennlinien des HT-PEFC-Stacks der Abteilung HPB des IEK-3 bei Wasserstoffbetrieb, Stacktemperaturen von  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Wasserstoff-Nutzungsgrad von 50 % zu sehen. Die Luftzahl an der Kathode betrug erneut 2 bei Stromdichten größer als  $275 \text{ mA/cm}^2$ . Es wird deutlich, dass sich die Kennlinie des Stacks bei  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  erst bei Stromdichten von  $300 \text{ mA/cm}^2$  und darüber geringfügig von der Kennlinie bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  unterschied. Es konnte somit nur ein sehr leichter Einfluss der Stacktemperatur auf die Kennlinie bei Wasserstoffbetrieb im untersuchten Bereich der Stromdichte festgestellt werden. Auch bei diesem Experiment konnten keine höheren Stromdichten eingestellt werden, da dann erneut eine der 20 Zellen des Stacks den unteren Sicherheitsgrenzwert von 100 mV Zellspannung unterschritt.

Bei den Experimenten, deren Ergebnisse in Abbildung 113 aufgetragen sind, wurde ein Reformatstrom (vgl. Tabelle 20) der Anode des Stacks zugeleitet. Zu sehen sind die Kennlinien des HT-PEFC-Stacks bei einer Stacktemperatur von  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Wasserstoff-Nutzungsgrad von 20 %. Die Luftzahl an der Kathode lag für Stromdichten größer als  $200 \text{ mA/cm}^2$  bei 5. Die mittlere Zellspannung sank während des Experimentes von ca. 910 mV bei offener Zellspannung auf einen Wert von ca. 450 mV bei einer Stromdichte von  $250 \text{ mA/cm}^2$ . Unter diesen Versuchsbedingungen konnte eine Stackleistung von 0,7 kW erzielt werden. Eine höhere Stromdichte konnte nicht eingestellt werden, da auch in diesem Fall eine der 20 Zellen des Stacks den unteren Sicherheitsgrenzwert von 100 mV Zellspannung unterschritt. Werden diese Kennlinien verglichen mit denen aus Abbildung 111 bei Wasserstoffbetrieb, fällt auf, dass im Reformatbetrieb ungünstigere Werte erreicht wurden. Der Wert für die maximal erreichbare Stromdichte ( $250 \text{ mA/cm}^2$  zu  $350 \text{ mA/cm}^2$ ) war deutlich niedriger. Das gleiche gilt für die Werte für die mittlere Zellspannung (450 mV zu 520 mV) und die Stackleistung (0,7 kW zu 1,2 kW). Dieses Ergebnis liegt zum einen darin begründet, dass der Wasserstoffpartialdruck im Reformat bei nur ca. 0,33 lag (vgl. Tabelle 20). Dies bewirkte bei einer Stacktemperatur von  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  offenbar, dass sich die Kinetik der elektrochemischen Reaktion in der Brennstoffzelle stark verlangsamte. Zum anderen hatte das Reformat eine Konzentration an Kohlenmonoxid von 1 Vol.-%, wodurch Adsorptionszentren auf dem Katalysator blockiert wurden und nicht mehr für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung standen.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

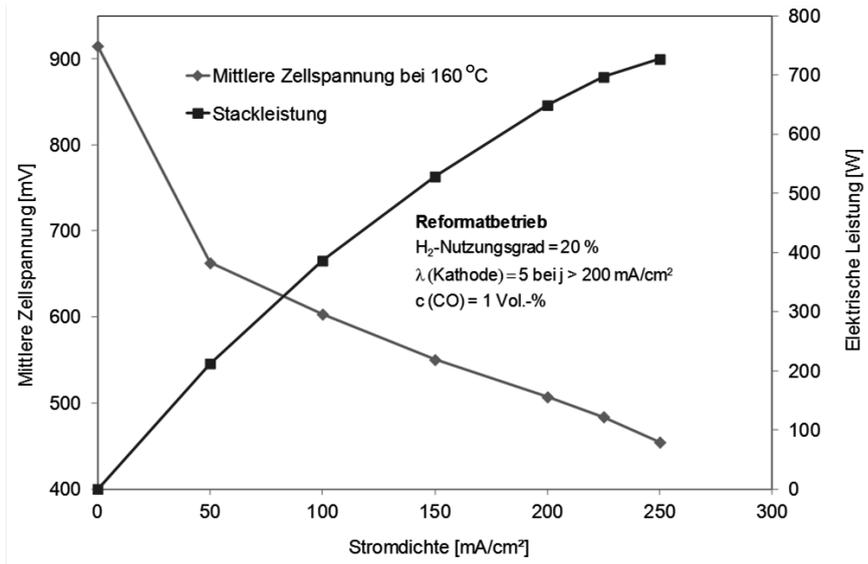


Abbildung 113: Kennlinien des HT-PEFC-Stacks (FZJ StackIII-2010) bei Reformatbetrieb, Stacktemperatur = 160 °C, Wasserstoff-Nutzung = 20 %,  $\lambda$  (Kathode) = 5 bei  $j > 200 \text{ mA/cm}^2$ , Reformatzusammensetzung s. Tabelle 20

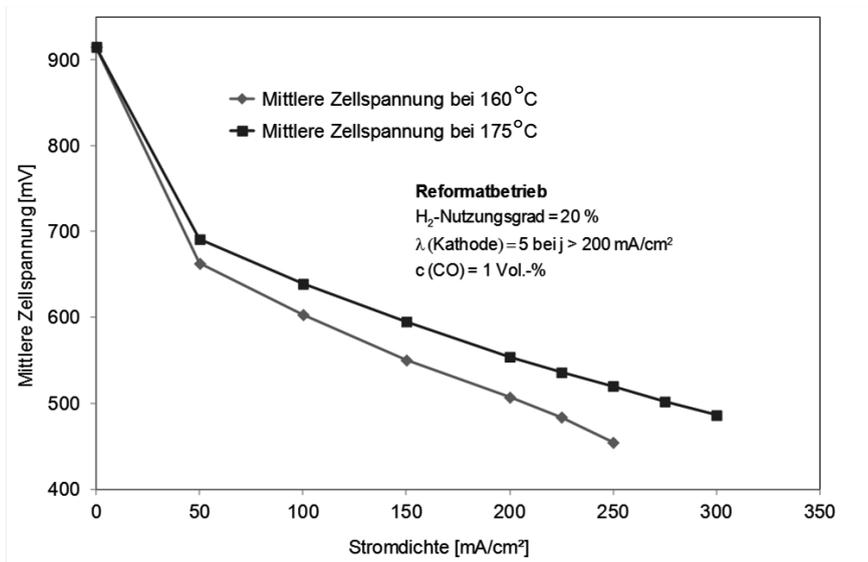


Abbildung 114: Kennlinien des HT-PEFC-Stacks (FZJ StackIII-2010) bei Reformatbetrieb, Stacktemperatur = 160 °C und 175 °C, Wasserstoff-Nutzung = 20 %,  $\lambda$  (Kathode) = 5 bei  $j > 200 \text{ mA/cm}^2$ , Reformatzusammensetzung s. Tabelle 20

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Die sich daraus ableitende Frage, ob eine Temperaturerhöhung im Stack zur Folge hat, dass sich die Kinetik der elektrochemischen Reaktion in der Brennstoffzelle signifikant verbessert, wird in Abbildung 114 beantwortet. Dort sind die Kennlinien des HT-PEFC-Stacks bei Reformatbetrieb und Stacktemperaturen von 160 °C und 175 °C gezeigt. Der Wasserstoff-Nutzungsgrad betrug wieder 20 %, die Luftzahl an der Kathode lag erneut bei 5 ( $j > 200 \text{ mA/cm}^2$ ). Eine Erhöhung der Temperatur im Stack führte in diesem Fall zu einer deutlich verbesserten Kennlinie. Die bei 175 °C aufgenommene Kennlinie lag im gesamten Messbereich deutlich über der, die bei 160 °C ermittelt worden war. Die mittlere Zellspannung sank von ca. 910 mV bei offener Zellspannung auf einen Wert von ca. 500 mV bei einer Stromdichte von  $300 \text{ mA/cm}^2$ . Bei diesen Werten konnte eine Stackleistung von 0,9 kW erzielt werden (nicht gezeigt in Abbildung 114). Auch die maximal erreichbare Stromdichte war mit  $300 \text{ mA/cm}^2$  deutlich höher als im Fall des Experiments bei 160 °C.

Den Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen an CO auf die mittlere Zellspannung im HT-PEFC-Stack zeigt die Abbildung 115. Die Stacktemperaturen betragen bei diesen Versuchen 160 °C, 167,5 °C und 175 °C bei einem Nutzungsgrad des Wasserstoffs von 40 % und einer Luftzahl an der Kathode von 3,14 ( $j = 175 \text{ mA/cm}^2$ ). Abbildung 115 verdeutlicht, dass die CO-Konzentration im Reformat einen starken Einfluss auf den Wert für die mittlere Zellspannung hatte. Bei jeder der drei eingestellten Temperaturen im Stack sank die mittlere Zellspannung bei Erhöhung der Konzentration an CO von 0 Vol.-% auf bis zu 2,5 Vol.-% kontinuierlich um Werte zwischen 50 mV und 80 mV. Dieser Effekt war umso ausgeprägter, je niedriger die Stacktemperatur war. Offensichtlich fördern höhere Temperaturen im Stack die Desorption von CO von der Katalysatoroberfläche und mildern dadurch messbar den mechanistischen Einfluss von CO auf den Reaktionsablauf und die Reaktionskinetik.

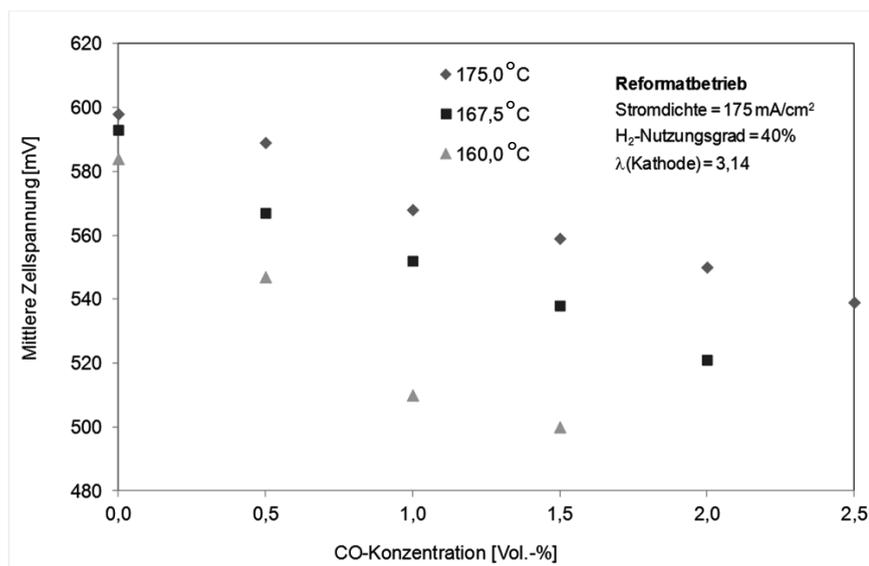


Abbildung 115: Mittlere Zellspannung des HT-PEFC-Stacks (FZJ StackIII-2010) als Funktion der CO-Konz., Stacktemperatur = 160 °C, 167,5 °C und 175 °C, H<sub>2</sub>-Nutzung = 40 %,  $\lambda$  (Kathode) = 3,14,  $j = 175 \text{ mA/cm}^2$

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Vor diesen Tests wurden Experimente mit einer Kombination eines autothermen Reformers vom Typ ATR 9.1 mit einem Wasser-Gas-Shift Reaktor vom Typ WGS 4 (Bestandteil von EFFESYS) und zwei HT-PEFC-Stacks der Fa. Sartorius durchgeführt. Die HT-PEFC-Stacks der Fa. Sartorius wurden aus Eigenmitteln des IEK-3 angeschafft. Sie sind mit Membranen auf Basis von Polybenzimidazol bestückt. Jeder Stack enthält 60 Zellen. Jede Zelle hat eine Oberfläche von  $160 \text{ cm}^2$ . Die Stacks sind ölgekühlt und haben eine Betriebstemperatur bis maximal  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dargestellt in Abbildung 116 sind die mittlere Zellspannung und die elektrische Leistung der HT-PEFC-Stacks der Fa. Sartorius als Funktion der Stromdichte bei Stacktemperaturen von  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  und bei unterschiedlichen  $\text{H}_2$ -Nutzungsgraden und Luftzahlen.

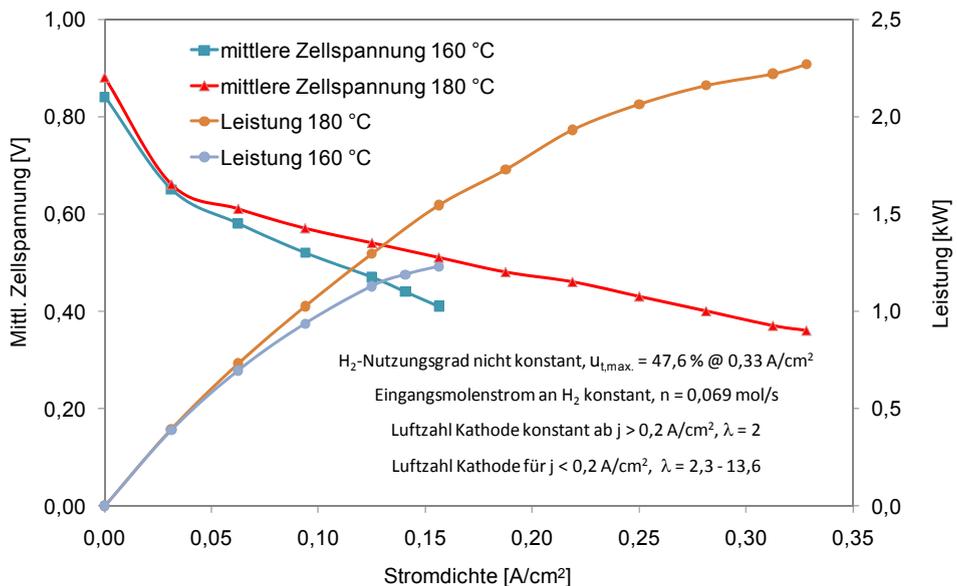


Abbildung 116: Mittlere Zellspannung und elektrische Leistung der HT-PEFC-Stacks (Sartorius) als Funktion der Stromdichte bei Stacktemperaturen von  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  und bei unterschiedlichen  $\text{H}_2$ -Nutzungsgraden und Luftzahlen

Bei einer Stacktemperatur von  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  konnte die Stromdichte nur auf einen Wert von ca.  $0,16 \text{ A}/\text{cm}^2$  gesteigert werden. Bei höheren Stromdichten fiel die Zellspannung einzelner Zellen im Stack auf Werte unter  $200 \text{ mV}$  ab, so dass kein sicherer Betrieb der Stacks mehr möglich war. Dabei stellte sich in beiden Stacks bei der maximalen Stromdichte von  $0,16 \text{ A}/\text{cm}^2$  eine mittlere Zellspannung von  $410 \text{ mV}$  bei einer Leistung für beide Stacks zusammen von  $1,2 \text{ kW}$  ein. Der Wasserstoffnutzungsgrad betrug bei diesem Versuchspunkt  $22,6 \%$ . Wurde die Stacktemperatur auf  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  erhöht, konnten höhere Stromdichten eingestellt werden. Bei einem Wasserstoffnutzungsgrad von  $47,6 \%$  und einer Stromdichte von  $0,33 \text{ A}/\text{cm}^2$  ergab sich in beiden Stacks eine mittlere Zellspannung von  $360 \text{ mV}$  bei einer elektrischen Leistung für beide Stacks zusammen von  $2,3 \text{ kW}$ .

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

#### II.1.3.5 Bau integriertes System GTL-Kerosin 5 kW

Es wurde ein Gesamtsystem bestehend aus einem Modul mit allen für den Testbetrieb erforderlichen Apparaturen sowie ein so genanntes Systempackage mit allen Kernkomponenten (ATR 9.2, WGS 4, CAB 3, HT-PEFC-Stacks) aufgebaut. Diese Bauweise ermöglichte es, die Teststandumgebung (Modul) von den Systemteilen zu trennen. Der weitere Vorteil liegt darin, dass künftige Systemkomponenten einfach eingebaut und getestet werden können, ohne Änderungen im Modul durchführen zu müssen. Auf Basis dieser Entscheidung wurde eine erste Analyse durchgeführt, um die Rahmenbedingungen für die detaillierten Systemberechnungen bestimmen zu können. Dabei wurden die folgenden Annahmen getroffen:

- BTL-Kerosin wird mit dem Modelkraftstoff  $C_{10}H_{22}$  simuliert.
- Das Wasser zu Kohlenstoffverhältnis im Reformier ist konstant bei  $n(H_2O)/n(C) = 1,9$ .
- Das Sauerstoff zu Kohlenstoffverhältnis im Reformier ist konstant bei  $n(O_2)/n(C) = 0,47$ .
- Die Eintrittstemperatur in die Hochtemperatur-Shift Stufe beträgt  $400\text{ °C}$ .
- Das Reformat wird am Eintritt in die Niedertemperatur-Shift Stufe mittels Wasserzugabe auf  $300\text{ °C}$  gekühlt.
- Der Wasserstoff-Nutzungsgrad in der HT-PEFC beträgt  $83\%$ .
- Die Luftzahl im Katalytbrenner wird mit  $\lambda = 1,3$  definiert.

Diese Analyse hat folgende Punkte ergeben:

1. Ein  $5\text{ kW}_{el}$ -System benötigt ca.  $1680\text{ g/h}$  BTL-Kerosin bei aktuellem Stand der Technik der HT-PEFC. Beim Einsatz von 72 Zellen mit jeweils  $320\text{ cm}^2$  aktiver Zellfläche wird eine Systemleistung von ca.  $5,15\text{ kW}_{el}$  erwartet.
2. Beim Volllastbetrieb der Fuel Processing Kette (ATR 9.2, WGS 4, CAB 3) können bis zu  $3038\text{ g/h}$  BTL-Kerosin umgesetzt werden. Beim Einsatz von 144 Zellen mit jeweils  $320\text{ cm}^2$  aktiver Zellfläche kann eine Systemleistung von ca.  $9,6\text{ kW}_{el}$  erzielt werden.

