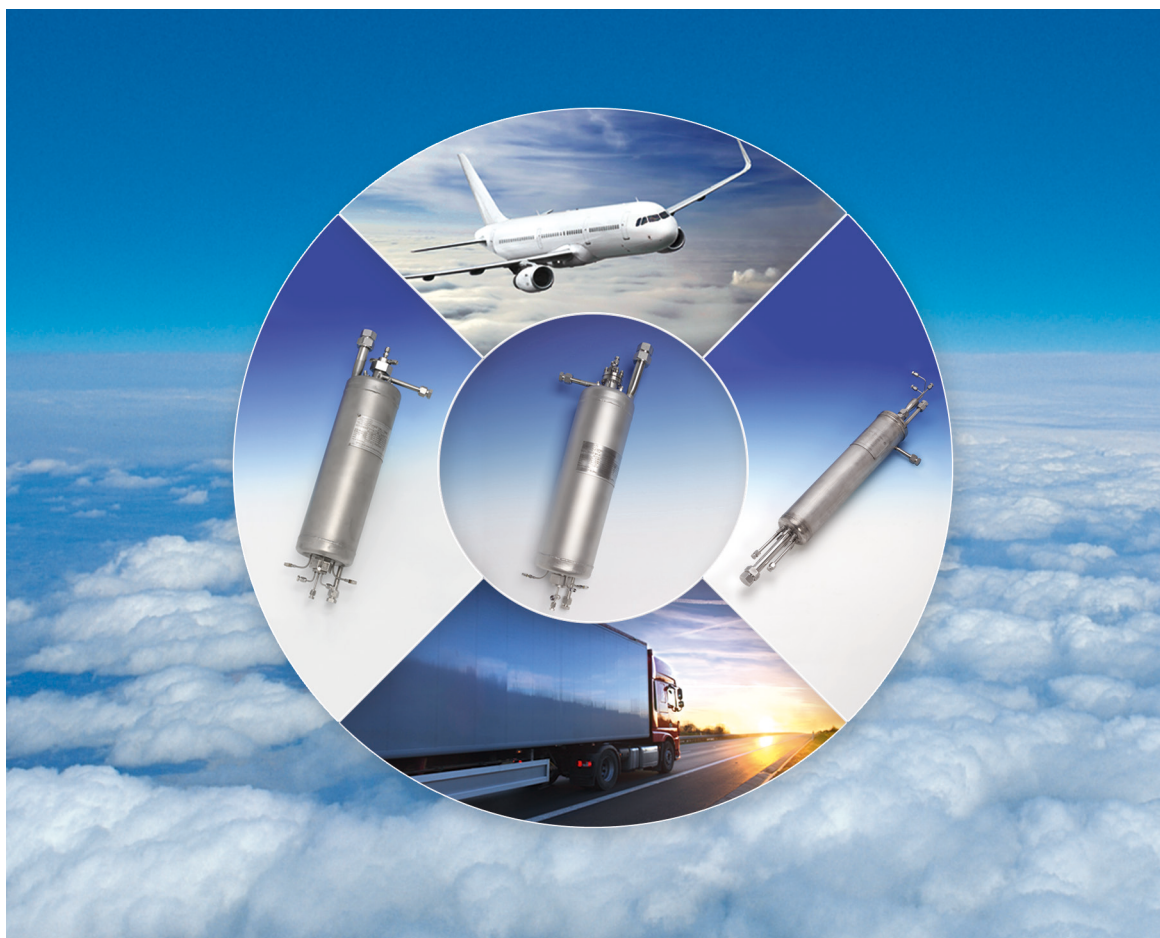




Projektbericht Adelheid – aus dem Labor heraus in die Lüfte

Ralf Peters, Joachim Pasel, Remzi Can Samsun, Andreas Tschauder,
Christiane Wiethage, Florian Scharf, Detlef Stolten

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 449

ISBN 978-3-95806-378-5

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

Projektbericht Adelheid – aus dem Labor heraus in die Lüfte

Ralf Peters, Joachim Pasel, Remzi Can Samsun,
Andreas Tschauder, Christiane Wiethäge, Florian Scharf,
Detlef 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
zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Bildnachweis Titelseite: Forschungszentrum Jülich; © Fotolia: Gudellaphoto (Flugzeug),
Jaroslav Pachý Sr. (Truck), Franz Gerhard (Wolken)

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2018

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 449

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-378-5

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Inhaltsverzeichnis

ADELHEID	i
Inhaltsverzeichnis.....	i
Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis.....	xviii
Vorwort	xx
1 Einleitung	1
2 Definition von technischen Anforderungen	3
2.1 Spezifikation und Betriebsbedingungen für Brennstoffzellen APUs	7
2.1.1 Zusätzliche Bedingungen für luftfahrttechnische Anwendungen, insbesondere für ein modulares multifunktionales System	7
2.1.2 Zusätzliche Bedingungen für schiffahrttechnische Anwendungen (AP A/1/4) 18	18
3 Entwicklung innovativer Reformer	25
3.1 Chemie der Brenngaserzeugung und der Brennstoffzelle.....	25
3.1.1 Reformierung	25
3.1.2 Gasnachbehandlung.....	26
3.1.3 Brennstoffzelle	27
3.1.4 Katalytbrenner.....	27
3.2 Dieseleinspritzung	27
3.2.1 Charakterisierung von Tropfensprays.....	28
3.2.2 Theorie der Zerstäubungsmechanismen	28
3.2.3 Gängige Düsenbauarten.....	30
3.2.4 Zweistoffdüse innerer Mischung (ZSDiM).....	36
3.2.5 Kriterienkatalog zur Düsenauswahl	37
3.2.6 Kriterienübersicht.....	39
3.2.7 Einspritz- und Mischsysteme für Brennstoffzellen APUs	40
3.3 Charakterisierung von Verdampfungsvorgängen	41
3.4 CFD-Simulationen	44
3.4.1 Modellanpassung des Wärmeaustauschers für Nassdampf.....	45
3.4.2 Adaption des Ausgangssystems des ATR AH1 auf den Typ AH2.....	52
3.4.3 CFD-Modellierung ATR Mischkammer AH2	53
3.4.4 Design und CFD- Modellierung des Wärmetauschers im ATR AH2.....	64

3.4.5	Design und CFD- Modellierung im ATR AH3.....	71
3.4.6	CFD-Modellierung Mischkammer ATR AH3	77
3.4.7	3D-Gesamtmodell des autothermen Reformers ATR AH3	80
3.5	Strömungsexperimente	82
3.5.1	Einbindung in die CFD-unterstützte Reaktorkonstruktion	82
3.5.2	Charakterisierung von Sprühbildern	86
3.5.3	Düsen zur experimentellen Erprobung von ATR AH1	88
3.5.4	Sprühbilduntersuchungen an einer Düse mit vorgeschaltetem GSR- Ventil und Pumpe	96
3.5.5	Experimentelle Untersuchung der Wärmeübergangsphänomene	100
3.6	Methoden der experimentelle Erprobung	105
3.6.2	Messmethodik bei hohen Kraftstoffumsätzen nahe 100 %.....	107
3.7	Konstruktion und Test ATR AH1	110
3.7.1	Konstruktion	110
3.7.2	Experimentelle Untersuchungen mit GTL-Kerosin.....	111
3.8	Konstruktion und Test ATR AH2	123
3.8.1	Erstellung Entwurfszeichnung.....	123
3.8.2	Belastungsanalyse ATR AH2.....	123
3.8.3	Experimentelle Erprobung ATR AH2	128
3.9	Konstruktion und Test ATR AH3	138
3.9.1	Konstruktion	138
3.9.2	Experimentelle Erprobung ATR AH3	139
3.10	Katalysatoralterung.....	145
3.10.1	Alterungsmechanismen	145
3.10.2	Literaturübersicht	147
3.10.3	Katalysatorherstellung	155
3.10.4	Experimenteller Versuchsaufbau	156
3.10.5	Katalysatorcharakterisierung	157
3.10.6	Schlußfolgerungen.....	170
3.11	Post-Mortem Analyse.....	170
3.11.1	Düsencharakterisierung.....	170
3.11.2	Post-Mortem Analyse AH1.....	172
3.12	Analyse der Reformerentwicklung im Projekt ADELHEID.....	174
4	Innovative Systeme	177

4.1 Systemstudien.....	181
4.1.1 Theoretische Vorstudien zum Systemkonzept.....	181
4.1.2 Simulation von Brennstoffzellenbasierten APU's in Flugzeugen	185
4.1.3 Stand der Technik.....	189
4.1.4 Patentrecherche.....	193
4.2 Systemmodellierung und Optimierung	196
4.2.1 Methodik der Simulation	197
4.2.2 Systemmodellierung AH1.....	205
4.2.3 Systemmodellierung AH2.....	207
4.2.4 Systemmodellierung AH3.....	216
4.3 Bewertung peripherer Komponenten.....	217
4.3.1 Anfahrvorrichtung.....	217
4.3.2 Luftverdichter	223
4.4 Systemtest	225
4.4.1 Spezifikation des Testsystems und Versuchsaufbau.....	225
4.4.2 Methodik der Systemuntersuchungen	236
4.4.3 Wärmetechnischen Charakterisierung von autothermen Reformern ...	240
4.4.4 Kopplung Reformierung -Shiftreaktion.....	242
4.4.5 Stacktest	243
4.4.6 Systembetrieb mit HT-PEFC Stacks des IEK-3	247
4.4.7 Systemtest ATR AH 1-AH3.....	256
4.4.8 Test integriertes System 5 kW mit GTL-Kerosin.....	284
4.5 Packaging-Studie	286
4.5.1 Designstudie Package S2.....	286
4.5.2 Designstudie Package „PX“ in „S2+“	288
4.5.3 Designstudie Package „PX+“	296
4.6 Gesamtsystembetrachtung	299
4.6.1 Wirkungsgrad.....	301
4.6.2 Volumenspezifische Leistungsdichte	301
4.6.3 Startzeit.....	303
4.7 Ausblick	304
5 Zusammenfassung	305
6 Literatur	307

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Einsatzgebiete einer Bordstromversorgung (Auxiliary Power Unit, APU).....	3
Abb. 2:	Brennstoffzellentypen für die mobile Anwendung.....	4
Abb. 3:	Marktgröße für Brennstoffzellen-APU-Systeme in U.S.A.	4
Abb. 4:	Kraftstoffe für die mobile Anwendung.....	5
Abb. 5:	APU- und Antriebsleistung für verschiedene mobile Anwendungen.	6
Abb. 6:	Eingrenzung von möglichen Anwendungsfeldern der APU-Entwicklung im ADELHEID-Projekt.....	7
Abb. 7:	APU-Leistung und tägliche Laufzeit für die Profile aus zwei NASA- Studien [31 (links), 30 (rechts)]. A: „Cabin Pull Down“; B: Aufrechterhaltung der Kabinenkühlung; C: Passagier-Ausstieg; D: Service; E: Passagiereinstieg; F: Wartung. <i>Entnommen aus Peters und Westenberger [25]. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry</i>	10
2.1.1.3	Abb. 8: Benötigte elektrische Leistung im Bodenbetrieb (Profil 2, siehe Abb. 5) und während eines Langstreckenfluges [31]. <i>Entnommen aus Peters und Westenberger [25]. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry</i> .Leistungsklasse der Bordstromversorgung von Flugzeugen.....	12
Abb. 9:	Optionen für den Einsatz von Brennstoffzellen im Flugzeug [25]. <i>Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry</i>	15
Abb. 10:	Fließbild für ein PEFC System mit flüssigem Wasserstoff (LH2) mit Optionen für die Wasserproduktion und die Tankinertisierung. <i>Entnommen aus Peters und Westenberger [25]. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry</i>	17
Abb. 11:	Fließbild für ein HT-PEFC System mit autothermer Kerosinreformierung mit Optionen für die Wasserproduktion und die Tankinertisierung [21, 49]. <i>Entnommen aus Peters und Westenberger [25]. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry</i>	18
Abb. 12:	Übersicht über gängige Zerstäuberbauformen [83-88].....	31
Abb. 13:	Tropfengröße als Funktion des Düsendurchmessers und des Betriebsdruckes [90].	33
Abb. 14:	Venturidüse für ein Reformersystem [106] (links) und Venturimixer [109] (rechts).....	34
Abb. 15:	Einstoffdüse mit Anordnung der Luft- und Dampfzufuhr nach dem Prinzip einer ZSDaM, Draldruckdüse (links), Piezo-Injektor (rechts) [115].....	36
Abb. 16:	Nukiyamadiagramm [123] und schematische Darstellung der entsprechenden charakteristischen Siedephänomene für Behälter- und Strömungssieden [124].....	41
Abb. 17:	Verdampfungszeit aufgelegter Einzeltropfen [126].....	43
Abb. 18:	Einzeltropfenprall auf einer heißen Oberfläche [126]	43
Abb. 19:	Schematische Darstellung der 2D Modellierung der Wärmetauscher	46
Abb. 20:	Wärmeübergangskoeffizient in einer Rohrwendel, einem geraden Rohr und einem Ringspalt in Abhängigkeit des Dampfgehalts	47

Abb. 21:	Temperaturverläufe in der Nassdampfströmung bei unterschiedlichen Wärmeübergangsmodellen.....	48
Abb. 22:	Temperaturverläufe im Reformer bei unterschiedlichen Wärmeübergangsmodellen.....	49
Abb. 23:	Temperaturverläufe im Modellierten ATR-Wärmetauscher	50
Abb. 24:	Nukiyamadiagramme.....	51
Abb. 25:	Übersicht der Leistungsaufnahme bei verschiedenen Abständen und Wassermengen.....	52
Abb. 26:	Sauerstoffanteil (oben), Verdampfungsintensität (Mitte) und qualitatives Strömungsprofil (unten) des ATR AH 2 bei 100 % Last und V121-S59 Düse. <i>Entnommen aus Peters et al. [132]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	53
Abb. 27:	Komplettansicht des ATR AH 2 (links) und Detailansicht des Gitternetzes an der Einspritzdüse des ATR AH 2 (rechts).....	54
Abb. 28:	3D Simulation der Mischkammer des ATR 9 bei unterschiedlichen Modelleinstellungen, Farbskala: Massenanteil O ₂	54
Abb. 29:	Kreisnebeldüsen V121-S59 (links) und V121-S17 (rechts) von Schlick	55
Abb. 30:	Strömungsprofil und Geschwindigkeit (Farbskala) ohne Einspritzung und ohne Luftzufuhr in der Mischkammer des ATR AH 2 mit den Düsen V121-S59 (oben) und V121-S17 (unten)	56
Abb. 31:	Strömungsprofil und Tropfenbahnen der Kraftstoffeinspritzung in der Mischkammer des ATR AH 2 mit der V121-S17 Düse	56
Abb. 32:	Sauerstoffanteil (oben), Verdampfungsintensität (Mitte) und qualitatives Strömungsprofil (unten) des ATR AH 2 bei 100 % Last und V121-S17 Düse	57
Abb. 33:	Sauerstoffmassenanteil in der Mischkammer des ATR AH 2 für verschiedene Lastbereiche ohne Kraftstoffeinspritzung	59
Abb. 34:	Sauerstoffmassenanteil in der Mischkammer des ATR AH 2 für verschiedene Lastbereiche mit Kraftstoffeinspritzung	60
Abb. 35:	Sprühbilder und Tropfendurchmesser (Farbskala) der Kraftstoffeinspritzung im ATR AH 2 für verschiedenen Lastbereiche	61
Abb. 36:	Profil des Luftmassenanteils im ATR AH 2 (blau 0 % Luft, rot 23 % Luft)	62
Abb. 37:	Temperaturprofil im ATR AH 2 unter Berücksichtigung des Temperaturprofils der autothermen Reformierung (unten) und mit einem vereinfachten Temperaturprofil (oben)	62
Abb. 38:	Temperatur und Temperaturdifferenz entlang des Strömungsverlaufs für das vereinfachte und das reale Temperaturprofil im ATR AH 2. MK: Mischkammer, MON I: Bereich der partiellen Oxidation im Monolithen, MON II: Bereich der Dampfreformierung im Monolithen, Ref-heiß: Bereich der Umleitung des heißen Reformats, WT: Wärmetauscher (Rohrwendel), RE: Reformataustritt.....	63
Abb. 39:	2D Modell des ATR AH2.....	65
Abb. 40:	Strömungsvisualisierung im kalten (links) und aufgeheizten (rechts) CAB 2.....	66
Abb. 41:	Sprühbild der Kraftstoff- (links) und Wassereinspritzung (rechts), Farbverlauf nach Tropfenverweilzeit [s].....	66
Abb. 42:	Temperaturprofil im ATR AH2, Farbverlauf nach Temperatur [°C].....	68

Abb. 43:	Temperaturverläufe im modellierten ATR AH2 Wärmetauscher mit 3 * 3,5 Windungen, 100 % Last und einem Dampf/Wasser-Verhältnis von 50/50.....	68
Abb. 44:	Temperaturverläufe im modellierten ATR AH2 Wärmetauscher mit 3 * 3,5 Windungen, 50 % Last und einem Dampf/Wasser-Verhältnis von 50/50.....	69
Abb. 45:	Temperaturverläufe im modellierten ATR AH2 Wärmetauscher mit 3 * 3,5 Windungen, 100 % Last und einem Dampf/Wasser-Verhältnis von 40/60.....	70
Abb. 46:	Temperaturverläufe im modellierten ATR AH2 Wärmetauscher mit 3 * 3 Windungen, 100 % Last und einem Dampf/Wasser-Verhältnis von 50/50.....	70
Abb. 47:	Mögliche Positionen des Nassdampf-Ringspalts im Reaktordesign des ATR AH3 <i>Entnommen aus Peters et al. [132]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	72
Abb. 48:	Erster Designentwurf des ATR AH3 als 2D-Modell sowie als 3D-Modelle in Ausschnitten von 30° und 60° <i>Entnommen aus Peters et al. [132]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	73
Abb. 49:	Temperaturprofil und Tropfenverteilung im ATR AH3 bei 25 % Last <i>Entnommen aus Peters et al. [132]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	74
Abb. 50:	Normierte Verläufe der Einspritzung und der Verdampfung in der Mischkammer, des Gesamtmassenstroms am Monolitheintritt und der Maximaltemperatur im Monolithen im ATR AH3 bei 25 % Last im pulsierten Betrieb mit einer Verschlusszeit von 30 ms <i>Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	75
Abb. 51:	Temperaturprofil und Tropfenverteilung im ATR AH3 ohne Drahtgestrick im Nassdampf-Ringspalt bei 120% Last <i>Entnommen aus Peters et al. [132]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	76
Abb. 52:	Temperaturprofil und Tropfenverteilung im ATR AH3 mit Drahtgestrick im Nassdampf-Ringspalt bei 120 % Last. <i>Entnommen aus Peters et al. [132]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	76
Abb. 53:	Hochgeschwindigkeitsanalyse des Aufbaus und des Zusammenbruchs des Sprühbildes bei pulsierender Einspritzung (Pulsbeginn zum Zeitpunkt $t = 0$, Pulsende zum Zeitpunkt $t = T$).....	78
Abb. 54:	Modellierter Verlauf des Zusammenbruchs des Sprühbildes bei pulsierender Einspritzung (Pulsende zum Zeitpunkt $t = T$).....	80
Abb. 55:	Dreidimensional simuliertes Temperaturprofil und Tropfenverteilung im ATR AH3 mit Drahtgestrick im Nassdampf-Ringspalt bei 120 % Last. <i>Entnommen aus Peters et al. [132]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	82
Abb. 56:	Hochgeschwindigkeitsanalyse des Aufbaus des Sprühkegels und entsprechend angepasstes CFD Düsenmodell.....	84
Abb. 57:	Hochgeschwindigkeitsanalyse des Zusammenbruchs des Sprühkegels und entsprechend angepasstes CFD Düsenmodell.....	85
Abb. 58:	Strömungslinien der Dampfströmung im ATR AH2 bei 50 % Last, Verweilzeit in [s].....	86

Abb. 59:	CFD Modellierung und Strömungsvisualisierungsexperimente zur Modellvalidierung in einer Reformergeometrie	86
Abb. 60:	Strömungsvisualisierung der Nassdampfströmung in der Nassdampfkammer und Strömungsprofil in der korrespondierenden CFD-Simulation	87
Abb. 61:	Düsenprüfstand – in der Detailansicht mit LED-Beleuchtung und zu testender Dralldruck-Düse	90
Abb. 62:	Druckeinfluss 3 – 40 bar auf das stationäre Sprühbild einer 200 µm Düse.	91
Abb. 63:	Restkohlenwasserstoffe in der Gasphase beim Einsatz von BTL- und Standard-Diesel (Qualität entsprechend in etwa US-Truck-Dieselmotorkraftstoff) in Reformern mit einer kommerziell und einer durch das Forschungszentrum Jülich hergestellten Düse. <i>Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	92
Abb. 64:	Abbau eines Sprühbildes im „dynamischen“ Betrieb einer Kolbenförderpumpe in Verbindung mit einer 200 µm Düse. Die Dauer beträgt in diesem Fall 12 ms.....	94
Abb. 65:	Aufbau eines Sprühbildes im „dynamischen“ Betrieb einer Kolbenförderpumpe in Verbindung mit einer 200 µm Düse.....	94
Abb. 66:	Bildabfolge eines Videos aufgenommen mit der Hochgeschwindigkeitskamera bei einer Bildrate von 4000 fps während des Pulsbetriebs der Kraftstoff-Einspritzvorrichtung. Es sind kombiniert: die Pumpe der Fa. Thomas Magnete, ein Reservoir, ein Druckregler, das schnellöffnende/ schließende Magnetventil der Fa. GSR Ventiltechnik und die Dralldruckdüse. Der Druck im Speicher beträgt 50 bar, die Wiederholrate liegt bei 15 Hz. Die Einspritzzeiten entsprechen für eine minimale Last von 15 %, ca. 15 % von 67 ms, einem Zeitintervall von 10 ms. Die Dralldruckdüse ist obenliegend. Es wird der Aufbau des Sprühbildes gezeigt.	96
Abb. 67:	Bildabfolge eines Videos für den Aufbau eines Sprühbildes bei unterliegender Dralldruckdüse. Die technischen Daten sind in der Bildunterschrift zu Abb. 66 angegeben.....	97
Abb. 68:	Bildabfolge eines Videos für den Abbau eines Sprühbildes bei obenliegender Dralldruckdüse. Die technischen Daten sind in der Bildunterschrift zu Abb. 66 angegeben.....	97
Abb. 69:	Bildabfolge eines Videos für den Abbau eines Sprühbildes bei unterliegender Dralldruckdüse. Die technischen Daten sind in der Bildunterschrift zu Abb. 81 angegeben.....	98
Abb. 70:	Bildabfolge eines Videos aufgenommen mit der Hochgeschwindigkeitskamera bei einer Bildrate von 13300 fps während des Pulsbetriebs der Kraftstoff-Einspritzvorrichtung. Es sind kombiniert: die Pumpe der Fa. Thomas Magnete, ein Reservoir, ein Druckregler, das schnellöffnende/ schließende Magnetventil der Fa. GSR Ventiltechnik und die Dralldruckdüse. Der Druck im Speicher beträgt 50 bar, die Wiederholrate liegt bei 16 2/3 Hz entsprechend 60 ms pro Takt. Das Ventil sollte zu 50% geöffnet sein. Die Einspritzzeiten entsprechen für eine minimale Last von 15 %, ca. 15 % von 67 ms, einem Zeitintervall	

	von 10 ms. Die Dralldruckdüse ist untenliegend. Es wird der Aufbau des Sprühbilds gezeigt. <i>Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	99
Abb. 71:	Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit der stationären Temperatur.....	101
Abb. 72:	Verlustbereinigte Abkühlkurve mit Aufnahmen der zugehörigen Betriebszustände.....	102
Abb. 73:	Verlauf der Wärmestromdichte mit Hervorhebung der charakteristischen Werte.....	103
Abb. 74:	Wärmeübergangskoeffizienten der Modellierung sowie der stationären und instationären Messungen mit 2600 g/h.....	104
Abb. 75:	Reformerentwicklung am Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung – Brennstoffzellen (IEK-3) von 1999 – heute und im Ausblick bis 2016.....	105
Abb. 76:	Bestimmungsgrößen und Betriebsarten zum Test von Reformern für verschiedene Reformertypen (Stand 12/12) und Fortführung in den Jahren 2013 - 2018 mit den Reaktortypen AH 1 – AH 3.	106
Abb. 77:	Kraftstoffe, die für den Test verschiedener Reformertypen bisher eingesetzt wurden Reformertypen (Stand 12/12) und Fortführung in den Jahren 2013 - 2018 mit den Reaktortypen AH 1 – AH 3.	106
Abb. 78:	Mögliche Lage der Versuchsparameter bei der statistischen Versuchsplanung.....	107
Abb. 79:	Verteilungskurven für berechnete Umsätze aus einer Monte Carlo Simulation mit 10000 gerechneten Variationen. Berechnungsgrundlage ist Gl.(12). Es sind vier Fälle dargestellt: Fall a): 55 ppm C ₃ H ₆ , 25 ppm C ₄ H ₆ , 13 ppm C ₆ H ₆ ; Fall b): 400 ppm C ₂ H ₆ , 300 ppm C ₃ H ₆ , 200 ppm C ₄ H ₆ ; Fall c): TOC: 150 mg/l; Fall d): 1 ppm C ₃ H ₆ , TOC: 1 mg/l. Die statistischen Abweichungen für diese Größen sind ± 3% für Gasphasenkonzentrationen, außer für Fall d) mit 50 % und ± 5 % für die TOC-Messungen in Fall c) und ± 50 % für Fall d). Systematischen Abweichungen durch eine unvollständige Wasserkondensation wurden für alle Fälle mit 1 % angenommen. Weitere Angaben finden sich in [147].....	109
Abb. 80:	Beispiel eines Chromatogramms eines isolierten Benzolpeaks mit 840 ppbv. Niedrigster Wert in Tab. 10. Die Messung wurde durch das Massenspektrometer auf die Molmasse 78 g/mol eingegrenzt. Ohne diese Methode lässt sich der Peak nicht aus dem Grundrauschen der Messung isolieren.....	109
Abb. 81:	Schnittzeichnung des ATR AH1.	110
Abb. 82:	Vergleich zwischen der Produktgaszusammensetzung für die Reformertypen 9.1 (linke Spalte) und AH1 (rechte Spalte) beim Betrieb mit GtL-Kerosin bei Vollast.	112
Abb. 83:	Vergleich der Katalysatortemperaturen nach 5 mm und 215 mm hinter dem Katalysatoreintritt für die Reformertypen 9.1 (links) und AH1 (rechts) beim Betrieb mit GtL-Kerosin (H ₂ O/C-Verhältnis von 1,9). Die exakte Bestimmung der Positionen erfolgte für den Reformer AH1 nach der	

	Zerlegung des Reaktors. Das Thermoelement (5 mm) befand sich auf einer Position ca. 76 mm hinter dem Katalysatoreintritt.	113
Abb. 84:	Bestimmung des Restgehalts an organischen Stoffen (<i>Total Organic Carbon</i> ; TOC) im Exzeßwasser des Reformers AH1 beim Betrieb mit GtL-Kerosin bei einem H_2O/C -Verhältnis von 1,9. Die Vergleichswerte für den Reformer vom Typ 9.1. liegen zwischen 1,1-1,4 mg C/l.	114
Abb. 85:	Bestimmung von Benzol (C_6H_6) in der Gasphase (links) und im Exzeßwasser des <i>Reformers AH1 (rechts) beim Betrieb mit GTL-Kerosin bei Volllast</i>	114
Abb. 86:	Ergebnis von Orientierungsversuchen für GtL-Diesel ausgehend von GtL-Kerosin in Bezug auf die H_2 , CH_4 und CO-Konzentrationen und die TOC-Messung bei Volllast. Der Messpunkt 7 stellt sich als der geeignetste heraus.	116
Abb. 87:	Ergebnis von Orientierungsversuchen für GtL-Diesel ausgehend von GtL-Kerosin in Bezug auf die Bestimmung von organischen Resten in der Gasphase mit einem GC/MS bei Volllast. Der Messpunkt 7 stellt sich auch hierbei als der geeignetste heraus.	117
Abb. 88:	Bestimmung von organischen Resten in der Gasphase mit einem GC/MS beim Betrieb des AH 1 mit GtL-Diesel bei Volllast. Der Messpunkt 10 des Versuchsplans 1 stellt sich hierbei als der geeignetste heraus.	119
Abb. 89:	Bestimmung von organischen Resten in der Gasphase mit einem GC/MS beim Betrieb des AH 1 mit ARAL Ultimate Diesel. Der Messpunkt (8) der Orientierungsversuche ausgehend von GtL-Diesel stellt sich hierbei als der geeignetste heraus. Lastpunkt in (8): 80 %; $H_2O:C = 1,9$	119
Abb. 90:	Entwurfszeichnung des ATR AH2 nach der ersten Abstimmungsphase mit dem Presswerk Struthütten.	124
Abb. 91:	Prinzipbild der Spannungsanalysen mit einer Finite-Element-Methode (FEM). Der autotherme Reformer AH2 wird in vier Bereichen untersucht.	125
Abb. 92:	Spannungsanalysen im Prü fzustand für die Düsenplatte. Berechnungen wurden mit einem Schalenmodell durchgeführt. Am Beispiel der unteren Baugruppe werden verschiedene Ansichten bereitgestellt. Die Wandstärke des Reformatsammelrings beträgt 1 mm (mit Verstärkungsblech und zylindrischem Austrittsrohr).	126
Abb. 93:	Spannungsanalysen im Prü fzustand. Berechnungen wurden mit einem Schalenmodell durchgeführt. Am Beispiel der unteren Baugruppe wird die Auswirkung einer veränderten Detailkonstruktion dargestellt. Die Wandstärke des Reformatsammelrings beträgt 1 mm (mit modifiziertem Verstärkungsblech und elliptisches Austrittsrohr).	127
Abb. 94:	Modifizierter Zeichnungssatz für die untere Baugruppe zur Verringerung der mechanischen Belastungen im Betriebszustand.	128
Abb. 95:	Foto des fertiggestellten Reaktors vom Typ AH2.	129
Abb. 96:	Verläufe der Konzentrationen der Nebenprodukte Ethen, Ethan, Propen und Benzol während des Startvorgangs des autothermen Reformers ATR AH2 mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck sowie Verläufe der Eduktströme Kraftstoff, Wasser und Luft. <i>Entnommen aus Pasel et al. [154]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	130

Abb. 97:	Verläufe der Konzentrationen der Nebenprodukte Ethen, Ethan, Propen und Benzol während des Startvorgangs des autothermen Reformers ATR AH2 mit erhöhtem Sauerstoffpartialdruck sowie Verläufe der Eduktströme Kraftstoff, Wasser und Luft. <i>Entnommen aus Pasel et al. [154]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	131
Abb. 98:	Verlauf der Massen und Volumenströme der Edukte NExBTL-Diesel, Wasser und Luft während eines Lastwechselexperimentes mit dem autothermen Reformer ATR AH2. <i>Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	133
Abb. 99:	Verlauf der Temperaturen an unterschiedlichen Stellen im autothermen Reformer ATR AH2 während eines Lastwechselexperimentes unter Verwendung von NExBTL-Diesel. <i>Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	134
Abb. 100:	Verlauf der Konzentrationen der Hauptprodukte der ATR H ₂ , N ₂ , CO und CO ₂ während eines Lastwechselexperimentes mit dem autothermen Reformer ATR AH2 unter Verwendung von NExBTL-Diesel. <i>Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	134
Abb. 101:	Verlauf der Konzentrationen der Nebenprodukte der autothermen Reformierung Methan, Ethan, Ethen, Propen und Benzol während eines Lastwechselexperimentes mit dem autothermen Reformer ATR AH2 unter Verwendung von NExBTL-Diesel. <i>Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	135
Abb. 102:	Verlauf der Massen und Volumenströme der Edukte SD10-Diesel, Wasser und Luft während eines Lastwechselexperimentes mit dem autothermen Reformer ATR AH2. <i>Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	135
Abb. 103:	Verlauf der Temperaturen an unterschiedlichen Stellen im autothermen Reformer ATR AH2 während eines Lastwechselexperimentes unter Verwendung von SD10-Diesel. <i>Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	136
Abb. 104:	Verlauf der Konzentrationen der Hauptprodukte der ATR H ₂ , N ₂ , CO und CO ₂ während eines Lastwechselexperimentes mit dem autothermen Reformer ATR AH2 unter Verwendung von SD10-Diesel. <i>Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	136
Abb. 105:	Verlauf der Konzentrationen der Nebenprodukte der autothermen Reformierung Methan, Ethan, Ethen, Propen und Benzol während eines Lastwechselexperimentes mit dem autothermen Reformer ATR AH2 unter Verwendung von SD10-Diesel. <i>Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	137
Abb. 106:	Entwurfszeichnung des ATR AH3 nach Abstimmung mit dem Presswerk Struthütten. Ausschnitt Seitenansicht mit Einblick auf die Verrohrung der Luftzuführung.....	138
Abb. 96:	Foto des fertiggestellten Reaktors vom Typ AH3.	138
Abb. 97:	Entwurfszeichnung des ATR AH3 nach Abstimmung mit dem Presswerk Struthütten. Ausschnitt 3D Ansicht.	139
Abb. 98:	Temperaturen im ATR Typ AH3 in Abhängigkeit von der Leistung. Parameter: 50 % Wasserzufuhr zur Düse/ 50% zur Dampf-Überhitzung;	

	80% Luft zum Ring (Luftverteilung hinter der Verdampferkammer/ 20% zur Dampfüberhitzung; $\vartheta_{\text{Luft, Zumischring}} = 380^\circ\text{C}$; $\text{O}_2/\text{C} = 0,47$; $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1,9$	140
Abb. 99:	Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Leistung unter Nutzung von ARAL Diesel Ultimate. Parameter: 40 % Wasserzufuhr zur Düse/ 60% zur Dampf-Überhitzung; 80% Luft zum Ring (Luftverteilung hinter der Verdampferkammer/ 20% zur Dampfüberhitzung; $\vartheta_{\text{Luft, Zumischring}} = 380^\circ\text{C}$; $\text{O}_2/\text{C} = 0,47$; $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1,9$	141
Abb. 100:	Temperaturvergleich nach 4 mm im Monolithen für NExBTL und ARAL Diesel Ultimate in Abhängigkeit von der Leistung. Parameter: 40 % Wasserzufuhr zur Düse/ 60% zur Dampf-Überhitzung; 80% Luft zum Ring (Luftverteilung hinter der Verdampferkammer/ 20% zur Dampfüberhitzung; $\vartheta_{\text{Luft, Zumischring}} = 380^\circ\text{C}$; $\text{O}_2/\text{C} = 0,47$; $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1,9$	142
Abb. 101:	Vergleich des Wasserstoffgehaltes bei der Reformierung von NExBTL und von ARAL Diesel Ultimate in Abhängigkeit von der Leistung. Parameter: 40 % Wasserzufuhr zur Düse/ 60% zur Dampf-Überhitzung; 80% Luft zum Ring (Luftverteilung hinter der Verdampferkammer/ 20% zur Dampfüberhitzung; $\vartheta_{\text{Luft, Zumischring}} = 380^\circ\text{C}$; $\text{O}_2/\text{C} = 0,47$; $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1,9$	143
Abb. 102:	Vergleich des TOC-Gehaltes bei der Reformierung von NExBTL und von ARAL Diesel Ultimate in Abhängigkeit von der Leistung. Parameter: 40 % Wasserzufuhr zur Düse/ 60% zur Dampf-Überhitzung; 80% Luft zum Ring (Luftverteilung hinter der Verdampferkammer/ 20% zur Dampfüberhitzung; $\vartheta_{\text{Luft, Zumischring}} = 380^\circ\text{C}$; $\text{O}_2/\text{C} = 0,47$; $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1,9$	144
Abb. 114:	Testreaktor zur experimentellen Ermittlung der katalytischen Aktivität der einzelnen Katalysatoren	156
Abb. 104:	H_2 -, CO -, CO_2 - und CH_4 -Konzentrationen als Funktion des molaren $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses bei konstanter Raumgeschwindigkeit, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(\text{O}_2)/n(\text{C}) = 0,47$, Ofentemperatur: 600°C , Katalysator: $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	158
Abb. 105:	H_2 -Konzentration als Funktion des molaren $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(\text{O}_2)/n(\text{C}) = 0,47$, Ofentemperatur: 600°C , Katalysator: $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	159
Abb. 106:	Temperaturen vor dem Katalysator gemessen als Funktion des molaren O_2/C -Verhältnisses bei drei Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}) = 1,9$, Ofentemperatur: 600°C , Katalysator: $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	160
Abb. 107:	Temperaturen nach 18 mm in axialer Richtung des Monolithen gemessen als Funktion des molaren O_2/C -Verhältnisses bei drei Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}) = 1,9$, Ofentemperatur: 600°C , Katalysator: $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	161
Abb. 108:	H_2 -, CO -, CO_2 - und CH_4 -Konzentrationen als Funktion des molaren O_2/C -Verhältnisses bei konstanter Raumgeschwindigkeit, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}) = 1,9$, Ofentemperatur: 600°C , Katalysator: $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	162
Abb. 109:	H_2 -Konzentration als Funktion des molaren O_2/C -Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}) = 1,9$, Ofentemperatur: 600°C , Katalysator: $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	163

Abb. 110: H ₂ -Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren H ₂ O/C-Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, n(O ₂)/n(C) = 0,47. <i>Entnommen aus Pasel et al. [142]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	164
Abb. 111: CO-Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren H ₂ O/C-Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, n(O ₂)/n(C) = 0,47 <i>Entnommen aus Pasel et al. [142]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	166
Abb. 112: H ₂ -Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren O ₂ /C-Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, n(H ₂ O)/n(C) = 1,90 <i>Entnommen aus Pasel et al. [142]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	166
Abb. 113: H ₂ -Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren H ₂ O/C-Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel, n(O ₂)/n(C) = 0,47 <i>Entnommen aus Pasel et al. [142]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	169
Abb. 114: H ₂ -Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren O ₂ /C-Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel, n(H ₂ O)/n(C) = 1,90 <i>Entnommen aus Pasel et al. [142]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	169
Abb. 115: REM-Aufnahmen der Bohrungsöffnung und Sprühbilder von zwei Düsen mit Fertigungsfehlern. <i>Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.</i>	171
Abb. 116: REM-Aufnahmen der Bohrungsöffnung und der Drallkanäle einer Düse aus jüngster Vergangenheit. Die Düse wurde zuvor von organischen Rückständen gereinigt.	171
Abb. 117: Post-Mortem Aufnahmen des Reformierungskatalysators und einem Bauelement der Mischkammer zur Luftdosierung	172
Abb. 129: Post-Mortem Aufnahmen der inneren Einbaurohre zur Abtrennung der Wärmeaustauscherkammern.....	173
Abb. 130: Post-Mortem Aufnahmen der Rohrwendel zur Überhitzung des Wasserdampfs im inneren des gewickelten Rohres.....	173
Abb. 120: Post-Mortem Aufnahmen der ausgebauten Dralldruckdüse des ATR AH1.....	174
Abb. 132: Systemuntersuchungen, die bis dato am IEK-3 durchgeführt wurden (Stand 12/12) und Fortführung der Arbeiten in den Jahren 2013 / 2014 mit den Reaktortypen AH 1 – AH 3 und 9.2.....	179
Abb. 133: Schwerpunktthemen, die im Rahmen der Systemuntersuchungen in Adelheid für verschiedene Reformertypen, für periphere Komponenten, für Stacks und andere Reaktoren der Brenngaserzeugung bearbeitet wurden.	179
Abb. 134: Explosionszeichnung eines HT-PEFC-Stacks vom IEF-3 [195]	184