Auf Basis der Ergebnisse aus der ersten Analyse wurde das Gesamtsystem mit Hilfe der kommerziellen Software Pro/II für die Prozessanalyse aufgebaut und für 4 Fälle simuliert. In den ersten 2 Fällen wurden die oben dargestellten zwei Fälle mit aktuellem Stand der Technik der HT-PEFC betrachtet. Im dritten Fall wurde ein  $10\text{ kW}_{el}$ -System mit der Annahme berechnet, dass die Zellen künftig eine deutlich bessere Leistung liefern können. Die Ergebnisse des Basic Engineerings umfassen die Stoffzusammensetzungen, die Volumen- oder Massenströme sowie die Temperaturen für jeden Strang für verschiedene Betriebsbedingungen in der jeweiligen Fallbetrachtung. Das Fließbild in Abbildung 117 zeigt eine Gesamtübersicht des Systems für die Fälle 1-3 mit den maximalen Stoffströmen und den Temperaturen für jeden Strang.

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

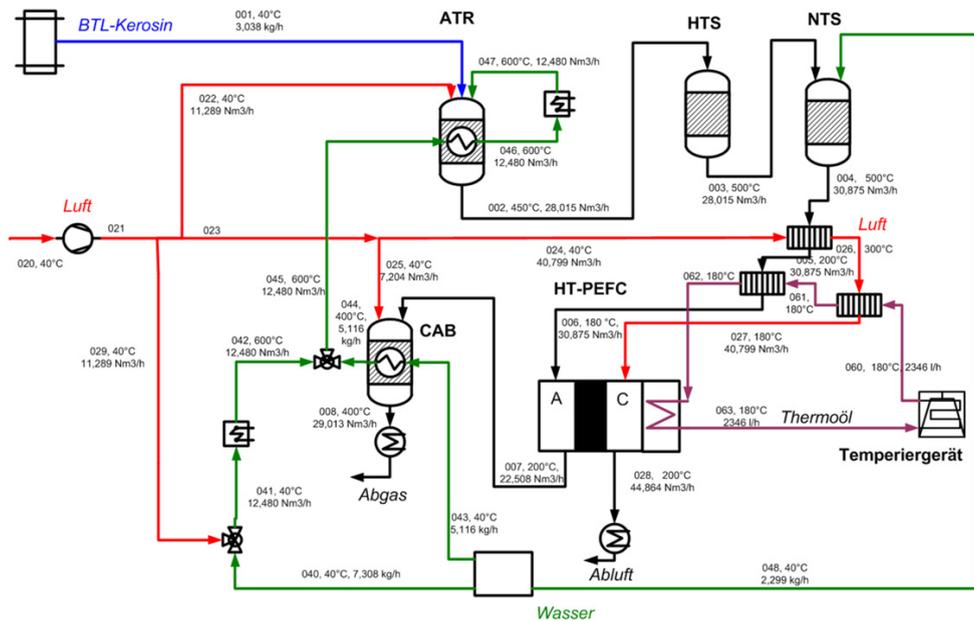


Abbildung 117: Fließbild für die Fälle 1-3 des Basic Engineerings mit maximalen Stoffströmen und Temperaturen für jeden Strang

In den ersten 3 Fällen werden die Reaktoren für das Fuel Processing mit Hilfe von elektrischen Heizpatronen aufgeheizt. Ein Temperiergerät übernimmt das Aufheizen des Stacks. Das gleiche Gerät wird im Normalbetrieb für die Stackkühlung eingesetzt. Die Wärmeaustauscher vor der Anode und der Kathode sorgen für eine exakte Temperierung des Reformats und der Luft vor dem Stack.

Im Fall 4 kommt eine weitere Modifikation der Systemarchitektur zum Tragen, die einen Systembetrieb ohne das Temperiergerät ermöglicht. Dabei übernimmt ein Startbrenner das Aufheizen des Gesamtsystems mit dem Stack. Die elektrischen Heizpatronen und das Temperiergerät sind nicht mehr erforderlich. Die Kühlung wird danach von einem weiteren Kühler (Öl/Luft-Wärmeaustauscher) übernommen. Die Voraussetzung für den Fall 4 ist der Einsatz eines Startbrenners. Das Fließbild in Abbildung 118 zeigt die Systemarchitektur für den Fall 4 mit ergänzten Stoffströmen und Temperaturen.

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

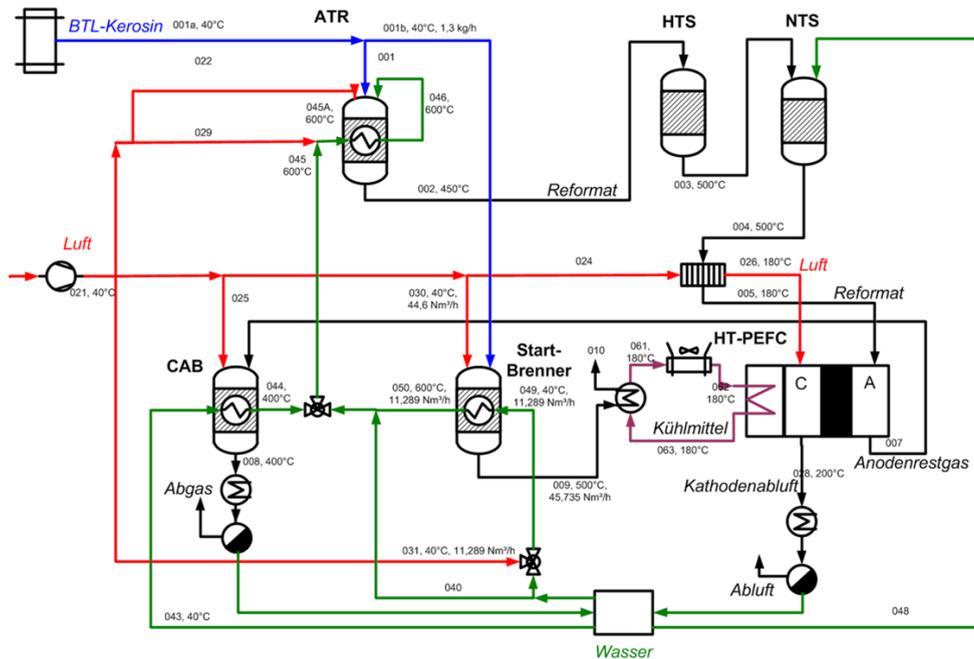


Abbildung 118: Fließbild für Fall 4 des Basic Engineerings mit Ergänzungen zu den maximalen Stoffströmen und Temperaturen für zusätzliche Stränge



Abbildung 119: Konstruktionsmodell und Aufbau des integrierten Systems S1 (links), Betrieb des Systems in der Versuchsbox (rechts).

Abbildung 119 zeigt das integrierte System S1. Auf der linken Seite oben ist ein Konstruktionsmodell zu sehen. Auf der rechten Seite unten ist das aufgebaute System dargestellt. Das Fuel Processing System besteht aus den Reaktoren ATR 9.2, WGS 4, CAB

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

3 und zwei elektrischen Heizpatronen sowie einem Wärmeaustauscher. Es hat eine Leistungsklasse von 28 kW<sub>th</sub>. Dieses System wurde mit zwei HT-PEFC-Stacks vom Typ Stack IV der Abteilung HPB des IEK-3 gekoppelt, die eine elektrische Leistung von insgesamt 5 kW im Reformatbetrieb liefern. Die rechte Seite der Abbildung 119 zeigt das System eingebaut in das Testmodul während des Betriebs in der Versuchsbox.

Mit Hilfe des Fließbilds in Abbildung 117 kann die Systemverschaltung erläutert werden. Der autotherme Reformer (ATR) wird mit den Edukten Kerosin, Luft und Wasserdampf betrieben. Ein Teil der Luft wird dem Reformer kalt zugeführt. Der Rest wird mit Wasser zusammengemischt und dient als Träger während der Verdampfung in den elektrischen Heizpatronen. Wasser für die Reformierung wird in der ersten elektrischen Heizpatrone (HP) verdampft und leicht überhitzt. Im integrierten Wärmetauscher des Reformers wird dann der Wasserdampf weiter überhitzt. Die zweite Heizpatrone wird nur im Startbetrieb benutzt. Nach der autothermen Reformierung wird das Reformat bereits im integrierten Wärmetauscher des Reformers heruntergekühlt. Das Reformat wird anschließend der Hochtemperatur-Shiftstufe (HTS) des Wasser-Gas-Shiftreaktors (WGS) zugeführt. Nach der exothermen Shiftreaktion in der HTS wird dem Reformat Wasser zugemischt. Dies kühlt das Reformat auf eine für die Niedertemperatur-Shiftstufe (LTS) günstige Eintrittstemperatur herunter. Das Reformat wird nach der exothermen Shiftreaktion in der LTS in einem Luft/Reformat-Wärmetauscher weiter heruntergekühlt. Hierbei wird Kathodenluft als Kühlmedium eingesetzt. Um eine exakte Temperierung der Edukte vor dem Stack realisieren zu können, wurden zwei weitere Wärmeaustauscher hinter dem Luft/Reformat-Wärmetauscher eingebaut. Diese werden von Thermoöl durchströmt, das mit Hilfe des Temperiergeräts im Teststand die Stackkühlung im Normalbetrieb als Hauptaufgabe übernimmt. Das wasserstoffreiche Reformat mit 1 Vol.-% CO und die erwärmte Luft werden dann in die Anode bzw. Kathode des HT-PEFC-Stacks geführt. Nach der elektrochemischen Reaktion im Stack wird Anodenrestgas zusammen mit frischer Luft im Katalytbrenner verbrannt.

Beim Anfahren übernimmt das Temperiergerät das Aufheizen der Stacks. Das Fuel Processing System wird mit Hilfe von zwei elektrischen Heizpatronen aufgeheizt. Das System verfügt zusätzlich über einen Bypass-Strang. Durch eine Ventilsteuerung am Anodeneingang ist es möglich, das Reformat direkt zum Katalytbrenner zu leiten.

Im stationären Betrieb des Systems wird ein Teil des Wassers zur Reformierung im Katalytbrenner verdampft und leicht überhitzt. Diese Wassermenge wird dann mit der restlichen, kalten Wassermenge für die Reformierung vermischt. Im stationären Systembetrieb liegt damit Wasserdampf am Eintritt in den Wärmeaustauscher des Reformers als Nassdampf vor. Das Gemisch wird anschließend im integrierten Wärmeaustauscher des Reformers komplett verdampft und überhitzt. Die elektrischen Heizpatronen werden im stationären Betrieb nicht benutzt.

#### II.1.3.6 Test integriertes System GTL-Kerosin 5 kW

Nach der Inbetriebnahme des Systems und den ersten Versuchen zur Optimierung der Steuerung konnte das integrierte System umfangreich charakterisiert werden. Ergebnisse aus dem Betrieb dieses Systems werden in Abbildung 120 dargestellt. In diesem Versuch wurde das System für eine Dauer von mehr als 24 h mit GTL-Kerosin betrieben. Der

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Reformer ATR 9.2 wurde mit einer Kerosinmenge von 1674 g/h bei einem molaren O<sub>2</sub>/C Verhältnis von 0,47 und einem molaren H<sub>2</sub>O/C Verhältnis von 1,9 in Betrieb genommen. Zwischen den Shiftstufen wurden 1000 g/h Wasser zugegeben. Die Stacks wurden mit einer Stromdichte von 200 mA/cm<sup>2</sup> über Nacht betrieben. Unter diesen Bedingungen lieferten die zwei Stacks vom Typ IV (HPB, IEK-3) ca. 2,7 kW<sub>e</sub> bei einer mittleren Zellspannung von 610 mV. Die Luftmenge zur Kathode betrug 21.000 NI/h. Die Stacks wurden mit 15 l/min Thermoöl bei einer Eingangstemperatur von 160 °C durchströmt. Diese Versuchsphase dauerte ca. 1065 min. Abbildung 120 zeigt, dass in dieser Phase mit konstanten Betriebsbedingungen kein Leistungsverlust über die Zeit erkennbar ist.

Nach ca. 1315 min (Versuchszeit) wurde die Stromdichte in mehreren Schritten auf 450 mA/cm<sup>2</sup> erhöht. Nach ca. 1400 min wurde mit der Luftzugabe zum Katalytbrenner begonnen. Nach Beginn der katalytischen Verbrennung im CAB wurde der Reaktor mit kaltem Wasser gekühlt. Beispielweise im Versuchsabschnitt zwischen 1450 min und 1530 min wurden 62 % des Reformierungswassers im Katalytbrenner verdampft und die restlichen 38 % des Wassers dem Reformer kalt zugegeben. Die maximale Temperatur im Katalytbrenner betrug 704 °C. Am Austritt des Katalytbrenner-Wärmetauschers wurde eine Wasserdampftemperatur von 185 °C gemessen. Dies zeigt, dass die komplette Wassermenge im Katalytbrenner verdampft und leicht überhitzt wurde. Die Luftzahl im Katalytbrenner betrug 1,2 an diesem stationären Betriebspunkt. Nach dem Reformer-Wärmetauscher wurde eine Wasserdampftemperatur von 404 °C gemessen. Die Heizpatrone war hiermit nicht außer Betrieb und erhöhte die Wasserdampftemperatur auf 420 °C vor dem Eintritt in die Mischkammer. Die HT-PEFC-Stacks wurden mit einer Luftzahl von 2,1 und einem H<sub>2</sub>-Nutzungsgrad von 78 % betrieben. Die Stacks produzierten eine elektrische Leistung von 4,95 kW bei einer mittleren Zellspannung von 492 mV und 450 mA/cm<sup>2</sup> Stromdichte. Die maximale Temperatur im Stack wurde mit 182,8 °C registriert.

Im weiteren Versuchsverlauf konnten weitere Parameterkombinationen getestet werden. Zwischen 1550 min und 1620 min Versuchszeit wurden 70% des Reformierungswassers zum Katalytbrenner gegeben. Dadurch konnte mehr Reaktionswärme aus der katalytischen Verbrennung zurückgewonnen werden. Daraus resultierte eine Wasserdampftemperatur von 158 °C. Mit Hilfe des erhöhten Wärmeeintrags in den Reformer konnte eine Erhöhung der Wasserdampftemperatur auf 421 °C erzielt werden. Damit wurde die Mindesttemperatur von 420 °C vor Eintritt in die Mischkammer erreicht. Die Heizpatrone war danach nur in Betrieb, um eine mögliche Kühlung während der Strömung durch die Heizpatrone zu vermeiden.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

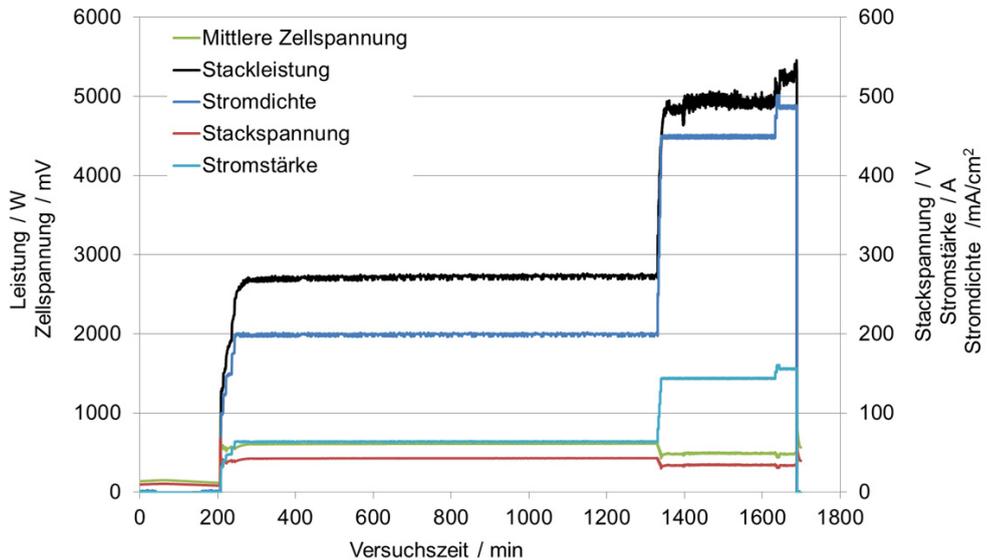


Abbildung 120: Ergebnisse aus dem Systemtest mit dem integrierten System S1:  
Leistungsdaten der HT-PEFC-Stacks beim Betrieb mit GTL-Kerosin.

Im Anschluss wurde die Kerosinmenge auf 1782 g/h erhöht. Die Luft und Wassermengen wurden den oben genannten Verhältnissen angepasst. Danach wurde die Stromdichte auf den Auslegungswert von 500 mA/cm<sup>2</sup> erhöht. Bei einem H<sub>2</sub>-Nutzungsgrad von 81,5 % und einer Luftzahl von 2 wurde eine elektrische Leistung von 4,96 kW bei einer mittleren Zellspannung von 445 mV gemessen. Wie im vorigen Versuchsabschnitt wurden 70% der Wassermenge für den Reformier im integrierten Wärmetauscher des Katalytbrenners verdampft und auf ca. 160 °C überhitzt. Nach dem integrierten Wärmetauscher des Reformiers wurde eine Wasserdampf Temperatur von 420 °C gemessen. Diese Ergebnisse zeigen, dass ein autarker Systembetrieb am Auslegungspunkt des Systems realisiert werden konnte.

Aufgrund der weiter erhöhten maximalen Stacktemperatur von 184,4 °C wurde dieser Punkt nur kurz getestet. Die Stromstärke wurde dann von 160 A (500 mA/cm<sup>2</sup>) auf 156 A (487,5 mA/cm<sup>2</sup>) reduziert. Bei diesem Punkt wurde eine elektrische Leistung von 5,23 kW bei einer mittleren Zellspannung von 480 mV gemessen. Der Katalytbrenner war weiterhin im Betrieb. 75% der Wassermenge für den Reformier konnte im integrierten Wärmetauscher des Katalytbrenners verdampft und auf 150 °C überhitzt werden. Die maximale Stacktemperatur stieg jedoch weiter und erreichte 185,6 °C bei diesem Punkt.

Am Ende des Versuchs wurde die Luftzufuhr zum Katalytbrenner unterbrochen. In der Übergangszeit wurde eine Stackleistung von 5,56 kW<sub>e</sub> mit einer mittleren Zellspannung von 485 mV bei 487,5 mA/cm<sup>2</sup> gemessen. Die gegenüber den vergleichbaren stationären

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Betriebspunkten bessere Leistung kann dadurch erklärt werden, dass in der Übergangszeit die Austrittstemperatur der Niedertemperaturshiftstufe soweit gesunken war, dass aufgrund der besseren Gleichgewichtslage niedrigere CO-Konzentrationen als 1 Vol.-% erzielt werden konnten.

Abbildung 121 zeigt einen Versuchsabschnitt aus einem weiteren Versuch, um einen tieferen Blick in die Stackleistung bei unterschiedlichen Stromdichten zu gewinnen. Hierbei wurde das Brenngas erzeugungssystem mit konstanten Parametern (1782 g/h GTL-Kerosin,  $n(\text{O}_2)/n(\text{C})=0,47$ ,  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})=1,9$ , 1220 g/h  $\text{H}_2\text{O}$  für LTS) betrieben. Die Kathode wurde mit einer konstanten Luftmenge von 22.290 NI/h versorgt.

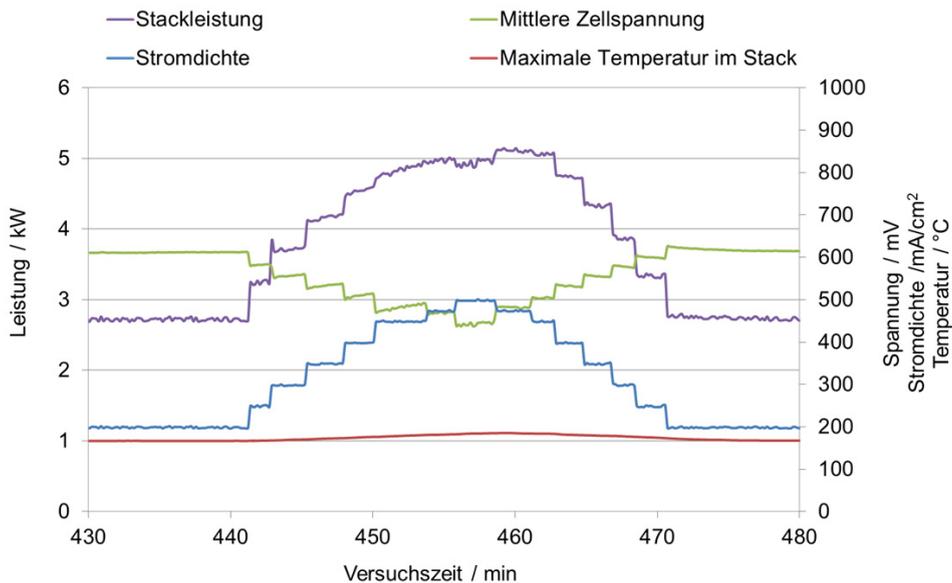


Abbildung 121: Ergebnisse aus dem Systemtest mit dem integrierten System S1: Schrittweise Erhöhung der Stromdichte von 200 mA/cm<sup>2</sup> auf 500 mA/cm<sup>2</sup> und zurück bei konstant bleibender Reformerleistung.

In diesem Versuchsabschnitt wurde die Stromdichte von 200 mA/cm<sup>2</sup> schrittweise auf 500 mA/cm<sup>2</sup> erhöht und danach wieder auf 200 mA/cm<sup>2</sup> reduziert. Die Erhöhung der Stromdichte auf einen höheren Wert führte wie erwartet zu einer niedrigeren mittleren Zellspannung. Es lässt sich aber erkennen, dass für konstant bleibende Stromdichten die mittlere Zellspannung und dadurch die Stackleistung langsam stiegen. Die Erhöhung der Stromdichte führte dazu, dass der Stack mit einem schlechteren elektrischen Wirkungsgrad betrieben wurde. Damit wurde mehr Wärme produziert. Mit konstant bleibendem Thermoöldurchfluss stieg die maximale Temperatur im Stack. Eine Erhöhung der Stacktemperatur führte zu einer besseren Kinetik in der Zelle. Dadurch stieg die mittlere Zellspannung und in Folge die Stackleistung. Bei einer Reduzierung der Stromdichte war der gleiche Einfluss zu

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

beobachten. Diesmal sanken die Temperaturen und dadurch die mittlere Zellspannung sowie die Stackleistung für eine vorgegebene Stromdichte über die Zeit. Als weiterer Unterschied kann beobachtet werden, dass eine bessere Leistung für eine vorgegebene Stromdichte gemessen wurde. Bei einer Stromdichte von  $475 \text{ mA/cm}^2$  wurde auf dem Hinweg (schrittweise Erhöhung der Stromdichte) eine maximale Stackleistung von ca.  $5 \text{ kW}_{\text{el}}$  zusammen einer mittleren Zellspannung von  $473 \text{ mV}$  gemessen. Die maximale Stacktemperatur betrug  $182,4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Auf dem Rückweg (schrittweise Reduzierung der Stromdichte) wurde bei identischer Stromdichte eine höhere Stackleistung von ca.  $5,1 \text{ kW}_{\text{el}}$  mit einer mittleren Zellspannung von  $476 \text{ mV}$  gemessen. Die maximale Stacktemperatur war ebenfalls höher mit  $185,1 \text{ }^\circ\text{C}$  bei diesem Betriebspunkt. Auf dem Rückweg wurde bei einer Stromdichte von  $450 \text{ mA/cm}^2$  ca.  $5,05 \text{ kW}_{\text{el}}$  Leistung mit einer mittleren Zellspannung von  $504 \text{ mV}$  erreicht. Mit konstantem Kerosindurchfluss für alle Stromstärken betrug der  $\text{H}_2$ -Nutzungsgrad nur  $73,5\%$  für diesen Betriebspunkt mit relativ hohem Zellwirkungsgrad bei Vollast des Stacks. Bei tieferen Stromdichten mit höheren Zellwirkungsgraden sank der  $\text{H}_2$ -Nutzungsgrad weiter. Beispielweise betrug der Nutzungsgrad nur noch  $32,5\%$  bei einer Stromdichte von  $200 \text{ mA/cm}^2$ .

#### II.1.4 ATR und WGS GTL-Kerosin 50 kW

##### II.1.4.1 Entwicklung 50 kW ATR GTL-Kerosin

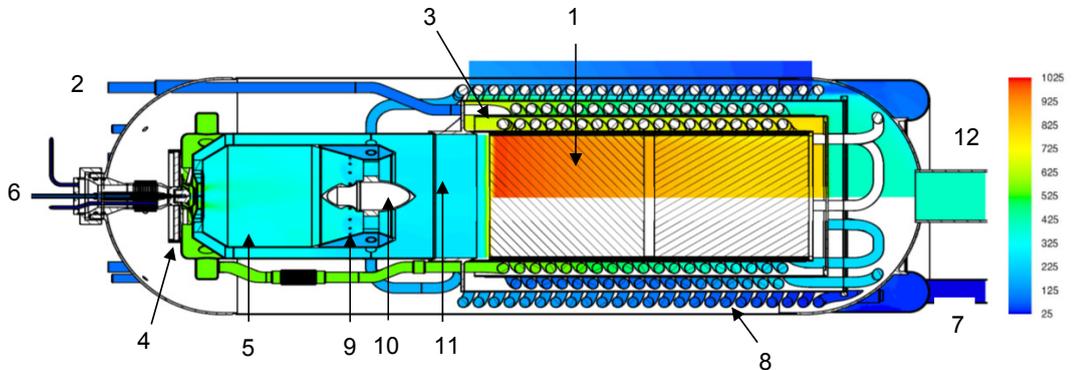


Abbildung 122: CFD gestützte Simulation der Temperaturverhältnisse im ATR 10, Gesamtmodell

Abbildung 122 zeigt die CFD gestützte Simulation der Temperaturverhältnisse im gesamten Reformer ATR 10, der eine thermische Leistung von 140 kW hat.

Im stationären Betrieb liegt der heißeste Bereich des Reformers im Katalysator (1). Dort läuft im Temperaturbereich zwischen 800 °C und 1000 °C die katalytisch gestützte autotherme Reformierung ab. Die Abwärme der Reformierungsreaktion wird im ATR 10 doppelt genutzt. Zum einen wird der mit einer Temperatur von 100 °C aus dem Katalytbrenner kommende Nassdampfstrom, der über die Rohrleitungen (2) in den inneren, integrierten Wärmeaustauscher (3) eingeleitet wird, in überhitzten Wasserdampf mit einer Temperatur von ca. 480 °C - 500 °C überführt. Der überhitzte Wasserdampf wird dann in Position (4) in den oberen Teil der Mischkammer (5) des Reformers geleitet. Dort verdampft er den über die Düse (6) eintretenden Kerosinmassenstrom und vermischt sich mit diesem. Dabei stellt sich eine Temperatur des Gemisches zwischen 300 °C und 400 °C ein. Zum anderen wird die Abwärme der Reformierungsreaktion dazu verwendet, den Luftstrom aufzuheizen, der mit 25 °C über die Zuführung (7) in den äußeren, integrierten Wärmeaustauscher (8) geleitet wird. Mit einer Temperatur von ca. 140 °C - 180 °C gelangt der Luftstrom dann über einen Luftereindüsungskranz (9) in den Reformer. Zur homogenen Vermischung des Luftstroms mit dem Gemisch aus Wasserdampf und Kerosindampf wurde ein Strömungskörper (10) in den unteren Bereich der Mischkammer (11) integriert. Dort entsteht eine homogene Mischung aus Luft, Wasserdampf und verdampftem Kerosin, die dann mit einer Temperatur von 300 °C - 400 °C in den Katalysator eintritt. Das im Katalysator entstehende Reformat verlässt den Reformer über den Rohrstutzen (12) mit einer Temperatur von ca. 400 °C und strömt von dort zum Wasser-Gas-Shift Reaktor. Diese Simulationen sind Grundlage für das Schnittmodell und damit für die Konstruktion des ATR 10.

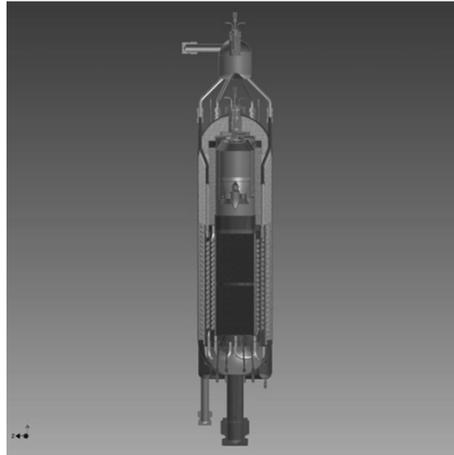


Abbildung 123: Schnittmodell des ATR 10 des Forschungszentrums Jülich mit einer thermischen Leistung von 140 kW

In Abbildung 123 ist das Schnittmodell des ATR 10 mit einer thermischen Leistung von 140 kW zu sehen. Bei der Konstruktion dieses Reaktors hat sich ergeben, dass es sinnvoll und möglich ist, an einer Alternative zu der im Institut für Energieforschung (IEK-3) etablierten Konstruktion eines solchen Reaktors zu arbeiten.

Die etablierte Form der Konstruktion sieht vor, dass unter Einsatz von Walz- und Schmiedewerkstoffen (1.4876, 1.4958 und 2.4663) die einzelnen Teile und Baugruppen des Reformers spanend gefertigt werden. Dieses Vorgehen ist häufig zeitaufwändig und führt zu hohen Fertigungskosten. Prinzipiell ermöglicht es, die etablierte Konstruktion von Reformern und anderen Druckbehältern im IEK-3 auch, die Bauteile des Reformers durch Umformen herzustellen. Dies wird jedoch nicht praktiziert, da die dafür benötigten Werkzeuge in ihrer Herstellung sehr teuer sind. Dieses Vorgehen würde sich erst dann lohnen, wenn zu größeren Stückzahlen bei der Fertigung übergegangen werden würde.

Ziel des alternativen Ansatzes ist es, die einzelnen Teile des Reformers so zu konstruieren, dass sie unter Einsatz von Gusswerkstoffen (1.4859) gegossen werden können. Dazu müssen sie bezogen auf die etablierte Konstruktion umkonstruiert werden. Das Gießen einiger Bauteile des Reformers ist im Vergleich zu ihrer spanenden Herstellung deutlich kostengünstiger und eine Alternative zum Umformen. Der Übergang zum Gießen ist im Fall des 50 kW Reformers deswegen möglich, weil seine Dimensionen im Vergleich zum Beispiel zum ATR 9.2 in etwa um den Faktor 2 größer werden. Daraus resultieren automatisch dickere Wandstärken der Druck tragenden Teile des Reformers, die dann gegossen werden können. Für das Gießen ist eine Mindestwandstärke in der Größenordnung von 2 – 3 mm erforderlich.

Abbildung 124 zeigt den ATR 10 mit einer thermischen Leistung von 140 kW. Boden, Deckel und Umlenkkranz des ATR 10 wurden entsprechend der oben beschriebenen Konstruktion in einer Gießerei in Ungarn hergestellt.



Abbildung 124: ATR 10 des Forschungszentrums Jülich für die Leistungsklasse 50 kW<sub>el</sub>.

#### II.1.4.2 Entwicklung 50 kW WGS GTL-Kerosin

Der 50 kW WGS GTL-Kerosin hat die interne Projektbezeichnung WGS 5 bekommen. Im Folgenden wird diese Abkürzung durchgängig verwendet. Bei der Auslegung des WGS 5 wurde erneut auf das Grunddesign vorangegangener WGS-Generationen zurückgegriffen. Dieses sieht die Aufteilung des Reaktors in einen Hochtemperatur- (HTS) und einen Niedertemperaturteil (LTS) vor. Das Reformat soll mit einer Temperatur von ca. 400 °C in die HTS-Stufe des WGS 5 eingeleitet werden, in der sich die Temperatur wegen der Exothermie der WGS-Reaktion auf ca. 450 °C erhöhen wird. Zwischen den beiden Shift-Stufen soll ein zusätzlicher Massenstrom an Wasser bei Raumtemperatur eingedüst werden, um das gewünschte Temperaturniveau von 300 °C am Eintritt des LTS-Teils einstellen zu können. Im Unterschied zum WGS 4 werden beim WGS 5 die HTS- und die LTS Stufe axial hintereinander und nicht nebeneinander angeordnet.

Die Katalysatoren für die HTS- und LTS-Stufe weisen die folgenden Merkmale auf. Sie wurden als keramische Monolithe bei der Fa. Clariant AG bezogen.

Tabelle 21: Daten zur Auslegung der Katalysatoren im WGS 5

Reaktorteil	$V_{\text{ein}} [\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}]$	d [mm]	l [mm]	$x(\text{CO})_{\text{ein}} [\text{Vol.}\%]$	GHSV [ $\text{h}^{-1}$ ]
HTS	135,0	76,2	300	ca. 7 – 9	ca. 90.000
LTS	148,0	127,0	235	ca. 3 – 4	ca. 45.000

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Auch beim Up-Scale des WGS 4 mit einer thermischen Leistung von 28 kW zum WGS 5 mit einer thermischen Leistung von 140 kW hat sich gezeigt, dass CFD-Simulationen durchgeführt werden müssen, um den Bereich auslegen zu können, in dem die Einspritzung des Wassers in den LTS-Teil stattfindet. Dieser Bereich wird als Verdampferkammer bezeichnet. In Abbildung 125 ist auf der linken Seite die Schnittzeichnung des 1. Entwurfs für die Verdampferkammer des WGS 5 dargestellt. In diesem Entwurf wird das Wasser in flüssiger Form an vier äquidistanten Stellen über den Umfang in die Verdampferkammer eingedüst, in die von oben das Reformat aus der HTS-Stufe mit einer Temperatur von ca. 450 °C einströmt. Einbauten zur Vermischung des Reformatstroms mit dem verdampfenden Wasser oder zur Vergleichmäßigung der Strömung sind in diesem Entwurf nicht vorgesehen. Die sich dann einstellende Temperaturverteilung in der Verdampferkammer, die in Abbildung 125 auf der rechten Seite zu sehen ist, ist jedoch ungeeignet. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich am Austritt der Verdampferkammer auf der rechten Seite starke radiale Temperaturunterschiede zwischen ca. 240 °C und 350 °C ausbilden. Würde der Katalysator der LTS-Stufe mit einem Gasgemisch mit einem solch ausgeprägten radialen Temperaturgradienten beschickt, wäre eine einheitliche Reaktionsführung nicht möglich.