Abb. 135: Gesamtüberblick des in SIMULINK programmierten APU-Modells für luftfahrttechnische Anwendungen.....	186
Abb. 136: Simulink-Modell zur Einbindung der Wetterdaten am Beispiel der Standorte Kairo und Riad.	187
Abb. 137: Zeitlicher Verlauf der APU-Leistung zwischen APU-Start und 9 Betriebsstunden.....	188
Abb. 138: Zeitlicher Verlauf der gewonnenen Kondensatmengen während eines Tages mit 3 Kurzstrecken-Missionen von Riad nach Kairo.	188
Abb. 139: a) Foto des Stacks: drei Module à 10 Zellen, b) mögliche Verschaltungen.....	198
Abb. 140: Stack mit 3 Modulen à 10 Zellen	199
Abb. 141: Aufheizkurve BGS mit Brennstoffzelle – zeitoptimiert	203
Abb. 142: Luftbedarf bei zeitoptimiertem Anfahren.....	204
Abb. 143: Aufheizkurve BGS mit Brennstoffzelle – Luftbedarf optimiert.....	204
Abb. 144: Simuliertes Temperaturprofil mit neuen Parametern im Vergleich zum Experiment.....	206
Abb. 145: Aufheizkurve Brenngaserzeugungssystem mit neuen Maximaltemperaturen	207
Abb. 146: Prinzip Startbrenner, BGS: Brenngaserzeugungssystem.....	208
Abb. 147: Aufheizkurven, oben: Fall 1 aus [251]; Mitte: Fall 2; unten: Fall 3, WT:	211
Abb. 148: CO-Wert während des Anfahrens in Fall 2	212
Abb. 149: Aufheizkurven, oben: Fall 4; Mitte: Fall 5 (dunkelgrün: Temperatur des Anodenfeeds); unten: Fall 6.....	215
Abb. 150: Druckverluste während des Aufheizvorgangs in Fall 4.....	216
Abb. 151: Foto des Startbrenner-Teststands	218
Abb. 152: R&I-Fließbild des Startbrenner-Teststands	219
Abb. 153: Betriebsverhalten des Startbrenners. Temperaturen des Startbrenners bei Regelung der Abgastemperatur auf 800 °C. Links: Regelung zwischen 5 und 7 kW. Rechts: Regelung zwischen 4 und 20 kW	220
Abb. 154: Betriebsverhalten des Startbrenners. Links: Abgastemperaturen des Startbrenners in Abhängigkeit der Leistung. Rechts: Aufheizen des Startbrenners bei einer maximalen Last von 20 kW	220
Abb. 155: Leistungsdaten des Verdichters [259]	221
Abb. 156: Abgastemperatur in Versuchsreihe 2	224
Abb. 157: Stackmodul für die Aufnahme von Stacks der Fa. Sartorius Stedim Biotech (links) und Brenngaserzeugungsmodul (rechts) mit den Kernkomponenten ATR 8.1 und WGS 3.....	226
Abb. 158: Schematische Darstellung der Systemtests Stand Oktober 2008, blau: ADELHEID spezifische Beiträge; gelb: Eigenleistung Jülich	226
Abb. 159: Schematische Darstellung der Systemtest Stand Mai 2010, blau: ADELHEID spezifischer Beitrag; gelb: Eigenleistung Jülich.....	227
Abb. 160: Vereinfachtes Fließbild eines HT-PEFC Systems mit den Komponenten Reformer, Shiftreaktor und Brennstoffzelle wie sie im Brassboard-System miteinander verschaltet sind.	229
Abb. 161: Fließbild für das geplante System zum Test von AH 1 am Ende der Start- up Phase vor dem Zünden.	230
Abb. 162: Vereinfachtes Fließbild für ein integriertes System II.	230
Abb. 163: Bedienoberfläche für den ATR-Reaktor im BGS-Modul A.....	231

Abb. 164: Bedienoberfläche für den Shift-Reaktor im BGS-Modul A.....	232
Abb. 165: Versuchsaufbau (Modul E, Abbildung links) zum Test von IEK-eigenen HT-Stacks (Abbildung rechts).....	234
Abb. 166: R+I-Diagramm für das Stackmodul.	234
Abb. 167: Package 1 mit den Komponenten Reformer ATR 9.1, Shiftreaktor WGS 3 und Katalytbrenner CAB 2.2 in der 5 kW _e Klasse (links) und Modul B (rechtes Foto) zum Test von Brennstoffzellen-Packages.	235
Abb. 168: Integriertes System 1 mit den Komponenten Reformer ATR 9.2, Shiftreaktor WGS 4 und Katalytbrenner CAB 3 in der 10 kW _e Klasse (links) und HT-PEFC Stacks (Typ IV) (rechtes Foto) mit 5 kW _e Klasse im Reformatbetrieb.	236
Abb. 169: Designstudie zum Aufbau eines integrierten Systems II in der 10 kW _e -Klasse.	237
Abb. 170: Zentral zusammengesetzter Versuchsplan (CCD) für zwei Faktoren.....	239
Abb. 171: Effekt der Wasser- und Luftaufteilung auf das Temperaturniveau und die Zusammensetzung des Reformats.....	240
Abb. 172: Austrittstemperatur von Reformat und Dampf bei 100 % Last	241
Abb. 173: CO Umsatz in Abhängigkeit von Eingangstemperatur und Wasserzugabe	242
Abb. 174: CO Konzentration am Ausgang der WGS in Abhängigkeit von Eingangstemperatur und Wasserzugabe. Die beiden horizontalen Achsen sind vertauscht im Vergleich zu Abb. 173.....	243
Abb. 175: Strom-Spannungskennlinien für drei Stacks der Fa. Sartorius Stedim Biotech in Parallelschaltung im Reformatbetrieb.	244
Abb. 176: Schwierigkeiten beim Parallelbetrieb von 3 Stacks à 60 Zellen	245
Abb. 177: Betriebsverhalten von 2 Stacks à 60 Zellen im Parallelbetrieb in einem Betriebszeitraum von 10,5 Stunden.....	246
Abb. 178: Betriebstest eines HT-PEFC Stack mit Reformat über eine Versuchsdauer von 100 h.....	247
Abb. 179: Kennlinien mit Wasserstoff, HPB-Stack III, 20 Zellen à 320 cm ² aktiver Fläche	249
Abb. 180: Konstanter Lastpunkt (220 mA/cm ²) mit reinem Wasserstoff, 160 °C, 50 % Wasserstoffnutzung, $\lambda_{Luft} = 2,5$	250
Abb. 181: Kennlinien mit synthetischem Reformat, HPB-Stack III, 20 Zellen à 320 cm ² aktiver Fläche	251
Abb. 182: Variation des CO-Anteils im Reformat.....	253
Abb. 183: Konstanter Lastpunkt (220 mA/cm ²) mit Reformat, 175 °C, 50 % Wasserstoffnutzung, $\lambda_{Luft} = 2,5$	254
Abb. 184: Einzelzellspannungen über alle Versuchsreihen	254
Abb. 185: Vergleich zwischen Wasserstoff- und Reformatbetrieb, konstanter Lastpunkt (220 mA/cm ²), 50 % Wasserstoffnutzung, $\lambda_{Luft} = 2,5$, Wasserstoff 160 °C, Reformat 175 °C.....	255
Abb. 186: Vergleich verschiedener Stacks vom Typ HT-PEM im Reformatbetrieb; Sartorius max. 55 % H ₂ -Nutzungsgrad, $\lambda_{Luft} = 2$ und 180 °C; HPB Stack III 50 % H ₂ -Nutzungsgrad, $\lambda_{Luft} = 2,5$ und 175 °C; HPB Stack IV 50 % H ₂ -Nutzungsgrad, $\lambda_{Luft} = 2$ und 180 °C.....	256

Abb. 187: Konzentrationen der Hauptprodukte im trockenen Produktgas nach dem Shiftreaktor beim Betrieb von Package AH 1 mit BTL-Diesel. Analyse mittels Massenspektrometrie.....	257
Abb. 57: Konzentrationen von CO und CO ₂ im trockenen Produktgas nach dem Shiftreaktor beim Betrieb von Package AH 1 mit BTL-Diesel. Analyse mittels FTIR.	258
Abb. 58: Konzentrationen der Hauptprodukte im trockenen Produktgas nach dem Reformer beim Betrieb von Package AH 1 mit BTL-Diesel für eine Versuchsdauer von 100 h. Analyse mittels Massenspektrometrie	260
Abb. 59: Konzentrationen der Hauptprodukte im trockenen Produktgas nach dem Shiftreaktor beim Betrieb von Package AH 1 mit BTL-Diesel für eine Versuchsdauer von 100 h. Analyse mittels Massenspektrometrie	260
Abb. 60: Systempackages ATR AH 1 und ATR AH 2	262
Abb. 192: Zeitlicher Verlauf der Kohlenmonoxid-, Kohlendioxid- und Wasserstoff-Konzentrationen nach dem ATR in der ersten Versuchsphase.....	268
Abb. 62: Zeitlicher Verlauf der Kohlenmonoxid-, Kohlendioxid- und Wasserstoff-Konzentrationen nach dem WGS-Reaktor in der ersten Versuchsphase.....	269
Ab. 194: Zeitlicher Verlauf der Kohlenmonoxid-, Kohlendioxid- und Wasserstoff-Konzentrationen nach dem ATR für die Versuche 23, 24 und 25.	276
Abb. 195: Zeitlicher Verlauf der Kohlenmonoxid-, Kohlendioxid- und Wasserstoff-Konzentrationen nach dem WGS-Reaktor für die Versuche 23, 24 und 25.....	277
Abb. 196: Zeitlicher Verlauf der Temperaturen im System während eines Startversuchs mit dem System ATR AH 3.....	280
Abb. 197: Zeitliche Verläufe der Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Konzentrationen im trockenen Produktgas hinter dem Reformer (ATR) sowie den Hoch- und Niedertemperaturshiftstufen (HTS und NTS) während eines stationären 24-Versuchs mit dem System ATR AH 3. Kraftstoff: NExBTL Diesel.....	281
Abb. 198: Ergebnisse aus dem Systemtest mit dem integrierten System: Leistungsdaten der HT-PEFC-Stacks beim Betrieb mit GTL-Kerosin.	284
Abb. 199: Ergebnisse aus dem Systemtest mit dem integrierten System: Versuchsabschnitt mit einer Stromdichte von 450 mA/cm ²	285
Abb. 200: Designstudie eines Moduls S2. Das Modul S2 enthält 4 Stacks mit einer Gesamtleistung von 10 kW _e . Der „grüne“ Bereich entspricht den Vorgaben der Fa. FRIGOBLOCK und weist Abmaße von 1270 x 525 x 600 mm auf.....	286
Abb. 201: System-Package mit 10 kW _e Brenngaserzeugung bestehend aus Reformer ATR AH2, Shiftreaktor WGS 4, Katalytbrenner CAB 3, einem Verdampfer (5 kW _e) und einem Wärmeaustauscher der Fa. AlfaLaval (Typ 14-50H). Der Stack umfasst hier 5 Module mit je 12 Zellen. Abmaße des Package: 1270 x 525 x 600 mm.	287
Abb. 202: System-Package mit 10 kW _e Brenngaserzeugung bestehend aus Reformer ATR AH2, Shiftreaktor WGS 4, Katalytbrenner CAB 3, einem Verdampfer (5 kW _e) und einem μ -Wärmeaustauscher des KIT (angefragt). Der Stack umfasst hier 5 Module (gedreht) mit je 12 Zellen. Abmaße des Package: 1250 x 1250 x 300 mm.....	287

Abb. 203:	Designstudie des Packages P3 in integrierten Systemen S1 und S2. Das System S2 enthält 4 Stacks mit einer Gesamtleistung von 10 kW _e . Das System 1 wurde bereits erfolgreich aufgebaut und getestet.....	288
Abb. 204:	Einbaulage der Packageversionen A – H im Triebfahrzeug. Die senkrechte Einbaulage der Komponenten zur Brenngaserzeugung gibt dem Einbau hinter der Fahrerkabine gegenüber der Unterbaulage für die ersten Designstudien Vorzug.....	289
Abb. 205:	Technische Daten zu den vorhandenen Systemen S1 und S2.	290
Abb. 206:	Modulversion „A“ mit den 10 kW _e Brenngaserzeugungskomponenten Reformer ATR AH2, Shiftreaktor WGS 4, Katalytbrenner CAB 3, einem Verdampfer (5 kW _e) und einem Wärmeaustauscher der Fa. AlfaLaval (Typ 14-50H). Der Stack umfasst hier 5 Module mit je 12 Zellen, insgesamt 60 Zellen. Abmaße des Package: 1270 x 525 x 600 mm (Höhe; Breite; Tiefe).	290
Abb. 207:	Technische Weiterentwicklung der Modulversion „B“ mit zwei Stacks bestehend aus 6 Modulen hin zur Planungsversion „C“ mit einem Stack bestehend aus 5 Modulen.	291
Abb. 208:	Technische Daten zur Planungsversion „C“.....	291
Abb. 209:	Modulversion „D“ mit den 10 kW _e Brenngaserzeugungskomponenten Reformer ATR AH2, Shiftreaktor WGS 4, Katalytbrenner CAB 3, einem Verdampfer (5 kW _e) und einem Wärmeaustauscher des KIT (zweiseitige Anschlüsse, liegender Einbau). Der Stack umfasst hier 5 Module mit je 12 Zellen, insgesamt 60 Zellen. Abmaße des Package: 1250 x 1250 x 300 mm (Höhe; Breite; Tiefe).	292
Abb. 210:	Modulversion „D“ mit technischen Details zum Wärmeaustauscher des KIT (zweiseitige Anschlüsse).....	293
Abb. 211:	Modulversion „E“ im Vergleich zur Planungsversion „D“ mit unterschiedlichen Anschlüssen des KIT-Wärmeaustauschers.....	293
Abb. 212:	Modulversion „E“ mit den 10 kW _e Brenngaserzeugungskomponenten Reformer ATR AH2, Shiftreaktor WGS 4, Katalytbrenner CAB 3, einem Verdampfer (5 kW _e) und einem Wärmeaustauscher des KIT (einseitiger Anschluss). Der Stack umfasst hier 5 Module mit je 12 Zellen, insgesamt 60 Zellen. Abmaße des Package: 1250 x 1250 x 300 mm (Höhe; Breite; Tiefe).	294
Abb. 213:	Aufsicht auf die Modulversion „F“ im Vergleich zur Planungsversion „D“.....	294
Abb. 214:	Modulversion „G“ mit den 10 kW _e Brenngaserzeugungskomponenten Reformer ATR AH2, Shiftreaktor WGS 4, Katalytbrenner CAB 3, einem Verdampfer (5 kW _e) und einem Wärmeaustauscher des KIT (zweiseitiger Anschluss, liegend). Der Stack umfasst hier 1 Module mit je 72 Zellen. Abmaße des Package: 1250 x 1050 x 300 mm (Höhe; Breite; Tiefe).	295
Abb. 215:	Vergleich der für die Modulversionen „H“ und „F“ verwendeten 5 / 10 kW _e Brenngaserzeugungspackages.	295
Abb. 216:	Modulversion „H“ mit den 5 kW _e Brenngaserzeugungskomponenten Reformer ATR 13, Shiftreaktor WGS 3, Katalytbrenner CAB 4, einem Verdampfer (5 kW _e) und einem Wärmeaustauscher des KIT (zweiseitiger Anschluss, liegend). Der Stack umfasst hier 1 Module mit je 60 Zellen. Abmaße des Package: 1250 x 1250 x 300 mm (Höhe; Breite; Tiefe).	296

Abb. 217: Darstellung von zu entwickelnden Stacks mit ihren spezifischen Daten in vier verschiedenen Varianten.	297
Abb. 218: Designstudie der Packageversion C4u für ein integriertes System S2. Das System S2 enthält 4 neu zu entwickelnde Stacks mit einer Gesamtleistung von 10 kW _e	297
Abb. 219: Leistungsaufnahme des Gebläses der Firma Domel als eine Funktion des Luftmassenstroms für verschiedene Druckverluste. Quelle: IEK-3.....	298
Abb. 220: Systemstudie für ein 10 kW _{el} -APU-Systemkonzept mit integrierten peripheren Komponenten.	299
Abb. 221: Fließbild des integrierten Systems mit aktuellen Verbesserungsvorschlägen	300
Abb. 222: Vergleich von Zielwerten zur Startzeit, zur Leistungsdichte und zum erreichbaren Wirkungsgrad von Systemen zur Bordstromversorgung mit experimentellen Daten und Abschätzungen, die sich aus den bis dato vorliegenden Erfahrungen mit Teil- und Gesamtsystemen ableiten lassen.	302

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Zielwerte für verschiedene APU-Anwendungen und für stationäre Systeme basierend auf Erdgas als Energieträger. (* Die Langzeitstabilität einer APU für luftfahrttechnische Anwendungen hängt in hohem Maße von der Brennstoffzellenfunktion und vom Wartungsplan ab; ** abhängig von der Einbaulage – inner- oder außerhalb des bedruckten Kabinenraums.) CHP/ KWK: „combined heat and power generation“/ Kraft-Wärme-Kopplung.....	9
Tab. 2:	Fallstudien für multifunktionale Systeme mit Wasserstoff als Energieträger nach [25].	13
Tab. 3:	Energiedichten, Primärenergieverbrauch und CO ₂ -Emissionen für verschiedene Energieträger nach einer „well-to-tank“ Analyse [42-47]. Quellen: Primärenergieverbrauch und CO ₂ -Emissionen nach [42] außer (1) nach [46]; Energiedichten nach [42] außer (1) nach [45], (2, 3) nach [47]; (4) nach [44]; n.a. nicht angegeben.	14
Tab. 4:	Kriterienübersicht zur Düsenauswahl [83, 84, 90, 92, 99 - 103, 113, 120].....	39
Tab. 5:	Vergleich von Dralldruckdüsen verschiedener Hersteller für einen ATR der Leistungsklasse 10 kW _{el} [90, 102, 103].....	40
Tab. 6:	Rahmenbedingungen der modellierten Betriebspunkte.....	67
Tab. 7:	Übersicht der experimentellen Parametereinstellungen.....	100
Tab. 8:	Parameternaufzählung von Versuchsplan 0 (VP0).....	116
Tab. 9:	Parameternaufzählung von Versuchsplan 1 (VP1).....	118
Tab. 10:	Auszug aus den experimentellen Untersuchungen im Rahmen eines 2 ³ -Versuchsplans mit dem Reaktor vom Typ AH1 bei Nutzung von GTL-Kerosin als Kraftstoff.....	121
Tab. 11:	Auszug aus den experimentellen Untersuchungen im Rahmen eines 2 ³ -Versuchsplans mit dem Reaktor vom Typ AH1 bei Nutzung von Gtl-Diesel als Kraftstoff. Das Sauerstoff: Kohlenstoff-Verhältnis wurde mit O ₂ /C = 0,47 konstant gehalten.....	122
Tab. 12:	Auszug aus Orientierungsversuchen mit dem Reaktor vom Typ 9.1 bei Nutzung von ARAL Diesel Ultimate als Kraftstoff. Ein 2 ³ -Versuchsplan ließ sich nicht durchführen. Das Sauerstoff: Kohlenstoff-Verhältnis wurde mit O ₂ /C = 0,47 konstant gehalten. * Es trat eine ölige Phase von 61 g/h auf.....	122
Tab. 13:	Auszug aus den experimentellen Untersuchungen im Rahmen eines 2 ³ -Versuchsplans mit dem Reaktor vom Typ 9.1 bei Nutzung von ARAL Diesel Ultimate als Kraftstoff. Das Sauerstoff: Kohlenstoff-Verhältnis wurde mit O ₂ /C = 0,47 konstant gehalten.....	122
Tab. 14:	BET-Oberflächen der sechs synthetisierten Katalysatorsysteme.....	157
Tab. 15:	Definition der Technologiereifegrade in Anlehnung an die Luft- und Raumfahrtindustrie [190].	178
Tab. 16:	Ausrichtung der verschiedenen Rechnungen zur Systemmodellierung	183
Tab. 17:	Aufbau des verwendeten 5 kW _{el} -Stacks.....	184
Tab. 18:	Technische Ziele für Brennstoffzellen-APU's im Leistungsbereich 1-10 kW _{el} , auf Basis von U.S. „Standard Ultra-Low Sulphur Diesel Fuel“ [214]	189

Tab. 19:	Vergleich der Simulationsergebnisse	201
Tab. 20:	Zuordnung der Wärmeverluste	202
Tab. 21:	Ergebnis der Parameteranpassung bei 390 °C Eintrittstemperatur.....	206
Tab. 22:	Wichtigste Parameter und Ergebnisse der Startfälle.....	209
Tab. 23:	GC-MS-Analyse der Startbrenner-Abgase	222
Tab. 24:	Vergleichszyklus Startbrenner.....	223
Tab. 25:	Kennzahlen verschiedener Luftverdichter	224
Tab. 26:	2 ³ -Versuchsplan für ATR 8.2 mit HC-Kerosin (Abbildung nach [268]).....	238
Tab. 27:	Reformatzusammensetzung bei Variation des CO-Gehalts	252
Tab. 28:	Untersuchung der Langzeitstabilität des Reformers ATR AH 1 im Systembetrieb mit unterschiedlichen Diesel- und Kerosinqualitäten. Konzentrationen der Hauptprodukte der Reformierung im trockenen Reformat gemessen mittels Massenspektrometrie.....	261
Tab. 29:	Untersuchung der Langzeitstabilität des Reformers ATR AH 1 im Systembetrieb mit unterschiedlichen Diesel- und Kerosinqualitäten. Konzentrationen der Nebenprodukte der Reformierung im trockenen Reformat gemessen mittels FTIR.....	261
Tab. 30:	Bearbeitung von technischen Zielen für Brennstoffzellen-APUs im Rahmen von ADELHEID. Die tatsächlichen Zielwerte sind in Wiethöge ([189], Tab. 2.4) aufgeführt.....	300

Vorwort

Brennstoffzellen und Elektrolyseure werden im Zuge der Energiewende eine zentrale Bedeutung bei der energetischen Umwandlung spielen. In Kombination mit Wasserstoff sind Brennstoffzellen die Technik der Wahl, wenn CO₂-freie Antriebe für PkW, Busse und leichte Transportfahrzeuge mit zufriedenstellender Reichweite gefragt sind, während die Elektrifizierung des Verkehrs im Kurzstreckenbereich besser mit Batterien umgesetzt werden sollte. Für Anwendungen mit langen Reichweiten, die ein Nachtanken von Wasserstoff nicht erlauben, sind weiterhin flüssige Kraftstoffe sinnvoll. Hierzu zählen der Luftverkehr, der Seeschiffsverkehr und LkW mit hoher Zuladung und langen Reichweiten. Die Nachhaltigkeit für diese Verkehrsmodi kann durch die Kraftstoffsynthese aus Wasserstoff aus regenerativen Quellen und Kohlendioxid dargestellt werden. Kohlendioxid kann aus industriellen Prozessgasen, bei denen auf eine Kohlenstoffquelle nicht verzichtet werden kann, aus Biomasse oder aus der Luft gewonnen werden.

Die Forschungszentrum Jülich GmbH hat – durch das Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-3): Elektrochemische Energieverfahrenstechnik vertreten – im Zeitraum 2003 – 2012 an vier Verbundprojekten im Bereich der Luftfahrtforschung teilgenommen. Die wissenschaftlich-technischen Ergebnisse, die im Rahmen dieser Projekte erarbeitet wurden, sind in der Schriftenreihe des Forschungszentrums Jülich, Energie & Umwelt publiziert worden. Das Projekt ADELHEID beinhaltet anwendungsseitig nun sowohl die Brennstoffzelle im Güterverkehr als auch die luftfahrttechnische Anwendung. Vor diesem Hintergrund ergab sich der Name „Aus dem Labor heraus in die Lüfte“. Auf Grund der Förderung durch das Land NRW wurde die Fa. Airbus Deutschland GmbH mit Sitz in Hamburg assoziierter Partner und die Fa. Frigoblock GROSSKOPF GmbH stellte den Hauptanwender im Fahrzeug dar.

Der hiermit vorliegende Bericht umfasst die Entwicklung und den Test eines autothermen Reformers für Diesel und Kerosin, der unter industriellen Randbedingungen gefertigt wurde. Dazu wurde ein bestehendes Reaktorkonzept von der mechanischen Bearbeitung von Reaktorbauteilen durch Drehen und Fräsen auf die umformende Fertigung durch Tiefziehen umgestellt. Ergänzt wurde die Übertragung der Reformertechnik in die Industrie durch die Integration eines kommerziellen schnellschaltenden Magnetventils und einer kommerziellen Dieselförderpumpe aus der Automobiltechnik. Zur Vorbereitung der Fahrzeugintegration wurde der entwickelte Reformer in ein Brenngaserzeugungssystem eingebaut und getestet. Abschließend wurde ein kompaktes Design für die Bordstromversorgung erarbeitet. Ein Folgeprojekt zur Fahrzeugintegration kam in den Folgejahren nach ADELHEID leider nicht zustande.

Das Projekt ADELHEID endete bereits Mitte 2014. Der jetzt vorliegende Bericht wurde Mitte 2018 zusammengestellt. Er umfasst die ursprünglich in ADELHEID erarbeiteten wissenschaftlichen Ergebnisse und die in der Nachfolgezeit gewonnenen Erkenntnisse, die sich aus den offenen Fragestellungen der ADELHEID-Messungen ergeben haben. Die Autoren dieses Buches wollten über den eigentlichen Abschlussbericht hinaus die Projektergebnisse in einem in sich abgeschlossenen Bild präsentieren.

Die Autoren danken den Mitarbeitern der Firmen Airbus Deutschland GmbH, Frigoblock GROSSKOPF, GSR Ventiltechnik, Presswerk Struthütten und Thomas Magnete, insbesondere dem verstorbenen Herrn Michael Jud, Inhaber der Presswerk Struthütten GmbH und Unterstützer des ADELHEID Projektes.

Ein wichtiger Dank gilt dem Projektträger ETN des Landes NRW für die Förderung und Betreuung des Projektes ADELHEID. Das Projekt ADELHEID wurde gefördert durch das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes NRW im Rahmen des Programms „Rationelle Energieverwendung, regenerative Energien und Energiesparen – progres.NRW“ und durch Mittel des EFRE-Strukturfonds der Europäischen Kommission.

Die Projektarbeiten wurden in der Abteilung Brenngaserzeugung und Systeme am IEK-3 durchgeführt. Die Autoren danken allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern für deren Beiträge und für die gute Zusammenarbeit in der Abteilung.

1 Einleitung

Brennstoffzellen können elektrischen Strom in einem weiten Leistungsbereich mit extrem geringem Schadstoffausstoß und hohem Wirkungsgrad erzeugen. In Verbindung mit vorteilhaften technischen Merkmalen wie Modularität, leisem Betrieb, günstigem Teillastverhalten sowie potentiell langer Lebensdauer sind sie daher ein wichtiges Element der künftigen Energiewirtschaft. Die enge Kopplung an den Energieträger Wasserstoff hat eine besondere wirtschaftliche und politische Relevanz und hat neben anderen treibenden Randbedingungen in den letzten Jahren international zu intensiven Entwicklungstätigkeiten geführt.

Die Verfügbarkeit von Wasserstoff bildet die Grundlage für den Einsatz von Brennstoffzellen in mobilen und stationären Anwendungen. Brennstoffzellen stellen im Transportsektor eine sinnvolle Alternative zu den heute dominierenden Verbrennungsmaschinen dar. Polymermembran-Brennstoffzellen (PEFC) sind für Transportapplikationen wegen ihrer guten dynamischen Charakteristiken besonders geeignet. Für Brennstoffzellenfahrzeuge wird primär Wasserstoff bevorzugt, da sich die on-board Reformierung von kohlenstoffhaltigen Energieträgern als zu komplex, zu aufwändig und nicht marktreif darstellt. Zurzeit existiert allerdings noch keine Infrastruktur für den zukünftigen Energieträger Wasserstoff. Deshalb besteht die Notwendigkeit Wasserstoff aus gut verfügbaren Energieträgern zu gewinnen. Für stationäre Anwendungen bieten sich Erdgas und Heizöl an, im mobilen Bereich sind Benzin, Kerosin und Diesel zu nennen. Im Freizeitbereich muss Wasserstoff aus LPG oder Propan in Camping-Gasflaschen für die Wasserstoffproduktion zur Verfügung gestellt werden. Die genannten Energieträger werden derzeit zumeist aus dem fossilen Primärenergieträger Rohöl hergestellt. Langfristig lässt sich ein Teil der heute benötigten flüssigen Energieträger aus Biomasse herstellen.

Neben deren Einsatz als Antrieb stellen Bordstromaggregate in der Anwendung eine näher liegende Perspektive für Brennstoffzellen dar. Als Bezeichnung für diese Stromerzeugungsaggregate wird der englischsprachige Begriff der Auxiliary Power Unit, kurz APU, gewählt. Der Bedarf an elektrischer Energie in Transportmitteln des Straßen-, Schifffahrts- und Luftfahrtbereichs nimmt in den nächsten Jahren weiter zu. Gründe sind hierfür zum einen der stetig steigende Umfang an Komfort-, Sicherheits-, und Steuerungsfunktionen in Fahrzeugen. Zum anderen werden Nebenverbraucher, die traditionell mit mechanischer Leistung durch die Antriebsmaschine versorgt werden, heute zunehmend elektrifiziert. Ein Vorteil liegt in der Möglichkeit, durch mechanische Entkopplung der Nebenverbraucher vom Antrieb deren Leistungsversorgung dem zeitabhängigen Bedarf besser anpassen zu können.

Die steigende Nachfrage nach elektrischer Leistung verlangt in der Konsequenz auch nach einer leistungsfähigeren Stromversorgung. In Personenkraftfahrzeugen kann dies bisher noch durch eine traditionelle Lichtmaschine realisiert werden. Leistungsfähigere Systeme stellen innovativere Kurbelwellen-Generatoren dar. In der Luftfahrt sind APUs bereits weit verbreitet, jedoch bisher ausschließlich auf der Basis von Gasturbinen, die Kerosin verbrennen. Diese Systeme werden nur am Boden verwendet und weisen installierte elektrische Leistungen von 150 – 400 kW_e auf. Die APU stellt unabhängig vom Antrieb elektrische Leistung bereit und kann zum einen die Antriebsmaschine entlasten. Zum andern ist auch in Stillstandsphasen eine leistungsfähige Stromversorgung möglich. Letzteres ist besonders vorteilhaft, da der Betrieb der Antriebsmaschine zum ausschließlichen Zweck der Strom-

erzeugung bei in der Regel sehr kleiner Teillast auch mit einem entsprechend geringen Wirkungsgrad, von z.B. 10% im Lkw, verbunden ist. Dementsprechend führt der Einsatz von Systemen mit besonders niedrigen Schadstoff- und Lärmemissionen zu einer deutlichen Verbesserung der Umwelteigenschaften von Fahrzeugen. Zum Beispiel könnte so die Immissionssituation an Flughäfen oder Häfen wesentlich verbessert werden. Es existieren bereits heute in einigen skandinavischen Ländern emissionsorientierte (vor allem für NO_x und SO_x) Gebührensysteme für Schiffe für die Zeit des Be- und Entladens [1] und entsprechende Regelungen an europäischen Flughäfen [2].

Brennstoffzellen-APUs haben nur dann gute Chancen zu einem marktfähigen Produkt zu werden, wenn sie auf Kraftstoffe mit existenten Infrastrukturen wie Benzin, Diesel oder Kerosin zurückgreifen. Dabei muss der benötigte Wasserstoff mittels geeigneter Reformierungsverfahren aus diesen Kraftstoffen gewonnen werden. Bei einem Diesel- oder Kerosinreformer handelt es sich um eine neue innovative Technologie, die zwar seit mehreren Jahren weltweit entwickelt wird, jedoch wegen vieler technischer Schwierigkeiten noch nie praktisch eingesetzt werden konnte. In der industriellen Herstellung von Wasserstoff ist die Reformierung von Kohlenwasserstoffen Stand der Technik. Dies gilt jedoch noch nicht für Brennstoffzellenanwendungen. Es besteht hoher Entwicklungsbedarf in der Auslegung, der Konstruktion, der Optimierung des Verfahrens und der Fertigung, bis diesel- und kerosinbetriebene Brennstoffzellenanwendungen in Fahr- und Flugzeugen eingesetzt werden können.

Ziel des Projekts ADELHEID war die marktorientierte Entwicklung und Herstellung von Kernkomponenten eines kerosinbasierten Brenngaserzeugungssystems für eine 5 kW APU mit einer HT PEFC für den Einsatz in der Luftfahrt. Diese sollte durch gezielte innovative Optimierung in der Konstruktion und im Herstellungsverfahren erreicht werden. Die Umsetzung der vorliegenden Forschungsergebnisse sollte es ermöglichen, Brennstoffzellen mit herkömmlichen flüssigen Kraftstoffen zu betreiben und die Fertigungstechnik für die Kernkomponenten in die industrielle Praxis zu übertragen. Mit der Entwicklung eines Kosten- und produktionstechnisch optimierten Reformers sollte die Brennstoffzellentechnologie dem alltäglichen Einsatz näher gebracht werden. Forschungszentrum Jülich hat die patentrechtlich geschützten Reformertypen „ATR-7“ und „ATR-8“ weiterentwickelt.

In diesem Abschlussbericht sind alle Aspekte, die im Projekt ADELHEID bearbeitet wurden erfasst. Der Bericht befasst sich neben der Festlegung der Spezifikation mit den Hauptthemen Reformerentwicklung und innovativen Brennstoffzellen-Systemen.

2 Definition von technischen Anforderungen

Eine Bordstromversorgung wird in fast allen mobilen Anwendungen benötigt. Abb. 1 weist für die Bereiche Luftfahrt, Schifffahrt, Schiene, Industrie und Bau, LkW und Spezialfahrzeuge, Busse, Freizeit und PkW die benötigten Leistungsklassen auf. Insbesondere der maritime Bereich deckt den größten Leistungsbereich von einigen 100 W_e bis 5 MW_e ab. Ab einer elektrischen Leistung von 100 kW_e kann von APU's hoher Leistung gesprochen werden („Large APU's“). Als Einstieg für eine Systementwicklung ist der Leistungsbereich $5 - 50 \text{ kW}_e$ interessant.

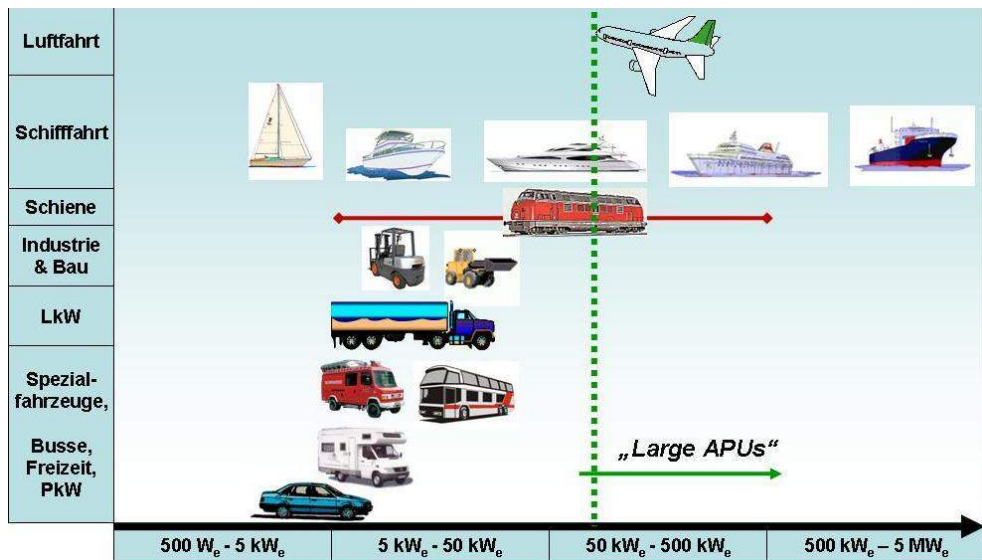


Abb. 1: Einsatzgebiete einer Bordstromversorgung (Auxiliary Power Unit, APU)

Welche Brennstoffzellentypen stehen nun für eine Systementwicklung zur Verfügung? Abb. 2 zeigt die verschiedenen Brennstoffzellentypen, die heute für die verschiedenen Leistungsklassen entwickelt werden. Im Leistungsbereich $500 \text{ W}_e - 5 \text{ kW}_e$ sind z.B. DMFC für Segelyachten [3], PEFC und DMFC für die leichte Traktion und für portable Anwendungen [4] anzuführen. PEFC für Fahrzeugantriebe verwenden im Leistungsbereich $50 - 100 \text{ kW}_e$ meist Wasserstoff als Energieträger und sind für den Reformatbetrieb nicht geeignet. SOFC im Leistungsbereich 5 kW_e werden von Delphi in den U.S.A. [5-8] entwickelt. In Europa wurde zum Beispiel die Entwicklung seitens Webasto [9] zunächst an die Enerday GmbH übertragen und in 2010 eingestellt [10]. Aus dem Bereich der stationären Brennstoffzellenentwicklung wird zur Zeit die MCFC für maritime Brennstoffzellen eingesetzt [11, 12]. Die Leistungsklasse der MCFC liegt zwischen $250 - 320 \text{ kW}_e$. Für luftfahrttechnische Anwendungen und für kleine Leistungen ist dieser Zelltyp nicht geeignet. Im Projekt ADELHEID wird die HT-PEFC für die Systementwicklung verwendet. Dieser neue Zelltyp mit PBI-Membranen steht aber noch nicht als Stack hoher Leistung zur Verfügung. Typische Stacks haben eine Leistung zwischen $2 - 6 \text{ kW}_e$. Für die Systementwicklung in ADELHEID sind

daher erste Anwendungen in der 5 kW_e Leistungsklasse zu bevorzugen. Für luftfahrt-technische Anwendungen müssen aber entsprechende Projektionen für höhere Leistungen erarbeitet werden.

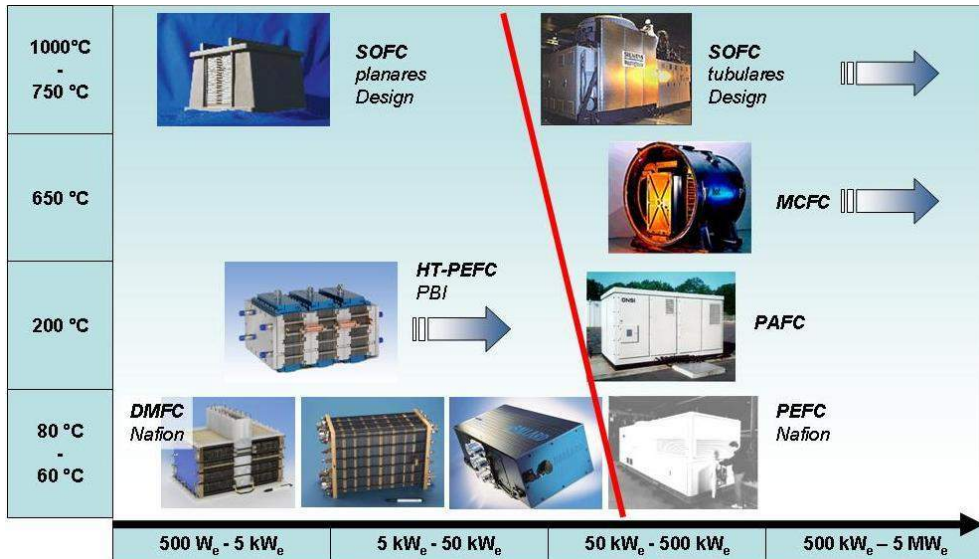


Abb. 2: Brennstoffzellentypen für die mobile Anwendung.