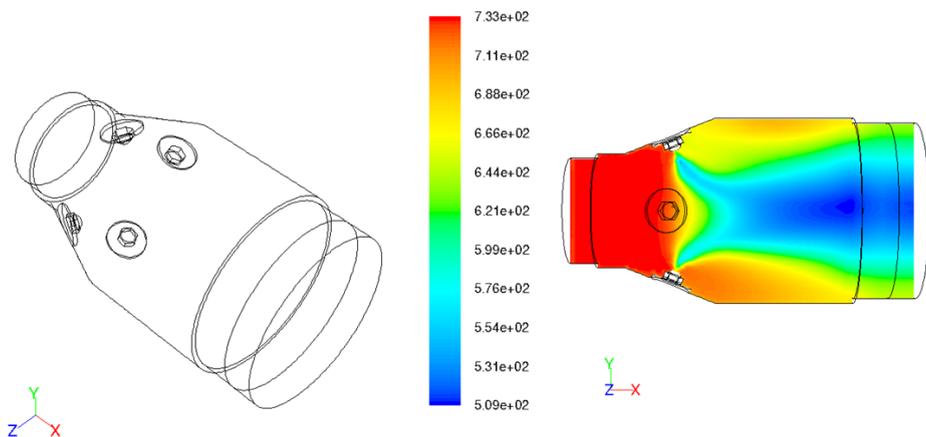


Abbildung 125: Schnittzeichnung des 1. Entwurfs der Verdampferkammer (links),  
Temperaturverteilung in der Verdampferkammer (rechts)

Aus diesem Grund wurden zwei konstruktive Maßnahmen ergriffen, die die Ausbildung dieses Temperaturgradienten verhindern sollen. Zum einen wurde in Strömungsrichtung oberhalb der Wassereindüsung ein Rotationskörper integriert, der dafür sorgen soll, dass der aus der HTS-Stufe kommende Gasstrom in Rotation um seine Hauptströmungsachse gerät. Zum anderen wurde vor dem Austritt des Gasstroms aus der Verdampferkammer in den LTS-Katalysator ein Lochblech eingebaut, das einer Vergleichmäßigung der Strömung dienen soll. In Abbildung 126 auf der linken Seite ist der 2. Entwurf der Verdampferkammer mit den beiden Einbauten dargestellt.

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

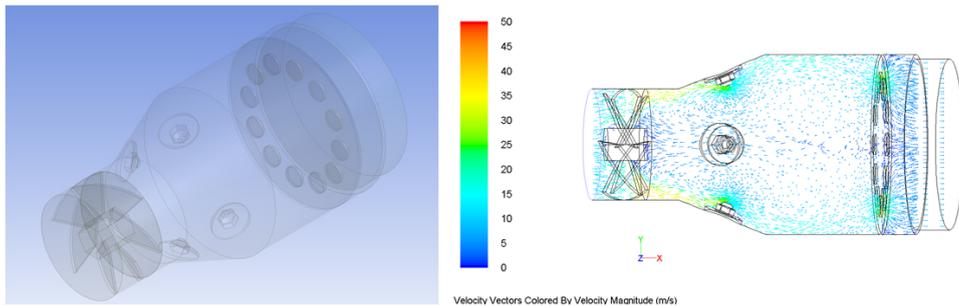


Abbildung 126: Schnitzzugung des 2. Entwurfs der Verdampferkammer (links), Strömungsprofil bei 100 % Last (rechts)

Abbildung 126 zeigt auf der rechten Seite das sich mit Hilfe der beschriebenen Einbauten einstellende Strömungsprofil in der Verdampferkammer bei 100 % Last. Dargestellt sind die Geschwindigkeitsvektoren der einzelnen gasförmigen Moleküle. Der Rotationskörper hat zur Folge, dass durch die den einzelnen gasförmigen Molekülen aufgeprägten Fliehkräfte zum einen eine Strömung der Gasphase an der Außenwand des Reaktors entlang entsteht. Zum anderen wird im Kern der Verdampferkammer ein Bereich mit einer Rückströmung eines Teils der gasförmigen Moleküle ausgebildet. Das Lochblech unterstützt die Ausbildung dieses Bereiches. Es wird die Verdampfung der eingedüsten Wassertropfen im Gegenstrom ermöglicht, die Wassertröpfchen treffen auf die zurückströmenden gasförmigen Moleküle und verdampfen. Dadurch wird verhindert, dass Wassertröpfchen zum Katalysator transportiert werden, es bildet sich eine kompakte, zentrale Verdampfungszone aus.

Abbildung 127 zeigt die resultierenden Temperaturprofile in der Verdampferkammer bei 100 % und 25 % Last. Es wird deutlich, dass sich in beiden Fällen eine konstante Temperatur des Gasstroms von ca. 300 °C am Austritt der Verdampferkammer einstellt. Unter diesen konstanten Bedingungen ist es möglich, die Wasser-Gas-Shift Reaktion in der LTS-Stufe mit dem notwendigen Umsatz an Kohlenmonoxid ablaufen zu lassen.

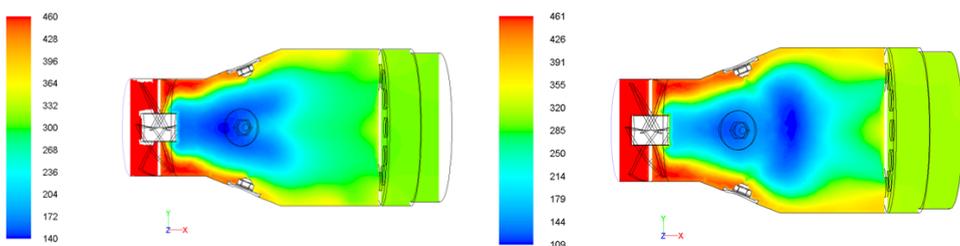


Abbildung 127: Temperaturprofil in der Verdampferkammer bei 100 % Last (links), Temperaturprofil in der Verdampferkammer bei 25 % Last (rechts)

Diese Erkenntnisse flossen in die Konstruktion des WGS 5 ein. Abbildung 128 zeigt eine Schnitzzugung des WGS 5. Die hellen Bereiche stellen die Katalysatoren der jeweiligen

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Shift-Stufen dar. In der Mitte ist die Verdampferkammer mit dem Rotationskörper, den Wassereindüsungspunkten und dem Lochblech zu erkennen.

Zusammenfassend lassen sich für den WGS 5 die folgenden charakteristischen Merkmale auflisten:

- Thermische Leistung von 140 kW (entspricht 50 kW<sub>el.</sub>)
- Zweistufiges Konzept mit HTS- und LTS-Stufe
- Axiale räumliche Anordnung der beiden Shift-Stufen (beim WGS 4 nebeneinander)
  - Geringerer Druckverlust und bessere Kompaktierbarkeit mit dem Reformer
  - Materialeinsparung (Klöpferböden)
- Vier ringförmig angeordnete Düsenstöcke zur Wassereindüsung
- Zwei konstruktive Einbauten (Rotationskörper, Lochblech) in der Verdampferkammer zur gleichmäßigeren Verdampfung des Wassers und Vermischung des Gasstroms
- Einbau eines zusätzlichen Drahtgestricks zur besseren axialen und radialen Vermischung des Gasstroms hinter dem Lochblech in der Verdampferkammer

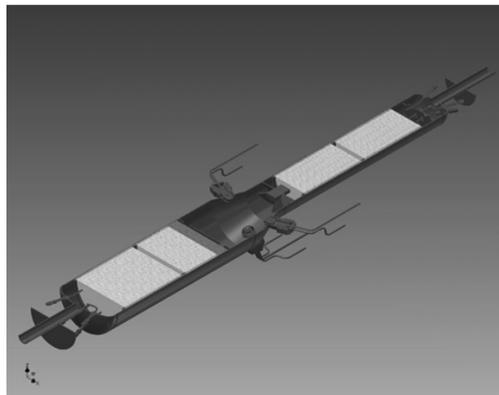


Abbildung 128: Schnittzeichnung des WGS 5

Abbildung 129 zeigt den WGS 5, den Wasser-Gas-Shift Reaktor für die Leistungsklasse 50 kW<sub>el.</sub>. Er hat ein Gewicht von ca. 12,4 kg. Daraus errechnet sich ein spezifisches Leistungsgewicht von ca. 4 kW<sub>el.</sub>/kg.



Abbildung 129: WGS Reaktor des Forschungszentrums Jülich für die Leistungsklasse 50 kW<sub>el.</sub>

II.1.4.3 Modulbau 50 kW ATR GTL-Kerosin

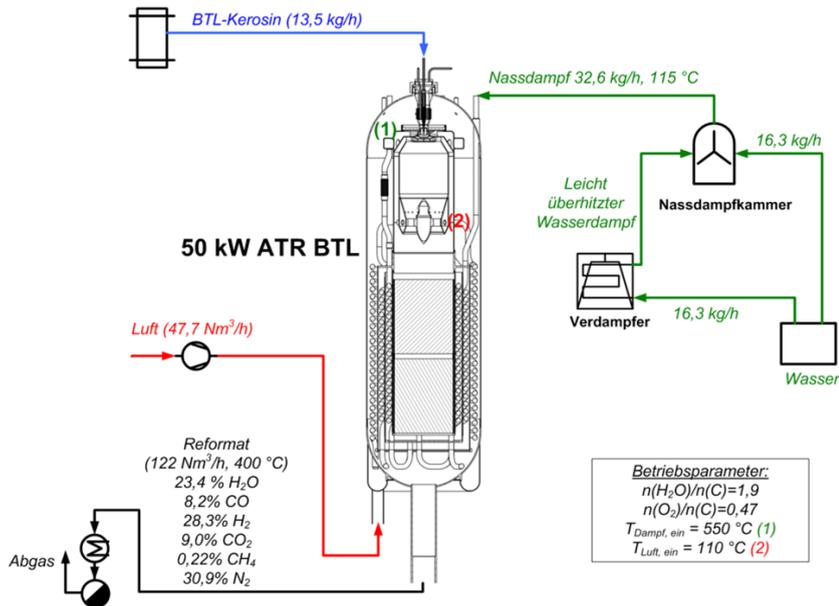


Abbildung 130: Zusammenfassung der Daten aus dem Basic Engineering für den Modulbau 50 kW ATR BTL.

Im Rahmen des Basic Engineering wurden Stoffströme zum Betrieb des 50 kW Reformers mit BTL-Kraftstoff am Auslegungspunkt (100 % Reformierlast) berechnet. Die Ergebnisse

## **Verbundvorhaben EFFESYS**

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

sind in Abbildung 130 zusammengefasst. Als Modell für den Kraftstoff GTL-Kerosin wurde mit  $C_{12}H_{26}$  gerechnet. Da der Reformer nicht im System sondern als Einzelkomponente getestet werden soll, muss ein Verdampfer die Verdampfungsfunktion des katalytischen Brenners übernehmen. Die im Zusammenhang mit dem Reformer entwickelte Nassdampfkammer ermöglicht eine vollständige Vermischung der kalten und der leicht überhitzten Wasserströme.

#### II.1.5 Systemstudie 50 kW GTL-Kerosin

##### II.1.5.1 Verfahrensanalyse GTL-Kraftstoff 50 kW

In der dieser Parameterstudie wurden die folgenden Erkenntnisse berücksichtigt:

- Anstatt  $C_{12}H_{26}$  wurde mit  $C_{10}H_{22}$  als Modellkraftstoff für GTL-Kerosin gerechnet. Im Rahmen der Analyse des Kraftstoffs GTL-Kerosin wurde festgestellt, dass dieser Kraftstoff mit  $C_{10}H_{22}$  sehr gut beschrieben werden kann.
- Das gemeinsame Wasserdampfbereitstellungskonzept in den integrierten Wärmetauschern des Reformers und des katalytischen Brenners wurde experimentell validiert. Dadurch können die bisherigen Annahmen zur Systemverschaltung beibehalten werden.
- Weitere Experimente haben gezeigt, dass der gemeinsame Betrieb des Reformers mit dem Wasser-Gas-Shiftreaktor in einem breiten Parameterbereich möglich war. Diese Ergebnisse dienen zur weiteren Validierung des Systemkonzepts.
- Experimente mit dem Katalytbrenner haben gezeigt, dass 70 % der für den Reformer benötigten Wassermenge im Katalytbrenner verdampft und bis auf eine Temperatur von ca. 300 °C überhitzt werden können. Diese Versuche haben zusätzlich gezeigt, dass der Katalytbrenner mit einer Luftzahl von  $\lambda = 1,05$  betrieben werden kann.

Obwohl der 50 kW Reformer noch nicht getestet wurde, liegen umfangreiche Ergebnisse aus den Komponenten- und Teilsystemversuchen vor, die in diese Parameterstudie eingeflossen sind. Es wurden zunächst drei Fälle betrachtet:

Fall 1: 13,5 kg/h GTL-Kerosin Durchfluss und Stackmodule mit insgesamt 720 Zellen

Fall 2: 16,2 kg/h GTL-Kerosin Durchfluss und Stackmodule mit insgesamt 720 Zellen

Fall 3: 13,5 kg/h GTL-Kerosin Durchfluss und Stackmodule mit insgesamt 1100 Zellen

Im ersten Fall wird der Reformer am Auslegungspunkt betrieben. Der 5 kW<sub>el.</sub> HT-PEFC-Stack mit 72 Zellen wurde um den Faktor 10 vergrößert. Dies wird mit einer proportionalen Erhöhung der Anzahl der Zellen erreicht. Im zweiten Fall wird der Reformer mit 120 % Last betrieben. Das sind 16,2 kg/h Kerosin. Im dritten Fall wird der Reformer wieder an seinem Auslegungspunkt mit 13,5 kg/h betrieben. Der eingesetzte HT-PEFC-Stack besteht in diesem Fall jedoch aus 1100 Zellen.

Der Reformer wird in allen drei Fällen mit einem molaren Wasserdampf/Kohlenstoff-Verhältnis von 1,9 und einem molaren Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis von 0,47 betrieben. Die Austrittstemperatur aus dem Reformerwärmetauscher beträgt 384 °C. Diese ist gleichzeitig die Eintrittstemperatur in die Hochtemperatur-Shiftstufe. Nach dem Wasserquench wird das Reformat am Eingang der Niedertemperatur-Shiftstufe auf 300 °C gekühlt. Die Brennstoffzelle wird mit einer Wasserstoffnutzung von 83 % und einer Kathodenluftzahl von  $\lambda = 2$  betrieben. Der Katalytbrenner wird mit einer Luftzahl von 1,05 gefahren. Ein Anteil von 70 % des für die Reformierung benötigten Wassers wird im Katalytbrenner verdampft und auf ca. 320 °C überhitzt. Eine Kondensationstemperatur von 45 °C wird angenommen, um die Wasserbilanz zu schließen. In allen drei Systemen werden 1,25 kW<sub>el.</sub> für die Verbraucher angenommen. Die Ergebnisse der Parameteranalyse werden in der folgenden Tabelle dargestellt:

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Tabelle 22: Ergebnisse der Parameterstudie für ein Brennstoffzellensystem mit einer elektrischen Leistung von 50 kW<sub>el</sub>.

		Fall 1	Fall 2	Fall 3
BTL-Kerosin	kg/h	13,5	16,2	13,5
Anzahl der Zellen	-	720	720	1100
Luftbedarf (Gesamt)	Nm <sup>3</sup> /h	250,8	300,9	250,8
Wasserbedarf (Gesamt)	kg/h	39,2	47,0	39,2
Stromdichte	mA/cm <sup>2</sup>	377	453	247
Zellfläche	cm <sup>2</sup>	320	320	320
Zellspannung	mV	507	479	575
Brutto-Leistung	kW <sub>e</sub>	44,09	49,96	49,97
Netto-Leistung	kW <sub>e</sub>	42,84	48,71	48,72
Systemwirkungsgrad (DC)	%	26,4	25,1	30,1
Wasserbilanz	kg/h	1,72	2,07	1,72
Sauerstoffanteil Abluft	Vol.-%	10,4	10,4	10,4
Abluftmenge nach Kondensation	Nm <sup>3</sup> /h	174,0	208,8	174,0

Im ersten Fall produziert das System nur 44,09 kW<sub>el</sub>. Das Ziel von 50 kW<sub>el</sub> wird damit nicht erreicht. Der Systemwirkungsgrad beträgt in diesem Fall 26,4 %. Um die Leistung mit dem gleichen Stack zu erhöhen, wird der Reformer im zweiten Fall an seinem maximalen Leistungspunkt betrieben. Dadurch werden 49,96 kW<sub>el</sub> produziert und das Ziel wird erreicht. Dies ist jedoch mit einem reduzierten Systemwirkungsgrad von 25,1% verbunden. Um den Systemwirkungsgrad zu erhöhen, wird im dritten Fall die Anzahl der Zellen erhöht. Der Reformer wird an seinem Auslegungspunkt betrieben. Die Anzahl der Zellen wird so ausgewählt, dass eine vergleichbare Leistung wie im Fall 2 erreicht wird. Mit 1100 Zellen anstatt 720 wird im Fall 3 eine Bruttoleistung von 49,97 kW<sub>el</sub> mit einem Systemwirkungsgrad von 30,1 % errechnet. Der erhöhte Systemwirkungsgrad ist damit jedoch mit erhöhten Kosten und erhöhtem Gewicht verbunden. Die Parameteranalyse zeigt, dass es mit dem im Projekt EFFESYS/BRINKS entwickelten 50 kW<sub>el</sub> Reformer und dem aktuellem Stand der HT-PEFC Stack-Technologie in Jülich möglich sein wird, das Ziel von 50 kW<sub>el</sub> mit verschiedenen Kombinationen zu erreichen.

Wie bereits erwähnt findet die Kondensation bei 45 °C statt. Damit wird die Wasserbilanz mit einem leichten Überschuss geschlossen. Tiefere Kondensationstemperaturen werden dazu führen, mehr Wasser zur weiteren Nutzung im Flugzeug zu gewinnen. Wegen des CO<sub>2</sub>-Gehalts im Anodenrestgas bzw. im Katalytbrenner-Abgas wird nur die Kathodenabluf für die Tankinertisierung berücksichtigt. Mit einem Sauerstoffanteil von 10,4 % kann die Kathodenabluf aus allen drei Fällen zur Tankinertisierung eingesetzt werden. Im Fall 2 steigt die Menge an Gasen zur Tankinertisierung mit steigenden Stoffströmen im Reformer.

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Im Folgenden wird die Parameteranalyse so erweitert, dass das System inklusiv seiner Peripherie detaillierter untersucht werden kann. Hierbei werden Druckverluste in den Komponenten sowie in Peripheriekomponenten wie Pumpen und Verdichtern unter realistischen Annahmen betrachtet. Prozessluft für den Reformier und den Katalytbrenner, Kathodenluft und Kühlluft werden einzeln betrachtet. Zusätzlich werden Inverterverluste eingeführt, damit die Umwandlung in Wechselstrom mit berücksichtigt werden kann. Dies resultiert in höheren aber realistischen Werten für die parasitären Verbraucher.