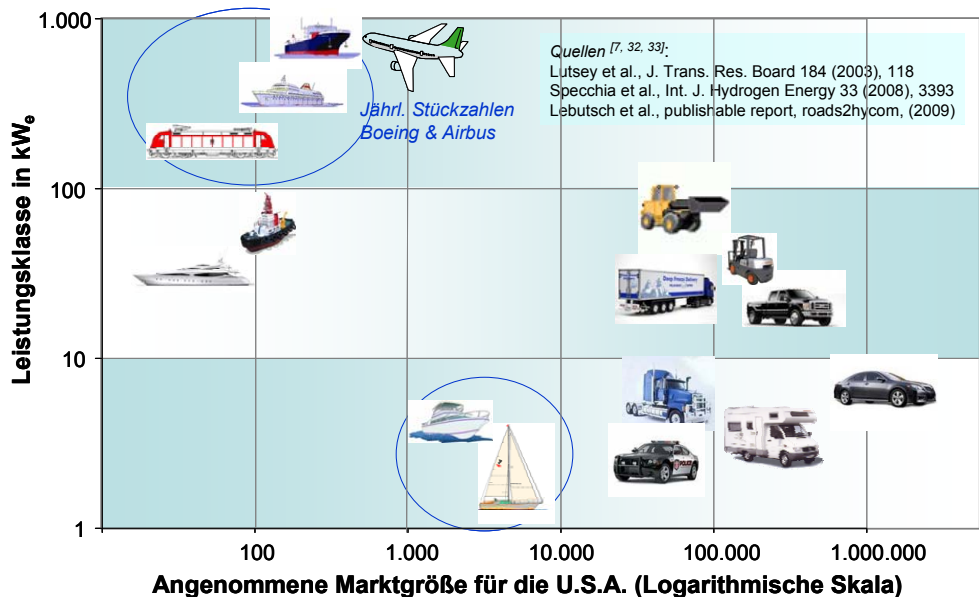


Abb. 3: Marktgröße für Brennstoffzellen-APU-Systeme in U.S.A.

Welche Stückzahlen können erreicht werden? Contestable [13] gibt als Anhaltspunkt ca. 400,000 APU-Einheiten für sogenannte „Sleeper trucks“ in den U.S.A. und 100,000 für den LkW-Markt in Europa an. Abb. 3 stellt einige Angaben aus der Literatur zusammen, die sich im Wesentlichen auf den US-amerikanischen Markt beziehen [14-16]. Vor allem der maritime Bereich ist schwer einzuschätzen. Interessant für das ADELHEID-Projekt ist die Abschätzung des jährlichen Absatzes von 60,000 Einheiten an LkW für den Kältetransport in den U.S.A. nach Lutsey et al. [16]. Die Anzahl von 1,500,000 Einheiten an PkW der Oberklasse in U.S.A. täuscht aber über die Tatsache hinweg, dass die meisten Pkw-Hersteller die APU-Entwicklung auf Basis fossiler Kraftstoffe aufgrund der hohen Anforderungen in diesem Bereich eingestellt haben. Da die hochgesteckten Ziele im US-DOE-Programm nicht erreicht werden konnten, wurden mehrfach Korrekturen im Förderprogramm vorgenommen [17, 18].

Welche Kraftstoffe sollen für APU's eingesetzt werden? Abb. 4 zeigt einen Überblick mit verschiedenen Optionen wie LPG, Alkoholen, Benzin, Kerosin, Diesel, Heizöl und stellvertretend für maritime Kraftstoffe Marine Gas Oil (MGO). An Hand der zahlreichen Anwendungen ist deutlich eine Fokussierung auf Diesel abzuleiten. Insbesondere der hohe Schwefelgehalt, der hohe Rückstandsanteil bei der Verdampfung, hohe Konzentrationen an Aromaten – vor allem an mehrkernigen – stellen eine große Herausforderung an die Reformierung von Heizöl und maritimen Kraftstoffen dar. Kerosin enthält einen hohen Anteil an schwefelhaltigen Komponenten. Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet werden intensiv in anderen Projekten verfolgt [19, 20].

Einsatzgebiete für die APU							
	LPG	Alkohole	Benzin	Kerosin	Diesel	Heizöl (EL)	Marine Gas Oil
Wichtige Kraftstoffeigenschaften für die H ₂ -Erzeugung							
! – zu beachten; X – schwierige Aufgabe							
Siedebereich						!	X
Rückstand					!	X	X
Aromaten			X	!	!	!	!
Di-, Tri und Polyaromaten						X	X
S-Gehalt	!			X		!	X
S-Species				!		X	X

Abb. 4: Kraftstoffe für die mobile Anwendung

Eine Möglichkeit Brennstoffzellen für die Bordstromversorgung in Anwendungen einzusetzen, in welchen kein geeigneter Kraftstoff zur Verfügung steht, ist die Installation eines eigenständigen Kraftstoffversorgungssystems für die APU.

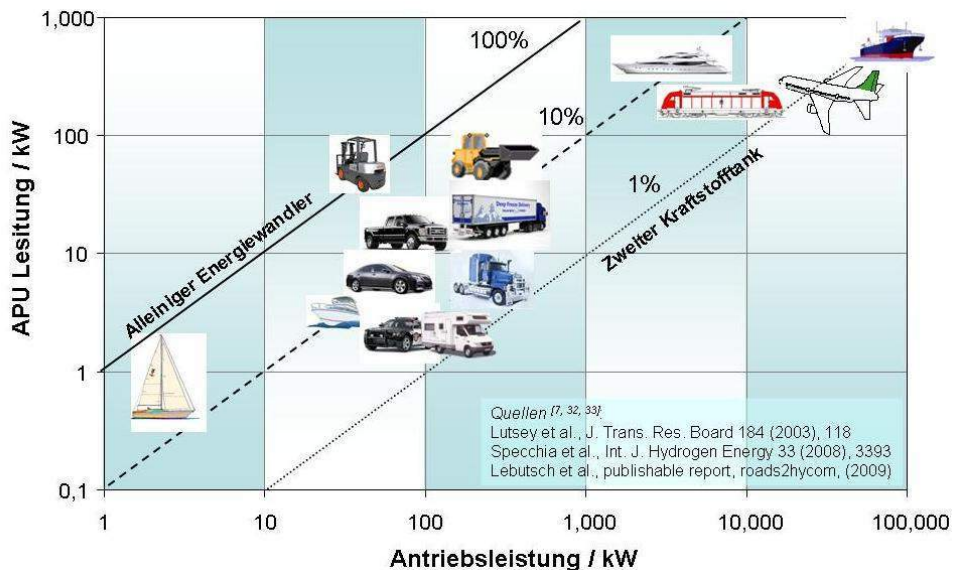


Abb. 5: APU- und Antriebsleistung für verschiedene mobile Anwendungen.

Abb. 5 zeigt das Verhältnis aus APU- und Antriebsleistung für verschiedene Anwendungen. Ist die benötigte APU-Leistung in der gleichen Größenordnung wie der Antrieb, so ist ein effizienter Energiewandler zu bevorzugen. Bei einem Verhältnis von ca. 1:10 ist eher der an Bord für den Antrieb verwendete Kraftstoff auch für die APU zu verwenden. Bei einem Anteil entsprechend 1:100 kann ein zweiter Kraftstofftank in Betracht gezogen werden. Dieser Weg wird vor allem im Bereich der maritimen Anwendung für MCFC mit LNG (liquid natural gas) als Energieträger beschriftet [11].

Weitere detaillierte Informationen zu den Möglichkeiten und Herausforderung bei der Entwicklung von Brennstoffzellen-APU's sind in [21] zusammengefasst. Für das ADELHEID-Projekt kann mit einem ersten Blick auf den europäischen Markt die Transportkälte für LkW als potentielle Anwendung im Leistungsbereich 5 – 15 kW_e angesehen werden, siehe Abb. 6. Baufahrzeuge oder andere spezielle APU-Anwendungen sind sicherlich mit in Betracht zu ziehen. Die sogenannten „Sleeper trucks“ sind ein typischer – aber durchaus sehr interessanter US-amerikanischer Markt. Von internationaler Bedeutung sind maritime und luftfahrttechnische Anwendungen. Aufgrund des Leistungsbereiches dieser APU's mit 100 – 500 kW_e können derzeit keine technischen Entwicklungen in Labor und Technikum durchgeführt werden. Die Ergebnisse im Projekt ADELHEID sind zunächst als wichtiger Entwicklungsschritt anzusehen. Es werden ingenieurtechnische Konzepte in Bezug auf eine Hochskalierung um den Faktor 10 für luftfahrttechnische Anwendungen erarbeitet.

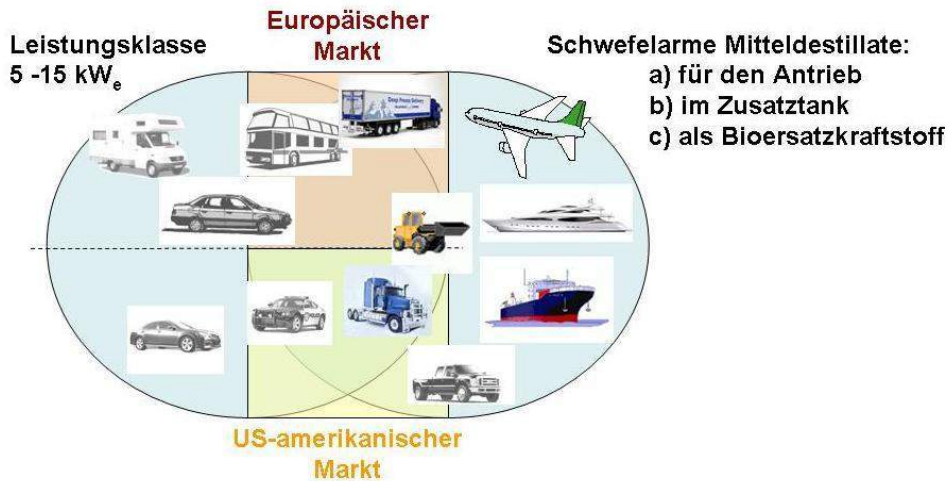


Abb. 6: Eingrenzung von möglichen Anwendungsfeldern der APU-Entwicklung im ADELHEID-Projekt.

2.1 Spezifikation und Betriebsbedingungen für Brennstoffzellen APUs

Eine Bordstromversorgung wird in Flugzeugen, Schiffen PKW und vor allem in LKW – in den USA in zahlreichen Studien als Anwendung für die sogenannten „Line Haul Sleeper Trucks“ diskutiert [22-24]. Zielwerte für verschiedene APU-Anwendungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Ziele für luftfahrttechnische und maritime Anwendungen sind durch deutlich weniger Werte definiert als für die Kraft-Wärme-Kopplung. Die Kostenziele sind für PKW-Anwendungen am anspruchsvollsten. Das Ziel für die Leistungsdichte für luftfahrttechnische Anwendungen entspricht in etwa den Werten für PKW, wobei der hohe Anspruch an die Langzeitstabilität eher den Zieldaten für stationäre Anwendungen entspricht.

In diesem Abschnitt sollen die besonderen Anforderungen für luftfahrttechnische und maritime Anwendungen diskutiert werden. Detaillierte Angaben können in veröffentlichten Beiträgen [25, 21] vertieft werden. Insbesondere Brennstoffzellensysteme hoher Leistung für die Luft- und Schifffahrt sind von Peters und Westernberger [25] aus Sicht der Projektpartner Airbus und Forschungszentrum Jülich dargestellt worden.

2.1.1 Zusätzliche Bedingungen für luftfahrttechnische Anwendungen, insbesondere für ein modulares multifunktionales System

Die Nutzung von Brennstoffzellen als Bordstromversorgung von Flugzeugen wurde bereits 2001 von Seidel et al. [26] angekündigt. Kommerzielle APUs können im Bodenbetrieb nur einen Wirkungsgrad von maximal 20 % erreichen. Brennstoffzellen weisen mit einem zu erwartenden Wert von 40 % deutliche Vorteile auf. Im Flugbetrieb werden Generatoren, die über ein Getriebe mit den Flugturbinen gekoppelt sind, zur Bordstromversorgung eingesetzt. Mit einem Wirkungsgrad von 40 % ist die Bordstromversorgung bereits sehr effizient [25]. Insgesamt ist der Kerosinverbrauch für eine sogenannte Mission recht hoch.

Ein Flugzeug vom Typ A330-300 mit einem Startgewicht von 230 t benötigt im Schnitt 100,000 l Jet A-1 für eine 10.000-km Mission [27]. Ungefähr 3 % bis 5 % des verbrauchten Kraftstoffs werden für Bordsysteme benötigt [28]. Um mit Brennstoffzellen einen Vorteil bei der Bordstromversorgung im Luftbetrieb zu erzielen, wurden von Boeing extrem hohe Wirkungsgrade von 75 % als Zielwert für vorgegeben [29]. Dazu wurden Hybridsysteme bestehend aus einer SOFC und Gasturbinen ausgelegt und verfahrensanalytisch berechnet [29-31]. Die Auslegung solcher Systeme verlangt den SOFC-Betrieb bei höheren Betriebsdrücken und Temperaturen und die Nutzung von Mikrogasturbinen.

Eine Reihe von Studien erreicht dabei Wirkungsgrade zwischen 32 % - 65 % [30-33]. Da die Technik für die Realisierung solcher Systeme nicht bereit steht, wurden weitergehende Arbeiten nicht durchgeführt bzw. nicht veröffentlicht. In Europa werden von Airbus Deutschland und Partnern Konzepte für multifunktionale Brennstoffzellensysteme verfolgt, wie sie in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben werden.

2.1.1.1 Motivation für die Nutzung von Brennstoffzellensystemen zur Bordstromversorgung in Flugzeugen

Konventionelle Systeme an Bord von Flugzeugen haben häufig nur eine einzige Funktion. Die elektrische Energiebereitstellung erfolgt mittels Generatoren an den Triebwerken, der sogenannten Auxiliary Power Unit (APU) und mit Batterien. Zur Tankinertisierung wird ein sogenanntes 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. 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.

2.1.1.2 Einsatzbedingungen zur Bordstromversorgung von Flugzeugen

Die Randbedingungen für die Bordstromversorgung in Flugzeugen richten sich nach Dokumenten [30, 31], die im Auftrag der NASA in den Jahren 2006 – 2007 entstanden sind. Diese wurden für Brennstoffzellensysteme basierend auf der SOFC-Technologie erstellt und betrachten zunächst nur die Stromerzeugung (Architektur A in [30]).

Zielwert	Luftfahrt [27-33]	PkW APU [35]	DOE [36], BZ- Antrieb (H ₂), 2015	DOE [36], Stationäre Systeme, 2011	DOE [37], APU 2015/2020	DOE [37], KWK 2015/2020
Leistung	100-400 kW	10 kW	80 kW	5-250 kW	1-10 kW	1-10 kW
Effizienz	40 %	< 35%	50 %	40 %	35 %/40 %	42,5 %/45 %
KWK Energieeffizienz				80 %		87,5 %/90 %
Kosten für 50,000/ 100,000 Stück	€ 1500 kW ⁻¹ @ 500 Stück	€ 40 kW ⁻¹	\$ 30 kW ⁻¹	\$ 750 kW ⁻¹	\$ 600 kW ⁻¹	€ 450 kW ⁻¹
Haltbarkeit	20.000/40.000 h*	5000 h	5000	40.000 h	15.000/20.000 h	40.000/60.000 h
Alterung bei Zyklierung pro 1000 h Betriebszeit					1,3 %/1 %	0,5 %/0,3 %
Leistungsdichte	750 W l ⁻¹	333 W l ⁻¹	650 W l ⁻¹		35-40 W l ⁻¹	
Massenspezifische Leistung	0,5-1 kW kg ⁻¹	250 kW kg ⁻¹	650 kW kg ⁻¹		40-45 kW kg ⁻¹	
Systemverfügbarkeit					98 %/99 %	98 %/99 %
Kaltstart	**	< 1 s	5 s @ 20 °C 30 s @ -20 °C	< 30 min	10/5 min	30/20 min
Lastwechsel (10% to 90% Teillast)		< 1s	1 s	< 3 min	3/2 min	3/2 min
Teillastbereich		1:50	-40 C	-35 °C-40 °C		

Tab. 1: Zielwerte für verschiedene APU-Anwendungen und für stationäre Systeme basierend auf Erdgas als Energieträger. (* Die Langzeitstabilität einer APU für luftfahrttechnische Anwendungen hängt in hohem Maße von der Brennstoffzellenfunktion und vom Wartungsplan ab; ** abhängig von der Einbaulage – inner- oder außerhalb des bedruckten Kabinenraums.) CHP/ KWK: “combined heat and power generation”/ Kraft-Wärme-Kopplung.

Eine weitergehende Entwicklung sieht die Wassernutzung und den Ersatz der Tankinertisierung durch die Nutzung von Brennstoffzellenabgasen vor (Architektur B). Die Wärmenutzung wird in Architektur C angestrebt. Architektur D sieht eine Reduktion des Betriebsdrucks auf 1 bar vor, um die Anzahl der parasitären Verbraucher zu verringern. Dies geht dann zu Lasten der Brennstoffzellen-Effizienz.

Abb. 7 zeigt den Bedarf an elektrischer Energie im Flugzeug nach zwei Studien der NASA [30, 31]. Beide betrachten den Betrieb der APU zunächst am Boden. Das Profil in NASA/CR-2006-214457 [31] geht von einer maximalen APU-Leistung von 260 kW_e aus; NASA/CR-2006-214458 [30] von 450 kW_e. In [31] werden 4 Flüge pro Tag und eine Flugdauer von 150 min („Tax Out“ – „Tax In“) angesetzt. In [30] gehen Srinivasan et al. zunächst von einer Flugdauer von ca. 1000 min aus, welches einem Langstreckenflug entspricht. Für die weiteren Analysen werden aber zwei Kurzstreckenprofile mit 500 NM (Nautische Meilen) – entsprechend ca. 926,6 km und 1000 NM (1853 km) herangezogen. Die Strecken werden viermal bzw. sechsmal täglich geflogen. Die jeweilige Flugdauer beträgt 90 bzw. 150 min. In Abb. 7 ist zu erkennen, dass für die 500 NM-Kurzstrecke im NASA/CR-2006-214458-Profil täglich zwei Stunden à 450 kW_e für Passagiereinstieg (E) benötigt werden. An Hand der Daten lassen sich tägliche Energiebedarfe von 1550 kWh [31], 2464 kWh [1000 NM, 30] und 3373 kWh [500 NM, 30] ableiten. Die Berechnung der Kerosinverbräuche für die konventionelle APU ergibt bei einem angenommenen Wirkungsgrad von 20%: 865 l/Tag [31], 1375 l/Tag [1000 NM, 30] und 1882 l/Tag [500 NM, 30]. Die emittierten CO₂-Mengen betragen 2 t/Tag, 3,1 t/Tag und 4,3 t/Tag. Bei einem angenommenen Wirkungsgrad für ein SOFC-Brennstoffzellensystem von 40 % halbieren sich die Bedarfe und ebenso die CO₂-Emissionen [30, 31].

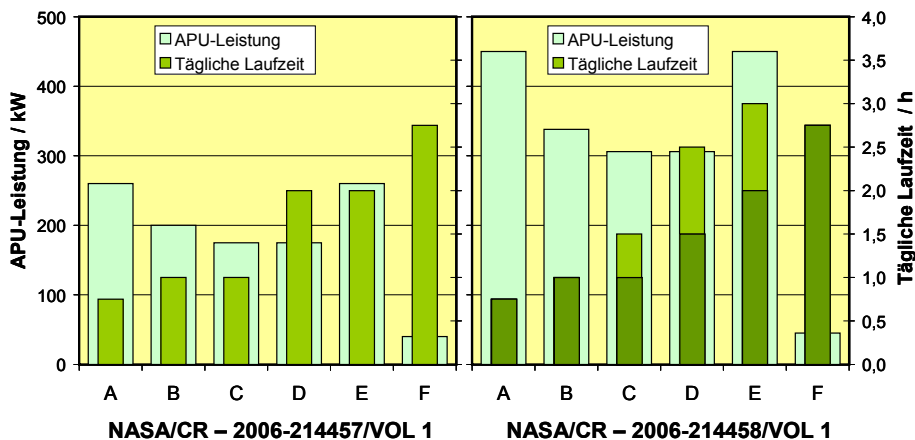
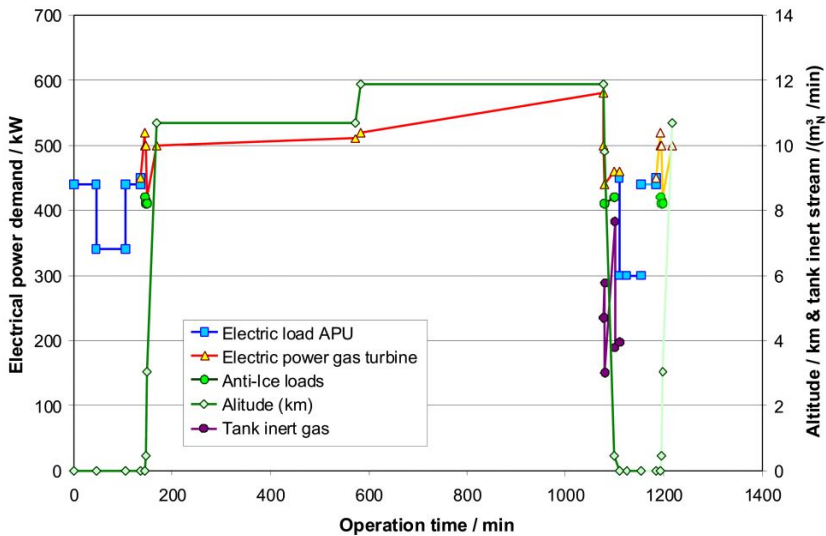


Abb. 7: APU-Leistung und tägliche Laufzeit für die Profile aus zwei NASA-Studien [31 (links), 30 (rechts)]. A: „Cabin Pull Down“; B: Aufrechterhaltung der Kabinenkühlung; C: Passagier-Ausstieg; D: Service; E: Passagiereinstieg; F: Wartung. Entnommen aus Peters und Westenberger [25]. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

Eine vollständige Substitution der Bordstromerzeugung durch Brennstoffzellen, auch während des „Mission“-Betriebs, erfordert nach [30] zwischen 450 – 550 kW_e. Hinzu könnten bis zu 425 kW_e zusätzliche Leistung beim Betrieb einer elektrischen „Anti-Icing“ Vorrichtung kommen. In [31] betragen diese Leistungen max. 260 kW_e für den Flugbetrieb und weitere 100 kW_e für die „Anti-Icing“-Option. Nach [30] sind die Effekte der effizienteren Bordstromerzeugung am Boden für die Kurzstreckenflüge deutlicher gegenüber einem Langstreckenflug mit 7700 NM, entsprechend 14270 km. Im Luftbetrieb werden ähnliche Wirkungsgrade von konventionellen Systemen mit Turbine und Generator gegenüber der SOFC erzielt. Es macht daher zunächst keinen Sinn die konventionelle Stromerzeugung vollständig durch Brennstoffzellentechnologie zu ersetzen. Die zusätzlich installierte APU-Leistung über Brennstoffzellen kann aber additive elektrische Verbraucher wie „Anti-Icing“-Systeme versorgen. Damit bestimmen andere Produkte wie das entstehende Brennstoffzellen-Wasser oder deren Abgase (Tankinertisierung) die zusätzliche Leistungsgröße für die APU. Es ergibt sich zudem ein deutlicher Vorteil durch die sehr niedrigen limitierten Emissionen für die Brennstoffzellen-APU [30, 31].

In den Studien von Srinivasan et al. [30] wird ein Basisflugzeug mit 305 Passagieren definiert, welches für einen Langstreckenflug von 14,260-km 85 t JET A-1 und 0.85 t für den Bodenbetrieb der APU verbraucht. Während der Mission werden 550 kW_e benötigt. Für den Fall, dass zukünftig immer mehr Geräte und Anlagen elektrisch betrieben werden, können zusätzlich 400 kW_e für ein elektrisches System zur Verhinderung der Eisbildung an den Tragflächen („Anti-icing“) projektiert werden. „Anti-icing“-Maßnahmen werden aber nur beim Durchqueren bestimmter Höhenlagen während des Steig- und Sinkfluges notwendig. Die alleinige Ausrichtung eines Brennstoffzellensystems auf die elektrische Bordstromversorgung steht aber dem Ansatz eines multifunktionalen Systems entgegen und entspricht auch nicht dem heutigen Zustand. Hiebel [38] gibt an, dass an Bord eines Flugzeuges zum Beispiel 500 kW für die Klimatisierung, 250 kW für „Anti-Icing“, 100 kW für Kabinensysteme und 150 für die Flugkontrolle benötigt werden. In kurzen Phasen werden 300 kW für den Start der Turbinen und 50 kW für das Fahrwerk bei der Landung benötigt. Die Leistungsanforderungen werden über elektrische und hydraulische Systeme und über Zapfluß (*bleed air*) aus den Druckstufen der Turbine gespeist. „Anti-Icing“ wird derzeit über heiße Abgasströme betrieben. In einem multifunktionalen System könnte die Brennstoffzelle einen solchen Bedarf über den Wärmeinhalt der verfügbaren Abgasströme abdecken.

Abb. 8 zeigt den zeitlichen Verlauf der benötigte APU-Leistung und der des Hauptgenerators während des Boden- (Profil 2, siehe Abb. 7) und des Luftbetriebs für einen Langstreckenflug [30]. Am Boden beträgt die Betriebszeit 146 min am Abflugflughafen und 45 min am Zielflughafen bis zum Beginn der Servicezeit. Damit beginnt das Profil des Rückflugs. Im Flugbetrieb werden 500-600 kW_e an elektrischer Leistung benötigt. Zusätzlich werden für kurze Zeit während des Steig- (145-150 min) und des Sinkflugs (1080-1110 min) 400 kW_e für den Betrieb der elektrischen Heizsysteme benötigt [30]. Eine Tankinertisierung wird nur in einem kurzen Zeitraum zwischen 1077-1110 min während des Sinkflugs benötigt. Mit der Tankinertisierung soll ein Sauerstoffgehalt von 12 % über dem Kraftstoff erzielt werden. Zwei Effekte erhöhen den Gasinhalt im Tank; Jet A-1 wird im Triebwerk verbraucht und in der Sinkphase steigen Umgebungsdruck und –temperatur mit fallender Höhe. Ohne Gegenmaßnahmen wird Luft in die Tanks eingesaugt. Für einen völlig leeren 182,000-l Tank konnte ein Bedarf von 3-8 m³_N min⁻¹ abgeschätzt werden [25].



2.1.1.3 Abb. 8: Benötigte elektrische Leistung im Bodenbetrieb (Profil 2, siehe Abb. 5) und während eines Langstreckenfluges [31]. *Entnommen aus Peters und Westenberg [25]. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.* Leistungsklasse der Bordstromversorgung von Flugzeugen

Eine Reihe von Quellen geben elektrische Leistungen zwischen 84-700 kW_e an [31-33]. In heutigen Flugzeugen findet man Wassertanks von 200 l für Airbus Typ A320 [39] bis 2200 l für einen A380 [40]. Unter der Annahme eines Wirkungsgrads von 40 % errechnet sich eine spezifische theoretische Wasserproduktion von 67 cl kW_e⁻¹ h⁻¹. Ein detaillierte Studie für den Luftbetrieb gibt Werte von 30-45 cl kW_e⁻¹ h⁻¹ für ein PEFC System mit Wasserstoff und 19-25 cl kW_e⁻¹ h⁻¹ für ein HT-PEFC System mit einer JET A-1 Brenngaserzeugung an [21].

Tab. 2 gibt einen Überblick über die erreichbaren Wassermengen. Demnach wird ein Wasserstoffsystem mit 240 kW_e (60 % von 240 kW_e) benötigt, um ca. 100 l pro Stunde Wasser zu produzieren. Ein System mit autothermer Reformierung muss für die gleiche Menge mit 400 kW_e betrieben werden. Für ein System mit 260 kW_e nach [31] kann für die HT-PEFC eine nutzbare Wärme von 325 kW_{th} im Kerosin- und von 260 kW_{th} im H₂-Betrieb abgeschätzt werden [41]. Es kann daher durchaus sinnvoll sein für „Anti-Icing“-Maßnahmen die entsprechenden Wärmeströme im existierenden „Anti-Icing“-System zu verwenden, anstatt elektrische Heizmatten zu installieren.

In Hinblick auf die Tankinertisierung reicht für einen Airbus vom Typ A320 die Abgasmenge eines 20 kW_e Systems aus. Diese Leistungsklasse entspricht der, die für den Ersatz der „RAM air turbine“ (RAT, Staudruckturbine) benötigt wird. Getestet werden hierfür PEFC mit einer H₂/ O₂-Versorgung. Da erwartet wird, dass die elektrischen Systeme im Flugzeug in Zukunft effizienter werden, können APU-Systeme mit niedrigeren Leistungen von 100 – 150 kW_e ausgerüstet werden [27]. Eine wesentliche Funktion der heutigen APU-Turbine ist die Bereitstellung von Zapfluft für den Startbetrieb der Turbine. Boeing plant den sogenannte „Dreamliner 767“ ohne die Nutzung von Zapfluft. Die Turbinen werden elektrisch über Starter-Generator-Einheiten in Betrieb gesetzt.

Fall	2 x 100 kW _e	4 x 100 kW _e
Betriebszeit	1,5 h	8,5 h
Energie (100 %)	600 kWh	6.800 kWh
Masse H ₂	18,2 kg	226,0 kg
Volumen (1 atm.; 21 K, 90%)	0,3 m ³	3,58 m ³
Wasser Produktion @ 60% Last des Stacks (⇒ η = 50 %)	7,3 kg H ₂ für 52,4 kg H ₂ O (1 h)	116,4 kg H ₂ für 837,8 kg H ₂ O (8 h)
Stromproduktion @ 60% Last (η = 47.5 %)	7,7 kg H ₂ (1 h)	122,5 kg H ₂ (8 h)
60%Last at η = 40.0 %	25,2 kg JET A-1 (1 h)	401,9 kg JET A-1 (8 h)

Tab. 2: Fallstudien für multifunktionale Systeme mit Wasserstoff als Energieträger nach [25].

2.1.1.4 Kraftstoffe für luftfahrttechnische Anwendungen

Kommerziell verfügbare Kraftstoffe stellen zum Teil eine Herausforderung an die Brenngaserzeugung dar. Der Fluggasturbinenkraftstoff JET A-1 enthält bis zu 3.000 ppmw Schwefel, wobei typische Reformierungskatalysatoren 10 ppmw S tolerieren können. Kommerziell erhältliches JET A-1 enthält in Europa und USA weniger als 1.000 ppmw S. Dominante Komponenten sind Benzothiophene und alkylierte Derivate. Aromatische Bestandteile sind meist monoaromatischer Natur (15-25 %). Die Entschwefelung sollte vorzugsweise in der Raffinerie oder auf dem Vorfeld des Flughafens durchgeführt werden. Zur Zeit wird Kerosin Jet A-1 beziehungsweise das spätere Produkt Jet A-1 nicht bis auf unter 10 ppmw S entschwefelt. Der in kommerziellem Jet A-1 meist zu findende Schwefelbestandteil ist ein- oder mehrfaches alkyliertes Benzothiophen. In Kerosinrohschnitten, die bis zu 1600 ppmw S enthalten, ist in etwa die Hälfte der Schwefelkomponenten Tetramethylthiophen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Thiophene einfacher umzuwandeln sind als Benzothiophene und diese wiederum einfacher als Dibenzothiophene, dem Hauptbestandteil an Schwefel in Dieselmotorkraftstoffen. Diesem Sachverhalt entsprechend enthält Jet A-1 mit 700 ppmw S hauptsächlich Benzothiophene. Eine Entschwefelung an zentralen Stationen am Flughafen oder in kleinen dezentralen Anlagen am Gate oder an Bord benötigt unterschiedliche Technologien – vor allem gegenüber den Verfahren, welche in der Raffinerie angewandt werden. In solchen Anlagen ist eine Entschwefelung in der Flüssigphase zu bevorzugen. Ein möglicher Prozess ist der Hydrofining-Prozess mit vorgesättigtem Wasserstoff [20]. Experimentelle Untersuchungen konnten zeigen, dass bei einem Druck von 24 bar und bei 390 °C Jet A-1 von 700 ppmw auf 8,3 ppmw S entschwefelt werden kann. Das entstehende H₂S muss über einen Hydrozyklon entfernt und im Flugzeug in den Turbinen verbrannt werden. Schwefel verlässt das System somit als SO₂.

Tab. 4 zeigt die wichtigsten Stoffeigenschaften der Kraftstoffe, die derzeit im Luftfahrtbereich eingesetzt werden. Alternativ zum Jet A-1 sind Biokraftstoffe der 1. und 2. Generation und Flüssigwasserstoff wiederzufinden. Daten für weitere Kraftstoffe sind in [25] dokumentiert.

2.1.1.5 Systemarchitekturen zur Bordstromversorgung von Flugzeugen

Die ADELHEID-Partner Airbus Deutschland GmbH und Forschungszentrum Jülich GmbH favorisieren zurzeit die Hochtemperatur-PEFC als Brennstoffzellentyp mit den Energieträgern Wasserstoff und BtL-Kerosin [25, 41]. Wasserstoff soll dabei in flüssiger Form an Bord des Flugzeugs gespeichert werden. In diesen Studien werden weitere Prozessvariationen mit PEFC, HT-PEFC und SOFC betrachtet.

Kraftstoffe	Energiedichte n		Quelle/ Kette	Primär- energie- verbrauch	CO ₂ - Emission
	MJ l ⁻¹ ₁	MJ kg ⁻¹ ₁		MJ MJ ⁻¹ _{Fuel}	gCO _{2,eq.} MJ ⁻¹ _{Fuel}
Kerosin ¹	34,9	43,2	Rohöl	0,13	10,7
Hydriertes Pflanzenöl, NExBTL ⁴	34,4	44,0	Palmöl/ "hydrotreatment"	1,26	49,6 ¹
Fischer-Tropsch Mitteldestillat	34,3	44,0	Holz/ FT Synthesegas (2. Generation Biomasse)	1,19	4,8 ²
"Hydrocracked" Mitteldestillat	n.s.	n.s.	Rückstandsöle/ "hydrocracking"	n.s.	n.s.
Wasserstoff (LH2) ³	7	120	Erdgas/ Elektrolyse	1,28	132,8 ⁴
Wasserstoff (LH2)	7	120	Holzanbau/ Vergasung	1,50	7,5 (6,6-21,2)

Tab. 3: Energiedichten, Primärenergieverbrauch und CO₂-Emissionen für verschiedene Energieträger nach einer „well-to-tank“ Analyse [42-47]. Quellen: Primärenergieverbrauch und CO₂-Emissionen nach [42] außer (1) nach [46]; Energiedichten nach [42] außer (1) nach [45], (2, 3) nach [47]; (4) nach [44]; n.a. nicht angegeben.

Abb. 9 zeigt die beiden favorisierten Prozessketten in einem Übersichtsdiagramm. In der Kette 1 dient Wasserstoff als Kraftstoff für die PEFC – die Variante, die auch bei Fahrzeugen bevorzugt wird – aber mit dem Unterschied, dass Airbus die Speicherung von flüssigem Wasserstoff bevorzugt, während bei Automobilsystemen die gasförmige Speicherung favorisiert wird. Die dritte Kette kombiniert die Reformierung von Kerosin mit der SOFC. Im Mittelpunkt des Diagramms steht die HT-PEFC. Aus technischer Sicht sind weitere Optionen möglich, die aber im multifunktionalen System Nachteile in Bezug auf die Wasserproduktion und die Nutzung der Abgase zur Tankinertisierung aufweisen.

¹ Methanemissionen aus Prozess-Abfällen

² Abfallholz

³ Flüssigwasserstoff gespeichert bei 0,5 MPa; 26 K

⁴ Transport durch eine Erdgas-Pipeline (4000 km)

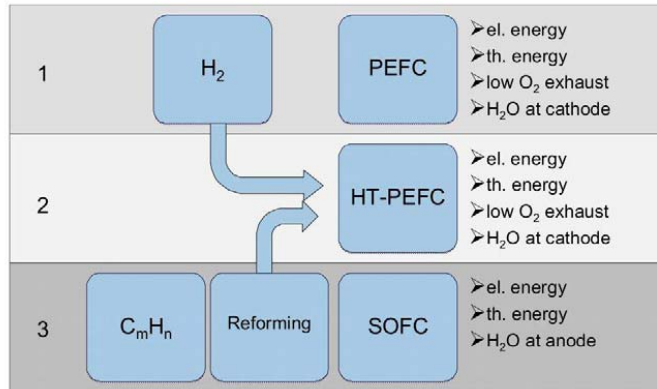


Abb. 9: Optionen für den Einsatz von Brennstoffzellen im Flugzeug [25]. *Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.*

Die von Peters et al. [41] berechneten Wirkungsgrade umfassen für alle betrachteten Brennstoffzellensysteme – PEFC, SOFC und HT-PEFC – einen Bereich zwischen 20 – 55 %. Den größten Einfluss haben die Zellspannung und der Wasserstoffnutzungsgrad auf den Wirkungsgrad. Der Druckeinfluss wurde ohne zusätzliche Abhängigkeiten betrachtet. Dann wirkt sich die Druckerhöhung auf Grund der steigenden Kompressionsleistung für die Kathodenluft negativ auf den Wirkungsgrad aus. Bei der HT-PEFC steigt aber bei konstanter Stromdichte die Einzelzellspannung mit zunehmendem Druck deutlich an. Hierdurch lassen sich bei höheren Betriebsdrücken bis 3 bar gegenüber 1 bar kompaktere Stacks bei gleichem Wirkungsgrad bauen. Unter gleichen äußeren Voraussetzungen ($p_{\text{sys}} = 1,1$ bar, $U_{\text{zell}} = 750$ mV) sind folgende Wirkungsgrade erreichbar:

- 38,5 % für die Kombination aus autothermer Reformierung von Kerosin und HT-PEFC mit einer Wasserstoffnutzung von $\eta_{\text{H}_2, \text{Nutz}} = 90\%$;
- 42,3 % für die Kombination aus Dampfreformierung von Kerosin und HT-PEFC und einer durch die Wärmebilanz begrenzten Wasserstoffnutzung von $\eta_{\text{H}_2, \text{Nutz}} = 75\%$; (1. Hauptsatz der Thermodynamik);
- 36,1% für die Kombination aus autothermer Reformierung von Kerosin, PROX zur CO-Feinreinigung und PEFC und einer durch die Wärmeübertragung begrenzten Wasserstoffnutzung von $\eta_{\text{H}_2, \text{Nutz}} = 84\%$; (Pinch-Point, 2. Hauptsatz der Thermodynamik);
- 50,2% für die HT-PEFC mit Wasserstoff als Energieträger mit einer für Vergleichszwecke begrenzten Wasserstoffnutzung von 90 %;
- 50,5% für die PEFC mit Wasserstoff als Energieträger mit einer für Vergleichszwecke begrenzten Wasserstoffnutzung von 90 %

Werden zurzeit erreichbare Zellspannungen im Bereich von 500 – 650 mV herangezogen, so stellt die Festlegung der oben angeführten Betriebsparameter für die HT-PEFC aus heutiger Sicht eine klare Herausforderung dar. Bei niedrigeren Zellspannungen von 650 mV betragen

die erreichbaren Wirkungsgrade der HT-PEFC mit Wasserstoff als Energieträger 43,4% und für Kerosin und autotherme Reformierung 33,2 %.

Brennstoffzellen mit Wasserstoff stellen eine möglichst einfache Systemvariante mit hohem Wirkungsgrad und hoher spezifischer Wasserproduktion mit $55 \text{ cl kW}_e^{-1} \text{ h}^{-1}$ dar. Abb. 158 zeigt das Fließbild für ein PEFC System mit flüssigem Wasserstoff (LH2) mit Optionen für die Wasserproduktion und die Tankinertisierung. Ein solches System wird derzeit von Airbus Deutschland für eine erste Anwendung favorisiert [25]. Mittelfristig soll die PEFC durch eine HT-PEFC ersetzt werden. Systeme mit Wasserstoffspeicherung haben aber auch entscheidende Nachteile:

- Sie verlangen eine hohe Akzeptanz bei Flughafenbetreibern und Fluggesellschaften. Ist diese nicht vorhanden, treten Probleme bei der Markteinführung eines neuen Kraftstoffs ein.
- Der Wirkungsgrad bei der Herstellung von flüssigem Wasserstoff ist durch den Verflüssigungsprozess niedrig, was sich in einem hohen spezifischen Energieverbrauch bei der Kraftstoffherstellung von $1,28 \text{ MJ/ MJ}_{\text{Fuel}}$ ($\eta = 44 \%$) bemerkbar macht, siehe Tab. 4.
- Die volumenspezifische Energiedichte von Wasserstoff ist gegenüber flüssigem Kraftstoffen deutlich niedriger (siehe Tab. 4). Betrachtet man die technischen Daten heute verfügbarer Speicher führt auch die massenspezifische Betrachtung des Tanksystems bestehend aus Tankhülle, Tankperipherie und Tankinhalt mit $17 \text{ kg}_{\text{Tanksystem}} \text{ kg}^{-1}_{\text{Fuel}}$ für LH2 gegenüber $1,2 \text{ kg}_{\text{Tanksystem}} \text{ kg}^{-1}_{\text{Fuel}}$ für Jet A-1 zu deutlichen Nachteilen. Prototypen eines CFK-Tanks konnten für 10 kg LH2 spezifische Daten von $5,6 \text{ kg}_{\text{Tank}} \text{ kg}^{-1}_{\text{Fuel}}$ erreichen [48]. Auf Mittelstreckenflügen wie Frankfurt – New York müssten ca. 7 m^3 zusätzliches Volumen für die Wasserstoffspeicherung vorgesehen werden.
- Ein zusätzlicher Speicherbedarf für LH2 von ca. $3\text{--}4 \text{ m}^3$ lässt sich in heutigen Mittelstreckenflugzeugen reservieren. Bei Volumina über $5,5 \text{ m}^3$ müssen Eingriffe in die Flugzeugarchitektur vorgenommen werden [25].
- Die CO_2 -Bilanz führt in der Kette bei Verwendung von Erdgas als Primärenergieträger mit $132,8 \text{ g}_{\text{CO}_2\text{eq.}} \text{ MJ}^{-1}_{\text{Fuel}}$ zu deutlich höheren CO_2 -Emissionen als fossiles Jet A-1 mit $10,7 \text{ g}_{\text{CO}_2\text{eq.}} \text{ MJ}^{-1}_{\text{Fuel}}$. Höhere Wirkungsgrade bei der Energieumwandlung können dies nicht kompensieren.
- Die Nutzung von Wasserstoff aus nachwachsenden Rohstoffen beziehungsweise aus regenerativen Primärenergieträgern ist nicht geklärt. Gasförmiger Wasserstoff kann über die Elektrolyse mit Strom aus Windenergie bereitgestellt werden. Flüssigwasserstoff müsste aufgrund der energieaufwändigen Verflüssigung großtechnisch aus Biomasse produziert werden [42].

Abb. 11 zeigt das Fließbild für ein HT-PEFC System mit autothermer Kerosinreformierung mit Optionen für die Wasserproduktion und die Tankinertisierung. Dieses System wird durch die Arbeiten im Projekt ADELHEID verfolgt.

Die Vorteile liegen auf Seiten der Speichereigenschaften des Jet A-1 und der vorhandenen Infrastruktur. Das System kann alle Anforderungen an ein multifunktionales System erfüllen [41]. Nachteilig sind jedoch:

- ein geringerer Wirkungsgrad bei der Strombereitstellung (max. 38,5 %) während des Fluges gegenüber der konventionellen Stromerzeugung (40 %)
- eine geringere Wasserproduktion von $20 - 25 \text{ cl kW}_e^{-1} \text{ h}^{-1}$ gegenüber dem H_2 -Betrieb.

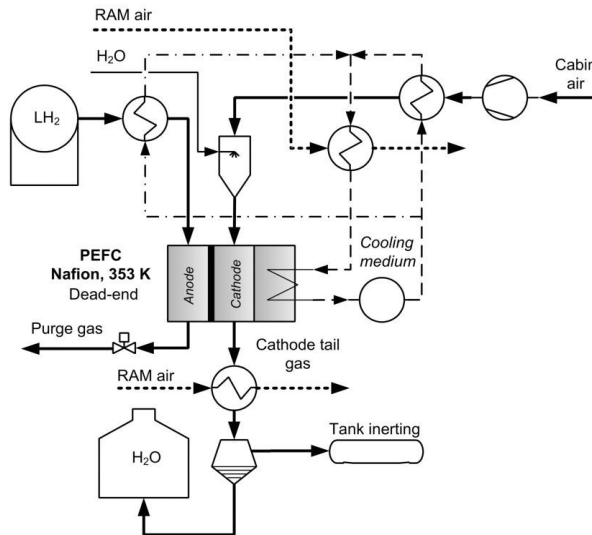


Abb. 10: Fließbild für ein PEFC System mit flüssigem Wasserstoff (LH₂) mit Optionen für die Wasserproduktion und die Tankinertisierung. *Entnommen aus Peters und Westenberger [25]. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.*

2.1.1.6 Schlussfolgerungen aus dem Projekt "ADELHEID"

Die Bordstromversorgung von Flugzeugen erfordert eine deutlich höhere Leistung als die der Lkw-APU oder für die Bereitstellung von elektrischem Strom für Kältekompressoren in der Transportkälte. Eine luftfahrttechnische Anwendung ist daher als Folgeschritt nach einem erfolgreichen Einsatz in der Transportkälte zu sehen. Die jährlich ausgelieferten Stückzahlen der beiden Hersteller Boeing und Airbus von 800 – 900 Flugzeugen zeigen, dass diese Anwendung keinen Markt für die Kostenreduktion durch eine Großserie bietet. Dennoch können Synergien mit anderen Anwendungen für eine Kostenreduktion genutzt werden. Systeme, die speziell für luftfahrttechnische Anwendungen entwickelt werden, sind Gegenstand anderer Förderprojekte. Deren Ergebnisse konnten wiederum bei der Bewertung in ADELHEID einfließen.

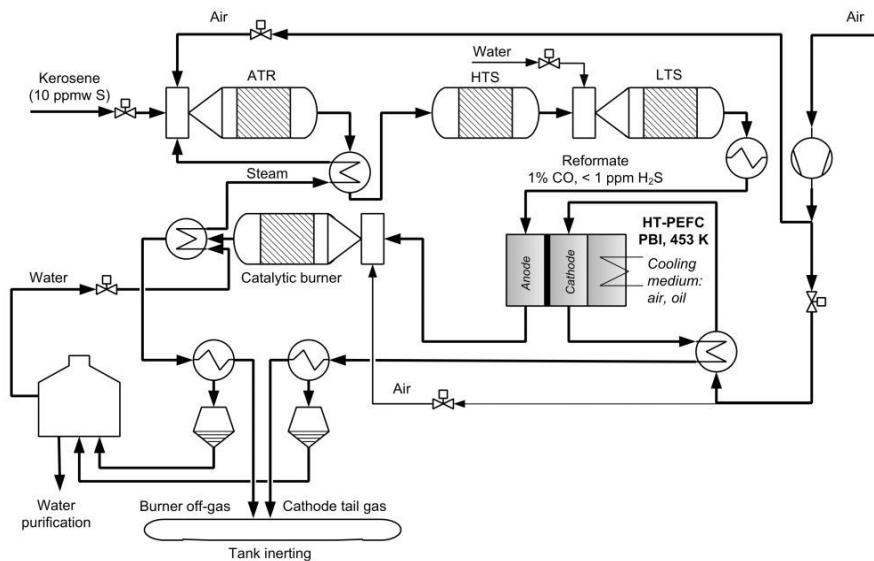


Abb. 11: Fließbild für ein HT-PEFC System mit autothermer Kerosinreformierung mit Optionen für die Wasserproduktion und die Tankinertisierung [21, 49]. Entnommen aus Peters und Westenberger [25]. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

2.1.2 Zusätzliche Bedingungen für schiffahrtstechnische Anwendungen (AP A/1/4)

Für schiffahrtstechnische Anwendungen kann ein sehr weiter Bereich an elektrischen Bedarfen gefunden werden, der von 300 W für Yachten [50] bis einigen MW für Überseeschiffe [51] reicht. Eine Bordstromversorgung mit Brennstoffzellen wird derzeit für Kreuzfahrtschiffe, Freizeit- und Ausflugsboote, Versorgungs- und küstennahe Frachtschiffe und auch für Überseeschiffe diskutiert [52]. Bevorzugte Brennstoffzellentypen waren bis Ende 2010 die PEFC [50, 53] und die MCFC [52, 14]. Im Dezember 2010 gab Tognum bekannt, dass die Arbeiten an der MCFC nicht mehr durch den Konzern unterstützt werden [54]. Somit verbleibt in Europa nur noch die Fa. Ansaldo S/A (Italien) als Entwickler von MCFC-Systemen. Bereits verwendete Kraftstoffe sind Wasserstoff [15], LPG [50] und diverse Dieselqualitäten [51, 53, 55]. Für Segelboote entwickelt die Fa. Smartfuels 50 W_e DMFC mit Methanol als Energieträger [3].

2.1.2.1 Motivation für die Nutzung von Brennstoffzellensystemen zur Bordstromversorgung in Schiffen

Antrieb für die Entwicklung von Brennstoffzellen in schiffahrtstechnischen Anwendungen sind zu erwartende niedrigere Betriebs- und Wartungskosten, niedrige NO_x-Emissionen, niedrige Vibrationen und geringe Lärmimmissionen. Im Allgemeinen trägt die Schifffahrt zu 3 % zum weltweiten Treibstoffverbrauch und zu 14 % zu den NO_x- und zu 16 % zu den SO_x-Emissionen weltweit bei [52]. Schifffahrtstechnischen Anwendungen können aber auch von den Synergieeffekten von Brennstoffzellen profitieren. Specchia et al. [14] schlagen die

Wasserproduktion für sanitäre Anlagen und die Nutzung der Brennstoffzellenabwärme für Heizungssysteme vor.

Wie hoch ist die bevorzugte Leistung einer Brennstoffzelle zur Bordstromversorgung? Im Jahre 1999 berichten Karin et al. [56] für die US-Küstenwache über die mögliche Anwendung von Bordstromversorgungsanlagen im US-Markt. Die meisten der betrachteten Schiffstypen verwendeten zu dieser Zeit ein oder zwei Generatoren im Leistungsbereich 500 – 1500 kW_e. Zehn Jahre später untersuchten Lebutsch et al. [15] ebenfalls die Anwendung von Brennstoffzellen im maritimen Bereich. Im Fokus standen Megayachten, Ausflugs- und Freizeitboote. Für Megayachten wurde die HT-PEFC mit Methanol als Energieträger bevorzugt. Als mögliche Leistungsklasse sind 500 kW_e vorgesehen. Untersuchungen von Corbett and Winebrake [57] zeigen an Hand der gestiegenen Antriebsleistung für Überseeschiffen (55 MW_e), dass der elektrische Leistungsbedarf gegenüber 1999 [56] deutlich gestiegen ist.

Die wesentlichen Gründe für die Nutzung von Brennstoffzellen in Megayachten sind die geringen Emissionen, eine geringe Geruchsbelästigung, keine störenden Vibrationen durch Dieselaggregate, keine negativen Umwelteinflüsse und reduzierte Lärmimmissionen. Einen wesentlichen Punkt stellen zukünftige Nutzungsvorschriften im Hafen bzw. entsprechende Gebühren und Steuern dar. Die Verwendung einer umweltfreundlichen Technik ermöglicht eine uneingeschränkte Nutzung elektrisch angetriebener Geräte und Maschinen.

2.1.2.2 Einsatzbedingungen und Systemaufbau zur Bordstromversorgung von Schiffen

Um höhere Wirkungsgrade zu erzielen, wurden diverse Studien durchgeführt, bei denen Hybridsysteme bestehend aus Mikrogasturbinen und Brennstoffzellen in der Leistungsklasse > 300 kW_e analysiert wurden. Diese betreffen PEFCs [58], SOFC [30, 31] und MCFC [52, 14]. Eine Darstellung solcher Systeme steht noch aus. Derzeit ist eine Hybridisierung von HT-PEFC in dieser Leistungsklasse bestenfalls langfristig zu sehen.

Ansaldo Fuel Cells und Polytechnico di Torino führten umfangreiche verfahrensanalytische Modellierungsarbeiten für APU Systeme basierend auf MCFCs für maritime Anwendungen durch [52, 14]. Das dort geplante Hybridsystem basiert auf einer 500-kW_e MCFC und einer 100-kW_e Gasturbine. Als mögliche Anwendungen wurden Kreuzfahrtschiffe und Fährtransportschiffe für Personen und Frachtfahrzeuge betrachtet. Alle Schiffstypen verwendeten Strom und Wasser des Brennstoffzellensystems. Eine Bordstromversorgung für diese Anwendungen soll 2900-5000 kW_e und 1250-3330 kg Wasser h⁻¹ liefern.

Lebutsch et al. [15] schlossen auf Grund der hohen elektrischen Bedarfsleistung kommerzielle Schiffstypen aus. Für die betrachtete Megayacht Alysia wird eine Brennstoffzellen APU mit 4500 kW_e betrachtet. Technische Daten wurden in der Quelle [59] angegeben. Megayachten verbleiben die größte Zeit im Hafen und werden nicht 24 Stunden pro Tag betrieben. Insbesondere für den Hafenbetrieb und für küstennahe Fahrten sind Brennstoffzellensysteme zur Bordstromversorgung geeignet. Megayachten wie die Alysia sind mit einer Reihe von Dieselaggregaten ausgerüstet. Die zwei Hauptmaschinen haben eine Antriebsleistung von 4 MW. Drei weitere Dieselmotoren produzieren Bordstrom mit einer Gesamtleistung von 1500 kW. Ein weiterer Generator produziert 400 kW_e für Zusatzaggregate. Die Megayacht Alysia ist für 36 Gäste konzipiert. Sie ist mit Wassertanks einer Kapazität von 110 m³ ausgestattet. Die Dieseltanks fassen 234 m³. In der Studie wird

angenommen, dass einer der drei Dieselmotoren durch eine 500-kW_e Brennstoffzelle ersetzt werden kann, um eine Basislast abzudecken, während die konventionellen Generatoren zur Deckung der dynamischen Lastanforderungen eingesetzt werden. Unter Annahme einer Betriebszeit von 3000 Stunden pro Jahr müssen 1500 MW_eh durch die Brennstoffzellen bereitgestellt werden. Diese Energie ist in der gleichen Größenordnung wie die beim Einsatz der APU auf einem Containerschiff auf der Route Los Angeles-Hong Kong [57] mit 18 Hafenaufenthalten (2000 MW_eh).

Einige besondere Bedingungen müssen sowohl für das Brennstoffzellensystem als auch für die Systemkomponenten in Betracht gezogen werden.

- Das System benötigt ein robustes Gehäuse und Vibrationsdämpfer.
- Yachten operieren weltweit in unterschiedlichen Klimazonen. Im Allgemeinen sollten Brennstoffzellen nicht unter 0 °C gelagert werden. Obwohl dieses Problem bereits von der Automobilindustrie technisch gelöst werden konnte, ist ein gutes Wassermanagement für den Stack und die Peripherie nötig, um ein Einfrieren des Systems zu vermeiden.
- Der Salzgehalt in der Luft erfordert eine gute Filtration um negative Effekte auf das „flow field“ und periphere Komponenten zu verhindern.

Als leistungsstarke Brennstoffzellentypen für Schiffsanwendung sind MCFC, SOFC und PEFCs in der Diskussion. Bis dato sind beziehungsweise waren nur MCFC für große stationäre System im Leistungsbereich 250 bis 500 kW_e verfügbar. PEFC werden im Wesentlichen für automobiler Anwendungen mit Wasserstoff als Energieträger und für KWK-Anwendungen (Kraft-Wärme-Kopplung) basierend auf Erdgas eingesetzt. Tubulare SOFC Konzepte für KWK wurden für 150 kW_e bis 250 kW_e von Siemens-Westinghouse und Mitsubishi Heavy Industries für den Erdgasbetrieb entwickelt.

Zurzeit müssen planare SOFC Konzepte und HT-PEFC Stacks mit PBI Membranen noch deutlich weiterentwickelt werden. Eine Hochskalierung von derzeit 5-kW_e auf 25-50-kW_e Einheiten stellt den nächsten Schritt dar. Ein wesentlicher Vorteil der Brennstoffzellentechnik stellt ihre Modularität dar, wodurch mit kleineren Stacks durchaus ein 150 kW_e System aufgebaut werden könnte. Für Schiffsanwendungen sind aber Stackgrößen zwischen 50 – 150 kW_e als Minimum nötig. Daher ist die Entwicklung für Schiffsanwendungen auf den Einsatz der MCFC fokussiert. In 2009 hat CFC Solutions bereits ein 320-kW_e MCFC System an Bord eines Versorgungsschiffs für Ölplattformen vor der norwegischen Küste demonstriert. Als Energieträger wurde LNG eingesetzt [60, 11]. Weitergehende Projekte sollten die MCFC Technologie für Passagierschiffe und Yachten und den Einsatz der PEFC für Fährschiffe betrachten [12]. Eine Fortführung der Arbeiten ohne die Beteiligung von Tognum ist derzeit in der Schwebe [54].

2.1.2.3 Kraftstoffe für maritime Anwendungen

In der Schifffahrt finden unterschiedliche Dieselmotorkraftstoffqualitäten Verwendung: „marine gas oil“ (MGO), „marine diesel oil“ (MDO), „intermediate fuel oil“ (IFO), „medium fuel oil“ (MFO) und „heavy fuel oil“ (HFO).

Diese entsprechen einer Reihe von Mischungen aus Dieselkraftstoff „*fuel oil no. 2*“ und einem ansteigenden Anteil an Rückstandsölen „*fuel oil no. 6*“. Ungefähr 75 % aller Dieselqualitäten mit einem nennenswerten Anteil Rückstandsölen (IFO, MFO und HFO) sind schwer, 25 % sind leicht. Das Verhältnis der beiden Destillatqualitäten beträgt 63:37 MGO zu MDO [57]. Es muss aber angemerkt werden, dass 90 % aller Dieselmotoren im Einsatz auf Übersee mit langsamlaufenden Dieselmotoren ausgerüstet sind, die mit HFO betrieben werden [61]. Im Jahr 2008 hat die „*International Maritime Organization*“ beschlossen die Schwefelemissionen im Schiffsverkehr deutlich zu reduzieren [62]. Ab 2020 müssen Reedereien entweder Destillatqualitäten (MGO/ MDO) mit einem reduzierten Schwefelgehalt von 0,5 % einsetzen oder aufwändige Reinigungstechnologien zur Abgasreinigung an Bord installieren. Dies wird zu höheren Anteilen von MGO und MDO führen.

MGO enthält bis zu 1.000 ppmw Schwefel und 100 ppmw Asches. MGO verdampft bei höheren Temperaturen zwischen 470 – 660 K. Bei 633 K sind nur 85 % des ursprünglichen Kraftstoffs verdampft. „*Fuel oil no. 4*“ (MDO) – eine Mischung aus den Qualitäten „*No. 2*“ und „*No. 6*“ – kann bis zu 15 % Rückstandsöle und bis zu 5 % polyaromatische Kohlenwasserstoffe enthalten [63]. Die Entschwefelung solcher Kraftstoffe ist im Hinblick auf die enthaltenen Schwefelkomponenten wie schwefelhaltige Diaromaten, Polyaromaten, langkettige Alkane wie Wachse, und spezielle Schwefelverbindungen wie zum Beispiel Di-, Tri- und Tetramethyl-Dibenzothiophene besonders schwierig. Insbesondere 4,6-Dimethyl-Dibenzothiophene und entsprechende Abkömmlinge mit weiteren Methylgruppen stellen eine Herausforderung an Entschwefelungsverfahren dar. Die beiden Methylgruppen an den Positionen 4 und 6 stellen eine sterische Behinderung für das Aufbrechen des Thiophenrings und für die chemische Bindung des Schwefelatoms an andere Stoffe dar.

Im Hinblick auf die Kraftstoffqualität bezüglich Siedeverhalten und Schwefelgehalt ist nur der im Strassenverkehr eingesetzte Dieselkraftstoff ohne Einschränkungen einsetzbar. Brennstoffzellenanwendungen für Schiffe sind daher allenfalls für den Kraftstoff MGO geeignet. Andere maritime Kraftstoffqualitäten führen zu einer erhöhten Gefahr einer Düsenverstopfung, von Kohlenstoffablagerungen und einer Katalysatordegradation hervorgerufen durch Kraftstoffrückstände.

Seit 2010 ist auch LNG als Kraftstoff für eine Zulassung in der Diskussion [64]. Es werden schon heute zudem Dieselmotoren für LNG und LPG entwickelt [65]. Bisher wurden solche Kraftstoffe nur mit einer Einzelfallgenehmigung zugelassen. Ein solches Verfahren müsste auch beim Einsatz von Methanol beschritten werden.

2.1.2.4 Brennstoffzellensysteme für maritime Anwendungen

Brennstoffzellensystem für maritime Anwendungen wurden von verschiedenen Forschergruppen untersucht [50-55]. Systeme mit kleiner Leistung werden zum Beispiel mit DMFC [3] oder mit PEFC in Kombination mit einer LPG-Reformierung [50] aufgebaut. APU Systeme mit einer hohen elektrischen Leistung könnten nahezu alle Brennstoffzellentypen wie PEFC, HT-PEFC, MCFC und SOFC verwenden. Krummrich et al. [53] untersuchten ein PEFC System unter Nutzung von „*NATO fuel F-76*“. „*NATO fuel F-76*“ ist ein militärischer Dieselkraftstoff für Schiffe und enthält hohe Mengen an Schwefel (ca. 0.13 %, bzw. 1300 ppmw S). Daher muss dieser Kraftstoff vor dem Einsatz verdampft und entschwefelt werden, bevor er dem Reformier zugeführt wird. Die Entschwefelung sollte nach Krummrich

et al. mit einem kommerziellem NiMo-Katalysator in der Gasphase bei 4 bar mit einer sich anschließenden H₂S Adsorption auf ZnO erfolgen. Der Einsatz eines zusätzlichen Vorreformers reduziert die Gefahr von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen im Reformer. Es ergibt sich eine relativ komplexes Fließbild [25], da zwei Shift- und zwei PROX-Stufen zur Gasreinigung eingesetzt werden müssen. Zudem benötigt die PEFC noch eine entsprechendes Wassermanagementsystem, um eine ausreichende Befeuchtung zu garantieren.

Eine Fallstudie von ika (RWTH Aachen) und Airbus Deutschland GmbH betrachtet Methanol als Energieträger für die Brennstoffzellentypen HT-PEFC und SOFC zur Bordstromversorgung einer Megayacht [59]. Hansen [66] diskutiert einen zusätzlichen Reaktionsschritt zwischen Methanoldampfpreformer und SOFC, um die Kühlung der SOFC zu vereinfachen und damit Luftzahl auf der Kathodenseite zu reduzieren. Mittels der Methanisierung wird das Synthesegas in ein methanhaltiges Brenngas umgewandelt und kann in der SOFC intern unter Wärmezufuhr aus der elektrochemischen Reaktion zu wasserstoffreichem Gas reformiert werden. Dies ermöglicht eine effizientere Kühlung der SOFC. Detaillierte Angaben zu diesen Systemen sind in [25] zu finden.

Ein 320-kW_e MCFC Stack mit LNG als Energieträger wurde von CFC solutions auf einem Versorgungsschiff in der Nordsee installiert und betrieben [60, 11]. Die Betriebsweise der MCFC von CFC solutions wurde von Huppmann ausführlich diskutiert [67]. Da die Entwicklung der MCFC von CFC solutions (derzeit MTU onsite energy, Tognum Gruppe) eingestellt wurde [54], wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Diskussion verzichtet.

2.1.2.5 Bewertung der Ausgangslage

Eine Analyse von maritimen Brennstoffzellensystemen wurde von Peters und Westernberger durchgeführt [25]. Diese Evaluierung betrachtet zwei Fälle:

- die Bordstromversorgung einer Megayacht APU mit 500 kW_e und einer Betriebszeit von 3000 Stunden pro Jahr,
- die Bordstromversorgung eines Containerschiffs mit 3 x 500 kW_e, die an 54 Tagen pro Jahr im Hafen betrieben wird.

Der jährliche Energiebedarf für beide Fälle beträgt 1500 – 2000 MW_eh. Es wurden SOFC und HT-PEFC unter Nutzung der Energieträger Diesel, MGO BtL, LNG und Methanol miteinander verglichen [25]. Die höchsten Wirkungsgrade findet man für die SOFC in Kombination mit den Kraftstoffen LNG oder Methanol mit 50 – 55%. Die Wirkungsgrade von HT-PEFC sind in der Fallstudie [59] mit 25 – 35 % deutlich niedriger angegeben. Emonts et al. [68] geben Werte von 45 % für die Kombination aus Methanol-Dampfpreformierung und HT-PEFC an. Wichmann et al. [69] veröffentlichten 38,5 % für kleine Systeme von 30 W_e für einen „*Golf caddy*“. Die Wasserstoffnutzung wurde für diese Systeme weitaus niedriger angesetzt und beträgt nur 73 % gegenüber 83 % für ein 10 kW_e System [68]. Der Wirkungsgrad einer HT-PEFC mit Reformierung von Dieselmotorkraftstoff erreicht nur 36 % und ist damit etwas geringer als der des konventionellen Dieselmotors mit 36,9 % [59].

Bezieht man die sogenannte „*well to tank*“-Analyse mit in die Überlegungen ein, ergeben sich zwischen den fossilen Energieträgern MGO und Diesel nur kleinere Unterschiede. Der

Aufwand an Primärenergie beträgt für die Her- und Bereitstellung dieser konventionellen Kraftstoffe $0,16 \text{ MJ/MJ}_{\text{Kraftstoff}}$. Bei LNG und Methanol sind die Aufwände mit $0,26$ und $0,61 \text{ MJ/MJ}_{\text{Kraftstoff}}$ etwas höher. Dies führt dazu, dass sich der Wirkungsgrad für die Kombination Methanol/ HT-PEFC trotz des hohen Systemwirkungsgrads von 45% [68] in der Kette auf 28% erniedrigt. Bei der in ADELHEID favorisierten Kombination Diesel/ HT-PEFC beträgt die Abnahme des Wirkungsgrades nur 5% , d.h. im System können 36% und in der Kette werden 31% erreicht. Bei Verwendung von Biokraftstoffen wie BtL fällt der Wirkungsgrad in der Kette auf unter 20% , da der Energieaufwand zur Herstellung dieser Kraftstoffe mit $1,26 \text{ MJ/MJ}_{\text{Kraftstoff}}$ sehr hoch ist.

Vorteilhaft bei der Verwendung von Biokraftstoffen ist die CO_2 -Bilanz. Für eine 500 kW_e HT-PEFC System fallen 453 kg/h CO_2 bei Verwendung von Diesel und 22 kg/h CO_2 für BtL an. Auch die Kraftstoffe LNG und Methanol weisen aufgrund des geringeren C:H-Verhältnisses im Kraftstoff verringerte CO_2 -Emissionen auf.

Auf Grund der Tankgröße spielt die Zeit bis zum Nachfüllvorgang keine große Rolle. Methanol und LNG erfordern jedoch Zusatztanks. Bei diesen ist zu beachten, dass die Speicherdichte beider Kraftstoffe geringer ist als bei Diesel und dieselähnlichen Kraftstoffen.

Peters und Westernberger [25] betrachten ausserdem dem die Wasserbilanzen solcher Systeme. Die Kombination aus HT-PEFC und Methanol weist mit $46 \text{ cl/ (kW}_e \text{ h)}$ die größten spezifischen Produktionsraten für Wasser auf. Wird Diesel in einer autothermer Reformierung eingesetzt beträgt die Rate noch $25 \text{ cl/ (kW}_e \text{ h)}$. Es bleibt anzumerken, dass SOFC Systeme keine oder nur eine sehr eingeschränkte Möglichkeit der Wasserrückgewinnung bieten. Mit einem 500 kW_e HT-PEFC-System können im Methanolbetrieb 2 m^3 Wasser pro Tag erzeugt werden. Zur Abschätzung des Wasserverbrauchs an Bord einer Megayacht kann der durchschnittliche Wasserverbrauch in Deutschland mit 112 l/ Tag herangezogen werden, der aber in Europa im unteren Drittel liegt [70]. Für die 36 Passagiere würden sich dann $4,4 \text{ m}^3/\text{ Tag}$ ergeben. Die Tankkapazität an Bord beträgt 110 m^3 [59]. Damit müsste der Tank ohne Brennstoffzellen alle 25 Tage nachgefüllt werden, mit Brennstoffzellenbetrieb alle 46 Tage. Zum Vergleich benötigt ein Kreuzfahrtschiff ca. 3300 kg/h für 2800 Crewmitglieder und Passagiere [52]. Dieses wird über Umkehrosmoseanlage an Bord aus Meerwasser erzeugt und entsprechend aufbereitet. Eine entsprechende Umrechnung führt zu einem Wasserverbrauch von nur 28 l pro Tag und Passagier. Ein 500 kW_e Brennstoffzellensystem produziert aber nur $3,2 - 5,5 \text{ m}^3$ Wasser pro Tag im Dauerbetrieb und führt nur zu einer geringen Teildeckung des Wasserbedarfs von 1 l/ Tag . Würde man die APU-Leistung auf 4300 kW_e erhöhen, erreicht man $28 - 47 \text{ m}^3$ pro Tag und somit eine spezifische Erzeugung von $10 - 17 \text{ l}$ pro Tag und Passagier. Man erkennt an diesen Zahlen – dass im Gegensatz zur luftfahrttechnischen Anwendung – die Wasserproduktion mit Brennstoffzellen für schiffahrtstechnische Anwendungen keine nennenswerten Vorteile bietet. Aktuelle Ergebnisse von Bensaid et al. [52] für eine KWK-Konfiguration mit MCFC zeigen jedoch auf, dass sich die Wasserbilanz zum Teil nicht schließt und sich sogar ein Wasserbedarf von 77 kg/ h ergibt. Dieser sollte aus der Umkehrosmoseanlage zu decken sein, da er nur 2% der maximalen Produktionskapazität beträgt.

2.1.2.6 Schlussfolgerungen aus dem Projekt "ADELHEID"

Die Betrachtung der Wirkungsgrade, der Wasserproduktion, der Speichergrößen und der CO₂-Emissionen ergeben keine klaren Empfehlungen für ein bevorzugtes Brennstoffzellensystem. Eine technische-orientierte Analyse kann nicht die Gründe für den Einsatz von Brennstoffzellensystemen in Schiffen erfassen. In Bezug auf Freizeit- und Luxusanwendungen liegen die Vorteile im wachsenden Komfort bzw. den Zwang umweltfreundliche Systeme einzusetzen, um die Nutzung einer Bordstromversorgung aufrecht zu erhalten. Damit lassen sich Lärmimissionen, Schadstoffemissionen, Vibrationen, Gerüche und Umweltverschmutzungen auf Megayachten deutlich reduzieren. Im Hinblick auf den Entwicklungsstand des in ADELHEID favorisierten HT-PEFC-Systems mit autothermer Dieselreformierung ergibt sich nur eine langfristige Perspektive für eine technische Anwendung als Bordstromversorgung für Schiffe. Die erforderlichen Leistungen sind 500 kW_e deutlich zu hoch. Derzeitige Planungen sehen zunächst eine Darstellung eines 5-10 kW_e Systems vor. Die Brenngaserzeugungskomponenten lassen sich für eine Leistungsklasse von 50 kW_e hochskalieren. Deutliche Fortschritte müssten aber in der HT-PEFC Stacktechnik erzielt werden. Andere Brennstoffzellentypen stehen entweder nicht in dieser Leistungsklasse zu Verfügung oder erfordern im Falle einer PEFC eine aufwändige Feinreinigung. Eine weitere Herausforderung stellen derzeit die maritimen Kraftstoffe dar. Geht man eher von einer langfristigen Perspektive aus, ergeben sich aber deutlich Verbesserungen in der Kraftstoffqualität.

3 Entwicklung innovativer Reformer

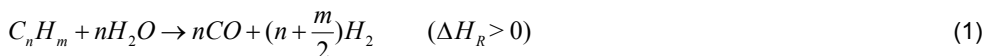
Die Entwicklung innovativer Reformerkonzepte am IEK-3 basiert auf der Kombination von strömungsdynamischen Simulationsrechnungen (CFD) und experimentellen Untersuchungen anhand von Laborexperimenten und Prototypentests. Der Einsatz von CFD Simulationen als wissenschaftliches und ingenieurtechnisches Auslegungswerkzeug erfordert eine fundierte Modellauswahl und Modellbildung, sowie die experimentelle Validierung der Modelle und Simulationsergebnisse. Haupteinsatzgebiet von CFD Simulationen bei der Entwicklung des innovativen Reformers ist dabei die Optimierung der ATR Mischkammer durch ein innovatives Einspritzsystem, sowie die Auslegung der Wärmetauscher und Verdampfer.

Für die Reformer vom Typ ATR AH2 und ATR AH3 wurden die CFD-Simulationen mit der Konstruktion und der Fertigung eng vernetzt. Im Projekt ADELHEID wurde dieses Vorgehen für die Entwurfsphase der Reaktoren AH1-AH3 erfolgreich abgeschlossen. Die wissenschaftlichen Arbeiten hierzu insbesondere auf dem Gebiet der Modellierung sind in der Dissertation von F. Scharf [71] zusammengefasst.

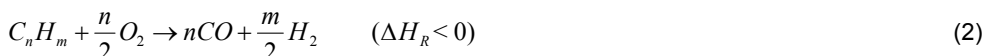
3.1 Chemie der Brenngaserzeugung und der Brennstoffzelle

3.1.1 Reformierung

Da Wasserstoff kein Primärenergieträger ist, muss er per Wasserelektrolyse oder wie in diesem Projekt aus fossilen Brennstoffen erzeugt werden. Die Brenngaserzeugung beinhaltet dabei alle Schritte vom flüssigen Brennstoff bis zur Bereitstellung von wasserstoffreichem Brenngas mit zum Brennstoffzellentyp passender Temperatur und Zusammensetzung. Als Ausgangsstoff werden in diesem Projekt Kerosin und Diesel verwendet. Es gibt drei technisch wichtige Wege, um Wasserstoff aus diesen Ausgangsstoffen herzustellen. Diese sind „*Heated Steam Reforming*“ (HSR), „*Partial Oxidation*“ (POX) und die Kombination der beiden erstgenannten, „*Autothermal Reforming*“ (ATR), [72, 73, 74]. Heated Steam Reforming läuft nach folgender Reaktion ab:



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



Die POX-Reaktion ist stark exotherm und läuft sehr schnell ab, was sich vorteilhaft auf Lastwechsel im Reaktor auswirkt, die dadurch kaum eine Zeitverzögerung aufweisen [72]. Bei Temperaturen > 1000 °C läuft die POX-Reaktion ohne Katalysator, unterhalb davon werden Edelmetall-Katalysatoren eingesetzt [75]. Bei der autothermen Reformierung laufen durch genaue Einstellung von Temperatur, Druck, O₂/C- und H₂O/C-Verhältnissen beide

Reaktionen parallel ab. Der Vorteil der autothermen Reformierung im Vergleich zum Steam Reforming liegt darin, dass keine externe Wärme in den Reforming-Reaktor eingebracht werden muss. Ebenso muss nur ein Teil der entstehenden Wärme extern abgeführt werden, während der andere Teil unmittelbar durch das endotherme Steam Reforming verbraucht wird. Diese Form der Wärmeintegration steigert die Effizienz der Reformierung für diese Anwendung stark im Vergleich zu HSR oder POX [76]. Außerdem werden durch den Wegfall von Wärmetauschern Kosten und Platz gespart. Im ATR-Reaktor laufen zwei weitere wichtige Nebenreaktionen ab:

Wasser-Gas-Shift



Methanisierung



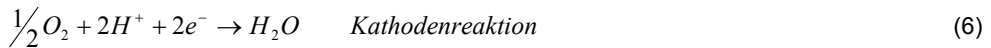
Die Wasser-Gas-Shift-Reaktion ist eine erwünschte Reaktion, da sie den Wasserstoffgehalt des Reformats erhöht. Sie findet daher auch noch separat zur Gasnachbehandlung in einem nachgeschalteten Reaktor statt. Die Methanisierung hingegen ist unerwünscht, da sie zum einen Produkt-Wasserstoff verbraucht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

3.1.2 Gasnachbehandlung

Nach dem ATR-Reaktor enthält das Produktgas ca. 10 % CO. Die benutzte HT-PEFC verträgt im Normalbetrieb jedoch nur CO-Gehalte bis 1 %. Ein übliches Verfahren zur Gasnachbehandlung ist das Wasser-Gas-Shift-Verfahren nach obengenannter Gleichung. Wenn diese Reaktion zur Verringerung des CO-Gehalts eingesetzt wird, findet sie oftmals in zwei räumlich getrennten Stufen statt: Die Hochtemperatur-Shift (HTS) läuft z.B. bei 573 – 783 °C an Fe/Cr-Oxid-Katalysatoren ab, die Niedrigtemperatur-Shift (*low temperature shift*, LTS) z.B. bei 453 – 543 °C an Cu/ZnO-Katalysatoren [77], S. 78]. In der HTS-Stufe wird die günstige Kinetik bei hohen Temperaturen ausgenutzt und das Kohlenmonoxid reagiert schnell bis zum entsprechenden Gleichgewicht von ca. 3 %. Die Reaktion in der LTS-Stufe läuft deutlich langsamer ab, dort kann aber der CO-Gehalt auf 1 % gesenkt werden, da tiefe Temperaturen das Gleichgewicht weiter in Richtung H₂/CO₂ verschieben.