Beide neuen Fälle (4,5) wird analog zu den alten Fällen (1-3) mit einer Zellfläche von 320 cm<sup>2</sup> und 83 % H<sub>2</sub>-Nutzungsgrad gerechnet. Im Fall 4 wird das System so ausgelegt, dass der Stack mit ca. 650 mV Zellspannung betrieben wird. Anhand der aktuellen U-j-Kennlinie des Stacks ist dies bei einer sehr geringen Stromdichte von 140 mA/cm<sup>2</sup> möglich. Daraus ergibt sich ein Kerosindurchfluss von 13,25 kg/h in Verbindung mit 1927 Zellen. Im Fall 5 wird der Reformier mit seinem maximal möglichen Kerosindurchfluss von 16,2 kg/h betrieben. Dies resultiert in einer Stromdichte von 311 mA/cm<sup>2</sup>. Dabei wird angenommen, dass das Stackmodul aus 1059 Einzelzellen besteht.

Tabelle 23: Erweiterung der Parameterstudie für ein Brennstoffzellensystem mit einer elektrischen Leistung von 50 kW

		Fall 4	Fall 5
BTL-Kerosin	kg/h	13,25	16,20
Anzahl der Zellen	-	1927	1059
Stromdichte	mA/cm <sup>2</sup>	140	311
Zellfläche	cm <sup>2</sup>	320	320
Zellspannung	mV	648	539
Brutto-Leistung	kW <sub>el.</sub>	55,26	56,15
Netto-Leistung	kW <sub>el.</sub>	50,13	50,39
Systemwirkungsgrad (AC)	%	30,8	25,3

Aufbauend auf der Parameteranalyse wurden die Fälle 4 und 5 mit der Pinch-Point-Methodik analysiert. Fall 4 kann als Wirkungsgrad-Variante betrachtet werden. Die durchschnittliche Zellspannung beträgt 648 mV. Abbildung 131 zeigt, dass im System ca. 150 kW Wärme ausgetauscht werden müssen, um eine elektrische Nettoleistung von 50 kW zu erreichen. Die berechneten logarithmischen Temperaturdifferenzen ( $\Delta T$ , grüne Punkte) sind aber hoch genug, um die Wärmeübertragung mit technischen Apparaten zu ermöglichen. Das System lässt sich damit technisch realisieren. Ebenfalls wird deutlich, dass das Brennstoffzellen-System noch nutzbare Wärme für andere Teilsysteme zur Verfügung stellen kann.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

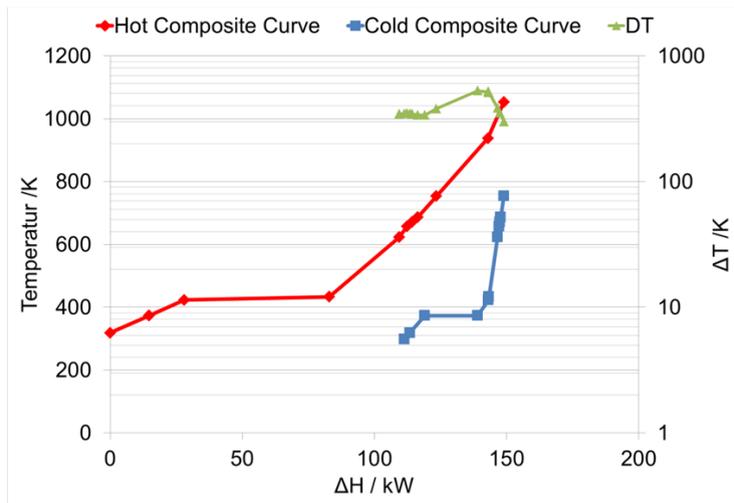


Abbildung 131: Pinch-Diagramm für den Fall 4

Es lässt sich jedoch klar erkennen, dass die hohe Anzahl der Zellen im Fall 4 zu hohen Materialkosten führen wird. Im Fall 5 wurde das System so ausgelegt, dass die Anzahl der Zellen soweit reduziert werden konnte, bis der Reformer seinen maximalen Lastpunkt erreicht hat. Damit konnte die Anzahl der Zellen von 1927 auf 1059 reduziert werden. Mit der noch akzeptablen Zellspannung von 539 mV ist ein Systemwirkungsgrad von 25,1 % (AC) möglich.

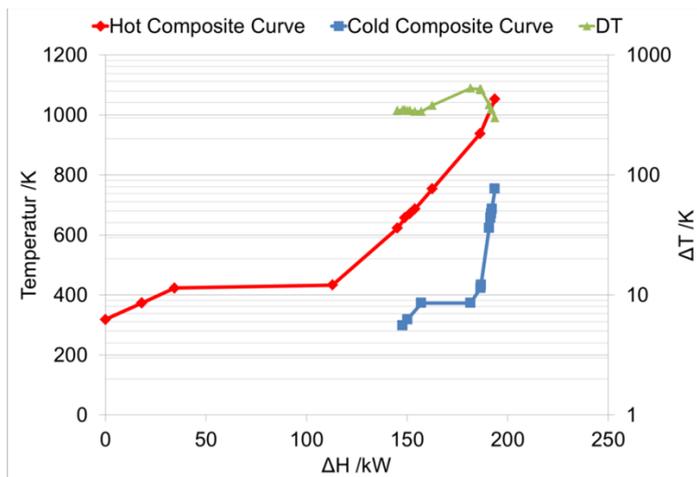


Abbildung 132: Pinch-Diagramm für den Fall 5

Abbildung 132 zeigt die Pinch Point Analyse für den Fall 5. Der niedrigere Systemwirkungsgrad führt dazu, dass ca. 200 kW ausgetauscht werden müssen, um die elektrische Nettoleistung von 50 kW zu erreichen. Wie im Fall 4 sind die

## **Verbundvorhaben EFFESYS**

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Temperaturdifferenzen zwischen den kalten und warmen Seiten hoch genug, um das System technisch realisieren zu können. Zum Vergleich beträgt der DC-Systemwirkungsgrad ohne Inverter 32,5 % für Fall 4 und 26,7 % für Fall 5.

### II.2 Darstellung des Nutzens und der Verwertbarkeit

Der Einsatz von Brennstoffzellensystemen bietet die Möglichkeit, die Funktionen Energieumwandlung, Wasser- und Inertgaserzeugung mit Hilfe eines einzigen Systems zu gewährleisten. Im Flugzeug können Wassertanks, die Auxiliary Power Unit und das Fuel Tank Inerting System ersetzt werden. Des Weiteren können Generatoren und Batterien kleiner dimensioniert werden. Diese Maßnahmen verringern den Kraftstoffverbrauch, erhöhen die Gesamteffizienz eines Flugzeuges und ermöglichen einen emissionsarmen Betrieb von Flugzeugen im Flug und besonders am Boden. Aus wirtschaftlicher Sicht können am Flughafen kostenintensive Ausrüstungen wie zum Beispiel die zum Wiederbefüllen der Wassertanks eingespart werden. Der Betrieb einer Brennstoffzellen-APU führt gegenüber einer kommerziellen APU-Turbine zu deutlich reduzierten Emissionen. Dies kommt der Forderung nach sauberen Energieumwandlungstechniken im Umfeld des Flugfeldes nach. Außerdem werden durch den Wegfall der erwähnten Systeme die Anschaffungs-, Wartungs- und Betriebskosten von Flugzeugen sinken. Diese Punkte zusammen ergeben viel versprechende wirtschaftliche Aussichten für den Einsatz von Brennstoffzellensystemen im Flugzeug. Darüber hinaus bieten die Ergebnisse eine Vielzahl von Möglichkeiten, diese Technologie in andere Anwendungsbereiche zu übertragen, wie sie im Verwertungsplan beschrieben werden.

Die im Bericht dargelegten Ergebnisse zeigen drei wesentliche Richtungen auf:

- Die erfolgreiche Verifikation eines HT-PEFC Systems mit autothermer Kerosin-Reformierung im 5 kW<sub>e</sub>-Maßstab macht es möglich, die Technologie in Anwendungen in dieser Leistungsklasse umzusetzen. Insbesondere die zuverlässige Einhaltung der Designtemperaturen im Brenngaserzeugungs-Package zeigt, dass die dort stattfindenden Prozesse verstanden, beherrschbar und auslegbar sind. Zudem zeigen die Langzeitergebnisse bei der autothermen Reformierung von kommerziellem GtL-Kerosin mit 5000 h Betriebszeit unter geringen Degradationerscheinungen der Wasser-Gas-Shiftreaktion die Beständigkeit der Technik auf.
- Die Hochskalierung der Reformierungstechnologie auf 50 kW<sub>e</sub>-Systeme zeigt, dass es möglich ist, Apparate dieser Größenordnung zu entwickeln, zu designen und zu fertigen. Damit sind auch Anwendungen im Flugzeug und an Bord von Schiffen einen Schritt näher gekommen. Brennstoffzellen vom Typ HT-PEFC müssen diesen Schritt noch vollziehen. Davor bedarf es aber noch einiger Verbesserungen im Bereich der Zelle, insbesondere bei der Elektrochemie an der Kathode. Ein durchaus möglicher Innovationssprung sollte in den kommenden Jahren erfolgen, um die Technik für den Anwendungsfall Flugzeug möglich zu machen. Die Reformierungstechnologie ist aber nach wie vor auch für andere Brennstoffzellentypen nutzbar wenn auch Zelltypen wie PEFC und SOFC – wie im Antrag bereits beschrieben – andere Nachteile mit sich bringen.
- Basierend auf den Erfahrungen des IEK-3 im Bereich der DMFC und der PEMFC Entwicklung konnten Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstacks konstruiert, gebaut und erfolgreich getestet werden. Mit ölgekühlten HT-PEFC Stacks in der 1 kW-Klasse wurde das prinzipielle Konzept überprüft. Aufgrund der

Leistungsanforderungen der APU-Systeme wurde, basierend auf den vorliegenden Ergebnissen ein Upscaling auf 5 kW vorgenommen. Neben der Zahl der Einzelzellen wurde die aktive Fläche von 200 auf 320 cm<sup>2</sup> vergrößert. Neben dem Wärmemanagement lag die besondere Herausforderung in der Dichtheit des Stacks, insbesondere im Bereich der Kühlflowfields. Das Hochskalieren konnte erfolgreich gezeigt werden. Die Stacks erreichen im Teststandsbetrieb Laufzeiten von mehr als 2000 h. Auch wenn die angestrebte Lebensdauer für den Einsatz in APU-Systemen noch nicht erreicht wurde, konnte gezeigt werden, dass die Technologie aussichtsreich für die geplanten Einsatzzwecke ist.

## II.2.1 Fortschreibung des Verwertungsplanes

### II.2.1.1 Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen / erteilte Schutzrechte

Es existieren fünf eigene Patentfamilien und Schutzrechtsanmeldungen bezüglich der Reformerentwicklung seitens des Forschungszentrums Jülich. Diese wurden zum Teil für die Durchführung der Projektarbeiten genutzt. Die vorstehenden Rechte sind zwischen den Partnern vertraglich geregelt worden. Alle Patentfamilien wurden vor Projektbeginn angemeldet. Die nachstehenden Tabellen zeigen die wichtigsten Anmeldedaten und die Länder, in denen Rechte verfolgt werden oder für die das Patent erteilt wurde. Während des Projektes wurden keine neuen Schutzrechtsanmeldungen durchgeführt. Der Fokus lag auf der Patenterteilung bestehender Anmeldungen. Zudem wird es auf Grund der bestehenden Patentsituation immer schwieriger, neue technische Details mit entsprechender Erfindungshöhe anmelden zu können. In Bezug auf die Reformerentwicklung ist es besonders wichtig, dass der grundsätzliche Mischkammertyp, der für die ATR Typen 7 & 8 angemeldet wurde, in Deutschland, U.S.A. und Japan erteilt wurde. Die Mischkammer für die Nachfolgenerationen 6 B (SOFC-Reformer, APAWAGS), 9 – 13 und AH1-AH3 beruht auf diesem Design. Die Reformertypen AH1-AH3 werden in dem durch das Land NRW geförderten Projekt ADELHEID in enger Kooperation mit der Industrie gefertigt. Sie entsprechen den Typen 9.1, 11 und 12. Ein Anwendungsfall ist die Stromversorgung für die Kälteerzeugung in Lieferfahrzeugen.

Der Reformer ATR 13 wird in einem europäischen Projekt FCGEN verwendet. Projektziel ist es, eine Bordstromversorgung mit einem 3 kW<sub>e</sub>-PEFC-System in einem LKW zu integrieren und zu testen. Die Industriepartner aus dem Transportbereich sind Volvo und Fiat vertreten durch CRF (IVECO).

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Tabelle 24: Liste der für die autotherme Reformierung erteilten und angemeldeten Patente.

Ursprung ATR-Typ	Nutzung ATR-Typ	Patentdaten	Typ	Status
Patentfamilie ATR Typ5B				
5B	5B/ 5C	Peters, R.; Cremer, P.; Pasel, J.; Porš, Z.; Stolten, D.: Mischkammer für einen Reformier sowie Verfahren zum Betreiben derselben, Anmeldetag: 17.11.2004, veröffentlicht am 21.1.2008 als DE 10 2004 055 426 B4	<u>DE</u>	erteilt
		Peters, R.; Cremer, P.; Pasel, J.; Porš, Z.; Stolten, D.: Titel s. deutsche Anmeldung, Anmeldetag: 17.11.2004, veröffentlicht am 1.8.2007 als EP 1812337 A1	EP	A1
		Peters, R.; Cremer, P.; Pasel, J.; Porš, Z.; Stolten, D.: Reformier mixing chamber and method of operation thereof, Anmeldetag: 12.11.2005, veröffentlicht am 26.5.2006 als WO 2006/053535 A1	WO	A1
		Peters, R.; Cremer, P.; Pasel, J.; Porš, Z.; Stolten, D.: Titel s. US-Anmeldung: Anmeldetag: 12.11.2005, veröffentlicht am 23.10.2008 als US 2008/0256859 A1	US	A1
Patentfamilie ATR Typ 5C				
5C	5C	Peters, R.; Tschauder, A.; Pasel, J.; Stolten, D.: Autothermer Reformier, Anmeldetag: 10.06.2005, veröffentlicht am 21.12.2006 als DE 10 2005 026 780.7 A1	DE	A1
		Peters, R.; Tschauder, A.; Pasel, J.; Stolten, D.: Autothermer Reformier, Anmeldetag: 14.12.2006, veröffentlicht am 20.2.2008 als EP 1 888 456 A1	EP	A1
		Peters, R.; Tschauder, A.; Pasel, J.; Stolten, D.: Autothermic Reformier, Anmeldetag: 31.5.2006, veröffentlicht am 14.12.2006 als WO 2006/131094 A1	WO	A1
		Peters, R.; Tschauder, A.; Pasel, J.; Stolten, D.: Autothermic Reformier, Anmeldetag: 31.5.2006, veröffentlicht am 28.2.2009 als US 2009/0126798 A1	US	A1
		Peters, R.; Tschauder, A.; Pasel, J.; Stolten, D.: Anmeldetag: 31.5.2006, veröffentlicht am 27.11.2008 als JP 2008 515 040	JP	A1

Ein Detail der Nachfolgenerationen der Reformertypen ATR 7/8 betrifft die Ausrichtung der Luftzuführung in die Mischkammer, siehe Patentfamilie ATR 9. Hier befindet sich das Forschungszentrum noch in der Beantragungsphase. Dieses Patent betrifft alle Generationen der letzten Jahre 9.1, 9.2, 11-13 und AH1 – AH3. Der autotherme Reformier vom Typ 10 ist durch die europäische Patenterteilung abgesichert. Damit sind alle Reformertypen im Leistungsbereich 5 – 50 kW<sub>e</sub> durch entsprechende Patente abgesichert. Die Bauform der in den Tabellen aufgeführten Reformier vom Typ 5 B / 5C sind über ein erteiltes Patent gesichert, wobei dieser Reformiertyp nicht mehr verwendet wird. Er ist prinzipiell nur für synthetische Mitteldestillate geeignet.

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Tabelle 25: Liste der für die autotherme Reformierung erteilt und angemeldeten Patente (Fortsetzung).

Ursprung ATR-Typ	Nutzung ATR-Typ	Patentdaten	Typ	Status
<b>Patentfamilie ATR Typ 7/8</b>				
7/8	6B, 7-13 AH1-AH3	Porš, Z.; Tschauder, A.; Pasel, J.; Peters, R.; Stolten, D.: Vorrichtung zur Herstellung eines Kraftstoffs-Oxidationsmittel-Gemisches, Anmeldetag: 17.11.2004, veröffentlicht am 14.6.2007 als DE 10 2004 055 425 B4	<u>DE</u>	erteilt
		Porš, Z.; Tschauder, A.; Pasel, J.; Peters, R.; Stolten, D.: Reforming mixing chamber and method for operating the same, Anmeldetag: 12.11.2005, veröffentlicht am 9.12.2008 als US 7,461,618 B2	<u>US</u>	erteilt
		Porš, Z.; Tschauder, A.; Pasel, J.; Peters, R.; Stolten, D.: <i>Titel aus dem japanischen nicht übertragen</i> , erteilt am 21.3.2012 als JP 4898695 B2	<u>JP</u>	erteilt
		Porš, Z.; Tschauder, A.; Pasel, J.; Peters, R.; Stolten, D.: Titel s. US-Anmeldung, Anmeldetag: 26.5.2006, veröffentlicht am 1.8.2007 als EP 1 812 154 A1	EP	A1
		Porš, Z.; Tschauder, A.; Pasel, J.; Peters, R.; Stolten, D.: Titel s. US-Anmeldung, Anmeldetag: 12.11.2005, veröffentlicht am 26.5.2006 als WO 2006/053534 A1	WO	A1
		Porš, Z.; Tschauder, A.; Pasel, J.; Peters, R.; Stolten, D.: Titel s. US-Anmeldung, Anmeldetag: 12.11.2005, veröffentlicht am 26.5.2006 als CA 2587326 A1	CN	A1
<b>Patentfamilie ATR Typ 9</b>				
9	9.1, 9.2, 11-13, AH1-AH3	Porš, Z.; Tschauder, A.; Pasel, J.; Peters, R.; Stolten, D.: Verfahren zum Verdampfen eines flüssigen Kraftstoffs sowie eine Mischkammer zur Durchführung dieses Verfahrens, Anmeldetag: 11.4.2006, veröffentlicht am 13.12.2007 als DE 10 2006 016 912 A	DE	A1
		Porš, Z.; Tschauder, A.; Pasel, J.; Peters, R.; Stolten, D.: Titel s. deutsche Anmeldung, Anmeldetag: 18.7.2010, veröffentlicht am 24.12.2008 als EP 2004 318 A1	EP	A1
		Porš, Z.; Tschauder, A.; Pasel, J.; Peters, R.; Stolten, D.: Process for evaporating a liquid fuel and a mixing chamber for performing this process, Anmeldetag: 24.3.2007 veröffentlicht am 18.10.2010 als WO 2007/115529 A1	WO	A1
		Porš, Z.; Tschauder, A.; Pasel, J.; Peters, R.; Stolten, D.: Titel s. US-Anmeldung, Anmeldetag: 24.3.2007 veröffentlicht am 4.3.2010 als US 2010/0051873 A1	US	A1
		Porš, Z.; Tschauder, A.; Pasel, J.; Peters, R.; Stolten, D.: Titel s. US-Anmeldung, Anmeldetag: 24.3.2007 veröffentlicht am 18.10.2007 als CA 2648290 A1	CN	A1

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

Tabelle 26: Liste der für die autotherme Reformierung erteilt und angemeldeten Patente (Fortsetzung).

Ursprung ATR-Typ	Nutzung ATR-Typ	Patentdaten	Typ	Status
<b>Patentfamilie ATR Typ 10</b>				
10	10	Porš, Z.; Peters, R.; Pasel, J.; Tschauder, A.; Dahl, R.; Samsun, R.C.; Stolten, D.: Vorrichtung zur Herstellung eines Kraftstoffs-Oxidationsmittel-Gemisches, Anmeldetag: 21.4.2007, veröffentlicht am 29.4.2009 als EP 1 859857 B1	<u>EP</u>	erteilt
		Porš, Z.; Peters, R.; Pasel, J.; Tschauder, A.; Dahl, R.; Samsun, R.C.; Stolten, D.: Titel s. deutsche Anmeldung, Anmeldetag: 23.5.2006, veröffentlicht am 29.11.2007 als DE 102 006024038 A1	DE	s.o.

Um die eigene Entwicklung zu schützen, werden die Patentanmeldungen aufrechterhalten, und um Kosten zu sparen aber nur mit begrenztem Aufwand vorangetrieben. Das Forschungszentrum Jülich ist auf die Lizenzierung der bestehenden Patente ausgerichtet. Derzeit wurden aber noch keine Lizenzen vergeben. Das IEK-3 nutzt die Rechte für die Durchführung der eigenen Arbeiten im Rahmen von Förderprojekten. Bei positiver Entwicklung sind hier zukünftige Lizenznehmer bei den beteiligten Firmen zu sehen. Vorstehende Rechte sind in den Kooperationsverträgen jeweils geregelt. Vor allem die Transportanwendung im LKW ist als weitere Verwertungsmöglichkeit von hohem Interesse.

### II.2.1.2 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Der Einsatz von Brennstoffzellensystemen im Flugzeug bietet die Möglichkeit, die Funktionen Energieumwandlung, Wasser- und Inertgaserzeugung mit Hilfe eines einzigen Systems zu gewährleisten. Die Konkurrenzsituation zu bestehenden Lösungen ist stets vom Anwendungsfall abhängig. Für den Einsatz im Flugzeug und im Umfeld des Flugzeuges am Flughafen gelten folgende Erkenntnisse:

- Auxiliary Power Units auf Basis einer Turbine können wegfallen. Generatoren und Batterien können kleiner dimensioniert werden. Diese Maßnahmen verringern den Kraftstoffverbrauch, erhöhen die Gesamteffizienz eines Flugzeuges und ermöglichen einen emissionsarmen Betrieb von Flugzeugen im Flug und besonders am Boden.
- Wegfallen oder kleiner dimensioniert werden, können ebenfalls die Wassertanks. Aus wirtschaftlicher Sicht können am Flughafen kostenintensive Ausrüstungen wie zum Beispiel die zum Wiederbefüllen der Wassertanks eingespart werden.
- Flugzeuge müssen seit 2008 seitens der FAA eine Tankinertisierung aufweisen. Solche Systeme sind neu und stehen erst am Anfang ihrer Entwicklung. Sie basieren zum Beispiel auf einer Gastrennung von Luft mit Polymermembranen. Es muss eine Abreicherung des Luftsauerstoffs auf unter 12 % (Vol.) erreicht werden. Des Weiteren ist der Einsatz von Brennstoffzellenabgasen zum Brandschutz im Frachtraum denkbar.

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

- Außerdem werden durch den Wegfall der erwähnten Systeme die Anschaffungs-, Wartungs- und Betriebskosten von Flugzeugen sinken.

Diese Punkte zusammen ergeben viel versprechende wirtschaftliche Aussichten für den Einsatz von Brennstoffzellensystemen im Flugzeug. Mit einer Anwendung nach erfolgter Demonstration der Technologiereife in neuen Flugzeugprogrammen ist frühestens ab 2020 zu rechnen.

Die in diesem Projekt entwickelte Brennstoffzellen- und Fuel-Processing Technologie kann in ggf. veränderter Konfiguration auch in andere Anwendungen überführt werden. Bordstromversorgungen sind von einer Reihe von Transportmitteln bekannt, insbesondere von Schiffen, Flugzeugen, Schienenfahrzeugen, Lkw, Bussen und Pkw. Neben mobilen Anwendungen können die Projektergebnisse auch für eine Reihe von stationären Anwendungen, wie Hausheizungen, Stromversorgungen für Gebäude ohne elektrischen Netzanschluss, Notstromaggregate und portable Geräte verwertet werden. Notwendige Anpassungsarbeiten beziehen sich dabei auf den verwendeten Energieträger, die Leistungsklasse und den verwendeten Brennstoffzellentyp. Für die Anwendung von Brennstoffzellen als Antrieb oder Stromversorgung an Bord von Land, See- und Luftfahrzeugen wird – bei entsprechender Verfügbarkeit der Technologie – ein erheblicher Wachstumsmarkt prognostiziert. Weiterführende Projekte für die Bordstromversorgung in Lkw-Anwendungen sind in der Bearbeitung.

Wird die Anwendungsperspektive des integrierten Systems auf Basis eines BTL-Kraftstoffes vom Flugzeug erweitert auf andere Vehikel (Lkw, Baufahrzeuge, Gabelstapler) und andere Kraftstoffe, ist sein Leistungswert von 5 kW nicht mehr zu gering. Dann ist denkbar, dass nach einer Anpassungsperiode und einer Kompaktierungsphase, die der für eine Anwendung im Flugzeug ähnlich wäre und von 2013 – 2015 dauern würde, die Integration in einen Truck oder einen Bagger erfolgen kann. In diesen Fällen erscheint die fahrzeugspezifische Integration weniger aufwändig als im Fall eines Flugzeuges, so dass mit einer Kommerzialisierung eines Integrierten Systems bestehend aus Fuel-Processing und HT-PEFC im Maßstab von 5 kW<sub>el</sub> z.B. in einem Truck im Jahr 2018 gerechnet werden kann.

Weitere Anwendungsfelder sind Fahrzeuge im Umfeld des Flughafens wie Cargo Belt Loader, Stromaggregate oder Gepäcktransportfahrzeuge. Für Yachten und Boote ergibt sich im Hafen ebenfalls eine neue Qualität bei der Stromerzeugung. Aus Emissionsschutzgründen ist in einigen Häfen der Teillastbetrieb des Dieselmotors zur Stromerzeugung untersagt. Der elektrische Strom muss von der Anlegestelle aufs Boot gelegt werden und verursacht hohe Betriebskosten für den Betreiber bzw. den Reeder.

In einigen Sonderanwendungen wie im Untertagebau – speziell in explosionsgefährdeten Stollen oder bei Staplern in Lagerhallen der Lebensmittelindustrie können keine Dieselmotoren auf Grund der Zündgefahr bzw. der Emissionen verwendet werden. An dieser Stelle müssen Batterien eingesetzt werden, die einen erheblichen Wartungsaufwand und hohe Personalkosten durch den Batteriewechsel verursachen. Im Untertagebau kann die Reichweite der Fahrzeuge erhöht werden, falls statt Batterien Brennstoffzellenantriebe verwendet werden. Dieselmotoren sind aufgrund der dortigen Sicherheitsbedingungen soweit in ihrer

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

Effizienz reduziert, dass hier auch der Einsatz von Brennstoffzellenantriebssystemen zu einer Erhöhung bzw. deutlichen Verbesserung von Reichweite und Wirkungsgrad führt.

#### II.2.1.3 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten

Die im Forschungszentrum Jülich entwickelten Apparate zur Dieselreformierung sind für Forschungsarbeiten konzipiert worden. Für eine anwendungsnahe Vorentwicklung eines Reformers müssen produktionstechnische Aspekte berücksichtigt werden. Dies geschieht durch eine Weiterentwicklung im Sinne von konstruktiven Maßnahmen, die der Fertigungstechnik solcher Apparate Rechnung tragen. Der Übertrag in die Industrie soll im Projekt ADELHEID, welches vom Land Nordrhein-Westfalen gefördert wird, vollzogen werden. Durch die enge Kooperation mit Katalysatorherstellern und Apparatebauern fließen neue Erkenntnisse zur Produktionstechnik in das wissenschaftliche Thema „Reformierung von Kerosin“ ein. Die Verknüpfung von strömungstechnischen Modellrechnungen auf den Jülicher Supercomputern mit der technischen Umsetzung in apparatetechnische Konstruktionen konnte sich in der Vergangenheit als erfolgreiches Werkzeug herausstellen. Diese Entwicklungsschritte wurden in den vergangenen Jahren auch für andere Komponenten der Brenngaserzeugung wie bei der Brennerentwicklung und der Anpassung der Shiftreaktoren herangezogen. Das Projekt ADELHEID ist Mitte 2014 abgeschlossen.

Im Projekt EFFESYS/BRINKS konnten eine Reihe von wichtigen Erkenntnissen gewonnen werden:

- Auf dem Gebiet des Fuel-Processings für den BTL-Kraftstoff im Maßstab 5-10 kW<sub>el</sub> bestand das technische und wissenschaftliche Risiko, dass die physiko-chemischen Eigenschaften des neuen BTL-Kraftstoffes (Aromatengehalt, Aschegehalt, Siederückstand, Siedeverlauf) den apparatetechnischen Aufwand bei Reformier, WGS Reaktor und katalytischem Brenner stark erhöhen. Bei den zu verwendenden Kerosin-Kraftstoffen (GTL) trat dieser Effekt nicht auf. Erste Untersuchungen mit BTL-Diesel aus hydriertem Pflanzenöl deuten auf solche negativen Effekte hin. Die Experimente sind aber noch nicht abgeschlossen.
- Bezüglich des integrierten Systems im Maßstab 5 kW<sub>el</sub> bestand das Risiko darin, dass die Qualität des im Fuel-Processing erzeugten Gases nicht gut genug für einen Dauerbetrieb des HT-PEFC Stacks sein könnte. Bei der experimentellen Verifikation konnte dies nicht festgestellt werden.
- Beim Übergang vom 5 kW<sub>el</sub> Fall zu einer elektrischen Leistung von 50 kW bestand für den Reformierungsschritt das Risiko, dass das Upscale nicht umsetzbar ist. Die strömungstechnischen Verhältnisse und die Temperaturzustände im Reformier ausgehend 5 kW<sub>el</sub> Fall könnten bei Einsatz des BTL-Kraftstoffes in den Simulationen nicht exakt vorausberechnet worden sein. Im Rahmen des Projektes konnte die Fertigbarkeit des Reformers gezeigt werden. Es wurden zudem erstmals Feingusskomponenten eingesetzt.
- HT-PEFC Stacks mit einer Leistung von 5 kW konnten erfolgreich im Systembetrieb demonstriert werden. Ein wesentliches Risiko im Bereich der Stackentwicklung bestand in der Festlegung auf große Zellflächen und den damit verbundenen Herausforderungen im Bereich der mechanischen Integrität, des Wärmehaushaltes

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

und der homogenen Gasversorgung. Da derzeit die Kosten für Stacks stärker mit der Zellzahl als mit der Zellfläche skalieren, sollte dieser Ansatz gleichzeitig auch die Möglichkeit der zukünftigen Kostenreduktionspotentiale aufweisen. Aufgrund der geringeren Anzahl der verwendeten Stackkomponenten im Vergleich zu Stacks der gleichen Leistung mit kleinen Zellflächen, jedoch mehr gestapelten Einzelzellen, ist die Ausfallwahrscheinlichkeit geringer. Die im Projekt entwickelten Stacks stellen einen wesentlichen Fortschritt im Bereich der 5 kW Leistungsklasse dar.

Aus wissenschaftlicher und technischer Sicht sind die Aussichten dieses Projektes nach erfolgreicher Umsetzung der Zielvorgaben viel versprechend. Über die Förderung des parallel laufenden Projektes ADELHEID durch das Land NRW besteht ein enger Erfahrungsaustausch mit den Mitgliedern des Kompetenznetzwerks „Wasserstoff und Brennstoffzelle“ des Landes NRW.

#### II.2.1.4 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Nach dem erfolgreichen Abschluss des Projektes wird eine Fortführung der Arbeiten angestrebt. Die Fortführung des Projektes bis hin zur Vermarktung wird positive Arbeitsplatzauswirkungen in größerem Umfang zur Folge haben. Als Produktionsstandort der dann entwickelten Systeme und Komponenten ist Deutschland vorgesehen. Wie bereits beschrieben wird in einem vom Land Nordrhein-Westfalen geförderten Projekt die Übertragung der Reformertechnologie für die Umsetzung von schwefelfreiem Kerosin Jet A-1 an ein mittelständisches Unternehmen in NRW erfolgen. Am Ende dieses Projektes soll ein marktreifer autothermer Reformer für schwefelfreies Jet A-1 und BTL-Diesel stehen. Für die in EFFESYS entwickelten Komponenten und Systeme auf Basis eines BTL-Kraftstoffes sind vergleichbare Schritte geplant.

Die Brennstoffzellen- und Reformertechnik ist für eine Vielzahl von Kraftstoffen und Anwendungsfeldern nutzbar. Kraftstoffseitig werden rohölbasierte Kohlenwasserstoffmischungen wie Benzin, Diesel, Kerosin, Heiz- und Schiffsöle für verschiedene Transportanwendungen (Pkw, Lkw, Flugzeug etc.) verwendet. Neben mobilen Anwendungen können die Projektergebnisse auch für eine Reihe von stationären Anwendungen, wie Hausheizungen, Stromversorgungen für Gebäude ohne elektrischen Netzanschluss, Notstromaggregate und portable Geräte verwertet werden. Notwendige Anpassungsarbeiten beziehen sich dabei auf den verwendeten Energieträger, die Leistungsklasse und den verwendeten Brennstoffzellentyp. Für die Anwendung von Brennstoffzellen als Antrieb oder Stromversorgung an Bord von Land, See- und Luftfahrzeugen wird – bei entsprechender Verfügbarkeit der Technologie – ein erheblicher Wachstumsmarkt prognostiziert. Stationäre Anlagen im Hausbereich und portable Systeme benötigen Leistungen kleiner 5 kW<sub>el</sub>. Die Betrachtung der Leistungsklasse von Bordstromversorgungen ergibt, dass die elektrischen Leistungen von einigen MW bei Schiffen bis in den kW-Bereich bei Pkw und Lkw reichen. Eine Skalierung in höhere Leistungen ist daher erforderlich.

Bei einer Analyse der verschiedensten Anwendungen bezüglich notwendiger Anpassungsarbeiten lässt sich feststellen, dass für Kerosin eine Ausweitung der Projektergebnisse auf die Klasse der Mitteldestillate sicherlich möglich ist. Kerosin liegt als Produkt der Mineralölindustrie am unteren Siedebereich der Mitteldestillatfraktion. Weitere bekannte Energieträger

## **Verbundvorhaben EFFESYS**

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

sind Diesel und leichtes Heizöl. Die Reformertechnik der Forschungszentrum Jülich GmbH ist für Premium-Dieselmotoren bereits heute nutzbar. Damit erschließen sich alle genannten Anwendungsfelder, da die Infrastruktur für Diesel und dieselähnliche Kraftstoffe flächendeckend vorhanden ist. Wissenschaftliche Anschlussarbeiten sollen sich sowohl auf schwierigere Kraftstoffe wie Heizöl und andere Dieselmotoren, z.B. U.S.-Diesel, als auch auf die Nutzung von diversen Biodieselqualitäten und Fischer-Tropsch-Diesel erstrecken, um die Entwicklungen auch für eine nachhaltige Energiewirtschaft zugänglich zu machen.

Die wissenschaftliche Anschlussfähigkeit des Projektes ist durch die Vielzahl von Anwendungsfällen gegeben. Die Nutzung der Brennstoffzellentechnologie für die verschiedensten Anwendungsbereiche ist zwingend, um die Kosten für diese Technologie zu verringern. Entsprechende weitergehende Projekte wie ADELHEID und FCGEN werden derzeit durchgeführt.

Die im Projekt entwickelten HT-PEFC Stacks demonstrieren die prinzipielle Tauglichkeit der Technologie für den Einsatz in Reformersystemen. Die Entwicklung von Stacksimulationsprogrammen im Rahmen des Projekts und die damit durchgeführte modellierungsgestützte Auslegung der Stacks sichern und erweitern die wissenschaftliche Kompetenz des Institutes. Die Ergebnisse, präsentiert in internationalen Journals und bei Vorträgen, finden positiven Anklang und führten zu weiteren Kontakten mit dem Ziel die Technologie weiterzuführen. Wesentliche Punkte, die hierbei diskutiert werden, sind die gravimetrische und die volumetrische Leistungsdichte. Diese lassen sich durch die Verwendung von anderen Materialkombinationen erhöhen. Hierbei ist insbesondere die Verwendung von metallischen anstelle der bisher eingesetzten graphitischen Bipolarplatten zu nennen. Ein erstes Projekt (RoBipo) mit deutschen Industriepartnern, welches auf die Entwicklung von metallischen Bipolarplatten abzielt, läuft mittlerweile.