3.1.3 Brennstoffzelle

In der Brennstoffzelle findet die elektrochemische Reaktion nach folgenden Gleichungen statt:



3.1.4 Katalytbrenner

In einer Brennstoffzelle wird kein 100%-iger Umsatz von Wasserstoff erreicht. Daher wird der wasserstoffhaltige Restgasstrom aus der Brennstoffzelle, im Falle der HT-PEFC das Anodenabgas, verbrannt. Bei Niedertemperatur-Brennstoffzellen wird bevorzugt die katalytische Verbrennung statt der Verbrennung mit offener Flamme angewendet. Die Vorteile der katalytischen Verbrennung liegen in der niedrigen Betriebstemperatur, der daraus folgenden praktisch NO_x freien Verbrennung und in der gleichbleibend hohen Effizienz bei unterschiedlichen Gasmengen [73]. Die Reaktionswärme, die im sogenannten Katalytbrenner oder Catalytic Anode Gas Burner (CAB) entsteht, kann zur Vorwärmung und Verdampfung der Edukte genutzt werden.

3.2 Dieseleinspritzung

Im Rahmen des Projektes ADELHEID wurde ein autothermer Reformer für die Integration in HT-PEFC Brennstoffzellensystemen entwickelt. Zwei konkrete Schwerpunkte der Reformerentwicklung waren dabei die

- Verbesserung der Dynamik des Reformers durch Entwicklung eines neuen Kerosin-Einspritzsystems und die
- Verbesserung der Gemischbildung der Reaktionsedukte mit positiver Auswirkung auf die Lebensdauer des Katalysators.

Beide Entwicklungsziele wurden entscheidend durch die Kraftstoffeinspritzung beeinflusst. Die Hauptanforderungen des Reformers an das Einspritzsystem sind dabei eine möglichst feine Zerstäubung des Kraftstoffs um eine schnelle und rußfreie Kraftstoffverdampfung zu gewährleisten, sowie die Modularbarkeit des Systems in einem breiten Leistungsbereich (20 % bis 120 %). Als Kraftstoffe der autothermen Reformierung wurden Mitteldestillate wie Diesel oder Kerosin aber auch synthetisch erzeugte Kraftstoffe eingesetzt. Die Einspritzung solcher Kraftstoffe spielt in vielfältigen weiteren Technologiebereichen eine wichtige Rolle:

- Heizungs- und Brennerbau [78]
- Automobilbereich (Vergaser, Kraftstoffeinspritzung) [79], [80]
- Chemie (Verdampfung, Gemischbildung) [81]

Die nachfolgende Literaturübersicht soll einen Überblick über die für die Zerstäubung von Mitteldestillaten gängigen Einspritzsysteme (Einspritzdüsen) und deren grundlegende Funktionsweise geben. Des Weiteren werden typische Anwendungen vorgestellt und ein Kriterienkatalog zur Düsenauswahl erarbeitet. Gängige Einspritzsysteme aus anderen Technologiebereichen, die für die Zerstäubung von Mitteldestillaten technisch nicht relevant sind, werden im Folgenden nicht berücksichtigt.

3.2.1 Charakterisierung von Tropfensprays

Tropfensprays lassen sich anhand einiger weniger Kenngrößen charakterisieren [83], [84]. Für ein monodisperses Tropfenspray mit einem Tropfendurchmesser von d_{Tr} lässt sich die Anzahl n der Tropfen aus dem Fluidmassenstrom $\dot{m}_0$ und der Dichte ρ berechnen:

$$n = \frac{6 \cdot \dot{m}_0}{\pi \cdot \rho \cdot d_{Tr}^3} \quad (8)$$

Die Gesamtoberfläche des Tropfensprays A_S ergibt sich dabei zu:

$$A_S = \frac{6 \cdot \dot{m}_0}{\rho \cdot d_{Tr}} \quad (9)$$

Die Gesamtoberfläche des Tropfensprays entspricht der Zweiphasengrenze zwischen Kraftstoff und kontinuierlichem Fluid und spielt eine entscheidende Rolle bei einer Verdampfung von Kraftstofftropfen. Die nötige Arbeit zum Erzeugen des Tropfensprays W lässt sich aus der Oberflächenspannung σ und der freien Oberfläche der Ausgangsströmung A_0 berechnen:

$$W = \sigma \cdot (A_S - A_0) \quad (10)$$

Die zum Verrichten dieser Arbeit nötige Energie wird dem System je nach Düsenart und Einspritzsystem auf unterschiedliche Art und Weise zugeführt. Eine weitere wichtige Kenngröße ist die Geometrie des Tropfensprays (Kegel, Strahl) und dabei besonders die lokale Beladung (Massenstromverhältnis) der kontinuierlichen Phase:

$$\mu = \frac{\dot{m}_{Tr}}{\dot{m}} \quad (11)$$

Bei dispersen Tropfensprays wird die Größe der Tropfen im Spray durch die Tropfengrößenverteilung charakterisiert.

3.2.2 Theorie der Zerstäubungsmechanismen

Die Zerstäubung von Fluiden wird in technischen Anwendungen durch eine Vielzahl unterschiedlicher Einspritzsysteme realisiert. Diese unterscheiden sich nicht nur in Art und Bauweise der Düsen, sondern auch in den zugrunde liegenden Zerstäubungsmechanismen. Für technisch relevante Einspritzdüsen lassen sich drei Hauptzerfallsmechanismen identifizieren [83], [84].

3.2.2.1 Zerfall von Flüssigkeitsstrahlen

Im einfachsten Fall verlässt das Fluid die Düse in einem Flüssigkeitsstrahl. Flüssigkeitsstrahlen zerfallen in unterschiedlichen Zerstäubungsregimen. Bei sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten kommt es zu einem einfachen Abtropfen des Fluids am Düsenaustritt. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit kommt es bei niedrigen Reynoldszahlen zum Rayleigh'schen Strahlzerfall. Mit steigenden Reynoldszahlen zerfällt der Strahl im sogenannten ersten Windinduzierten Bereich. Der Einfluss der Oberflächenspannung beschleunigt den Strahlzerfall. Die entstehenden Tropfen liegen in der Größenordnung des Strahldurchmessers am Ort des Zerfalls. Bei einer weiteren Steigerung der Reynoldszahlen findet der Strahlzerfall im zweiten windinduzierten Bereich statt. Der Strahlzerfall wird durch die Kräfte zwischen dem Flüssigkeitsstrahl und dem umgebenden Gas dominiert. Der Tropfendurchmesser liegt unterhalb des Strahldurchmessers am Ort des Zerfalls. Ab einer für die jeweilige Düsenbauart spezifischen Reynoldszahl kommt es im Nahbereich der Düse zum turbulenten Zerfall des Fluidstrahls. Das entstehende Tropfenspray besteht aus einer Vielzahl kleiner Tropfen mit einem breiten Tropfengrößenspektrum [83], [84]. Detaillierte Angaben sind von Scharf et al. [85] veröffentlicht worden.

Zerfall von Flüssigkeitslamellen und Flüssigkeitsfäden

Im zweiten relevanten Zerfallsmechanismus verlässt das Fluid die Düse in Form eines Flüssigkeitsfilms. Dieser kann beispielsweise durch eine Rotation des Fluids oder das Auftreffen eines kompakten Strahls auf eine ebene Platte erzeugt werden. Im Strömungsverlauf nimmt die Lammellendicke mit steigender Entfernung vom Düsenaustritt ab. Bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten kommt es zur sogenannten Radwulstkontraktion ($We < 1640$). Hierbei zieht sich die Lamellenoberfläche am Ende des Films aufgrund der Oberflächenspannung zusammen und bildet als äußere Begrenzung einen wulstförmigen Ring. Dieser zerfällt im weiteren Verlauf in relativ grobe Tropfen. Aufgrund der großen Tropfendurchmesser ist dieser Zerfallsmechanismus für die Technik nicht von Bedeutung. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit ($We > 1640$) zerfällt der Film durch aerodynamisches Zerwellen. Durch intensive Wechselwirkungen zwischen der Lamelle und der umgebenden Gasphase bilden sich dabei Wellen in der Lamelle aus. Am Ende der Lamelle lösen sich dadurch einzelne Flüssigkeitsringe welche in kleine Tropfen zerfallen. Bei hohen Weberzahlen ($We \gg 1640$) kommt es analog zum turbulenten Strahlzerfall zum turbulenten Lamellenzerfall in unmittelbarer Düsennähe. Der mittlere Tropfendurchmesser wird kleiner, die Tropfengrößenverteilung nimmt jedoch zu. Düsen die auf Lamellenzerfall basieren bilden bei gleichen Rahmenbedingungen (gleiches Δp , gleicher Öffnungsdurchmesser, gleiches Fluid) feinere Tropfen als eine auf dem Strahlzerfall basierende Düse [83], [84]. Detaillierte Angaben sind von Peters et al. [86] veröffentlicht worden.

3.2.2.2 Tropfenzerfall im Gasstrom

Die Zerstäubung mit Hilfe eines Zerstäubungsfluids basiert im Gegensatz zum Strahl- oder Lamellenzerfall auf einer Zweiphasenströmung. Die zum Zerstäuben der Flüssigkeit benötigte Energie wird über die Gasphase zugeführt (Δp Gasphase, Strömungsimpuls).

Erreichen die aerodynamischen Kräfte die auf den Tropfen wirken die Größenordnung der den Tropfen stabilisierenden (bildenden) Oberflächenspannung kommt es zum Zerfall. Der Tropfen zerfällt ebenso, sobald die Deformation des Tropfens einen kritischen Wert übersteigt. Der dritte Zerfallsmechanismus basiert auf der Ausbildung einer Tropfenoszillation in Folge der Deformation. Liegt die Oszillationsfrequenz in der Nähe der Eigenfrequenz der Tropfen kommt es zum Zerfall durch Resonanz (Resonanzkatastrophe) [83], [84].

3.2.3 Gängige Düsenbauarten

In Abschnitt 3.2.2 wurden die generellen Zerfallsmechanismen bei der Zerstäubung von Fluiden beschrieben. Eine alleinige Charakterisierung von Einspritzsystemen anhand dieser zugrunde liegenden Zerstäubungsmechanismen ist jedoch unzureichend. Für die technische Praxis sind ebenso Düsentyp sowie die spezifische Bauform der Zerstäuber entscheidend. In diesem Kapitel wird eine Übersicht über wichtige Zerstäubungsdüsen gegeben und darauf aufbauend werden die für die Einspritzung von Mitteldestillaten relevanten Systeme identifiziert und vorgestellt.

3.2.3.1 Übersicht

Technische Zerstäubungsdüsen lassen sich in vier Grundtypen aufteilen [83], [84]:

- Einstoff-Druckdüsen zerstäuben das Fluid mit Hilfe der über den Druck in das Fluid eingebrachten Energie. Einstoff-Druckdüsen sind verhältnismäßig preiswert und können als strahlbildende oder lamellenbildende Düse ausgelegt werden. Auf dem turbulenten Strahlzerfall basierende Einstoff-Druckdüsen werden als Turbulenzdüsen bezeichnet.
- Zweistoffdüsen zerstäuben das Fluid in einem zweiten gasförmigen Medium. Die Energie zur Zerstäubung wird in der Regel über die Gasströmung zugeführt. Wird Luft als Zerstäubungsgas eingesetzt, spricht man von pneumatischen Düsen.
- Mechanische Zerstäuber sind Einstoffdüsen in denen ein auf einer Oberfläche der Düse gebildeten dünnen Fluidfilm zerstäubt wird. Die dazu benötigte Energie wird über eine Rotations- oder Vibrationsbewegung zur Verfügung gestellt.
- Zu den Sonderzerstäubern gehören unter anderem Pralldüsen und elektrostatische Zerstäubungssysteme.

Abb. 12 gibt eine Übersicht über gängige Zerstäubungsdüsen. Die in der technischen Praxis für die Zerstäubung von Mitteldestillaten relevanten Düsenbauformen sind grau hinterlegt und werden im Folgenden kurz vorgestellt und diskutiert.

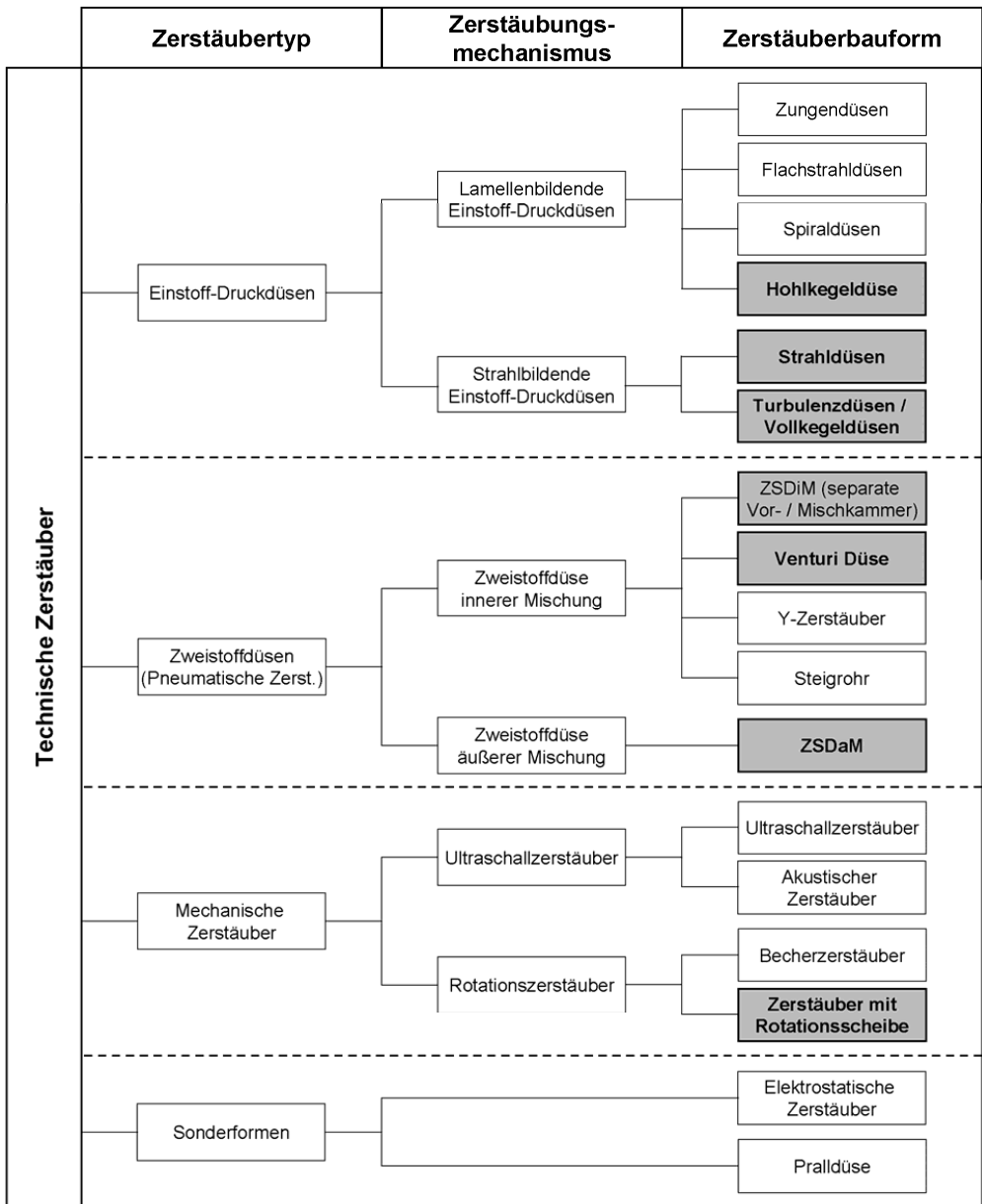


Abb. 12: Übersicht über gängige Zerstäuberbauformen [83-88]

3.2.3.2 Dralldruckdüse (Hohlkegeldüse)

Die Dralldruckdüse ist eine lamellenbildende Einstoff-Druckdüse. Der Kraftstoff wird in der axialen Bauweise der Düse unter Druck durch tangentielle Schlitze in eine Umlaufkammer geführt. Hier bildet sich ein Drall aus, der die Druckenergie in Rotationsenergie umsetzt. In der tangentialen Bauweise wird das Fluid direkt tangential in die Rotationskammer geleitet.

Am Austritt der Rotationskammer entsteht eine rotierende Flüssigkeitslamelle, welche als Hohlkegel durch die Düsenöffnung austritt. Durch die kinetische Energie der Rotation wird, wie in Abschnitt 0 beschrieben, die Oberflächenspannung des Films überwunden, so dass dieser in eine Vielzahl feiner Tropfen zerfällt.

Typische Düsendurchmesser der Dralldruckdüse liegen zwischen 0,1 mm und 2,5 mm [10]. Der zur Zerstäubung benötigte Druck variiert dabei mit der Größe der Düsenöffnung und dem Kraftstoffdurchsatz ($p_{\min}(0,1 \text{ mm}) \approx 6 \text{ bar}$, $p_{\min}(2,5 \text{ mm}) \approx 1 \text{ bar}$). Die Tropfengröße liegt dabei in der Größenordnung von 20 μm bis 30 μm bei Düsen kleiner Öffnung bis hin zu Tropfen mit einem Durchmesser von bis zu 260 μm bei Düsen großer Öffnung (vgl. Abb. 13). Bei minimalem Düsendurchmesser (0,1 mm) und dem dazugehörigen minimalen Druck (6 bar) können Volumenströme in der Größenordnung von 0,014 l/min realisiert werden. Daraus ergibt sich für einen mit Mitteldestillaten betriebenen Brenner eine minimale thermische Leistung von etwa 7 kW_{th} bei kontinuierlicher Eindüsung durch eine Dralldruckdüse [90]. Je nach Düsengeometrie können unterschiedliche Sprühbilder realisiert werden. In der Regel bildet sich jedoch ein hohlkegelförmiges Sprühbild aus, wodurch auch der Begriff Hohlkegeldüse für eine Dralldruckdüse verwendet wird. Bei Dralldruckdüsen besteht durch die schmalen Drallschlitze die Gefahr der Verstopfung durch Verkokung. Daher müssen Düse und Düsenstock bei Bedarf gekühlt werden um so ein thermisches Cracken des Mitteldestillates in der Düse zu verhindern. Aufgrund der sehr feinen und homogenen Zerstäubung des Mitteldestillates werden Dralldruckdüsen als Standarddüse zur Verdampfung (in einer heißen Gasphase) und Gemischbildung von Kraftstoffen genutzt. Dralldruckdüsen sind in Brennern unterschiedlichster Ausführung weit verbreitet. Die Dralldruckzerstäubung ist dabei der Stand der Technik für Systeme ab einer Leistung von 7 kW_{th} . Erprobte und bewährte Einsatzgebiete sind der Heizungs- und Brennerbau [78, 87, 88]. Aufgrund der guten Sprayeigenschaften und der geringen Systemanforderungen werden Dralldruckdüsen im Bereich der Reformierung in mobilen Brennstoffzellen APUs eingesetzt [81, 91, 92]. In vielen Beschreibungen von Reformersystemen wird das Zerstäubungssystem einfach Düse oder Druckdüse genannt, ohne die genaue Bauform zu spezifizieren [50, 93, 94].

Aufgrund der bei gleichen Bedingungen im Vergleich mit anderen Druckdüsen besseren Eigenschaften ist hier davon auszugehen, dass auch in diesen Systemen Dralldruckdüsen eingesetzt werden. Das gängigste Modell zur Beschreibung von Dralldruckdüsen stammt von Schmidt et. al. [95]. Dieses Modell wird unter anderem auch in der CFD-Software Fluent verwendet [96], welche am IEF-3 bei der Weiterentwicklung des ATR zum Einsatz kommt.

3.2.3.3 Turbulenzdüsen (Vollkegeldüsen)

Turbulenzdüsen sind einfache Einstoff-Druckdüsen, bei denen es am Düsenaustritt zu einem turbulenten Zerfall des Kraftstoffstrahls kommt. Entscheidend für das Zerstäuberprinzip ist eine Strömung mit hoher Reynolds- und Weberzahl. Die Zerstäubungsqualität wird dabei wie in 3.2.2.1 beschrieben besonders durch die Strömungsgeschwindigkeit (möglichst groß) und die Viskosität des Fluids (möglichst klein) bestimmt. Die einfachste Bauart der Turbulenzdüse ist die Lochdüse, eine einfache Bohrung aus der das Fluid mit einer bestimmten Geschwindigkeit austritt. Der turbulente Strahlzerfall kann in der Düse konstruktiv durch häufige Richtungswechsel der Strömung, große Strömungsquerschnitte, abrupte Querschnittsänderungen, raue Oberflächen und mechanische Schwingungen unterstützt

werden. Je nach Düsengeometrie lassen sich unterschiedliche Sprühbilder realisieren (Flachstahl, Rund, Eckig) [82 - 84, 90, 99 - 103]. Aufgrund des einfachen Düsenkonzeptes sind Turbulenzdüsen verhältnismäßig preiswert. Da sie im Vergleich zu Dralldruckdüsen größere Tropfendurchmesser erzeugen, kommen Turbulenzdüsen vor allem in Anwendungen zum Einsatz in denen die möglichst feine Zerstäubung des Mitteldestillates nicht grundlegend für die Funktion ist. Typische Anwendungsbeispiele sind hier wieder der Heizungs- und Brennerbau [78].

Hohlkegeldüsen

Volumetrisch mittlere Tropfengröße in Mikrometer

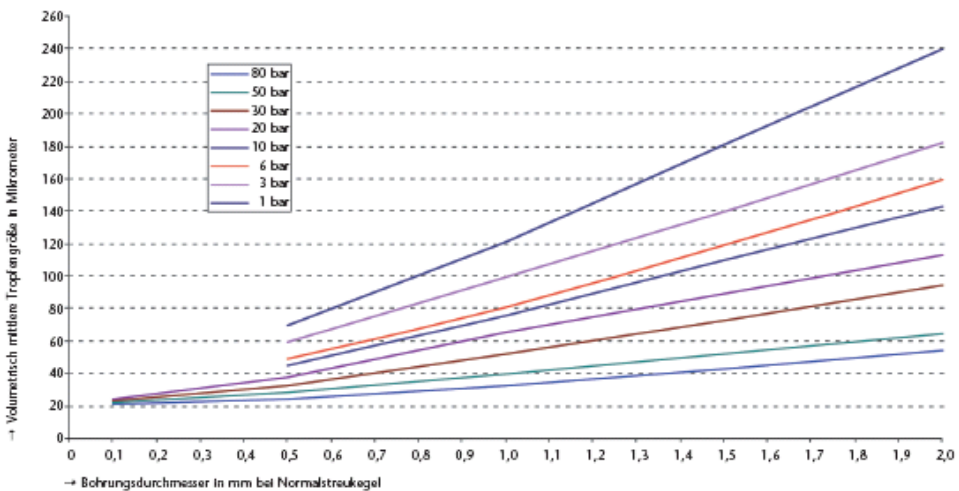


Abb. 13: Tropfengröße als Funktion des Düsendurchmessers und des Betriebsdruckes [90].

Turbulenzdüsen werden auch bei der Verdampfung und Gemischbildung von Mitteldestillaten in einer heißen Gasphase eingesetzt. Aufgrund des gröberen und ungleichmäßigeren Sprays sind Dralldruckdüsen hierfür jedoch besser geeignet. Trotzdem werden auch Vollkegeldüsen in Reformersystemen für Brennstoffzellen APUs verwendet [97].

Kommt es bei der Einspritzung zu keinem turbulenten Zerfall spricht man von Strahldüsen. Diese finden zum Beispiel in der Reinigungstechnik Anwendung, sind für das Zerstäuben von Mitteldestillaten jedoch nicht relevant.

3.2.3.4 Einspritzventil

Einspritzventile (Injektoren) kommen vor allem im Automobilbereich zum Einsatz. Vom Zerstäubungsprinzip her basiert das Einspritzventil auf dem Zerfall eines Flüssigkeitsstrahls. Die Besonderheit des Einspritzventils ist dabei die Modulation über die Frequenz der Einspritzung. Hauptbestandteil von Einspritzventilen ist daher der eigentliche Ventilmechanismus. Das einfachste Ventilprinzip basiert auf einer einfachen Feder, welche das Ventil im normalen Betrieb schließt. Die Feder wird über den Fluidruck gesteuert. Überschreitet

dieser einen voreingestellten Wert, öffnet das Ventil und das Mitteldestillat wird eingespritzt. In modernen *common-rail* Systemen wird das Ventil magnetisch oder über Piezoelemente gesteuert [79, 80, 104, 105]. Die Modulation der Einspritzung erfolgt über die Öffnungsfrequenz des Ventils. Durch Voreinspritzungen sind dabei in der Brennkammer besser Verbrennungsergebnisse erzielbar. Die eigentliche Düse des Einspritzventils basiert auf dem Strahlzerfall und entspricht damit den unter 3.2.3.3 diskutierten Strahl- und Turbulenzdüsen. Die Düse kann als einfache Lochdüse oder als Mehrlochdüse [98] ausgeführt werden. Das Sprühbild ist dabei wie in 3.2.2 beschrieben von der Düsen-gestaltung, dem Druck und der Strömungsgeschwindigkeit abhängig.

3.2.3.5 Venturidüse

In der Venturidüse wird der Kraftstoff im engsten Querschnitt eines Venturirohrs in den Zerstäubungsgasstrom eingeleitet. Somit zählt die Venturidüse zu den Zweistoffdüsen. Die Zerstäubung erfolgt durch den Impuls der Gasströmung (vgl. Abschnitt 3.2.2.2). Im engsten Querschnitt hat die Strömung die größte Geschwindigkeit und den größten Impuls. Die Modulation einer Venturidüse erfolgt entweder über die direkte Regelung des Gas- und Kraftstoffstroms (Einspritzung des Kraftstoffs), oder über ein Nadelventil in der Düse selbst. Um eine gleichbleibende Zerstäubungsqualität von Venturidüsen zu gewährleisten, muss die Düse überkritisch ausgelegt werden. Dabei liegt im engsten Querschnitt der Düse immer Schallgeschwindigkeit vor. Die Modulation hat somit keinen Einfluss auf die Zerstäubungsqualität. Venturidüsen werden technisch vor allem zur Zerstäubung und Gemischbildung in Vergasern genutzt. Im Automobilbereich wird die Vergasertechnologie häufig durch eine Direkteinspritzung ersetzt.

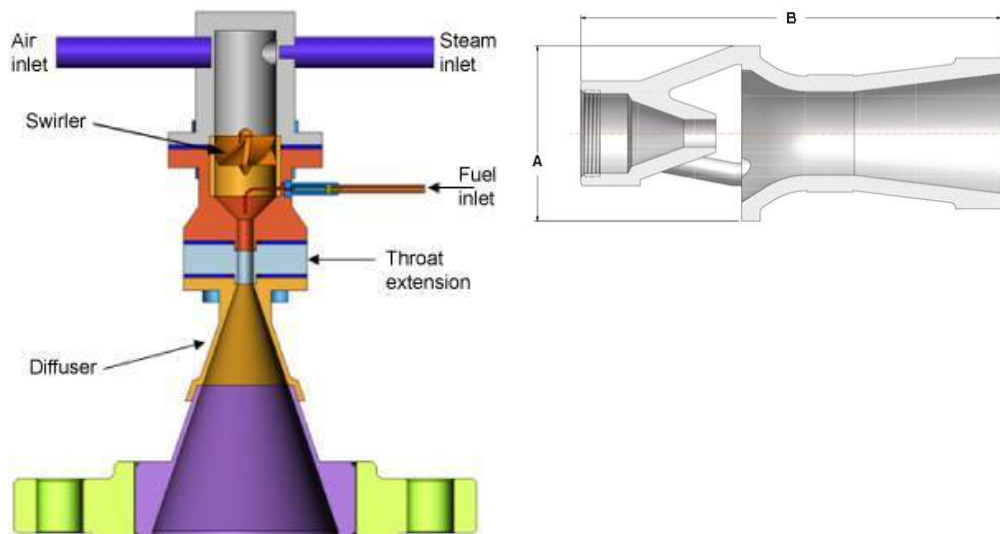


Abb. 14: Venturidüse für ein Reformersystem [106] (links) und Venturimixer [109] (rechts)

Im Bereich der Brenntechnik sind Venturidüsen nicht erprobt und erfordern eine aufwendige und schwierige Auslegung. Dennoch kommen Venturidüsen in Reformersystemen für Brennstoffzellen APUs zum Einsatz. Die linke Graphik in Abb. 14 zeigt einen Swirl-Venturi-Mixer, der für einen Reformer entwickelt wurde [106, 107, 108]. Als Zerstäubungsmedium dient hier ein Luft-Dampf Gemisch, welchem vor dem Eintritt in die Venturidüse eine zusätzliche Rotationsbewegung aufgeprägt wird. Generell zeichnet sich ein Venturirohr durch gute Mischungseigenschaften aus. Durch die hohe Geschwindigkeit und den engen Querschnitt in der Mitte kommt es zu einer starken Vermischung im Gasstrom. Durch die anschließende Entspannung wird das Gasgemisch weiter homogenisiert und verteilt sich gleichmäßig über den Umfang. Daher finden sich Kombinationen von Düsen und Venturirohren (siehe Abb. 14 (rechts)) in vielfältigen Mischungsanwendungen. Der am IEK-3 entwickelte Reformer greift dieses Prinzip in der Mischkammergestaltung zweimal auf (Verengung der Dampfzufuhr mit mittlerer Kraftstoffeinspritzung und Verengung der Mischkammer hinter der Luftzufuhr) [81]. In einem Sonderfall der Venturidüse sind Gas und Flüssigkeitsstrom vertauscht. Eine solche Düse, in welcher der Kraftstoff das Venturirohr durchströmt und die Luft am engsten Querschnitt eingeleitet wird auch in Reformern eingesetzt [110].

3.2.3.6 Zweistoffdüse äußerer Mischung (ZSDaM)

Bei Zweistoffdüsen äußerer Mischung erfolgt die Zerstäubung des Mitteldestillates außerhalb der eigentlichen Düse gemäß der in Abschnitt 1.2.3 diskutierten Phänomene. Durch den Tropfenzerfall in einem Zerstäubungsgas lassen sich auch Flüssigkeiten hoher Viskosität zerstäuben. Die Kraftstoffzufuhr erfolgt bei geringfügigem Überdruck, drucklos oder bei leichtem Unterdruck. Dabei wird der Wasserstrahlpumpeneffekt ausgenutzt. Als Zerstäubermedium wird je nach Anwendungsfall Luft und/oder Wasserdampf verwendet [111], [112]. Luft bietet sich dabei für Brenner oder POX als Zerstäubungsmedium an, Wasserdampf für die Dampfreformierung (SR). Luft wird in einem Druckbereich von 0,5 bis 1 bar für Mitteldrucksysteme und 6 bis 8 bar für Hochdrucksysteme zugeführt. Bei Dampf als Zerstäubermedium liegt das Druckniveau zwischen 2 und 8 bar. Die Austrittsgeschwindigkeit des Kraftstoffs liegt in der Größenordnung von 1 m/sec [83], [84]. ZSDaM zeichnen sich durch Düsenöffnungen mit weiten Querschnitten (1 mm bis 10 mm) aus, wodurch kaum Probleme mit Ablagerungen auftreten. Die Modulation des Einspritzsystems ist in einem Verhältnis von 1:10 ohne Einbußen und bei gleich bleibender Sprayqualität möglich [113], [114]. ZSDaM weisen aufgrund der Verdichtung des gasförmigen Zerstäubermediums einen höheren Energieaufwand als Dralldruckdüsen aus. Bei einer feinen Zerstäubung zeichnen sich ZSDaM durch eine enge Tropfenverteilung aus. ZSDaM sind nicht für im Rahmen eines Start-up Verfahrens aufgeheizte Systeme geeignet. Bei Einbringung des Kraftstoffes in eine durchgeheizte Düse kann es zur Verkokung kommen.

Das Prinzip einer Zweistoffdüse äußerer Mischung wird in vielen Reformersystemen durch eine konstruktive Anpassung der Luft- bzw. Dampfzufuhr an die Einstoffdüse umgesetzt (Abb. 15) [115], [55]. Dabei dient die Anordnung der Eduktzuführungen nach der Art einer Zweistoffdüse nur der Gemischbildung. Die Zerstäubungsqualität und der systemtechnische Aufwand der Zerstäubung des Kraftstoffes richten sich nach der verwendeten Einstoffdüse. Im ATR AH 2 des IEF-3 bildet die Dampfzufuhr, wie schon beschrieben, einen quasi parallelen Kanal mit den Düsenflanken. Dieses Konzept ermöglicht eine gute Durchmischung und Verdampfung des Kraftstoffes.

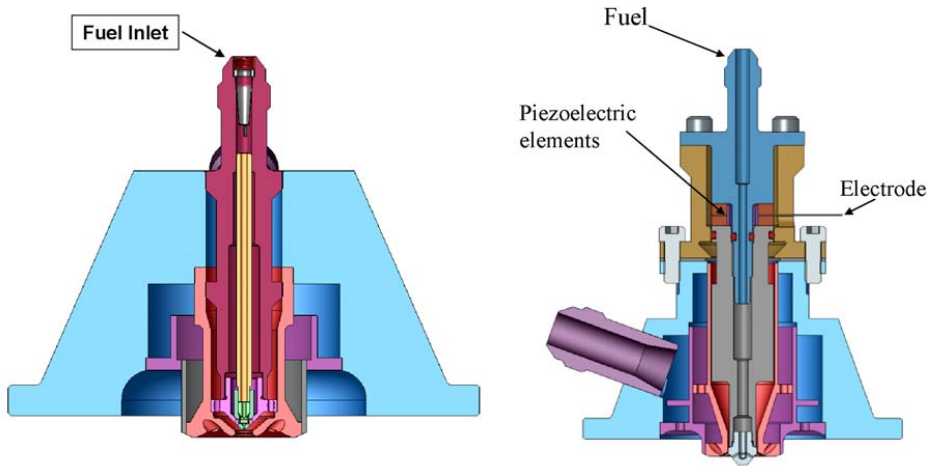


Abb. 15: Einstoffdüse mit Anordnung der Luft- und Dampfung nach dem Prinzip einer ZSDaM, Dralldruckdüse (links), Piezo-Injektor (rechts) [115]

3.2.4 Zweistoffdüse innerer Mischung (ZSDiM)

Bei Zweistoffdüsen innerer Mischung (ZSDiM) wird der Kraftstoff im Inneren der Düse mit dem Zerstäubungsgas gemischt und tritt als Zweiphasenströmung aus der Düse aus. Dieser Düsentyp zeigt die gleichen Vor- und Nachteile wie ZSDaM. Der Kraftstoff muss hier im Gegensatz zu ZSDaM mit leichtem Überdruck zugeführt werden. Aufgrund der inneren Mischung steigt die Gefahr von unerwünschten Reaktionen und Ablagerungen in der Düse.

3.2.4.1 Rotationszerstäuber

Die Zerstäubung von Kraftstoffen in einem Rotationszerstäuber erfolgt durch Fliehkräfte an einem rotierenden Körper (Becher oder Scheibe). Der Kraftstoff wird der Düse drucklos zugeführt und bildet einen dünnen Film auf dem Rotationskörper aus. Der Rotationskörper erreicht an seiner Außenkante Geschwindigkeiten bis zu 300 m/s. Je nach Rotationsgeschwindigkeit, Geometrie des Rotationskörpers und den Fluideigenschaften kommt es an der Kante zum Abtropfen, Strahlzerfall, Fäden- oder Lamellenzerfall. Die Tropfengröße und Geometrie des entstehenden Sprays hängen ebenfalls von der Rotationsgeschwindigkeit und der Geometrie des Rotationskörpers ab. Die zum Zerstäuben benötigte Rotationsenergie wird der Düse über einen externen Antrieb, oft ein Gebläsemotor, zugeführt. Mit Rotationszerstäubern können auch Flüssigkeiten mit einer hohen Viskosität zerstäubt werden. Die Tropfengröße lässt sich dabei über die Rotationsgeschwindigkeit regeln. Bei einer feinen Zerstäubung weisen Rotationszerstäuber ein enges Tropfengrößenspektrum auf. Die Regelung der Rotationsgeschwindigkeit ermöglicht ebenso eine gute Modulation der Düse. Aufgrund der bewegten Teile ist eine Rotationsdüse wartungsintensiv. Dabei sind die Düsen deutlich teurer als Standard-Dralldruckzerstäuber oder Turbulenzdüsen.

3.2.4.2 Sonderbauformen

Bei der Reformierung von Kraftstoffen für mobile Brennstoffzellen APUs kommen auch Ultraschallzerstäuber zum Einsatz. Diese können als Einstoffdüse [116] oder Zweistoffdüse [117] ausgeführt sein. In einem Einstoff-Ultraschallzerstäuber wird der Kraftstoff über einen Resonator angeregt, so dass es nach den in Abschnitt 0 diskutierten Mechanismen zu einem Tropfenzerfall kommt. In der Zweistoffdüsenbauweise werden die Tropfen in einem Gasstrom zusätzlich durch Schallwellen angeregt. Der Tropfenzerfall verläuft hiernach den in Abschnitt 3.2.2.2 diskutierten Mechanismen (Tropfenoszillation).

3.2.5 Kriterienkatalog zur Düsenauswahl

Einspritzsystem zur Verdampfung von Kraftstoff werden für unterschiedliche Verdampfungsmechanismen verwendet: Bei der Volumenverdampfung verdampft das Tropfenspray in einem heißen Gas. Für eine gute Verdampfung sind kleine Tropfengrößen sowie eine gleichmäßige Verteilung der Tropfen im Gas wichtig. Bei der Oberflächenverdampfung wird der Kraftstoff direkt auf die Oberfläche eines Verdampfers aufgesprüht und in die Dampfphase überführt. Kleine Tropfengrößen und eine homogene Tropfenverteilung über die Oberfläche fördern auch hier die Verdampfung, es sind jedoch auch größere Tropfen oder Kraftstoffstrahlen möglich. Eine Sonderform der Verdampfung bildet der Entspannungsverdampfer. Hier wird der flüssige Kraftstoff bei hohem Druck (100 bar) auf eine Temperatur von etwa 300 °C gebracht und dann über eine Düse entspannt wodurch der Kraftstoff verdampft.

Am IEK-3 soll der Kraftstoff im ATR in überhitztem Nassdampf eingespritzt und verdampft werden. Neben der Verdampfung ist die Bildung eines homogenen Gemischs aus Kraftstoff, Wasserdampf und zusätzlich eingebrachter Luft grundlegend für die Funktion des ATR. Daraus leiten sich systemtechnische und verfahrenstechnische Anforderungen an das Einspritzsystem ab.

3.2.5.1 Systemanforderungen

Das Einspritzsystem wird idealer Weise mit einer Einstoff-Druckdüse realisiert, so dass die zur Zerstäubung benötigte Energie einfach über den Druck des Fluids eingebracht werden kann. Somit ist keine zusätzliche mechanische Energie oder das energieaufwendige Verdichten eines Gasstroms nötig. Bei einer Zweistoffdüse mit Wasserdampf als Zerstäuber gas kann der verdichtete Dampf jedoch über die im System integrierten Verdampfer bereitgestellt werden. Die Modulierbarkeit des Systems sollte den Betrieb im Lastbereich von 20% bis 120% des Auslegungspunktes ermöglichen. Die entspricht einem Verhältnis von 1:6. Im Betrieb ist, um das Gesamtsystem so einfach wie möglich zu halten, idealer Weise keine Kühlung des Einspritzsystems nötig. Das Einspritzsystem muss den Start-up des Systems mit heißem Wasserdampf, bzw. heißer Luft erlauben. Bei einer Zweistoffdüse führt hier die Aufheizung des Systems mit Wasserdampf zu einer starken Aufheizung der Düse. In der so aufgeheizten Düse kann es bei Zuleitung des Kraftstoffs zu Verkokungsreaktionen und Ablagerungen kommen.

3.2.5.2 Verfahrenstechnische Anforderungen

Die verfahrenstechnischen Anforderungen des Systems beziehen sich auf die für die erfolgreiche Verdampfung und Mischung des Kraftstoffs benötigten Eigenschaften des Tropfensprays. Hierbei ist ein möglichst kleiner Tropfendurchmesser bei einer möglichst engen Tropfengrößenverteilung wichtig. Die ideale Geometrie des Sprühbildes ist von der Geometrie und den Strömungsverhältnissen in der Verdampfungs- und Mischkammer abhängig. Generell ist eine gleichmäßige und homogene Verteilung der Tropfen über die gesamte Gasphase ideal.

3.2.5.3 Konstruktive Anforderungen

Aus konstruktiver Sicht sollte das System möglichst einfach und genau auslegbar sein. Eine lange Lebensdauer und geringe Störanfälligkeit des Einspritzsystems führt hier zu einer einfachen Konstruktion, da die Düsen nicht austauschbar sein müssen.

3.2.5.4 Kriterienkatalog

Tab. 4 zeigt einen Katalog von Auswahlkriterien für die vorgestellten Einspritzsysteme. Der Kriterienkatalog umfasst die diskutierten Zerstäubereigenschaften und richtet sich nach den definierten spezifischen Anforderungen des am IEK-3 entwickelten Reformersystems. Ausschlusskriterien für einzelne Düsentypen sind rot hinterlegt. Zweistoffdüsen sind aufgrund des Start-up Konzeptes nicht für das System geeignet. Venturidüsen lassen sich nur aufwändig auslegen. Gleichzeitig greift die Geometrie der Mischkammer das Venturikonzept auf, so dass als Einspritzsystem nur eine einfache Düse in Frage kommt. Mechanische Zerstäuber und Ultraschallzerstäuber erfordern eine zusätzliche Energiequelle. Dralldruckdüsen weisen kein Ausschlusskriterium auf. Sie erfordern jedoch eine zusätzliche Kühlung des Düsenstockes, was einen erhöhten Systemaufwand bedeutet. Dralldruckdüsen erfüllen die geforderte Modularität nicht vollständig (1:2,4 anstatt 1:6). Eine mögliche Lösung dieses Problems stellt der Pulsbetrieb einer Dralldruckdüse dar, bei dem ein konstanter Betriebsdruck gehalten wird und der Durchfluss durch die Öffnungszeit eines Pulsventils geregelt wird. Dafür ist es nötig, ein schnell reagierendes Ventil mit der Dralldruckdüse zu koppeln. Die Verschlusszeiten müssen in der Größenordnung unter der Verweilzeit der Edukte in der Mischkammer des Reformers liegen, d.h. im Bereich von 10 ms. Ein Beispiel für Modulation durch getaktetes Einspritzen liefert das Einspritzventil, welches in Verbindung mit einer einfachen Strahl- oder Turbulenzdüse jedoch ungenügende Sprayeigenschaften aufweist. Ein Vorteil der Verwendung der Dralldruckzerstäubungstechnologie gegenüber klassischen Einspritzsystemen ist hier, dass für die gleiche Zerstäubungsqualität ein relativ geringerer Druck im Bereich von ca. 20 – 40 bar ausreichend ist. Als ideales System liefert die Kriterienanalyse somit eine Kombination aus Dralldruckdüse und Einspritzventil. Hierbei sollte die Dralldruckdüse in einem Lastbereich von 50 % bis 120 % des Auslegungspunktes kontinuierlich betrieben werden und in niedrigeren Lastbereichen auf getaktetes Einspritzen umgestellt werden.

3.2.6 Kriterienübersicht

	Dralldruck- düse	Strahldüse	Turbulenz- düse	Einspritz- ventil	Venturidüse	ZSDaM	ZSDiM	Rotations- zerstäuber
Düsentyp	Einstoff- Druckdüse	Einstoff- Druckdüse	Einstoff- Druckdüse	Einstoff- Druckdüse	Zweistoff- düse	Zweistoff- düse	Zweistoff- düse	Mechanischer Zerstäuber
Zerfalls- mechanismus	Lamellen- zerfall	Stahl	turbulenter Zerfall	Strahl / turbul. Zerfall	Zerstäubungs fluid	Zerstäubungs fluid	Zerstäubungs fluid	Lamellen- / Strahlzerfall
Systemanforderungen								
Lastbereich	ab 0,015 l/min	ab 0,04 l/min	ab 0,5 l/min	Nach Düsenart		ab 0,017 l/min	ab 0,017 l/min	
Modulation	0,014 bis 0,031 (1:2,2), 1,409 bis 7,719 (1:5,5)		0,5 bis 0,86 (1:1,72), 5440 bis 29400	über Düse und Frequenz		1:10	1:10	
Energiequelle	+ (Druck)	+ (Druck)	+ (Druck)	+ (Druck)	- (Gasstrom)	- (Gasstrom)	- (Gasstrom)	- (Mechanisch)
Kühlung	- (ja)	- (ja)	- (ja)	- (ja)	+ (nein)	+/-	- (ja)	+ (nein)
Startup	+ (ja)	+ (ja)	+ (ja)	+ (ja)	+/-	-	-	+ (nein)
Verstopfung	+/- kleine Spalte	+ (ja)	+ (ja)	+ (ja)	++	+	+	++
Verfahrenstechnische Anforderungen								
Tropfengröße	++	-	+	+/-	+	+	+	+/-
Sprühbild	Hohlkegel	Strahl Tropfenstrahl	Vollkegel	Strahl Vollkegel	homogenes Gemisch	Vollkegel	Vollkegel	Hohlkegel
Verdampfung	Volumen oder Oberfläche	Oberfläche	Volumen oder Oberfläche	Volumen oder Oberfläche	Volumen	Volumen	Volumen	Volumen oder Oberfläche
Lage- unabhängig	+	+	+	+	+/-	+	+	+/-
Konstruktive Anforderungen								
Auslegungs- aufwand	++	++	++	++	--	+	+	--

Tab. 4: Kriterienübersicht zur Düsenauswahl [83, 84, 90, 92, 99 - 103, 113, 120]

Für Systeme hoher Leistung kann die Modulierbarkeit auch durch die Verwendung mehrerer Düsen erreicht werden [118]. Der Lastbereich lässt sich somit durch das Ab- bzw. Zuschalten einzelner Düsen erweitern. Die im ATR AH 2 verwendeten Düsen liegen im untersten lieferbaren Leistungsbereich. Somit kann durch ein Mehrdüsenkonzept keine Modulierbarkeit in niedrigere Lastbereiche erzielt werden. Dennoch kommen Mehrdüsenkonzepte in Reformern der Leistungsklasse 10 kW_{el} zum Einsatz [119].

3.2.6.1 Fallbeispiel ATR-Düse

Tab. 5 zeigt Dralldruckdüsen für das Fallbeispiel des ATR AH 2 mit einer Leistung von 10 kW_{el} was einer thermischen Leistung von 28 kW_{th} und einem Kraftstoffmassenstrom von etwa 0,00075 kg/s entspricht. Tab. 2 zeigt die Eigenschaften von Dralldruckdüsen verschiedener Hersteller für diesen Lastbereich. Dralldruckdüsen mit einem Öffnungsquerschnitt von 0,15 µm oder 0,2 µm erfüllen dabei am ehesten die Anforderungen. Kennwerte für Düsen gleichen Querschnitts unterscheiden sich dabei kaum. Die Düsen der Firma Schlick weisen aufgrund des höheren Maximaldrucks von 30 bar eine bessere Modulierbarkeit auf. Es ist jedoch anzunehmen, dass bei allen Düsen bei höheren Drücken größere Durchsätze möglich sind. Im System können die Düsen kurzzeitig mit einem Druck von bis zu 40 bar betrieben werden.

Düse	Düsentyp	Öffnung	Druck	Tropfen- größe	100 % Last	Modulier- barkeit
Schlick 121 V S59	Dralldruck- düse	0,15	6 – 30 bar	20 – 30 µm		
Schlick 121 V S59	Dralldruck- düse	0,2	6 – 30 bar	20 – 30 µm	0,055 bei 30 bar	55 % bis 120 %
Lechler 212.014	Dralldruck- düse	0,15	5 – 20 bar	k. A.		
Lechler 212.054	Dralldruck- düse	0,2	5 – 20 bar	k. A.	0,057 bei 20 bar	47 % bis 100 %
Bete HA-0,15	Dralldruck- düse	0,15	5 – 20 bar	k. A.		
Bete HA-0,2	Dralldruck- düse	0,2	5 – 20 bar	k. A.	0,055 bei 20 bar	49 % bis 100 %

Tab. 5: Vergleich von Dralldruckdüsen verschiedener Hersteller für einen ATR der Leistungsklasse 10 kW_{el} [90, 102, 103]

3.2.7 Einspritz- und Mischsysteme für Brennstoffzellen APUs

Die Einspritz- und Mischsysteme für Reformer für Brennstoffzellen APUs basieren, wie gezeigt, in der Regel auf einfachen Dralldruckdüsen. Durch die Positionierung der Düse im System und die Konstruktion der Verdampfung- und Mischkammer um die Düse ergeben sich dabei jedoch teilweise komplexe, optimierte Einspritzsysteme. Dabei werden in Reformern für mobile Brennstoffzellen APUs unterschiedliche Zerstäubersysteme verwendet. Für den ATR AH 2 wurden Dralldruckdüsen als geeignete Zerstäuber verifiziert. Zur Verbes-

serung der Modulierbarkeit wurde im innovativen Einspritzsystem eine Taktung der Einspritzung ermöglicht.

3.3 Charakterisierung von Verdampfungsvorgängen

Das charakteristische Strömungsverhalten von Nassdampf ändert sich in Abhängigkeit der Geometrie und der Auslenkung des Strömungssystems. Im vertikalen Rohr bildet sich im Bereich niedriger Strömungsdampfgehalte eine gleichmäßige Blasenströmung aus. Die Blasengröße steigt mit zunehmendem Strömungsdampfgehalt, bis die Blasen schließlich zusammenwachsen und Pfropfen bilden. Bei weiter steigenden Strömungsdampfgehalten geht die Pfropfenströmung in eine Ringströmung über. Den Übergangsbereich zwischen diesen beiden charakteristischen Strömungsformen bildet die Schaum-Ringströmung welche aus einer ringförmigen Wasserströmung mit einem Schaumkern besteht. Bei hohen Dampfgehalten wird nur noch die Rohrwinnenwand durch das Wasser benetzt, so dass sich eine Ringströmung ausbildet. Mit steigendem Strömungsdampfgehalt verringert sich die Filmdicke, so dass die Wand schließlich bei großen Dampfgehalten austrocknet (Dryout). Das restliche flüssige Wasser im Nassdampf fließt als Sprühströmung durchs Rohr.

Bei horizontaler Lage zeigt sich ein starker Einfluss der Gravitation (Dichteunterschied zwischen Wasser und Dampf) auf das Strömungsverhalten. Im Unterschied zum vertikalen Rohr kann eine Teilbenetzung der Rohrwinnenwand auftreten, so dass die Strömung nicht mehr über den Umfang homogen ist. Ähnliche Effekte treten in schräg ausgerichteten Rohren auf [122]. Das Siedeverhalten von Nassdampf in einem von außen beheizten Wärmetauscher unterscheidet sich für die einzelnen charakteristischen Strömungsformen. In Strömungsbereichen mit einer vollständig benetzten Wärmetauscherwand lassen sich die charakteristischen Siedeformen des Behälter- bzw. des Strömungssiedens beobachten.

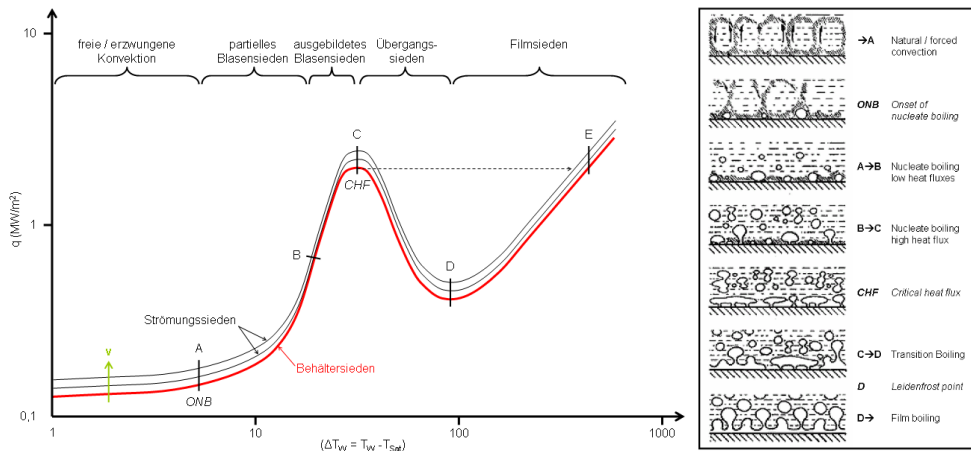


Abb. 16: Nukiyamadiagramm [123] und schematische Darstellung der entsprechenden charakteristischen Siedephänomene für Behälter- und Strömungssieden [124]

Abb. 16 zeigt die charakteristischen Siedeformen für Behälter- und Strömungssieden im sogenannten Nukiyamadiagramm. Hierbei ist die Wärmestromdichte q der

Wärmeübertragung über der Temperaturdifferenz zwischen der Heizfläche und dem Fluid aufgetragen. Im Bereich des konvektiven Siedens, findet die Wärmeübertragung durch freie oder erzwungene Konvektion statt. An der Heizfläche findet kein Phasenübergang statt, so dass sich an ihr keine Blasen bilden. Der Wärmeübergang nimmt bei Strömungssieden mit der Strömungsgeschwindigkeit zu. Der Bereich des Blasensiedens beginnt am so genannten „Onset Nucleate Boiling Point“, ab dem sich Dampfblasen an Keimstellen in der Heizfläche bilden. Zu Beginn des Blasensiedens bilden sich nur wenige Blasen, so dass der Wärmeübergang durch die Konvektion dominiert wird. Mit steigender Temperaturdifferenz nimmt die Anzahl der Blasen zu, wodurch sich der Einfluss der Konvektion und somit der Strömungsgeschwindigkeit verringert. Sich ablösende Blasen erhöhen die Turbulenz in der wandnahen Grenzschicht wodurch der Wärmeübergang weiter verbessert wird. Bei vollständig ausgebildetem Blasensieden (Punkt B) kommt es zu einem starken Anstieg der Wärmestromdichte und die gesamte Heizfläche ist mit einem so genannten Blasenpelz belegt. Obwohl die Turbulenzen zunehmen, ist in diesem Bereich der Anteil der Konvektion vernachlässigbar. Im Punkt C wird ein lokales Maximum der Wärmeübertragung erreicht, die so genannte kritische Wärmestromdichte (CHF , *critical heat flux*). Von hier an bildet sich bei steigender Temperaturdifferenz ein Dampffilm zwischen dem Wasser und der Heizfläche aus. Der Dampffilm isoliert die Wand thermisch von der Flüssigkeit, so dass die Wärmeübertragung nur noch mittels Wärmeleitung und Wärmestrahlung durch die Dampfschicht erfolgen kann. Höhere Strömungsgeschwindigkeiten verschieben den kritischen Punkt zu höheren Wärmestromdichten. Der entstehende Dampf wird schneller abtransportiert, so dass sich kein zusammenhängender Dampffilm bilden kann. Nach Überschreiten des lokalen Maximums der Wärmeübertragung schließt sich bei steigender Temperaturdifferenz der instabile Bereich des Übergangssiedens an. In diesem Bereich reicht die übertragene Wärmemenge an der Heizfläche noch nicht aus, um einen stabilen Dampffilm aufrecht zu erhalten. Am Leidenfrostpunkt (Punkt D) bildet sich schließlich ein stabiler Dampffilm zwischen Wasser und Oberfläche. Die Wärmeübertragung erreicht ein lokales Minimum. Nach dem Überschreiten des Leidenfrostpunktes bildet sich mit steigender Temperatur ein stabiler Dampffilm. Der Wärmeübergang zwischen der Heizfläche und dem Wasser findet nur noch über Konvektion und Wärmestrahlung durch den Dampffilm statt. Beim Filmsieden werden um bis zu zwei Größenordnungen niedrigere Wärmeübergangskoeffizienten erreicht.

Diese charakteristischen Siedeformen lassen sich auch beim Strömungssieden von Nassdampf beobachten. Bei der Beschreibung des Siedeverhaltens von Nassdampf wird zwischen dem Strömungsdampfgehalt, welcher sich aus den Massenanteilen der flüssigen und der Gasphase berechnet und dem thermodynamischen Dampfgehalt, welcher sich aus dem thermodynamischen Gleichgewicht berechnet, unterschieden [122]. Bei Strömungsdampfgehalten nahe $\dot{x} = 0$ liegt der thermodynamische Strömungsdampfgehalt unterhalb des realen Strömungsdampfgehalts. Diese Abweichung resultiert aus einem inhomogenen Temperaturprofil über den Strömungsquerschnitt. In direkter Nähe der Rohrwand kommt es zu einer lokalen Überhitzung der Wandgrenzschicht, während der Kern der Strömung noch unterkühlt. Im Bereich hoher Strömungsdampfgehalte nahe $\dot{x} = 1$ liegt der thermodynamische Strömungsdampfgehalt über dem realen Strömungsdampfgehalt: $\dot{x}_{th} > \dot{x}$. In diesem Fall ist das Fluid in Wandnähe schon überhitzt, während die Strömung im Kern noch Siedetemperatur hat und letzte unvollständig verdampfte Tropfen enthält.

In einer einphasigen Flüssigkeitsströmung liegt eine rein konvektive Wärmeübertragung in die flüssige Phase vor. Bei einem thermodynamischen Dampfgehalt kleiner Null $0 < \dot{x} < \dot{x}_{th}$ wird das Strömungsverhalten durch den diskutierten inhomogenen Temperaturverlauf über den Querschnitt dominiert. Die Wärmeübertragung findet hierbei konvektiv oder bei einer lokalen Überhitzung der Wandnahen Grenzschicht durch unterkühltes Blasensieden statt. Die Wandtemperatur steigt in diesem Abschnitt aufgrund des geringen Wärmeabtransports stark an. Die Bildung und direkte Rekondensation erster Blasen in der wandnahen Grenzschicht führt zu einer erhöhten Turbulenz der Strömung und somit zu einem Anstieg des Wärmeübergangskoeffizienten. Bei einer gleichmäßigen Überhitzung der Wandgrenzschicht kommt es zu einer Nettodampfentwicklung in der wandnahen Grenzschicht wohingegen der Kern der Strömung weiterhin unterkühlt ist $\dot{x} < \dot{x}_{th}$.

Bis zum Dryout ist die Rohrrinnenwand vollständig mit Wasser benetzt. In Abhängigkeit der übertragenen Wärmestromdichte und der Massenströmdichte treten in diesem Wasserfilm die in Abb. 16 gezeigten und diskutierten Siedephänomene auf. Mit steigendem Dampfgehalt vergrößert sich das Strömungsvolumen und die Strömungsgeschwindigkeit steigt, wodurch es zu einem Anstieg des Wärmeübergangskoeffizienten kommt. Im Bereich des Dryout trocknet die Rohrrinnenwand aus. In der entstehenden Sprühströmung wird die Wärme hauptsächlich konvektiv in die Dampfphase übertragen, so dass der lokale Wärmeübergangskoeffizient auf den Wert für konvektiven Wärmeübergang in reinen Dampf fällt. Einzelne Wassertropfen in der Sprühströmung treten jedoch wieder in direkte Tropfen-Wand Wechselwirkungen.

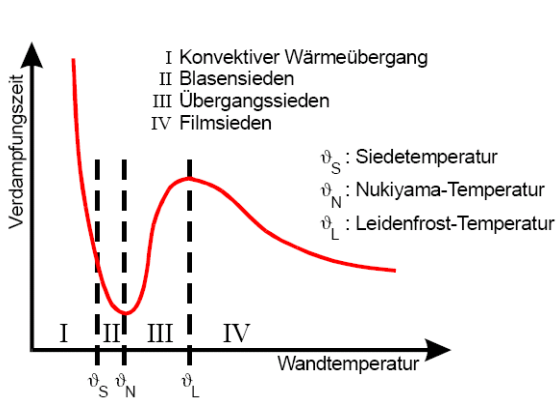
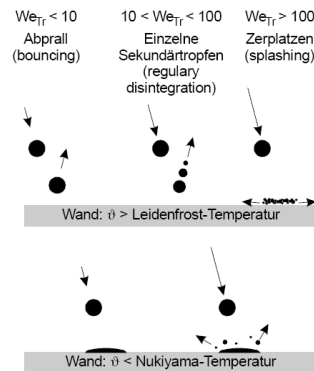


Abb. 17: Verdampfungszeit Einzeltropfen [126]



aufgelegter Abb. 18: Einzeltropfenprall auf einer heißen Oberfläche [126]

Hierbei lassen sich am Einzeltropfen wiederum die diskutierten charakteristischen Siedephänomene beobachten, so dass die in Abb. 17 dargestellte Verdampfungszeit eines auf eine heiße Oberfläche aufgelegten Einzeltropfens mit dem Nukiyamadiagramm korrespondiert. Das Minimum der Verdampfungszeit bei der Nukiyamatemperatur θ_N

entspricht dem in Abb. 16 dargestellten lokalen Maximum der Wärmestromdichte. Ebenso entspricht die lokale minimale Wärmestromdichte im Leidenfrostpunkt dem lokalen Maximum der Verdampfungszeit. Die Wechselwirkungen zwischen einem Einzeltropfen und einer beheizten Wand werden zusätzlich durch Strömungsphänomene der Tropfen im Nassdampf beeinflusst. Abb. 18 zeigt das Verhalten eines auf eine heiße Oberfläche auftreffenden Wassertropfens. Die wichtigste Kennzahl zur Beschreibung dieses sogenannten Einzeltropfenpralls ist die Weberzahl, die das Verhältnis zwischen der kinetischen Energie eines Tropfens und seiner Oberflächenenergie angibt. Wie Abb. 18 zeigt, werden die auftreffenden Wassertropfen bei einer Wandtemperatur oberhalb der Leidenfrosttemperatur von der heißen Oberfläche reflektiert. Bei Weberzahlen unter 100 werden die Tropfen dabei als Ganzes [127], oder bei steigender kinetischer Energie unter Auswurf von Sekundärtropfen zurückgeworfen. Der Abprallwinkel und die Anzahl der Sekundärtropfen hängen dabei von der Wandtemperatur, der Weberzahl und anderen äußeren Umständen ab [129]. Bei Weberzahlen über 100 zerplatzt der Tropfen vollständig, so dass die entstehenden Sekundärtropfen tangential auf einem Dampffilm über die heiße Oberfläche strömen. Dieser Strömungszustand entspricht somit dem Filmsieden [128]. Bei einer Wandtemperatur unterhalb der Nukiyamatemperatur benetzt der auftreffende Wassertropfen die heiße Oberfläche. In diesem lokalen Wasserfilm treten wiederum die in Abb. 16 gezeigten charakteristischen Siedephänomene auf. Im Bereich hoher Weberzahlen werden beim Tropfenaufprall kleine Sekundärtropfen aus dem Wasserfilm geschleudert.

3.4 CFD-Simulationen

Vor dem Hintergrund des geforderten kompakten APU Designs wurden die Wärmetauscher und Verdampfer des Dampferzeugungssystems in die Kernkomponenten der Brenngaserzeugung integriert. Das Dampferzeugungssystem basierte hierbei auf der Verdampfung von Nassdampf in Rohrwendel- und Ringspaltwärmetauschern. Die Entwicklung eines optimierten Wärmetauscherkonzepts erforderte eine genaue Modellierung des Zweiphasensystems Nassdampf.

Das CFD Softwarepaket FLUENT stellt drei unterschiedliche Modelle zur Beschreibung von dispersen Mehrphasensystemen zur Verfügung [130]. Das Euler/ Euler-Modell basiert auf der Modellierung der einzelnen Phasen als Kontinuum. Eine Vereinfachung des Euler-Modells stellt das zu den Schlupfmodellen gehörende mixture Modell dar, in welchem die Erhaltungsgleichungen nur einmal gemittelt für das Gesamtgemisch berechnet werden. Sowohl in der Euler/Euler-Betrachtungsweise als auch bei algebraischen Schlupfmodellen wird die Phasengrenzschicht der dispersen Phase nicht aufgelöst. Disperse Partikelströmungen lassen sich mit Euler/Lagrange-Modelle mit aufgelöster Phasengrenzfläche beschreiben. FLUENT stellt hierzu das discrete phase Model (DPM) zur Verfügung. Das Strömungsverhalten der kontinuierlichen Phase wird weiterhin mit der auf dem Feldkonzept beruhenden eulerschen Strömungsbeschreibung bestimmt. Die Beschreibung der zweiten diskreten Phase (Partikel, Tropfen, Blase) erfolgt hingegen gemäß der lagrangschen Strömungsbeschreibung in einem mitbewegtem Koordinatensystem. Zur Beschreibung separierter Mehrphasenströmungen stellt FLUENT das volume of fluid Modell (VOF) zur Verfügung. Das VOF Modell basiert auf der Auflösung der Phasengrenzschicht in einem festen eulerschen Netz.

In den Dampferzeugern des Brenngaserzeugungssystems liegt Nassdampf mit einem minimalen Dampfanteil von etwa 50 % vor. Aufgrund des großen durchschnittlichen Partikelabstands und der niedrigen Beladung lassen sich die Partikelwechselwirkungen in einer solchen Zweiphasenströmung vernachlässigen [130]. Das Trägermedium beeinflusst die Partikel über den Strömungswiderstand und die Turbulenz, die Partikel selbst haben jedoch keinen Einfluss auf das Trägermedium. Zur Beschreibung eines solchen Systems sind die drei CFD Modelle „dpm“, „euler“ und „mixture“ geeignet.

Die FLUENT Modellbibliothek erlaubt durch die einzelnen Mehrphasenmodelle die Beschreibung der reinen Zweiphasenströmung. Jedoch werden sowohl Tropfen-Tropfen Wechselwirkungen in der Strömung als auch Tropfen-Wand Wechselwirkungen beim Phasenübergang an den Wärmetauscherwänden ungenügend abgebildet. Im Rahmen der Entwicklung der innovativen Reformer sollen weiterführende CFD-Modelle zur Beschreibung der Zweiphasenströmung Nassdampf entwickelt und validiert werden. Grundlage hierzu ist eine genaue Literaturrecherche zur Zweiphasenströmung Nassdampf, sowie den auftretenden Siedephänomenen.

3.4.1 Modellanpassung des Wärmeaustauschers für Nassdampf

Eine Analyse der in vorangegangenen Projekten durchgeführten CFD-Simulationen zur Auslegung der Kernkomponenten der Brenngaserzeugung zeigte drei Hauptbereiche in denen eine Modifikation der CFD Modelle erforderlich war:

- Anpassung der Einspritzmodelle zur Abbildung der pulsierten Einspritzung
- Modifizierung der Turbulenzmodelle und Stoffwerte
- Modifizierung der Modelle zur Einbindung der Nassdampfströmung und der Phasenübergangsphänomene bei der Verdampfung von Nassdampf an einer heißen Wärmetauscherwand

Die Modifizierung der Einspritzmodelle wird unter 3.2.2 anhand von Visualisierungsversuchen diskutiert. Die Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte wird nach den Zusammenhängen aus dem VDI-Wärmeatlas [122] und für Kerosin nach einer Arbeit des DLR [131] berücksichtigt.

Die wesentliche Aufgabe der Modellmodifizierung ist die Einbindung der Nassdampfströmung und der Phasenübergangsphänomene. Die zur Auslegung der Verdampfer durchgeführten CFD-Simulationen basieren auf den Zusammenhängen für eine Nassdampfströmung in einem durchströmten Rohr. Die Auslegung erfolgte dabei in einem einfachen rotationssymmetrischen 2D Modell. Hierbei entsteht im Modell aus der Rohrwendel in einem Rotationskörper eine Reihe von hintereinanderliegenden Ringen. Da keine Verbindung zwischen den einzelnen Ringen besteht ist eine kontinuierliche Simulation der Nassdampfströmung nicht möglich. Der Nassdampf wird somit über eine konvektive Wärmeübergangsrandbedingung an der Innenseite der Rohre berücksichtigt. Hierbei werden an der Wand der Wärmeübergangskoeffizient und die Temperatur der freien Nassdampfströmung vorgegeben. Der Verlauf des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha(z)_k$ bei konvektivem Strömungssieden in Abhängigkeit des Strömungsdampfgehalts lässt sich nach [122] mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\frac{\alpha(z)_k}{\alpha_{LO}} = \left\{ (1 - \dot{x})^{0,01} \left[(1 - \dot{x})^{1,5} + 1,9 \dot{x} \left(\frac{\rho'}{\rho''} \right)^{0,35} \right]^{-2,2} + \dot{x}^{0,01} \left[\frac{\alpha_{GO}}{\alpha_{LO}} \left(1 + 8 (1 - \dot{x})^{0,7} \left(\frac{\rho'}{\rho''} \right)^{0,67} \right) \right]^{-2} \right\}^{-0,5}$$

Hierbei sind ρ' und ρ'' die Stoffdichten von Wasser und Dampf bei Siedetemperatur. Die Extremwerte des Wärmeübergangskoeffizienten (α_{LO} und α_{GO}) für die reine Flüssigkeit und reinen Dampf werden dabei mit den entsprechenden Wärmeübergangsgesetzen bei Siedetemperatur mit $\dot{x} = 0$ bzw. $\dot{x} = 1$ berechnet. Für eine turbulente Strömung ($Re > 10^4$) gilt dabei:

$$Nu = \frac{\xi/8 \text{ Re Pr}}{1 + 12,7 \sqrt{\xi/8} (\text{Pr}^{2/3} - 1)} \cdot F$$

Der Faktor F beinhaltet hierbei eine Geometrie- bzw. eine Wandeinflusskorrektur. Der Faktor ξ wird für unterschiedliche Geometrien angepasst. Für ein gerades Rohr und eine Rohrwendel gilt:

$$\xi_{Rohr} = (1,8 \log_{10} \text{Re} - 1,5)^{-2}, \quad \xi_{Wendel} = \frac{0,3164}{\text{Re}^{0,25}} + 0,03 \left(\frac{d}{D} \right)^{0,5}$$

Abb. 19 zeigt schematisch den iterativen Ablauf dieses Verfahrens.

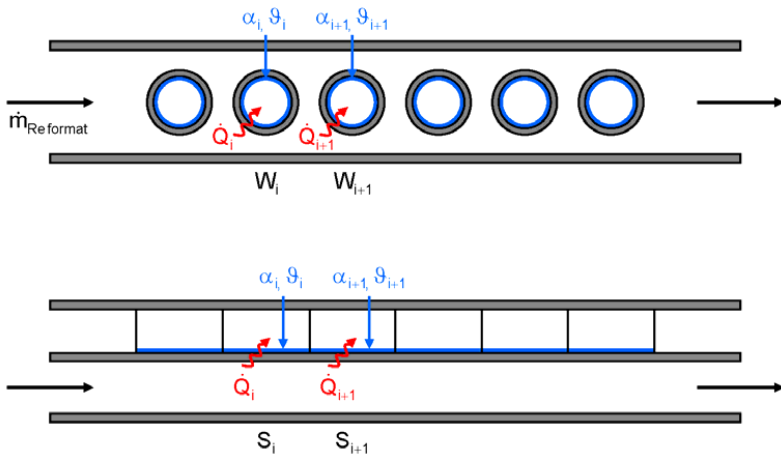


Abb. 19: Schematische Darstellung der 2D Modellierung der Wärmetauscher

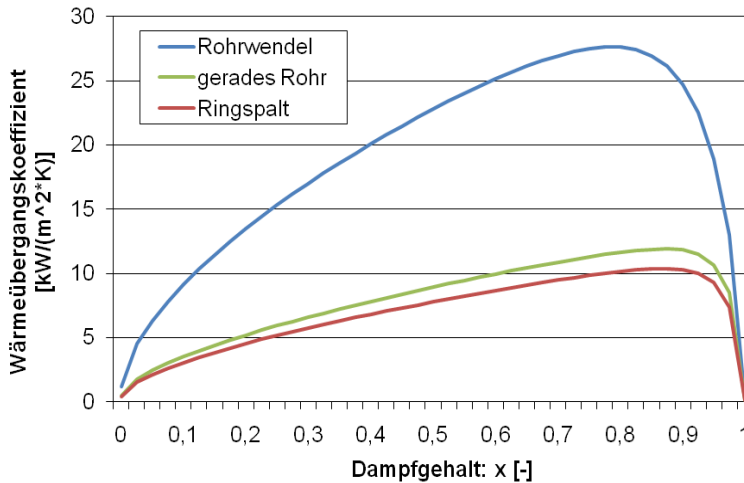


Abb. 20: Wärmeübergangskoeffizient in einer Rohrwendel, einem geraden Rohr und einem Ringspalt in Abhängigkeit des Dampfgehalts

In den ersten Rohrwindungen wird aus der übertragenen Wärme die Masse an Wasser, die in dieser Windung verdampft berechnet, wodurch sich ein neuer Dampfanteil für die folgende Windung ergibt. In diesem Bereich ist die Temperatur der freien Strömung gleich der Siedetemperatur. Nach der vollständigen Verdampfung des Nassdampfes wird der entstandene Wasserdampf überhitzt.

Das vorgestellte Konzept lässt sich wie Abb. 19 zeigt auch auf einen Ringspaltwärmetauscher übertragen. Hierbei ist eine direkte Modellierung des Nassdampfes in einem „Euler/Euler“ oder als „mixture“ Modell möglich. Die diskutierten Wärmeübergangsgesetze können als UDF eingebunden werden. Die gleichen Gesetze lassen sich auch in einer 3D Modellierung der Wärmetauscher einsetzen.

Abb. 20 zeigt den Wärmeübergangskoeffizienten in einer Nassdampfströmung in einem von außen beheizten Rohr, einer von außen beheizten Rohrwendel und einem von innen beheizten Ringspalt in Abhängigkeit des Dampfgehalts. Der Wärmeübergangskoeffizient in der Rohrwendel ist hierbei im kompletten Bereich um in etwa Faktor 2 höher als der Wärmeübergangskoeffizienten eines durchströmten Rohrs. Die Geometrieabhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten ist hierbei also nicht vernachlässigbar. Im Rahmen der Modellanpassung wurde die gezeigte Geometrieabhängigkeit bei der Modellierung der Wärmetauscher berücksichtigt. Desweiteren wurde die verwendete Stoffdatenbank validiert und verwendete konstante Stoffwerte gegebenenfalls durch temperaturabhängige Zusammenhänge ersetzt.

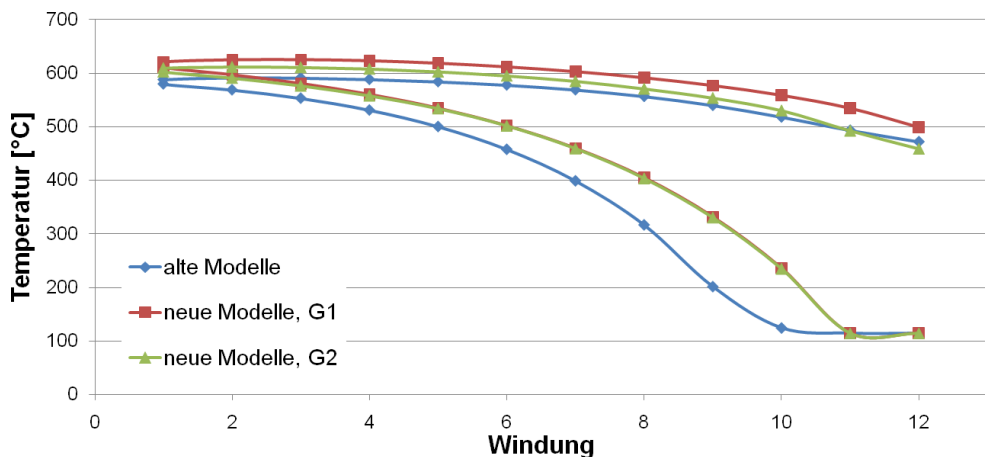


Abb. 21: Temperaturverläufe in der Nassdampfströmung bei unterschiedlichen Wärmeübergangsmodellen

Abb. 21 zeigt das Ergebnis einer Auslegungsrechnung für eine Wärmetauscherrohrwendel am Beispiel des ATR 8.2. Dabei sind sowohl die berechneten Kurven nach der alten Modellierung auf Basis eines geraden Rohres als auch die Ergebnisse der modifizierten Modelle unter Berücksichtigung der Geometrieeinflüsse dargestellt. Die Berechnungen basieren auf der Annahme eines nach außen adiabaten Wärmetauschers. Der in Abb. 20 gezeigte höhere Wärmeübergangskoeffizient in einer Rohrwendel führt zu einer besseren Kinetik der Wärmeübertragung. Aufgrund der besseren Kinetik und der angepassten temperaturabhängigen Stoffeigenschaften wird im Wärmetauscher eine höhere Ausgleichstemperatur erreicht. Die in Abb. 21 gezeigte Abweichung der Dampfaustrittstemperatur für die beiden mit den modifizierten Modellen berechneten Kurven resultiert aus einer unterschiedlichen Anordnung der Rohrwendeln. Im Temperaturverlauf G1 entspricht die letzte Windung vor dem Wärmetauscheraustritt dem Eintritt des Nassdampfes. Im Temperaturverlauf G2 entspricht die letzte Windung dem Austritt des überhitzten Nassdampfes. Der Nassdampf wird somit in einer zusätzlichen Windung abgekühlt, wodurch ein niedrigeres Austrittstemperaturniveau erreicht wird.

Abb. 22 zeigt die Temperaturverläufe des Reformats für die zu Abb. 21 gehörenden Modellannahmen. Die oberen beiden Verläufe wurden mit den alten Modellen berechnet. Dabei wurde im obersten Temperaturverlauf der mögliche Kontakt zwischen den einzelnen Rohrwindungen sowie zwischen der Rohrwendel und der Wärmetauscherwand durch einen porösen Körper berücksichtigt. Der untere Temperaturverlauf wurde mit den modifizierten Modellen berechnet. Die modifizierten Modelle führen zu stärkeren Temperaturgradienten im Wärmetauscher. Im Bereich der Reformatausströmung kommt es in allen drei Modellen zu einer Aufheizung des Reformats über die Radial ausgerichtete Wärmetauscherwand am Monolithaustritt. Dieser Wärmeübergang ist bei der Berechnung mit modifizierten Modellen aufgrund der stärkeren Temperaturgradienten besonders ausgeprägt. Diese erneute Aufheizung des abgekühlten Reformats hat einen entscheidenden Einfluss auf die Austrittstemperatur und somit auf die Wärmetauscherauslegung.