### II.3 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Dieser Abschnitt stellt den bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens dar, der an anderen Stellen während der Projektlaufzeit erzielt wurde.

#### II.3.1 Fuel-Processing von flüssigen Kraftstoffen

Lindström et al. [33] beschreiben in ihrem Beitrag fünf unterschiedliche Reaktorgenerationen für die autotherme Reformierung von Diesel.

Der M1-ATR-Reaktor war ein zylindrischer Reformer aus Edelstahl mit unterschiedlichen pelletförmigen Katalysatoren auf der Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer BET-Oberfläche von  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ . Dieser Reaktor zeigte Probleme bezüglich des Druckverlustes und der Dauerhaltbarkeit. Die experimentellen Ergebnisse mit diesem Reformer waren schlecht. Es kam zu starken Verkokungen auf dem Katalysator, insbesondere bei Verwendung von Pt und Ni als aktive Spezies. Aus diesem Grund wurden bei der nächsten Generation monolithische Katalysatoren eingesetzt.

Der M2-ATR war ein Reformer, der mit dem Prinzip der kalten Flamme arbeitete, d.h., ein Teil der Kohlenwasserstoffe wurde homogen oxidiert, wobei Wärme freigesetzt wurde, die zur Verdampfung des Kraftstoffes verwendet wurde. Dieser Reaktor zeigte jedoch ein sehr instabiles Betriebsverhalten mit starken Schwankungen bezüglich der Konzentration an Wasserstoff, die durch Selbstzündungen des Kraftstoffes hervorgerufen wurden.

Der Reaktor M3 zeigte ein besseres Betriebsverhalten als der M2-ATR. Selbstzündungen traten seltener auf. Der Umsatz an Diesel war jedoch immer noch niedrig. Bei einer Temperatur von  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  lag der Wert für die „Non-Methane-Hydrocarbon“ (NMHC)-Emissionen bei Werten zwischen  $1.000 \text{ ppm}$  und  $10.000 \text{ ppm}$ .

Für die Reaktorgeneration M4-ATR wurde die Mischkammer so ausgelegt, dass eine homogene Vermischung der Reaktanten bei deutlich niedrigerer Verweilzeit möglich wurde. Dadurch wurde die Selbstzündung der Reaktionsmischung unterdrückt. In diesem Fall lag der NMHC-Wert bei unter  $15 \text{ ppm}$  bei Temperaturen größer als  $730 \text{ }^\circ\text{C}$ . Über einen Zeitraum von mehr als  $400 \text{ min}$  konnte ein stabiler Betrieb ohne Selbstzündungen erreicht werden. Dabei lag die Konzentration an Wasserstoff bei ca.  $38 \text{ Vol.-%}$ .

Im Fall des M5-ATR wurde das System zur Einspritzung des Kraftstoffes noch einmal verbessert. Der NMHC-Wert sank dadurch auf unter  $10 \text{ ppm}$  bei einer Temperatur von mehr als  $730 \text{ }^\circ\text{C}$ . Was genau zur Verbesserung des Einspritzsystems unternommen wurde, wird nicht beschrieben.

Yoon et al. [34] berichten darüber, dass das Reformat der autothermen Reformierung erhebliche Konzentrationen an Ethen enthalten kann. Ethen gilt in der Literatur allgemein als Vorstufe der Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf dem Katalysator, die die aktiven Zentren des Katalysators blockieren, wodurch der Umsatz der autothermen Reformierung verringert wird. Die Autoren beschreiben, dass Ethen in Folge der Zersetzung von Paraffinen im Diesel in homogenen Gasphasenreaktionen gebildet wird. Es wurde

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

beobachtet, dass die Bildung von Ethen durch die Erhöhung des molaren  $O_2/C$ -Verhältnisses unterdrückt werden konnte. Zusätzlich konnte das Ausmaß der Bildung von Ethen verringert werden, indem ein so genannter Ultraschall-Injektor eingesetzt wurde. Durch diese Maßnahmen wurde die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf dem Katalysator unterdrückt und somit die Degradation des Reformierwirkungsgrades verlangsamt.

Parmar et al. [35] präsentieren eine thermodynamische Analyse der drei gängigsten Varianten der Reformierung, partielle Oxidation, Dampfreformierung und autotherme Reformierung auf Basis der Daten eines kommerziellen Dieselmotorkraftstoffes. Ihre Berechnung zeigen, dass die autotherme Reformierung bei molaren  $O_2/C$ -Verhältnissen von 0,25 oder leicht darüber und molaren  $H_2O/C$ -Verhältnissen von größer als 1,75 und bei Temperaturen im Bereich von 750 °C durchgeführt werden sollte, um die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen zu vermeiden. Der Frage, ob es einen Katalysator gibt, der unter diesen Reaktionsbedingungen eine ausreichend hohe katalytische Aktivität besitzt, um die Reaktion mit hohem Umsatz nahe 100 % ablaufen zu lassen, gingen die Autoren nicht nach.

Die Gruppe um Karatzas [36] beschreibt den Test eines autothermen Reformers, der aus kommerziellem Diesel mit 10 ppm Schwefel und aus Flugturbinenkraftstoff mit 200 ppm Schwefel Wasserstoff herstellt mittels der autothermen Reformierung. Ziel ist eine Anwendung in einem PEFC-System mit einer elektrischen Leistung von 5 kW. Dazu wurde ein kommerzieller Edelmetallkatalysator auf einem monolithischen Cordierith-Träger verwendet. Die Kraftstoffe wurden mittels einer Einstoffdüse bei leicht erhöhter Temperatur von 60 °C in den Reformer injiziert. Dadurch verbesserte sich das Betriebsverhalten des Reformers. Im Fall der autothermen Reformierung des Dieselmotorkraftstoffes wurde vollständiger Umsatz bei einem Reformierwirkungsgrad von 81 % erreicht. Dabei betragen das  $O_2/C$ -Verhältnis 0,49 und das  $H_2O/C$ -Verhältnis 2,5. Die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen war vernachlässigbar. Bei der Reformierung des Flugturbinenkraftstoffes dagegen wurde nur ein Reformierwirkungsgrad von 42 % erreicht. Die Autoren erklären dieses schlechte Ergebnis mit kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf dem Katalysator und durch die Adsorption von schwefelhaltigen Komponenten auf den aktiven Zentren des Katalysators.

Eine Gruppe vom Korea Advanced Institute of Science and Technology [37] untersuchte experimentell den Einfluss der Bedingungen, unter denen der Kraftstoff Kerosin in den Reformer eingespritzt und zerstäubt wird, auf das Betriebsverhalten des Reaktors. Dazu wurde eine Zweistoffdüse eingesetzt. Luft diente als Trägergas bei der Einspritzung und Zerstäubung. Die Autoren konnten zeigen, dass der Reformierwirkungsgrad in Folge der Zerstäubung deutlich verbessert wurde, und dass die Vermischung der Reaktanten erheblich homogener gestaltet werden konnte. Kürzere Abstände der Düse zum Katalysator verbesserten die Leistung des Reformers, da größere Tropfen schneller und mit größerem Impuls in den Katalysator eindringen. War der Abstand zwischen Düse und Katalysator jedoch zu groß, war die Vermischung der Reaktanten zu schlecht. Es kam zu Kollisionen der Kraftstofftröpfchen mit der Reaktorwand und dort zu einer Filmbildung.

Karatzas et al. [38] haben außerdem eine Untersuchung durchgeführt, in deren Mittelpunkt bimetallische RhPt-Katalysatoren auf unterschiedlichen Trägern wie  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2-ZrO_2$ ,  $SiO_2$  und  $TiO_2$  standen. Den genannten Trägern wurden verschiedene Dotierungen wie MgO,

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

$\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  mit Massenanteilen zwischen 4 % und 10 % zugegeben. Die experimentelle Zielgröße war die katalytische Aktivität der verschiedenen Katalysatorsysteme. Dazu gehören der Umsatz an Kraftstoff, die Selektivität zu  $\text{CO}_2$  sowie die Bildung von Wasserstoff und Ethen. Der eingesetzte Kraftstoff war ein Diesel mit niedrigem Schwefelgehalt von ca. 6 ppmw. Das molare  $\text{O}_2/\text{C}$ -Verhältnis betrug 0,49, das molare  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis 2,5. Die Experimente zeigten, dass das Katalysatorsystem  $\text{RhPt}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  das aktivste war. Es wurde ein Umsatz an Diesel von fast 98 % erreicht. Auch die Konzentration an Ethen war mit 1000 ppmv bei diesem Katalysator am geringsten. Die katalytische Aktivität der undotierten Katalysatorsystem hatte die folgende Reihenfolge:  $\text{RhPt}/\text{SiO}_2 < \text{RhPt}/\text{TiO}_2 < \text{RhPt}/\text{A}_2\text{O}_3 < \text{RhPt}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . Es wurde gefunden, dass die Zugabe der Dotierungen keinen oder sogar einen negativen Effekt auf die katalytische Aktivität hatte. Eine Ausnahme bildete das System mit 10 Ma.-%  $\text{La}_2\text{O}_3$  auf  $\text{RhPt}/\text{A}_2\text{O}_3$ . In diesem Fall konnte durch die Zugabe der Dotierung der Umsatz an Kraftstoff und die Bildung von Wasserstoff erhöht sowie die Entstehung von Ethen von 3700 ppmv auf weniger als die Hälfte verringert werden. Die Bestimmung der BET-Oberflächen ergab für den aktivsten Katalysator  $\text{RhPt}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  nur eine Fläche von  $64 \text{ m}^2/\text{g}$ , während andere Katalysatoren auf bis zu  $185 \text{ m}^2/\text{g}$  kamen. Die Größe der BET-Oberfläche ist somit keine Erklärung für die unterschiedliche katalytische Aktivität. XRD-, TPR- TEM-Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die höhere katalytische Aktivität des Katalysators  $\text{RhPt}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  im Vergleich zu den anderen Systemen der höheren Reduzierbarkeit der  $\text{Rh}_x\text{O}_y$ -Spezies und der höheren Dispersion von Rh und Pt auf dem Trägermaterial zugeschrieben werden kann. Es wird von den Autoren außerdem angenommen, dass besonders das  $\text{CeO}_2$  die Aktivität des Systems für die Wasser-Gas-Shift Reaktion erhöht und die Tendenz zur Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen unterdrückt.

Yoon et al. [39] entwickelten einen integrierten Diesel-Fuel-Processor für den Betrieb einer Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC). Dieser besteht aus einem autothermen Reformer, einer Entschwefelungseinheit und einem so genannten Nachreformer. Der autotherme Reformer hat die Funktion, Aromaten effizient umzusetzen und den Kraftstoff in ein wasserstoffreiches Gas umzuwandeln. Die nachfolgende Entschwefelungseinheit entfernt schwefelhaltige Komponenten aus dem Reformat und der Nachreformer muss die noch verbliebenen leichten Kohlenwasserstoffe umsetzen. Der integrierte Diesel-Fuel-Processor wurde erfolgreich für 2500 Stunden betrieben. Er zeigte in diesem Zeitraum eine Degradation von 5%. Der autotherme Reformer enthielt einen Katalysator auf Basis von Pt, der Nachreformer verwendete einen Ru-haltigen Katalysator, der weniger stabil ist in Gegenwart von Schwefel und Aromaten.

### II.3.2 Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC)

In den letzten Jahren gab es große Fortschritte in der HT-PEFC-Entwicklung. Der Großteil der veröffentlichten Arbeiten behandelte den Themenkomplex Entwicklung und Testen von Membranen bzw. Membran-Elektroden-Einheiten [40-43]. Durch verschiedene Arbeitsgruppen wurden experimentelle Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit von Einzelzellen und Stacks veröffentlicht [44-48]. Trotz dieses Fortschrittes und der Erfolge sind weitere Arbeiten erforderlich, um Stacks und darauf basierende APU-Systeme zu kommerzialisieren. Eine Blickrichtung zielt auf die Ermittlung von Betriebsstrategien für einen

## **Verbundvorhaben EFFESYS**

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

effizienten, robusten und langzeitstabilen Stackbetrieb ab [49]. Dies ist auch ein Schwerpunktthema bei der Stackentwicklung für die HT-PEFC im Rahmen dieses Projektes.

Von hoher Bedeutung für den HT-PEFC-Betrieb in der kW-Klasse ist das thermische Stackmanagement. Dies beinhaltet das Aufheizen auf ein höheres Temperaturniveau (ca. 160 °C) und das geregelte Kühlen zum Fixieren der gewünschten Betriebstemperatur. Aktiv temperierte Systeme nutzen als Wärmeträgermedium entweder ein flüssiges Thermöl oder Luft ein. Die aktive Zellfläche von kommerziell erhältlichen Stacks mit Luftkühlung ist üblicherweise auf Werte von unter 200 cm<sup>2</sup> begrenzt [50,51]. Darüber hinaus wird berichtet, dass die Luftkühlung bei Leistungen über 5 kW nicht mehr ausreichend und vorteilhaft ist [52]. Die Flüssigkühlung von HT-PEFC-Stacks ist in diesem Leistungsbereich die Standardmethode [53-55]. Ein Kühlsystem, welches aktiv den Phasenwechsel von Wasser ausnutzt, wurde in der Literatur einmalig beschrieben [56].

Eine Schlüsselkomponente im Stackaufbau ist die Bipolarplatte mit integrierter Strömungsverteilerstruktur (Flowfield). Die Abhängigkeit der Brennstoffzellen-Performance, im Speziellen einer HT-PEFC, vom Flowfield-Design wurde in einem weiteren Beitrag [47] analysiert.

### **II.3.3 Systemtechnik**

Während der Projektlaufzeit haben sich viele Forschungsgruppen mit dem Themengebiet Brennstoffzellen in der Luftfahrt beschäftigt. Es fehlen jedoch konkrete Arbeiten auf dem Gebiet der Systementwicklung HT-PEFC mit Reformierung. Im Folgenden werden die aktuellen Arbeiten im Bereich der Brennstoffzellensysteme in der Luftfahrt erläutert. Danach werden Arbeiten, die eine Relevanz für die HT-PEFC-Systementwicklung haben, dargestellt. Zum Schluss wird ein Blick in die Konkurrenztechnologie SOFC-Systemtechnik mit Reformierung geworfen.

Eine Studie von Braun et al. [57] untersuchte den Einsatz von SOFC-basierten Hybridsystemen für die kommerzielle Flugzeuganwendung. Die SOFC-basierte APU wurde in dieser Studie mit fortschrittlichen Gasturbinen-APUs verglichen. Trotz der niedrigen Leistungsdichte des SOFC-basierten APU-Systems sind signifikante Kraftstoffeinsparungen (5-7%) und Emissionsreduktionen (bis zu 70%) möglich. Brinson et al. [58] berichteten über ein Systemmodell eines integrierten SOFC-Systems mit Brenngaserzeugung. Mit Hilfe der Simulationen konnte das System so optimiert werden, dass der maximale Wirkungsgrad des integrierten Systems während des Sinkflugs, des "Loitering" und des Reiseflugs zwischen 44-46% blieb. Correa et al. [59] entwickelten ein dynamisches Systemmodell für eine wasserstoffbasierte PEFC in der 20 kW<sub>e</sub>-Leistungsklasse für ultraleichte Flugzeuge. Das mit Hilfe von Flugtests validierte Systemmodell wurde unter anderem für eine Sensitivitätsanalyse eingesetzt, um die Ausfallsanalyse zu unterstützen. Die Ergebnisse dieser Analyse zeigen, dass präzise Thermolemente sowie die Kalibrierung der Sensoren eine unvermeidliche Bedeutung zur Regelung der Stacktemperatur haben. Santarelli und Cabrera [60] legten ein hybrides System bestehend aus einer SOFC und einer Mikrogasturbine aus. Als Kraftstoff wurden Erdgas und Bioethanol für die Anwendung in einem regionalen Strahlflugzeug (32 Sitze) betrachtet. Der maximale Leistungsbedarf des Systems lag bei 62,4 kW, wobei während des Reiseflugs eine konstante Leistung von

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

44,6 kW angenommen wurde. Als Basisversion wurde eine Gasturbine mit einem Gewicht von 264 kg als APU betrachtet. Der Kraftstoffverbrauch der APU pro Einsatz liegt bei 83 kg Jet A-1. Das erdgasbasierte Hybridsystem würde 315 kg wiegen und 32 kg Erdgas pro Einsatz verbrauchen. Das bioethanolbasierte System würde 330 kg wiegen und 53 kg Bioethanol pro Einsatz verbrauchen. Shi und Bayless [61] führten thermodynamische Berechnungen zur Analyse der Reformierung von Düsentreibstoff für die Anwendung als APU basierend auf der SOFC-Technologie durch. Dabei wurden die partielle Oxidation und die autotherme Reformierung als mögliche Reformierungsrouten berücksichtigt. Die Autoren haben die minimalen Sauerstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnisse für unterschiedliche Wasser-zu-Kohlenstoffverhältnisse ermittelt, die erforderlich sind, um die Bildung von Kohlenstoff zu unterdrücken. Das minimale  $n(\text{O}_2)/n(\text{C})$ -Verhältnis liegt bei 0,52 und führt beim Betrieb ohne Wasser zu Temperaturen über 800 °C. Ein  $n(\text{O}_2)/n(\text{C})$ -Verhältnis von mindestens 0,38 wäre dann beim Betrieb mit einem  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})$ -Verhältnis von 1 erforderlich. Der Reformierungswirkungsgrad bei diesen Verhältnissen liegt ungefähr bei seinem maximalen Wert. Basierend auf den Annahmen in diesem Paper wurde ein maximaler Reformierungswirkungsgrad von 83% berechnet. Dieser Wert war unabhängig von dem  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})$ -Verhältnis ( $\leq 1$ ).