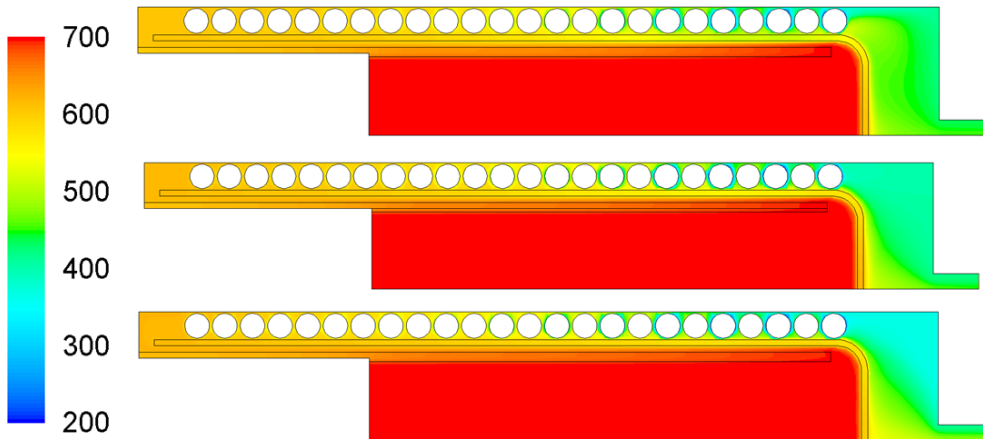


Abb. 22: Temperaturverläufe im Reformer bei unterschiedlichen Wärmeübergangsmodellen

Die diskutierten modifizierten CFD-Modelle wurden anhand von Experimenten validiert. Hierbei standen Daten von Prototypentests des ATR 8-V2 zur Verfügung. Abb. 23 zeigt ein mit den modifizierten Modellen berechnetes Temperaturprofil von Nassdampf und Reformat im ATR 8-V2. Ein Vergleich mit den experimentell ermittelten Temperaturen am entsprechenden Betriebspunkt zeigt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Der Fehlerbalken der simulierten Reformatsaustrittstemperatur resultiert aus dem Temperaturverlauf über den Rohrquerschnitt. Die hier im Experiment gemessene Temperatur zeigt somit eine Abhängigkeit von der Position des Thermoelements. Die durchgeführten CFD-Simulationen zeigen eine starke Abhängigkeit von den gewählten Randbedingungen. In der gezeigten Simulation wurden an den Rändern des Simulationsgebietes Wärmesenken eingeführt, um die internen Wärmeströme im Reformer sowie den Wärmeverlust nach außen zu berücksichtigen. Die Wärmesenken wurden dabei anhand des ebenfalls im Experiment ermittelten Temperaturverlaufs am ATR-Druckmantel angepasst. Wie Abb. 23 zeigt, sind die modifizierten Modelle zur weiteren Auslegung der ATR Wärmetauscher geeignet. Für eine hohe Simulationsgenauigkeit ist hierbei jedoch die Abbildung der internen und externen Wärmeverlustströme grundlegend. Dies erfordert die Simulation der Wärmetauscher in einem ATR Gesamtmodell sowie die direkte Modellierung der Wärmeströme bis hin zur freien Luftströmung der Umgebung.

Eine weitere Fehlerquelle bei der CFD Simulation von Nassdampf in Wärmetauscher resultiert aus einer ungenauen Abbildung von Austrocknungseffekten. In einem Rohrwendelwärmetauscher kommt es aufgrund der durch die Fliehkräfte hervorgerufenen Sekundärströmungen erst bei sehr hohen Dampfgehalten zu einem Austrocknen der Rohrwand. In einem Ringspaltwärmetauscher, wie er im ATR AH3 realisiert werden soll, sind solche Effekte schon bei niedrigeren Dampfgehalten zu erwarten. Hierzu wird am IEK-3 das Verhalten von Wassertropfen auf einer heißen Wärmetauscherwand untersucht. Dazu wurde ein Versuchsstand zur Messung des Wärmeübergangs von einer beheizten Metallplatte auf ein Wassertropfenspray wurde entwickelt und konstruiert.

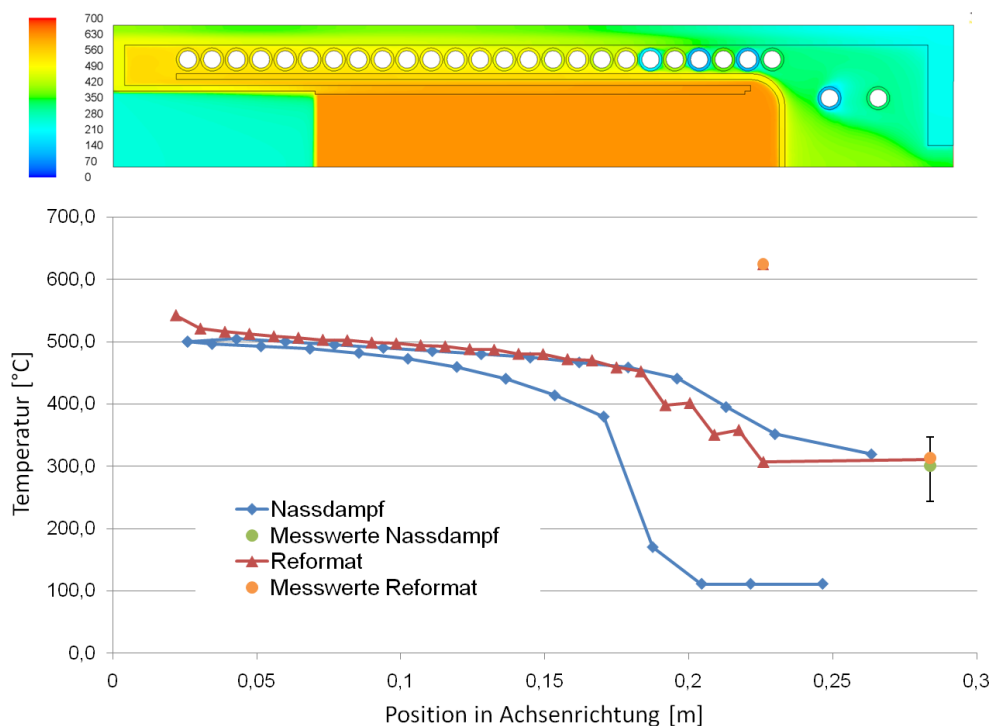


Abb. 23: Temperaturverläufe im Modellierten ATR-Wärmetauscher

Hierbei wird eine mit einem Tropfenspray beaufschlagte Heizplatte auf eine konstante Temperatur geregelt und die Heizleistung in Abhängigkeit des Wassermassenstroms gemessen. Aus diesen Daten und der gleichzeitig aufgenommenen aktiven Wärmetauscherfläche lässt sich der Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit der Tropfenbeaufschlagungsdichte und der Wandtemperatur bestimmen. Der Aufbau lässt die Veränderung von Wasserbeaufschlagung, Düsenabständen sowie Oberflächentemperaturen zu. Abb. 24 zeigt zwei Nukiyamakurven für das Sieden eines Nassdampfsprays auf einer heißen Oberfläche. Abb. 25 zeigt das Ergebnis der Wärmeübergangsuntersuchungen bei verschiedenen Düsenabständen und Wasserbeaufschlagungsdichten. Wie auch bei den Vorversuchen wird das aufgesprühte Wasser soweit messbar und erkennbar vollständig verdampft. Die Fläche auf welcher der Wärmeaustausch stattfindet wird aus der Grundfläche des Sprühkegels gebildet. In Abb. 24 wurde die übertragene Wärmestromdichte auf den Aufsprühbereich des Tropfensprays bezogen. Im Bereich des konvektiven und des Blasensiedens bildet sich in diesem Bereich ein Wasserfilm, so dass der Aufsprühbereich der aktiven Wärmetauscherfläche entspricht. Im Bereich des Filmsiedens strömen die Tropfen auf einem Dampffilm über die heiße Platte. Somit ist die aktive Wärmetauscherfläche größer als der Aufsprühbereich. Die genaue Fläche lässt sich jedoch nur ungefähr ermittelt. In den dargestellten Kurven wurde der Effekt der vergrößerten aktiven Wärmetauscherfläche vernachlässigt, so dass die entstehenden Nukiyamakurven den in Abb. 16 gezeigten charakteristischen Einbruch beim Filmsieden nicht aufweisen.

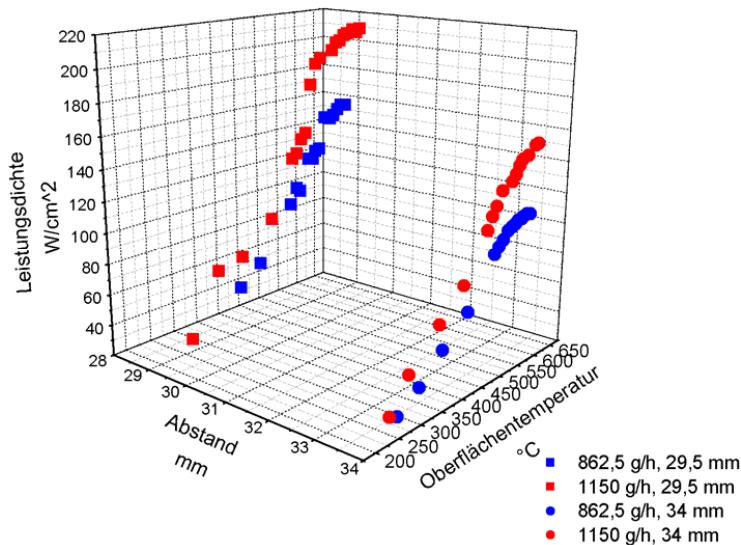


Abb. 24: Nukiyamadiagramme

Abb. 25 zeigt den Verlauf der bisher aufgenommenen Nukiyamakurven. Die vertikalen Striche markieren hierbei die Lage der beobachteten Temperatursprünge, die mit dem plötzlichen Wechsel der Wärmeübergangskoeffizienten beim Übergang zwischen Blasensieden und Filmsieden korrespondieren. Die Temperatursprünge sind bei einer Wasserbeaufschlagung von 862,5 g/h mit roten und bei einer Wasserbeaufschlagung von 1150 g/h mit schwarzen vertikalen Linien gekennzeichnet. Die Abbildung zeigt, dass der Leistungsverbrauch bei einer Wasserbeaufschlagung von 862,5 g/h nicht von dem Abstand zwischen Düse und Heizplatte abhängt. Bei einer Wasserbeaufschlagung von 1150 g/h liegen die Messwerte bei einem Abstand von 29,5 mm unter denen der Messungen bei einem Abstand von 34 mm. Mit steigender Temperatur nähert sich der Leistungsverbrauch beider Abstände einander an. Diese Messungen ermöglichen die Bestimmung der Lage des Dryout in einem Ringspalt Wärmetauscher.

Hierbei sind noch weitere Messungen durchzuführen. Mit größerer Wasserbeaufschlagung steigt die Oberflächentemperatur bei der der Übergang zum Filmsieden stattfindet:

- Der Leidenfrostpunkt wird im Vergleich zum Behältersieden bei einer Wasserbeaufschlagung von 862,5 g/h um ca. 330 °C erhöht,
- Bei einer Wasserbeaufschlagung von 1150 g/h liegt der Leidenfrostpunkt ca. 405°C über dem Leidenfrostpunkt des Behältersiedens.

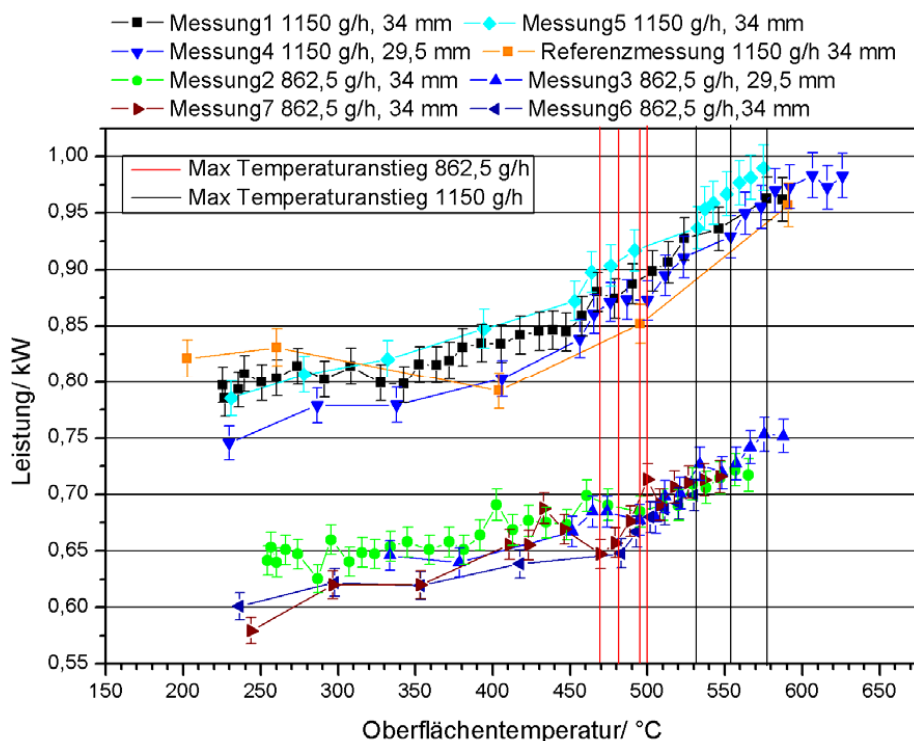


Abb. 25: Übersicht der Leistungsaufnahme bei verschiedenen Abständen und Wassermengen

3.4.2 Adaption des Ausgangssystems des ATR AH1 auf den Typ AH2

Abb. 26 zeigt das Ausgangssystem der weiteren Berechnungen. Das Mischkammerdesign basiert auf Arbeiten von Z. Pors [81]. Als Düse wird eine Standard-Einspritzdüse der Firma Schlick (V121-S59, siehe Abb. 5 [90]) verwendet. Der obere Teil der Abbildung zeigt den Sauerstoffmassenanteil im Reformier. Nach dem Austritt der Strömung aus der Verengung ist hier ein über den gesamten Querschnitt homogener Massenanteil zu beobachten. Kraftstoff, Wasserdampf und Luft treten also als homogenes Gemisch in den Monolithen ein. Der mittlere Teil der Abbildung zeigt qualitativ die Verdampfungsintensität in der Mischkammer. Die Verdampfungsintensität ist, wie erwartet, in den Flanken des Hohlkegels der Kraftstoffeinspritzung maximal. Sämtlicher Kraftstoff verdampft weit vor den Wänden der Mischkammer. Es kann also nicht zu Ablagerungen kommen.

Der untere Teil der Abb. 26 zeigt das Strömungsprofil in der Mischkammer. Aus der Verengung um die Kraftstoffdüse tritt der heiße Wasserdampf als rotierende „Lanze“ aus und strömt in die Mischkammer. In Höhe der Mischkammerverengung trifft die entgegengesetzt rotierende Luft auf diese Strömung. Dadurch bilden sich in an den Rändern der Mischkammer zwei entgegengesetzt rotierende Wirbelstrukturen aus, die einen Teil des nun mit Luft angereicherten Gemischs in Richtung der Düse transportieren und somit für eine gute Vermischung sorgen. Die Dampfzanze reicht bis in die Verengung. Gleichzeitig tragen durch

die Lufteindüsung entstandene Wirbelstrukturen ein Gemisch mit einem hohen Luftanteil in die Verengung. Hinter der Verengung, die wie ein Venturirohr wirkt, verteilt sich die Strömung gleichmäßig auf den gesamten Querschnitt, wodurch die Homogenisierung des Gemisches erreicht wird.

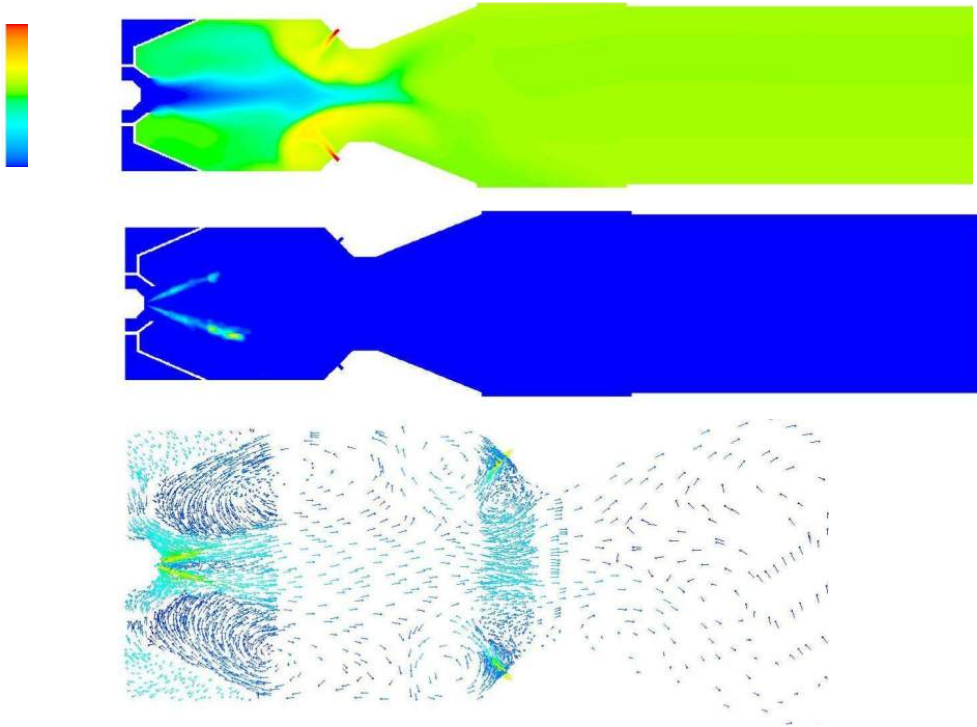


Abb. 26: Sauerstoffanteil (oben), Verdampfungsintensität (Mitte) und qualitatives Strömungsprofil (unten) des ATR AH 2 bei 100 % Last und V121-S59 Düse. Entnommen aus Peters et al. [132]. Reproduced by permission of Elsevier.

3.4.3 CFD-Modellierung ATR Mischkammer AH2

Für die Funktionsweise des Reformers ist es wesentlich, dass die Edukte Kraftstoff, Wasserdampf und Luft in einem homogenen Gemisch in den mit einem Katalysator beschichteten Monolithen eintreten. Dazu wird flüssiger Kraftstoff in heißen Wasserdampf eingespritzt und verdampft. Die Mischkammer des ATR wurde anhand von CFD-Simulationen entwickelt und optimiert.

3.4.3.1 CFD Modellgenauigkeit

Die linke Darstellung in Abb. 27 zeigt die Gesamtansicht des ATR AH 2. Um die Düse herum strömt überhitzter Wasserdampf rotierend in die Mischkammer. Die Luft wird kurz vor der Verengung der Mischkammer (vergleiche Venturirohr) um den ganzen Umfang verteilt entgegengesetzt rotierend eingeleitet.

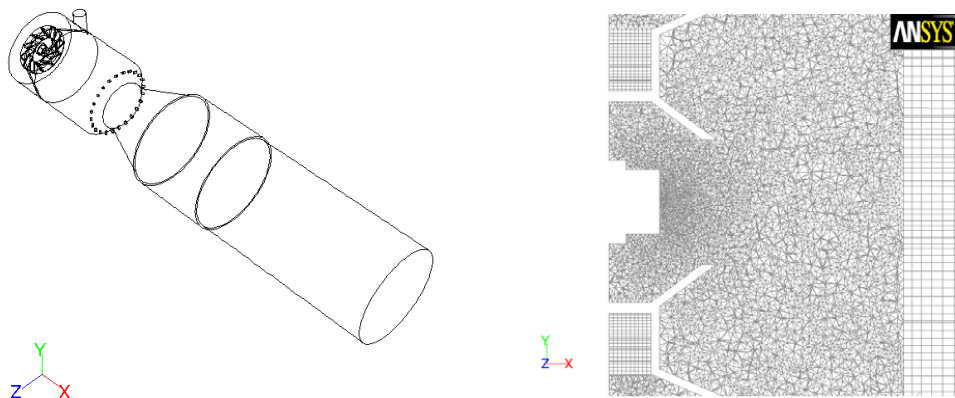


Abb. 27: Komplettansicht das ATR AH 2 (links) und Detailansicht des Gitternetzes an der Einspritzdüse des ATR AH 2 (rechts).

Die rechte Darstellung in Abb. 27 zeigt die Vernetzung der Reformergeometrie in der Umgebung der Einspritzdüse. Aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit und der Kraftstoffeinspritzung ist die Geometrie hier sehr fein vernetzt. Die komplizierte Geometrie lässt sich dabei nur durch ein Tetraedernetz in ausreichender Qualität zerlegen. Im zylindrischen Bereich der Mischkammer ist eine qualitativ hochwertigere Hexaedervernetzung möglich. Neben der Netzqualität hat die Genauigkeit der gewählten Modelle und Solveralgorithmen entscheidenden Einfluss auf die Qualität des Simulationsergebnisses. Hierbei muss jedoch ein Kompromiss zwischen hoher Genauigkeit und vertretbarer Rechendauer gefunden werden.

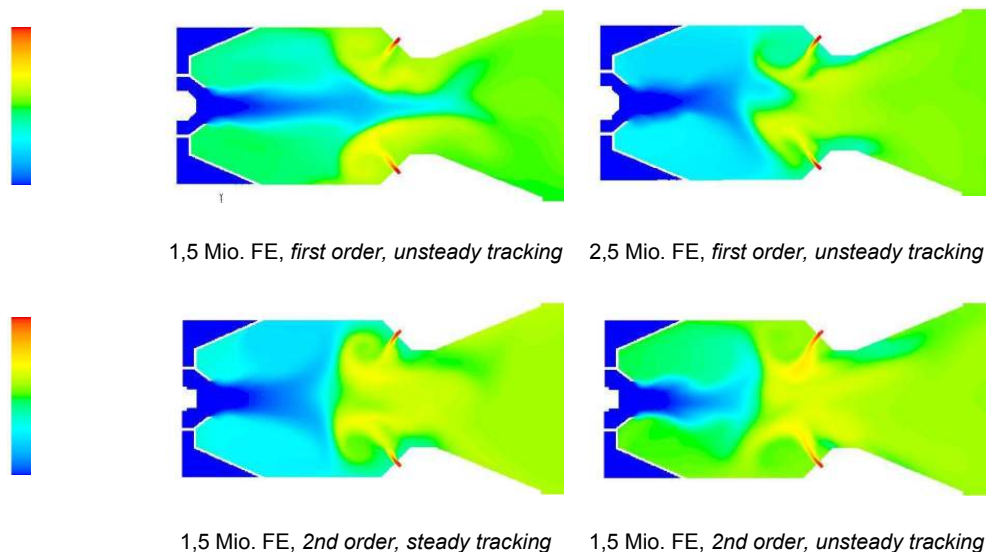


Abb. 28: 3D Simulation der Mischkammer des ATR 9 bei unterschiedlichen Modelleinstellungen, Farbskala: Massenanteil O₂

Abb. 28 zeigt das Strömungsbild im ATR AH 2 bei 100 % Last für unterschiedliche Modell- und Solvereininstellungen. Aufgrund der starken Instationarität der Tropfenströmung lassen sich die Ergebnisse nur bedingt vergleichen. Die stationäre Berechnung der Tropfenbahnen führt zu symmetrischen Ergebnissen und ist daher nicht geeignet, um die ganze Bandbreite der auftretenden Strömungsphänomene zu beschreiben. Die Wahl von *first order* oder *2nd order* Solveralgorithmen hat in fertig konvergierten Systemen keinen Einfluss auf das Ergebnis. Aufgrund der geringeren Rechenzeit werden im folgenden Modelle mit 1,5 Millionen Gitterzellen berechnet. Die in Abb. 28 gezeigten Abweichungen zwischen den Modellierungen mit 1,5 und 2,5 Millionen Gitterzellen sind auf die Wahl des Solveralgorithmus (*first order*, *2nd order*) und instationäre Schwankungen durch die Verdampfung zurückzuführen.

3.4.3.2 Anpassung des Einspritzsystems

Das in Abschnitt 3.4.2 beschriebene Ausgangssystem sollte, mittels einer pulsierten Einspritzung moduliert werden. Hierzu waren Düsen mit einer möglichst geringen Verweilzeit und einem möglichst geringen Totvolumen notwendig. Daher wurde in der weiteren Entwicklung eine Sonderbauform der Dralldruckdüse von Schlick (V121-S17, siehe Abb. 29) verwendet. Das Konzept der Mischkammer wurde für die in Abb. 29 dargestellte Standarddüse (V121-S59) angepasst und optimiert. Unter anderem bilden der kegelförmige Kopf der Düse und die Dampfleitbleche einen nahezu parallelen Kanal. Die Sonderbauform der Düse (V121-S17) hat im Vergleich wesentlich kleinere Abmessungen und eine abweichende eckige Geometrie. Daher musste anhand von Strömungssimulationen der Einfluss eines Düsenwechsels auf das Strömungsbild untersucht werden.



Abb. 29: Kreisnebeldüsen V121-S59 (links) und V121-S17 (rechts) von Schlick

Die Auswirkung des Düsenwechsels wurde in einfachen achsensymmetrischen 2D-Simulationen anhand der reinen Wasserdampfströmung ohne Kraftstoffeinspritzung und Luftzufuhr untersucht. Abb. 30 zeigt das Strömungsprofil und die Strömungsgeschwindigkeit für beide Fälle. Die Strömungsprofile sind ab dem Austritt der Strömung aus dem Leitblech der Wasserdampfzufuhr nahezu identisch. Mit der neuen Düse lässt sich lediglich eine geringfügig höhere Maximalgeschwindigkeit an der Kante des Dampfleitblechs erkennen. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Düsen ohne weiteres ausgetauscht werden können.

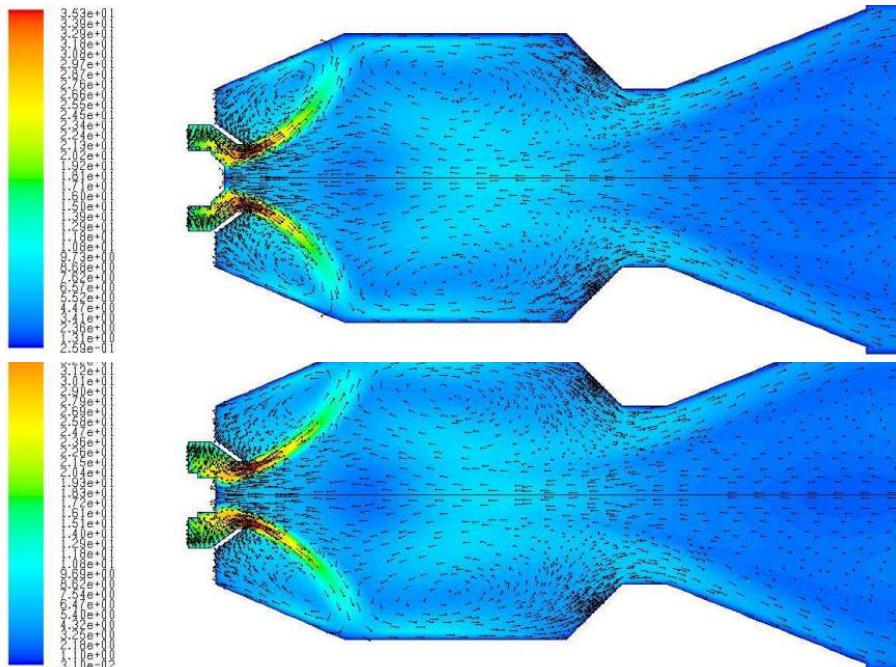


Abb. 30: Strömungsprofil und Geschwindigkeit (Farbskala) ohne Einspritzung und ohne Luftzufuhr in der Mischkammer des ATR AH 2 mit den Düsen V121-S59 (oben) und V121-S17 (unten)

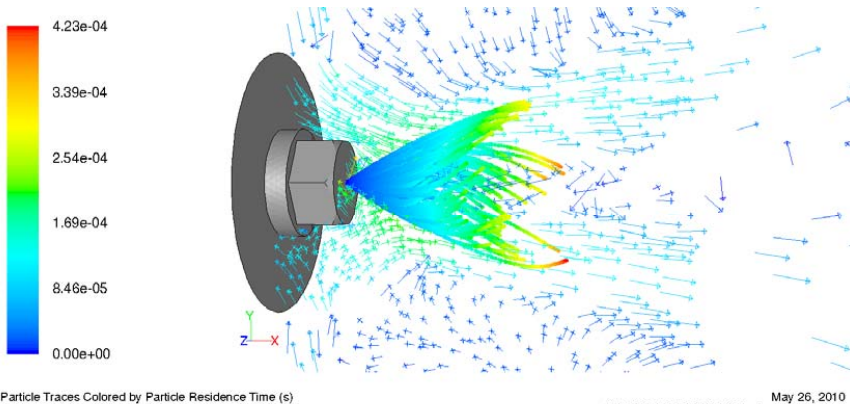


Abb. 31: Strömungsprofil und Tropfenbahnen der Kraftstoffeinspritzung in der Mischkammer des ATR AH 2 mit der V121-S17 Düse

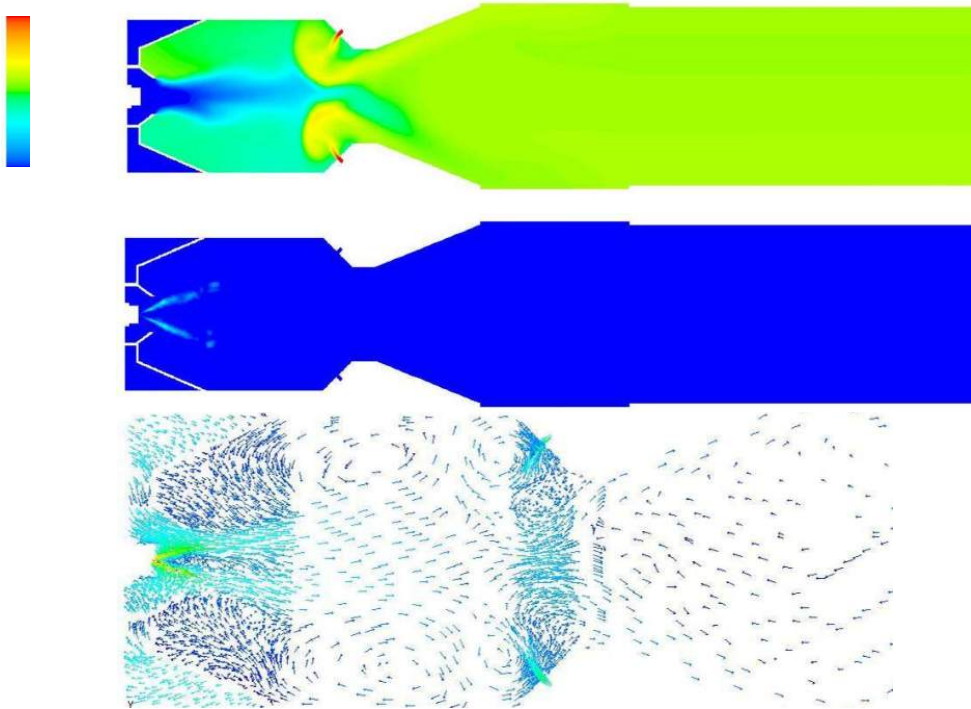


Abb. 32: Sauerstoffanteil (oben), Verdampfungsintensität (Mitte) und qualitatives Strömungsprofil (unten) des ATR AH 2 bei 100 % Last und V121-S17 Düse

Neben der Dampfströmung ist das Verhalten des Tropfensprays bei der Einspritzung entscheidend. Durch die niedrige Düse wird der Einspritzpunkt des Kraftstoffes um 2 mm nach hinten versetzt. Die Tropfen werden somit näher am Dampfleitblech vorbei eingespritzt. Abb. 31 zeigt das Strömungsprofil und die Tropfenbahnen der Kraftstoffeinspritzung in unmittelbarer Düsenähe. Der Sprühkegel hat einen ausreichenden Abstand zu dem, in dieser Abbildung nur im Strömungsprofil erkennbaren, Dampfleitblech. Im weiteren Verlauf liegt der Sprühkegel genau in den Flanken der sich ausdehnenden rotierenden „Dampfpflanze“. Somit strömen die Tropfen mitten im überhitzten Dampf, so dass eine effektive Verdampfung gewährleistet ist.

Abb. 32 zeigt analog zum Ausgangssystem in Abb. 26, den Sauerstoffmassenanteil, die Verdampfungsintensität und des Strömungsprofil im ATR AH 2 bei 100 % Last und der neuen Düse von Schlick (V121-S17). Der Vergleich von Abb. 32 und Abb. 26 zeigt, dass das Systemverhalten für beide Düsen nahezu identisch ist. Unterschiede wie das Maximum der Verdampfungsintensität in der unteren Flanke des Sprühkegels in Abb. 26 (Mitte) sind auf das instationäre Verhalten der Tropfen zurückzuführen. Anhand der CFD Simulationen konnte somit gezeigt werden, dass das System mit beiden Düsen betrieben werden kann. Der Einsatz einer getakteten Einspritzung erfordert jedoch weitere CFD Simulationen, die im Rahmen der Untersuchungen für den ATR AH 3 durchgeführt werden sollen. Anhand der Verweildauer der Tropfen bis zur Verdampfung und der beschriebenen Wirbel und Luftrück-

führungen in der Mischkammer ist hierbei anzunehmen, dass auch bei einer pulsierten Einspritzung ein räumlich und zeitlich homogenes Gasgemisch erzeugt werden kann.

Die im Folgenden dargestellten Simulationen basieren auf dem ATR AH 2 mit der Düse V121-S17.

3.4.3.3 Leistungsvariation

Im Rahmen der CFD Simulationen des ATR AH 2 wurde die Modulierbarkeit des Systems für eine kontinuierliche Kraftstoffeinspritzung untersucht. Der betrachtete Lastbereich lag dabei zwischen 20 % und 120 %. Mit einer einfachen Dralldruckdüse ist bei kontinuierlicher Fahrweise nur der Lastbereich zwischen 50 % und 120 % erreichbar. Abb. 33 zeigt den Verlauf des Sauerstoffmassenanteils im ATR AH 2 im Lastbereich von 20 % bis 120 % ohne Berücksichtigung der Kraftstoffeinspritzung. Im Lastbereich zwischen 70 % und 120 % zeigt sich ein ähnlicher Verlauf. Die Dampfzanze trifft kurz vor der Verengung der Mischkammer auf die entgegengesetzt rotierende Luft, wodurch sich eine klare Prallzone ausbildet. Von der Luftzuführung zieht sich eine Wirbelstruktur bis in die Verengung. Die Dampfzanze reicht bis in die Mitte der Verengung und vermischt sich dann im weiteren Verlauf mit den beschriebenen Luftwirbeln. In den Außenbereichen der Mischkammer tragen zwei entgegengesetzt laufende Wirbel das mit Luft angereicherte Gasgemisch in Richtung Düse und verbessern so die Gemischbildung. Die Eintauchtiefe der Dampfzanze und die homogene Vermischung hinter der Verengung der Mischkammer ist für den Lastbereich größer 70 % nahezu identisch. Im Gegensatz dazu bildet sich in der vorderen Mischkammer mit steigender Last eine verbesserte Rückströmung des mit Luft angereicherten Gasgemischs Richtung Düse aus. Der höhere Luftmassenanteil in der vorderen Mischkammer verbessert die Vermischung und steigert die Möglichkeit einer exothermen Vorreaktion. Bei einer Last von 20 % hat sich das beschriebene Strömungsbild noch nicht ausgebildet. Die eingeleitete Luft strömt direkt in die Verengung.

In der vorderen Mischkammer haben sich noch keine großen Wirbelstrukturen ausgebildet, so dass es zu keinem Transport des luftreichen Gasgemischs in Richtung der Kraftstoffdüse kommt. Die Vermischung ist hier schon vor dem Eintritt in die Verengung nahezu homogen. Abb. 34 zeigt den Verlauf des Sauerstoffmassenanteils im ATR AH 2 im Lastbereich von 20 % bis 120 % unter Berücksichtigung der Kraftstoffeinspritzung. Im Lastbereich von 70 % bis 120 % ist das in Abb. 32 für 100 % Last gezeigte Mischungsprofil zu erkennen. Durch das instationäre Verhalten der Wassertropfen, kommt es lokal zu stark ausgeprägt Inhomogenitäten. Die in Abb. 33 für steigende Lasten beobachtete stärkere Ausprägung der rückströmenden Wirbel in der vorderen Mischkammer ist nicht zu erkennen. Mit steigender Last lässt sich jedoch eine stärkere Ausprägung der Aufprallzone zwischen den beiden Hauptströmungen (Dampfzanze und Luft) erahnen. Im niedrigen Lastbereich (20 %) weicht die Strömung deutlich vom voll ausgebildeten Strömungsprofil ab. Die Dampfzanze ist weniger stark ausgeprägt. Im Gegensatz zur Strömung ohne Kraftstoffeindüsung, kommt es im Vergleich zum voll ausgebildeten Strömungsbild zu einer verstärkten Rückführung des luftreichen Gasgemischs in Richtung Eindüsung. Das Strömungsbild in der vorderen Mischkammer wird deutlich durch die Eindüsung dominiert. An den Flanken des Sprühkegels bilden sich Wirbelstrukturen aus, die den Rücktransport unterstützen. In höheren Lastbereichen wird die Strömung in der vorderen Mischkammer nicht mehr so stark durch die Eindüsung beeinflusst, wodurch sich der beschriebene Effekt nicht ausbildet.

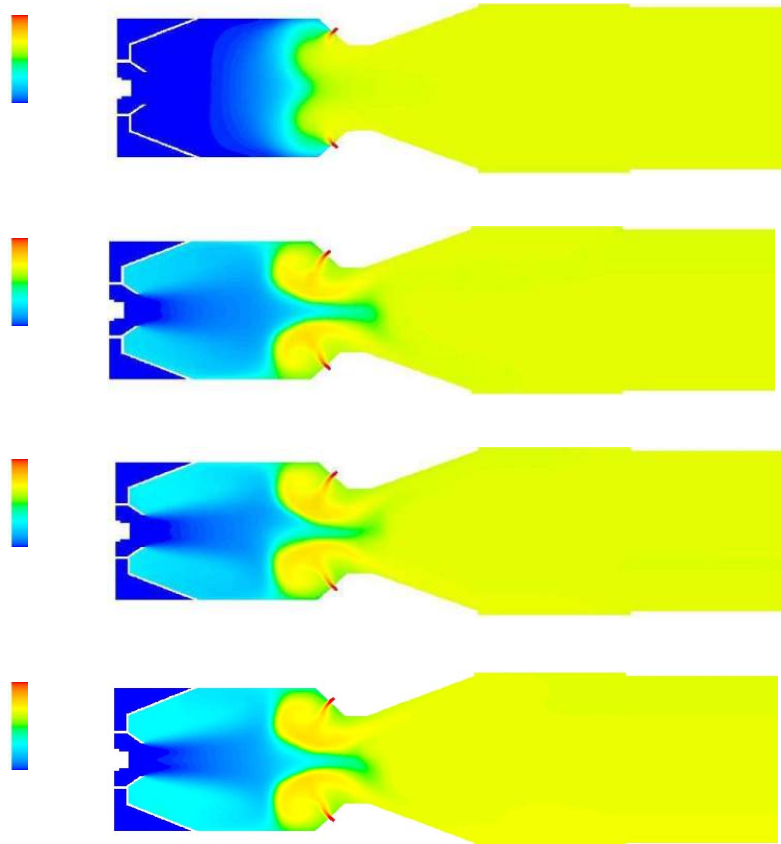


Abb. 33: Sauerstoffmassenanteil in der Mischkammer des ATR AH 2 für verschiedene Lastbereiche ohne Kraftstoffeinspritzung

Im gesamten Lastbereich von 20 % bis 120 % wird eine homogene Gemischbildung erreicht. Das in niedrigen Lastbereichen nicht voll ausgeprägte Strömungsprofil in der vorderen Mischkammer muss besonders im Hinblick auf eine gepulste Eindüsung weiter untersucht werden.