Im Rahmen eines Forschungsvorhabens in Zusammenarbeit mit Boeing berichtete Gervasio [62] über die Entwicklung eines HT-PEFC-Systems mit der Reformierung von SPK-Kerosin (synthetic paraffinic kerosene). Als neue Forschungsaussichten wurden drei Konzepte dargestellt. Diese sind metallische Bipolarplatten mit laminierten Kühlkanälen, eine Entschwefelung bestehend aus einem zweistufigen Hohlfaser-Membranmodul sowie neue Kompositwerkstoffe für HT-PEFC-Membranen basierend auf  $\text{Sn}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{P}_2\text{O}_7$ . Aktuell befindet sich das Vorhaben auf Konzeptebene. Kim und Kwon [63] entwickelten ein  $\text{H}_2$ -basiertes PEFC-System für ein unbemanntes Flugzeug. Wasserstoff wird chemisch als  $\text{NaBH}_4$  gespeichert. Mittels einer katalytischen Hydrolyse entstehen daraus  $\text{H}_2$  und  $\text{NaBO}_2$ .  $\text{NaBO}_2$  wird dann abgetrennt und separat gespeichert. Der 100 W PEFC-Stack wurde in Form eines Hybridsystems mit einer 300 W Li-Polymer-Batterie gekoppelt. Das aufgebaute System wurde auch in einem Flugtest erfolgreich erprobt. Die Autoren berichten, dass das Wasserstoffsystem und das Gewicht noch optimiert werden müssen, um die Technologie flugzeugtauglich zu machen.

Hordé et al. [64] untersuchten den Einfluss von Parametern wie Flughöhe und Luftzahl auf die Leistung eines  $\text{H}_2$ -basierten PEFC-Systems. Mit einer Erhöhung der Luftzahl z.B. auf 2,5 kann der Leistungsverlust auf 2200 m auf 8% limitiert werden. Der Gesamtsystemwirkungsgrad sinkt ebenfalls mit der Höhe. Die Autoren berichteten, dass es ab einer bestimmten Höhe nicht mehr möglich ist, das System mit weiter erhöhten Luftzahlen zu betreiben. Dies liegt darin begründet, dass die Membran mit höheren Luftzahlen austrocknet. Eine Benutzung solcher Systeme in Flugzeugen mit Turbinenstrahltrieb ist jedoch möglich, weil die Kabinenluft auf gleichem Druckniveau liegt wie Luft auf 2000 m Höhe. Renouard-Vallet et al. [65] berichteten über den ersten Flugtest eines Brennstoffzellensystems in einem zivilen Flugzeug. Die Brennstoffzelle übernahm hierbei die Back-up-Systeme für Hydraulik und Stromversorgung in einem Airbus A320. Das  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -basierte PEFC-System lieferte eine elektrische Leistung von bis zu 20 kW. Mit dem Antares DLR- $\text{H}_2$  haben die gleichen Autoren das weltweit erste pilotengesteuerte Flugzeug mit Brennstoffzellenantrieb demonstriert. Das  $\text{H}_2$ /Luft-basierte PEFC-System lieferte eine

## Verbundvorhaben EFFESYS

### Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

elektrische Leistung von 25 kW. Der Gesamtwirkungsgrad des Systems betrug 44%. In einer weiteren Publikation [66] stellten die gleichen Autoren die Ergebnisse einer Designstudie bezüglich der Anwendung der PEFC-Systeme in Flugzeugen dar. Der Schwerpunkt der Studie lag auf der Versorgung mit Wasser und Inertgasen. Systemarchitekturen mit Druckwasserstofftanks zeigten das höchste Potential für Langstreckenflüge.

Chrenko et al. [67] publizierten über die statische und dynamische Modellierung eines dieselbasierten Brennstoffzellensystems. Anhand von Einzelkomponententests mit dem autothermen Reformier von N-GHY sowie dem 1 kW HT-PEFC-Stack von Serenergy konnten die Modelle auch validiert werden. Ein Gesamtsystembetrieb wurde jedoch experimentell nicht realisiert. Martin und Wörner [68] untersuchten unterschiedliche Routen zur Wasserstoffherzeugung aus Bioethanol und Biodiesel für die Nutzung in HT-PEFC-Systemen mit Hilfe von Prozesssimulationen. Die Ergebnisse zeigten, dass das ATR-Konzept mit Wärmeintegration mit dem HSR-Konzept ebenfalls mit Wärmeintegration bezüglich des Wirkungsgrads der Reformierung sowie des Gesamtsystems konkurrenzfähig ist. Das ATR-Konzept wird jedoch wegen des einfacheren Systemaufbaus und der besseren dynamischen Eigenschaften bevorzugt. Novillo et al. [69] publizierten einen Übersichtsartikel über neuartige Ansätze zur Integration von HT-PEFCs in Flugzeugen. Wichtige Ergebnisse aus der Materialentwicklung für Bipolarplatten, Membranen sowie Elektroden wurden dargestellt. Als mögliche Anwendung wurde der Ersatz einer Staudruckturbine (ram air turbine) mit einem H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Systemkonzept betrachtet. Als ein zweites Konzept wurde ein 10 kW-System als Batterieersatz vorgeschlagen. In diesem Konzept wird die Brennstoffzelle mit Zapfluft betrieben. Die Autoren schließen jedoch reformerbasierte Systeme nicht aus.

Als Konkurrenztechnologie berichten Rautanen et al. [70] über eine 500 W SOFC, die mit Reformat aus der autothermen Reformierung von Diesel für eine Dauer von 1200 h betrieben wurde. In den ersten 150 h des Betriebs mit Dieselreformat wurde eine Degradation von 20 mV/Zelle beobachtet. Als Diesel wurde Swedish Environmental Class 1 mit < 10 ppm Schwefel und <5% Aromaten eingesetzt. Der SOFC-Stack mit 25 Zellen mit einer aktiven Zellfläche von 92 cm<sup>2</sup> wurde von Topsoe Fuel Cells A/S bereitgestellt.

- [33] B. Lindström, J.A.J. Karlsson, P. Ekdunge, L.de Verdier, B. Häggendal, J. Dawody, M. Nilsson, L.J. Pettersson, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 3367
- [34] S. Yoon, I. Kang, J. Bae, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 1844
- [35] R. Parmar, A. Kundu, K. Karan, *Journal of Power Sources* 194 (2009) 1007
- [36] X. Karatzas, M. Nilsson, J. Dawody, B. Lindström, L.J. Pettersson, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 366
- [37] Sang Mo An, Woo Shik Kim, Sang Yong Lee, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 5342
- [38] X. Karatzas, K. Jansson, A. Gonzales, J. Dawody, L.J. Pettersson, *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 476
- [39] S. Yoon, J. Bae, S. Lee, T.V. Pham, S.P. Katikaneni, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 9228
- [40] Q. Li, J.O. Jensen, R.F. Savinell, N.J. Bjerrum, *Prog Polym Sci.* 34 (2009) 449

## Verbundvorhaben EFFESYS

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

- [41] S. Bose, T. Kuila, T.X.H. Nguyen, N.H. Kim, K. Lau, J.H. Lee, *Prog Polym Sci.* 36 (2011) 813
- [42] G.B. Jung, C.C.Tseng, C.C. Yeh, C.Y. Lin, *Int J Hydrogen Energy* 37 (2012) 13645
- [43] Q.F. Li, H.C. Rudbeck, A. Chromik, J.O. Jensen, C. Pan, T. Steenberg, *J Membr Sci.* 347 (2010) 260
- [44] S.J. Andreasen, J.R. Vang, S.K. Kær, *Int J Hydrogen Energy* 36 (2011) 9815
- [45] C. Hartnig, T.J. Schmidt, *Electrochim Acta.* 56 (2011) 4237
- [46] J. Lebæk, S.T. Ali, P. Møller, C. Mathiasen, L.P. Nielsen, S.K. Kær, *Int J Hydrogen Energy* 35 (2010) 9943
- [47] R. Taccani, N. Zuliani, *Int J Hydrogen Energy* (36) 2011 10282
- [48] G. Bandlamudi, *Systematic characterization of HT PEMFCs containing PBI/H3PO4 systems: thermodynamic analysis and experimental investigations.* Berlin: Logos-Verlag; 2011.
- [49] J. Karstedt, J. Ogrzewalla, C. Severin, S. Pischinger, *J Power Sources* 196 (2011) 9998
- [50] S.J. Andreasen, S.K. Kær, *Int J Hydrogen Energy* 33 (2008) 4655
- [51] E. Harikishan Reddy, S. Jayanti, *Applied Thermal Engineering* 48 (2012) 465
- [52] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained* (2nd Edition). 2nd Edition ed: John Wiley & Sons; 2003
- [53] G. Zhang, S.G. Kandlikar, *Int J Hydrogen Energy* 37 (2012) 2412
- [54] J. Scholta, M. Messerschmidt, L. Jörisen, C. Hartnig, *J Power Sources* 190 (2009) 83
- [55] P. Moçotéguy, B. Ludwig, J. Scholta, R. Barrera, S. Ginocchio, *Fuel Cells* 9 (2009) 325
- [56] T.-W. Song, K.-H. Choi, J.-R. Kim, J.S. Yi, *J Power Sources* 196 (2011) 4671
- [57] R.J. Braun, M. Gummalla, J. Yamanis, *System Architectures for Solid Oxide Fuel Cell-Based Auxiliary Power Units in Future Commercial Aircraft Applications*, *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, Vol 6 (2009), 031015-1-10.
- [58] T.E. Brinson, J.C. Ordonez, C.A. Luongo, *Optimization of an Integrated SOFC-Fuel Processing System for Aircraft Propulsion*, *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, Vol 9, Iss 4 (2012), 041006-1-8.
- [59] G. Correa, F. Borello, M. Santarelli, *Sensitivity analysis of temperature uncertainty in an aircraft PEM fuel cell*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 14745-14758.
- [60] M. Santarelli, M. Cabrera, *Hybrid Solid Oxide Fuel Cell and Micro Gas Turbine for Regional Jets*, *Journal of Aircraft*, Vol 48 No 4 (2011), 1216-1224.
- [61] L. Shi, D.J. Bayless, *Analysis of jet fuel reforming for solid oxide fuel cell applications in auxiliary power units*, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 1067-1075.
- [62] D. Gervasio, *High Power Density Fuel Processor/Fuel Cell System Using Bio-Derived Synthetic Paraffinic Kerosene (SPK) Fuel*, *Presentation at the World Hydrogen Energy Conference WHEC 2012, Toronto, Canada.*

- [63] T. Kim, S. Kwon, Design and development of fuel cell-powered small unmanned aircraft, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 615-622.
- [64] T. Hordé, P. Achard, R. Metkemeijer, PEMFC application for aviation: Experimental and numerical study of sensitivity to altitude, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 10818-10829.
- [65] G. Renouard-Vallet, M. Saballus, G. Schmithals, J. Schirmer, J. Kallo, K.A. Friedrich, Improving the environmental impact of civil aircraft by fuel cell technology: concepts and technological progress, *Energy & Environmental Science* 3 (2010) 1458-1468.
- [66] G. Renouard-Vallet, M. Saballus, P. Schumann, J. Kallo, K.A. Friedrich, H. Müller-Steinhagen, Fuel cells for civil aircraft application: On-board production of power, water and inert gas, *Chemical Engineering Research and Design* 90 (2012) 3-10.
- [67] D. Chrenko, S. Lecoq, E. Herail, D. Hissel, M.C. Péra, Static and dynamic modelling of a diesel fed fuel cell power supply, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 1377-1389.
- [68] S. Martin, A. Wörner, On-board reforming of biodiesel and bioethanol for high temperature PEM fuel cells: Comparison of autothermal reforming and steam reforming, *J Power Sources* 196 (2011) 3163-3171.
- [69] E. Novillo, M. Pardo, A. García-Luis, Novel Approaches for the Integration of High Temperature PEM Fuel Cells into Aircrafts, *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, Vol 8, (2011), 011014-1-7.
- [70] M. Rautanen, M. Halinen, M. Noponen, K. Koskela, H. Vesela, J. Kiviaho, Experimental Study of an SOFC Stack Operated With Autothermally Reformed Diesel Fuel, *Fuel Cells* 2012, DOI: 10.1002/fuce.201200115.

### II.4 Erfolge und geplante Veröffentlichungen

- R.C. Samsun, C. Wiethege, J. Pasel, H. Janßen, R. Peters, *Energy Procedia* 29 (2012) 541
- J. Pasel, R.C. Samsun, R. Peters, D. Stolten, *Energy & Fuels*, <http://dx.doi.org/10.1021/ef301976f>
- F. Scharf, Strömungsmechanische Modellierung eines Brenngaserzeugungssystems, Dissertation, RWTH Aachen, Deutschland, 2012
- C. Wiethege, Mobile Brenngaserzeugungssysteme mit Mitteldestillaten für Hochtemperatur-PEFC, Dissertation (eingereicht), RWTH Aachen, Deutschland, 2013
- A. Bendzulla, Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse, Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, Verlag, Jülich, 2010.
- W. Lehnert, C. Wannek, R. Zeis, Trends in high-temperature polymer electrolyte fuel cells. In: R. Steinberger-Wilckens and W. Lehnert, editors, *Innovations in Fuel Cell Technologies*, page 45. RSC Publishing, Cambridge, 1 edition, 2010.
- L. Lüke, H. Janßen, W. Lehnert, D. Stolten, *ECS Transactions* 41 (2011) 1935
- L. Lüke, H. Janßen, M. Kvesić, W. Lehnert, D. Stolten, *International Journal of Hydrogen Energy* 37(11) (2012) 9171
- M. Kvesić, U. Reimer, D. Froning, L. Lüke, W. Lehnert, D. Stolten, *International Journal of Hydrogen Energy* 37(17) (2012) 12438
- M. Kvesić, U. Reimer, D. Froning, L. Lüke, W. Lehnert, D. Stolten, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 2430
- M. Kvesić. Modellierung und Simulation von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, Verlag, Jülich, 2012.
- H. Janßen, L. Lüke, J. Supra, W. Lehnert, D. Stolten, *International Journal of Hydrogen Energy* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.127>
- J. Supra, H. Janßen, W. Lehnert, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 1943

## **Verbundvorhaben EFFESYS**

Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur, Komponenten und System

---

## **Danksagung**

Dieses Projekt wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) im Rahmen des nationalen Luftfahrtforschungsprogrammes finanziell gefördert. Das Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-3) dankt dem BMWi für die finanzielle Förderung.

Wir danken allen Partnern im Verbundvorhaben EFFESYS für die gute Zusammenarbeit.

Die Projektarbeiten wurden in den Abteilungen „Brenngaserzeugung und Systeme“ und „Hochtemperatur-Polymerelektrolytbrennstoffzellen“ am IEK-3 durchgeführt. Die Autoren danken Frau Christiane Döll, Herrn Uwe Klüttgen, Herrn Florian Scharf, Frau Lydia Lang, Herrn Dirk Schmitt, Herrn Bert Sobotta, Herrn Max Balduin, Herrn Jan Meißner, Herrn Andreas Tschauder, Herrn Thomas Benke, Herrn Michael Brentgens, Frau Christiane Wiethage, Herrn Matthias Prawitz, Herrn Lukas Lüke, Frau Birgit Schumacher, Herrn Jens Bohner, Frau Irina Kühn, Herrn Jen Supra und Herrn Mirko Kvesic für deren Beiträge und für die gute Zusammenarbeit in den Abteilungen. Die Autoren möchten außerdem die gute Zusammenarbeit zwischen den Abteilungen hervorheben.



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

Band / Volume 191

**Verbundvorhaben Öko-effiziente Flugzeugsysteme für die nächste  
Generation (EFFESYS) - Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur,  
Komponenten und System (BRINKS) – Schlussbericht**

J. Pasel, R.C. Samsun, H. Janßen, W. Lehnert, R. Peters, D. Stolten  
(2013), xii, 152 pp

ISBN: 978-3-89336-908-9

Weitere *Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich* unter  
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



## **Kurzzusammenfassung:**

Der Einsatz von Brennstoffzellensystemen im Flugzeug bietet die Möglichkeit, die Funktionen Energieumwandlung, Wasser- und Inertgaserzeugung mit Hilfe eines einzigen Systems zu gewährleisten. Dadurch wird der Kraftstoffverbrauch verringert, die Gesamteffizienz eines Flugzeuges erhöht und ein emissionsarmer Betrieb von Flugzeugen besonders am Boden ermöglicht. Das Forschungszentrum Jülich hat im Rahmen dieses Vorhabens einen Beitrag zur technologischen Weiterentwicklung solcher Brennstoffzellensysteme geleistet. Die Arbeitsziele wurden in fünf Arbeitspaketen erarbeitet. Das erste Arbeitspaket hatte zum Ziel, ein experimentell getestetes Fuel-Processing System im 5 kWel.-Maßstab bestehend aus autothermem Reformier, Wasser-Gas-Shift Reaktor, katalytischem Brenner und den erforderlichen Balance-of-Plant-Komponenten zur Verfügung zu stellen. Im zweiten Arbeitspaket wurde eine Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle mit einer elektrischen Leistung von 5 kW entwickelt und getestet. Das dritte Arbeitspaket hatte das Ziel, ein integriertes System aus Fuel-Processing-Einheit und Brennstoffzelle aufzubauen und zu testen. Dieses System hat eine Leistung von 5 kWel. und ist mit synthetischem GTL-Kerosin betreibbar. Im vierten Arbeitspaket wurde ein autothermer Reformier entwickelt, konstruiert und gefertigt, der einen molaren Wasserstoffstrom liefert, der einer elektrischen Brennstoffzellenleistung von 50 kW entspricht. Außerdem wurde ein Wasser-Gas-Shift Reaktor in der gleichen Leistungsklasse entwickelt, konstruiert und gefertigt. Das fünfte Arbeitspaket lieferte Auslegungsdaten für ein Brennstoffzellensystem in der Leistungsklasse 50 kWel. bestehend aus Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle, autothermem Reformier, Wasser-Gas-Shift Reaktor und katalytischem Brenner.

## **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.