Abb. 35 zeigt das Sprühbild der Kraftstoffeindüsung im Lastbereich von 20 % bis 120 %. Mit steigender Last wird das Sprühbild schmäler und die Tropfengrößenverteilung enger. Dieser erwartete Effekt beruht jedoch auf einer Anpassung der Düsenmodellparameter. Eine Vorhersage des Sprühbildes auf Basis des implementierten Düsenmodells ist somit nicht möglich. Die Tropfengröße wird an die Herstellerangaben angeglichen. Unabhängig von der eingestellten Last verdampfen die Tropfen vollständig ohne die Wand der Mischkammer zu erreichen.

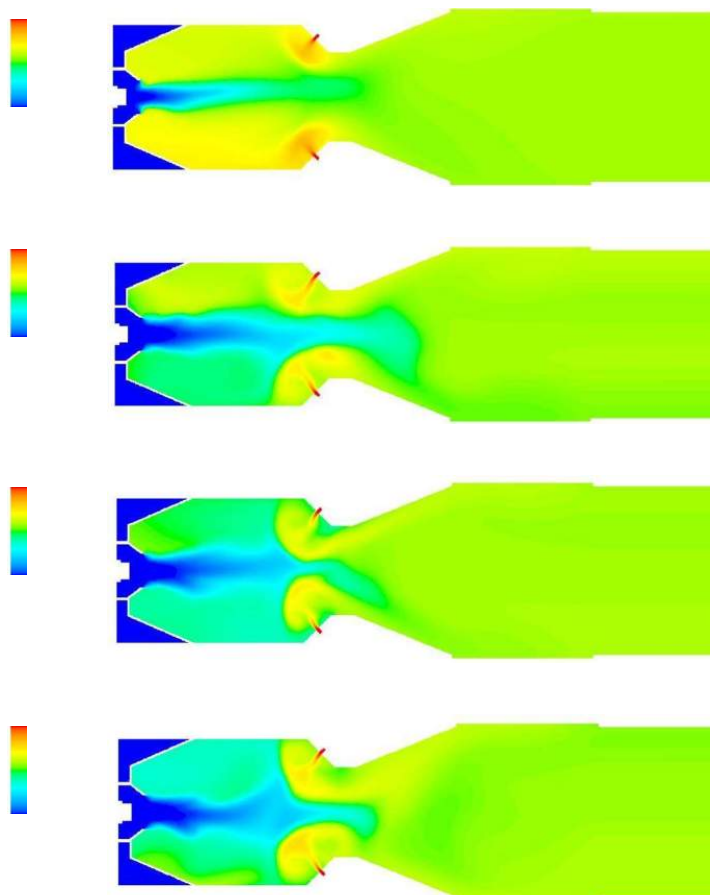


Abb. 34: Sauerstoffmassenanteil in der Mischkammer des ATR AH 2 für verschiedene Lastbereiche mit Kraftstoffeinspritzung

3.4.3.4 Fehlerauswirkungen

Mögliche Ausfälle im Betrieb können vor allem durch eine abweichende Zufuhr der Edukte ausgelöst werden. Die homogene Zuleitung des Wasserdampfes wird über die tangentielle Zuleitung in die Dampfrotationskammer und durch die über Leitbleche gerichtete Zuführung in die Mischkammer gewährleistet. Die Gefahr des Ausfallens der Kraftstoffdüse besteht vor allem durch Verstopfungen oder Ablagerungen in den feinen Strukturen der Dralldruckdüse. Eine Abweichung des Sprühbildes von der bei der Konstruktion vorausgesetzten Hohlkegelform kann dabei zu einer unvollständigen Verdampfung führen. Eine so beeinträchtigte Düse muss ausgetauscht werden. Die Luft wird durch über den gesamten Umfang verteilte Löcher in der Größe von 1,5 mm zugeleitet, wodurch eine Verstopfung ausgeschlossen ist. Eine Abweichung vom gewünschten Strömungsbild kann also lediglich durch eine über den Umfang ungleichmäßige Einströmung der Luft erfolgen. Zur Modellierung einer solchen Ungleichmäßigkeit wird der ATR AH 2 mit einer geschlossenen Luftzuleitungsbohrung

berechnet. Abb. 36 zeigt das Ergebnis dieser Modellierung. Der linke Teil der Abbildung zeigt das Profil des Luftmassenanteils in einem Querschnitt des Reaktors in Höhe der Luftein-
 düsung. Der maximale Luftmassenanteil liegt hier genau im Bereich der verschlossenen
 Luftbohrung. Die beobachtete Inhomogenität über den Umfang ist also nicht auf die
 ungleichmäßige Luftzuleitung, sondern auf die schon beschriebenen instationären Effekte
 der Tropfenverdampfung zurückzuführen. Der ATR AH 2 erzeugt weiterhin ein homogenes
 Gasgemisch vor Eintritt in den Monolithen.

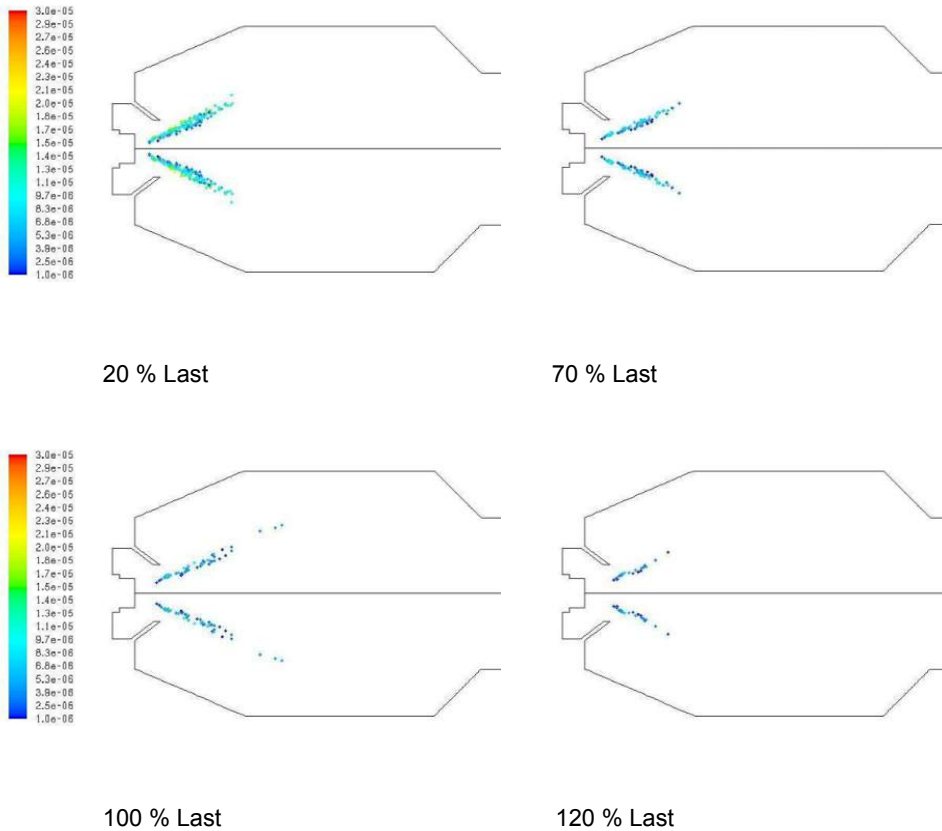


Abb. 35: Sprühbilder und Tropfendurchmesser (Farbskala) der Kraftstoffeinspritzung im ATR AH 2 für verschiedenen Lastbereiche

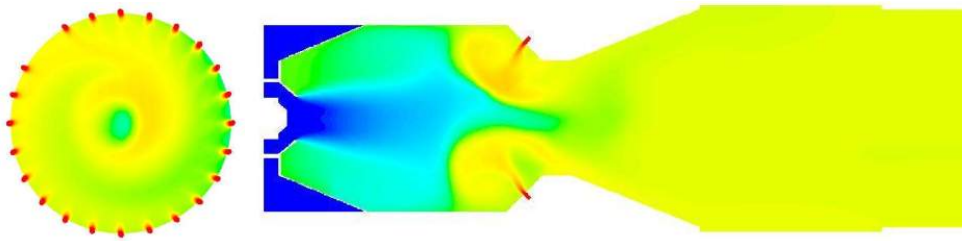


Abb. 36: Profil des Luftmassenanteils im ATR AH 2 (blau 0 % Luft, rot 23 % Luft)

3.4.3.5 Wärmeintegration

Neben der Berechnung der Mischkammer wurden CFD Simulationen auch zur Auslegung des in den ATR integrierten Verdampfers verwendet. Im ATR AH 2 wird Nassdampf in einer Rohrwendel verdampft und überhitzt und anschließend in die Mischkammer eingebracht. Dazu wird das heiße Reformat am Austritt des Monolithen in einem inneren Ringspalt Richtung Kraftstoffeinspritzung umgeleitet und anschließend in einem gegenläufigen äußeren Ringspalt entlang einer Verdampferrohrwendel geleitet. Dabei wird der Nassdampf in der Rohrwendel verdampft und überhitzt und das Reformat wird auf 400 °C, der Eintrittstemperatur des HT-WGS, abgekühlt. Abb. 37 zeigt Ergebnisse einer 2D Simulation des gesamten ATR AH 2.

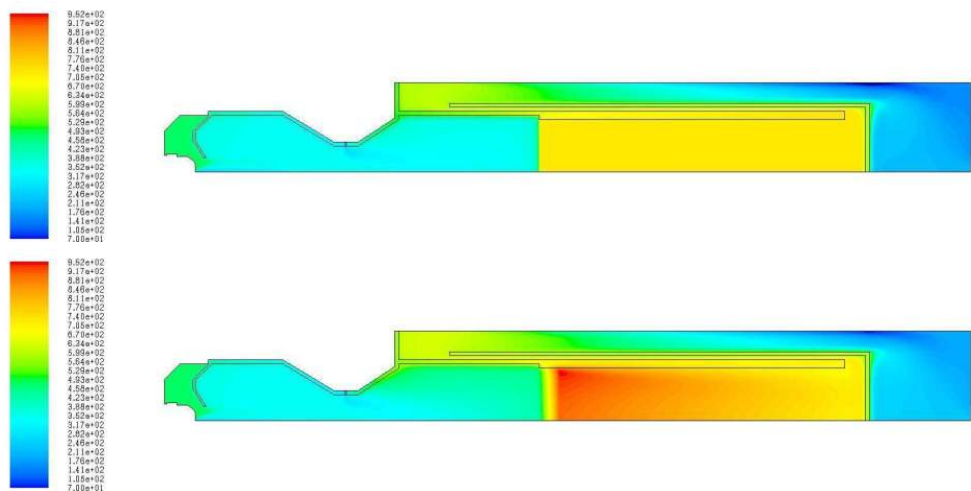


Abb. 37: Temperaturprofil im ATR AH 2 unter Berücksichtigung des Temperaturprofils der autothermen Reformierung (unten) und mit einem vereinfachten Temperaturprofil (oben)

Durch den vereinfachten achsensymmetrischen zweidimensionalen Modellierungsansatz wird die Strömung in der Mischkammer nicht korrekt abgebildet. Dies hat jedoch keinen Einfluss auf die Berechnung der Wärmeintegration im Wärmetauscherteil des ATR. Die Wärmetauscherrohrwendel wurden in dieser Simulation vereinfachend als volumetrische

Wärmesenke im äußeren Ringspalt angenommen. In bisherigen Modellierungen (Abb. 37, oben) wurde für den gesamten Monolithen eine konstante Temperatur von 700 °C, was der Monolithaustrittstemperatur des Reformats entspricht, angenommen. Dabei wird das reale Temperaturprofil, welches sich im Monolithen aus dem Zusammenspiel der partiellen Oxidation und der Dampfreformierung ergibt, vernachlässigt. Abb. 37 zeigt im unteren Teil ein reales Temperaturprofil des ATR. In der Mischkammer kommt es aufgrund von exothermen Vorreaktionen zu einer geringfügigen Erhitzung. In den vorderen Zentimetern des Monolithen dominiert die partielle Oxidation, so dass es zu einer starken Erhitzung bis auf über 900 °C kommt. Im weiteren Verlauf des Monolithen findet die endotherme Dampfreformierung statt, wodurch sich die Temperatur auf etwa 700 °C absenkt. In Abb. 38 sind die Temperaturen und die Temperaturdifferenz entlang des Strömungsverlaufs für das vereinfachte und für das reale Temperaturprofil im ATR AH 2 dargestellt. In der Mischkammer kann es im realen System infolge von exothermen Vorreaktionen zu einer Erhitzung von über 50 K kommen.

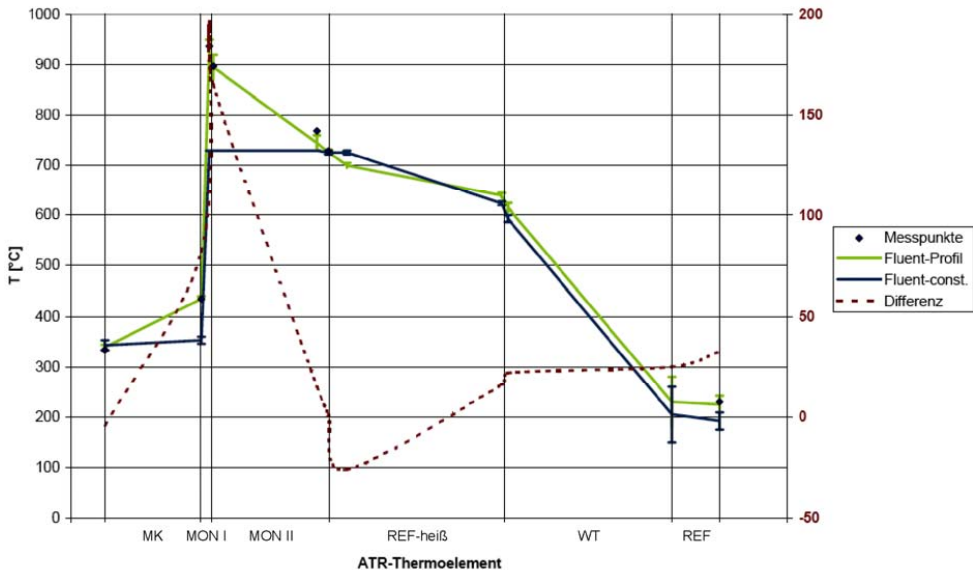


Abb. 38: Temperatur und Temperaturdifferenz entlang des Strömungsverlaufs für das vereinfachte und das reale Temperaturprofil im ATR AH 2. MK: Mischkammer, MON I: Bereich der partiellen Oxidation im Monolithen, MON II: Bereich der Dampfreformierung im Monolithen, Ref-heiß: Bereich der Umleitung des heißen Reformats, WT: Wärmetauscher (Rohrwendel), RE: Reformataustritt

Dieser zusätzliche Wärmeeintrag unterstützt die Verdampfung der Kraftstofftropfen. Im vorderen Bereich des Monolithen werden im realen System bis zu 200 K höhere Temperaturen als im vereinfachten System erzielt. Im weiteren Verlauf des Monolithen nimmt die Temperatur weiter ab, so dass am Monolithaustritt beide Systeme die gleiche Temperatur haben. Ein Vergleich der Strömungstemperaturen im Wärmetauscherteil des Reformers zeigt die starke Auswirkung des vereinfachten Temperaturprofils. Im vereinfachten System liegt die Reformatterperatur über dem gesamten Verlauf betrachtet

um etwa 25 K unter der realen Temperatur. Dies hat großen Einfluss auf die Auslegung des Wärmetauschers. Der Vergleich in Abb. 38 zeigt, dass das Infolge der Reaktionen entstehende Temperaturprofil entscheidenden Einfluss auf die Verdampfung des Kraftstoffs und auf die Verdampfung und Überhitzung des Nassdampfes hat. Diese Effekte können in der Auslegung eines kompakten und optimierten Systems somit nicht vernachlässigt werden. Der wärmetechnische Einfluss kann, wie in diesem Beispiel, entweder durch einfache Wärmequellen oder durch eine komplette Modellierung der Chemie berücksichtigt werden.

3.4.3.6 Zusammenfassung

Der ATR AH 2 wurde mittels CFD Simulationen untersucht. Dabei wurde als Vorbereitung der Entwicklung eines getakteten Einspritzsystems im ATR AH 3 die Auswirkungen einer neuen Düse auf die Strömung in der Mischkammer simuliert. Die für das innovative Einspritzsystem benötigte Sonderdüse mit kleiner Verweilzeit und geringem Totvolumen kann ohne Einschränkung im Reformier eingesetzt werden. Des Weiteren wurde die Modularität des Reformers im Lastbereich von 20 % bis 120 % untersucht. Für geringe Lasten im Bereich 20 % weicht die Strömung dabei deutlich von dem bei höheren Lasten voll ausgebildeten Strömungsbild ab. In der Mischkammer wird über den gesamten Lastbereich die vollständige Verdampfung des Kraftstoffs und eine homogene Gemischbildung gewährleistet. Lastbereiche unter 50 % müssen dabei besonders in Bezug auf eine getaktete Einspritzung weiter untersucht werden. Am Beispiel einer geschlossenen Luftbohrung wurde die Störanfälligkeit des Systems untersucht. Für diesen speziellen Fall hat die herbeigeführte Störung keinen wesentlichen Einfluss auf die Funktionsfähigkeit des Systems.

3.4.4 Design und CFD- Modellierung des Wärmetauschers im ATR AH2

Die integrierten Wärmetauscher der autothermen Reformier der Generationen 7, 8 und 9 bestehen aus einer einzelnen Rohrwendel, welche vom heißen Reformat umströmt wird. Hierbei befinden sich die Nassdampfzufuhr und der Austritt des überhitzten Dampfes auf derselben Seite des Reformers, so dass die Rohrwendel einen aufsteigenden Ast im Gegenstrom und einen absteigenden Ast im Gleichstrom besitzt. Der überhitzte Dampf wird außerhalb des Reformers weitergeleitet und tritt im Bereich der Kraftstoffeinspritzung in die Mischkammer ein. Durch die außenliegende Dampfleitung bietet sich in den Testständen die Möglichkeit die Temperatur des überhitzten Dampfes mittels Heizpatronen zu regeln. Diese Funktion ist jedoch im fertigen System nicht vorgesehen. Im Rahmen des Projektes Adelheid werden die autothermen Reformier in Hinblick auf die Kompaktheit des Systems weiterentwickelt. Ein wichtiger Schritt hierbei ist die Optimierung des integrierten Wärmetauschers. Der integrierte Wärmetauscher im autothermen Reformier ATR AH2 ist als reiner Gegenstrom-Rohrwendelwärmetauscher ausgeführt. Die Nassdampfzufuhr und der Austritt des überhitzten Dampfes liegen also auf entgegengesetzten Seiten. Der überhitzte Dampf wird direkt in die Mischkammer des Reformers geleitet. In der Konstruktion des ATR AH2 trägt die Rohrwendel einen Teil der inneren Reformierkomponenten. Bei einer einzelnen Rohrwendel würde, die thermische Ausdehnung im Betrieb, zu einem Verkanten der Komponenten führen. Um diesen Effekt zu verhindern, besteht der Wärmetauscher aus drei ineinander gedrehten Rohrwendeln. Ein Kippen der inneren Komponenten aufgrund von thermischen Ausdehnungen des Rohrwendelbündels ist somit nicht möglich. Gleichzeitig führt dieses Design zu einem geringeren Druckverlust bei annähernd gleichbleibender Wärmetauscherfläche. Insgesamt führt die modifizierte Rohrwendel zu einem kompakteren

und einfacheren Systemdesign, da die äußere Dampfleitung wegfällt. Am Eintritt in den Verdampfer des ATR liegt Nassdampf mit einem Dampfanteil von 50 % vor. Dieser wird in einer Nassdampfkammer aus dem überhitzten Dampf des integrierten Verdampfers im katalytischen Brenner und dem restlichen Wasser erzeugt. Um im Wärmetauscher eine gleichmäßige Verteilung des Nassdampfs auf die drei Rohrwendeln zu gewährleisten, wird die Nassdampfkammer in den Reformer integriert.

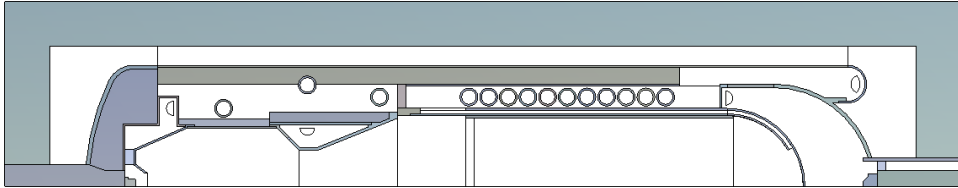


Abb. 39: 2D Modell des ATR AH2

Das Design verbindet hierbei, wie Abb. 39 zeigt, Elemente der Nassdampfkammer des ATR 10 und des integrierten Wärmetauschers im katalytischen Brenner CAB 3. Die Umlenkplatte, welche das Reformat am Monolithaustritt in den Wärmetauscher leitet, wird als Hemisphäre ausgeführt. Das Wasser wird wie im katalytischen Brenner mittels einer Dralldruckdüse auf die Hemisphäre aufgesprüht. Um den Wärmestrom an der Hemisphäre zu maximieren, wird das Monolithhüllrohr dem hemisphärischen Verlauf folgend, bis unter die Auftrefffläche des Tropfensprays verlängert. Dadurch werden an dieser Stelle die Strömungsgeschwindigkeit des heißen Reformats und somit auch der Wärmeübergangskoeffizient erhöht.

Abb. 40 zeigt Strömungsvisualisierungsaufnahmen mit einer Glasvariante des Katalytbrenners CAB 2. Im dargestellten Wärmetauscher des CAB 2 wird, analog zum ATR AH2, Wasser auf eine heiße Wärmetauscherfläche aufgesprüht. Der Klöpperboden wird hierbei auf der anderen Seite von heißem Abgas mit einer Temperatur von etwa 700 °C angeströmt. Abb. 40 zeigt auf der linken Seite das Strömungsverhalten der Wassertropfen im kalten Zustand. Auf dem Klöpperboden bildet sich ein geschlossener Wasserfilm aus. Sekundärtropfen aus diesem Film sowie Tropfen aus dem Wasserspray, welche von der Dampfströmung mitgerissen werden, strömen gegen die Außenwand. Hier bildet sich wiederum ein Film aus. Der rechte Teil der Abb. 40 zeigt das Strömungsverhalten im aufgeheizten CAB. Auf dem Klöpperboden bildet sich kein Wasserfilm aus, vielmehr liegt hier Filmsieden vor. Die Tropfen strömen auf einem Dampffilm über die Platte, lösen sich im Bereich der Krümmung von dieser ab und strömen gegen die Außenwand. Im aufgeheizten Zustand liegt hier konvektives Sieden und Blasensieden vor. Die Siedezustände entsprechen dem experimentell ermittelten Verläufen in Abb. 71 bis Abb. 74 in Abschnitt 3.5.5. Der Zustand des aufgeheizten CAB lässt sich somit auf den Fall der hemisphärischen Prallfläche im ATR AH2 übertragen.

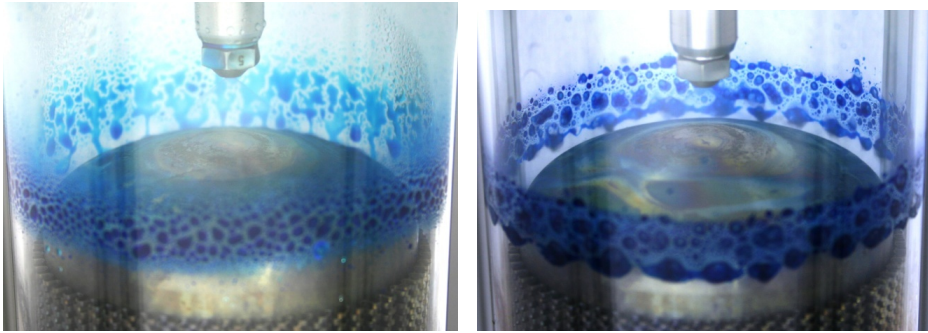


Abb. 40: Strömungsvisualisierung im kalten (links) und aufgeheizten (rechts) CAB 2

Auf der Prallfläche des ATR AH2 strömen die Tropfen somit ebenfalls in einem *wall-jet*. Der Großteil der Tropfen löst sich im Strömungsverlauf von der Prallfläche und strömt gegen die Außenwand der Nassdampfkammer. Hier liegt konvektives oder Blasensieden vor. Die Tropfen strömen im weiteren Verlauf in einem *wall-film* entlang der Außenwand. Der überhitzte Dampf wird analog zur Dampfeinleitung in die ATR Mischkammer rotierend um die Wassereinspritzung zugeleitet. Somit bildet sich eine rotierende Dampfströmung, welche eine Rückströmung der Tropfen zur Düse verhindert.

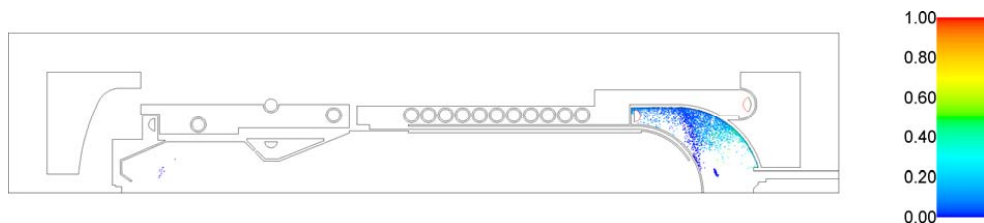


Abb. 41: Sprühbild der Kraftstoff- (links) und Wassereinspritzung (rechts), Farbverlauf nach Tropfenverweilzeit [s]

Abb. 41 zeigt das Sprühbild des Wassers in der Einspritzkammer. Die Tropfenströmung wurde hierbei mittels des DPM Modells orts aufgelöst modelliert. Nur wenige Tropfen erreichen im *wall-film* den Bereich der Eindüsung. Um eine Ablagerung von einzelnen Tropfen auf der Düse zu verhindern, ist die Dampfzuführung bis in die Nassdampfkammer hinein verlängert. An der so entstandenen Kante sammeln sich einzelne Tropfen und agglomerieren. Gegebenenfalls entstehende größere Tropfen im mm-Maßstab fallen im Betrieb direkt auf den Bereich der maximalen Wärmestromdichte der Hemisphäre. Das eingesprühete Wasser wird in der Nassdampfkammer nicht vollständig verdampft. Der so entstehende Nassdampf strömt gleichmäßig in die drei Rohrwindeln des Wärmetauschers. In der Modellierung wird der Rohrwendelwärmetauscher analog zum zweiten Zwischenbericht in einem vereinfachten 2D-Modell (vgl. Zwischenbericht 1. Juli 2010 bis 31. Dezember 2010, Abb. 17 -18) betrachtet. Die durchgeführten CFD Simulationen basieren also auf der Kombination einer vereinfachten 2D Beschreibung von Nassdampf in der Rohrwendel und der diskreten Modellierung des Tropfensprays in der Nassdampfkammer mittels des DPM-Modells. Beide Methoden konnten wie gezeigt experimentell validiert

werden. In der Modellierung werden die geraden Zuleitung der Luft und die Verbindung zwischen Rohrwendel und Mischkammer durch eine zusätzliche virtuelle Windung berücksichtigt. In Höhe der ATR Mischkammer befindet sich aus konstruktiven Gründen eine zweite Windungszone um thermische Dehnungen auszugleichen.

Für die CFD-basierte Auslegung des Wärmetauschers ist neben der Modellierung von Nassdampf die genaue Darstellung der Rahmenbedingungen notwendig. Dies erfordert die vollständige Modellierung des Reaktors inklusive der Kraftstoffeinspritzung und Verdampfung sowie der Chemie. Die chemischen Reaktionen werden in den folgenden Modellierungen durch Quellterme für Species und Wärme berücksichtigt. Die Quellterme wurden anhand der Standardbildungsenthalpien der Reaktionen berechnet. Hierzu wurden folgende Annahmen getroffen: Das Verhältnis von TOX zu POX im Reaktor liegt in Bezug auf den C-Umsatz bei etwa 20 %. In den ersten 5 mm des Monolithen finden ausschließlich POX und TOX Reaktionen statt. Im weiteren Verlauf des Monolithen finden die Dampfreformierung und die Wassergas-Shiftreaktion statt. Am Monolithaustritt wird das Erreichen des Shiftgleichgewichts angenommen. Das Gleichgewicht wurde hierbei für den Auslegungspunkt des Reaktors ($T_{\text{Dampf}} = 480 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Luft}} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Wasser/Dampf = 50/50) berechnet. In den folgenden Modellierungen werden Änderungen des Shiftgleichgewichts als Folge von Temperaturänderungen der Mischkammeredukte nicht weiter berücksichtigt.

Bei der Untersuchung des autothermen Reformers mit integriertem Wärmetauscher wurden unterschiedliche Betriebspunkte untersucht:

	Last [%]	$T_{\text{Dampf, Mischkammer}}$ [$^{\circ}\text{C}$]	Dampf/Wasser [-]	Rohrwendel [#]
Auslegungsfall Mischkammer	100	480	50/50	3,5
	Last [%]	$T_{\text{Dampf, Refomer}}$ [$^{\circ}\text{C}$]	Dampf/Wasser [-]	Rohrwendel [#]
Fall 1	100	140	50/50	3,5
Fall 2	50	140	50/50	3,5
Fall 3	100	140	40/60	3,5
Fall 4	100	140	50/50	3

Tab. 6: Rahmenbedingungen der modellierten Betriebspunkte

Abb. 42 zeigt das Temperaturprofil im ATR AH2 für den Fall 1, mit einer Rohrwendellänge von jeweils 3,5 Windungen. Diese Länge entspricht der konstruktiven Maximallänge welche sich im Ringspalt unterbringen lässt. Abb. 43 zeigt die entsprechenden Temperaturverläufe für das Reformat und den Nassdampf im Verdampfer. Reformat MON bezeichnet hierbei den Verlauf im Monolithen, Reformat UL den Verlauf in der Reformatumlenkung und Reformat WT den Verlauf entlang der Rohrwendel. Wasser WT zeigt den Verlauf der Temperatur im Rohrwendelwärmetauscher. Im statischen Zustand stellt sich im Reformer eine Dampftemperatur von etwa $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ein. Diese Temperatur liegt somit etwa $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ über der Mischkammerauslegungstemperatur von $480 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Durch diese Temperaturerhöhung steigt die Temperatur in der Mischkammer. Hierdurch steigt die Gefahr von unkontrollierbaren

Vorreaktionen. Gleichzeitig wird hierdurch das Temperaturniveau im weiteren Verlauf des Reaktors angehoben. Die Maximaltemperatur im Monolith liegt bei etwa 960 °C, die Monolithaustrittstemperatur bei etwa 770 °C. Beide Temperaturen liegen somit 60 – 70 K über dem Auslegungspunkt. Die Verschiebung des Shiftgleichgewichts infolge der Temperaturerhöhung im Monolithen wurde hierbei, wie schon diskutiert, nicht berücksichtigt. Die thermische Energie des Reformats am Monolithaustritt beträgt etwa 11,6 kW.

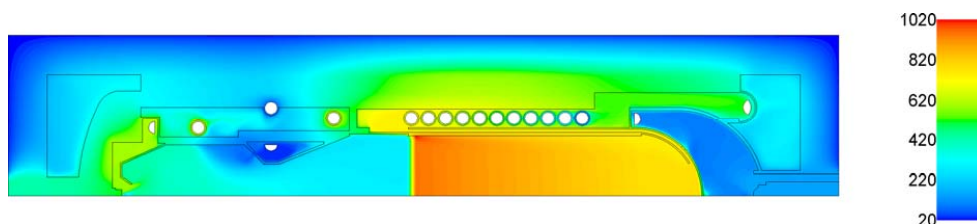


Abb. 42: Temperaturprofil im ATR AH2, Farbverlauf nach Temperatur [°C]

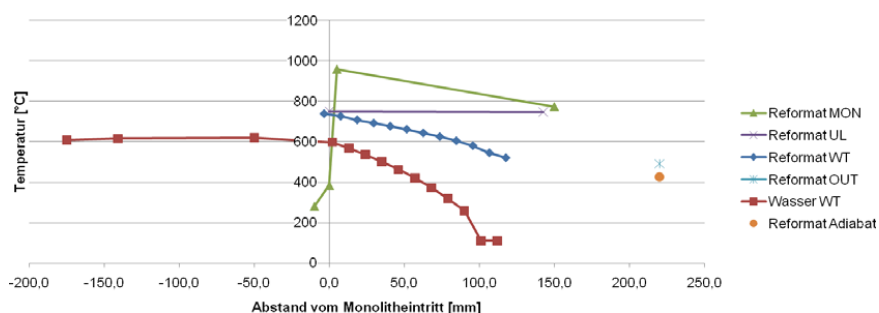


Abb. 43: Temperaturverläufe im modellierten ATR AH2 Wärmetauscher mit 3 * 3,5 Windungen, 100 % Last und einem Dampf/Wasser-Verhältnis von 50/50

Der Vergleich zwischen der Monolithaustrittstemperatur und der Eintrittstemperatur der Reformatumenlenkung zeigt, dass aufgrund des Filmsiedens, nur ein geringer Wärmeübertrag direkt über die Hemisphäre stattfindet. Dennoch verdampft das eingespritzte Wasser bis zu einem Dampfanteil von 92 %. Die Verdampfung erfolgt hierbei hauptsächlich an der Außenwand der Nassdampfkammer. Der Nassdampf strömt im weiteren Verlauf in die Rohrwindeln und verdampft dort innerhalb der ersten halben Windungen vollständig. Im Gegenstromwärmetauscher wird der Dampf auf die 600 °C Mischkammereingangstemperatur überhitzt. Die Reformataustrittstemperatur liegt mit 490 °C weit über der maximalen Eintrittstemperatur der Shiftreaktoren von etwa 410 °C. Die Reformataustrittstemperatur wird hierbei allein durch die Gesamtenergiebilanz des Reformers bestimmt. Unter der Annahme von konstanten Wärmeverlusten über die Außenwand und durch die Düsenkühlung und einer konstanten Reaktionsrate der Shiftreaktion, sind die Eduktzusammensetzung der chemischen Reaktionen, der Dampfanteil am Reformereintritt und die Reformataustrittstemperatur die einzigen Freiheitsgrade im System. Die Reformataustrittstemperatur lässt sich somit entweder durch einen erhöhten Wärmebedarf der Verdampfung oder einen geringeren Wärmeeintrag durch die chemischen Reaktionen absenken. Mit den vorangegangenen Reformergenerationen wurde experimentell

ein stabiles Betriebsfeld für den Reaktor ermittelt. Hierbei bot die externe Dampfleitung zwischen Wärmetauscher und Mischkammer einen zusätzlichen Freiheitsgrad, da einerseits durch thermische Verluste Wärme abgegeben wird, andererseits ein weiteres Überhitzen des Dampfes möglich ist. Durch die Integration des Wärmetauschers muss dieses ermittelte Betriebsfeld für den ATR AH2 experimentell validiert und gegebenenfalls für die Version AH3 angepasst werden. Eine Anpassung der Dampftemperatur ist hingegen konstruktiv möglich. Eine Verringerung der Rohrwindungen führt hier zu einer Abnahme der Wärmetauscherfläche. Der Dampf wird somit weniger stark überhitzt. Hierdurch sinkt wiederum das Temperaturniveau im gesamten Reaktor, wodurch der Effekt noch verstärkt wird. Im Gegensatz zur Reformataustrittstemperatur lässt sich die Dampftemperatur somit konstruktiv beeinflussen. Für eine optimale Auslegung der Rohrwendel wurde der Wärmetauscher, wie Tab. 6 zeigt, in unterschiedlichen Betriebspunkten untersucht.

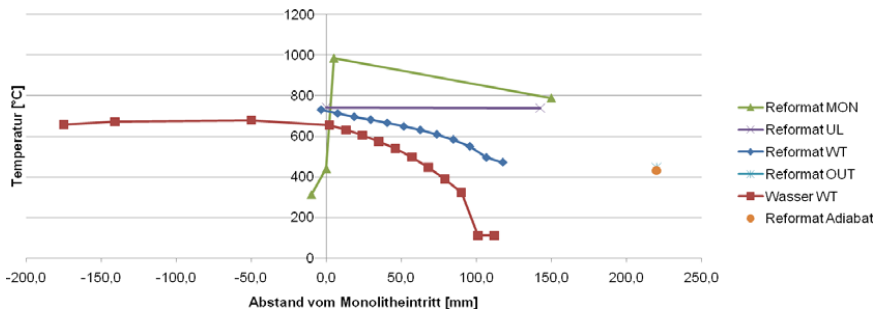


Abb. 44: Temperaturverläufe im modellierten ATR AH2 Wärmetauscher mit 3 * 3,5 Windungen, 50 % Last und einem Dampf/Wasser-Verhältnis von 50/50

Abb. 44 zeigt den Temperaturverlauf für Fall 2, bei 50 % Last und ansonsten unveränderten Betriebsparametern. Wie in Fall 1 verdampft das Wasser in der ersten halben Windung der Rohrwendel vollständig. Bei Verringerung der Last nimmt die Strömungsgeschwindigkeit der Fluide schneller ab als die Wärmeübergangskoeffizienten. Bei halber Last halbiert sich die Strömungsgeschwindigkeit annähernd, wohingegen der Wärmeübergangskoeffizient in der Rohrwendel nur auf einen Wert von 64 % des Falls 1 sinkt. Somit kommt es im Wärmetauscher zu einem stärkeren thermischen Ausgleich zwischen den Fluiden. Der Dampfstrom wird dabei auf 658 °C überhitzt. Der Reformatstrom verlässt den Reformer mit 448 °C. Da sich unter den genannten Annahmen die Gesamtenergiebilanz des Reformers nicht ändert, ist die theoretische Reformataustrittstemperatur für beide Lastfälle gleich. Die Abweichung von 43 K zwischen den beiden berechneten Werten ist somit auf Ungenauigkeiten in der Modellierung zurückzuführen. Hieraus ergibt sich als erste Fehlerabschätzung eine Ungenauigkeit der Modellierung von 8,8 %.

Abb. 45 zeigt den Temperaturverlauf für Fall 3, bei einem Dampf/Wasser-Verhältnis von 40/60 und ansonsten unveränderten Betriebsparametern. Trotz des erhöhten Wasseranteils wird der Nassdampf ebenfalls in der ersten halben Windung vollständig Verdampft. Aufgrund der zusätzlich für den Verdampfer benötigten Wärme wird der Dampf jedoch nur auf 593 °C überhitzt. Hierdurch sinkt, wie schon beschrieben, das Temperaturniveau im gesamten Reaktor im Vergleich zu Fall 1. Durch den gesenkten Dampfanteil am Eintritt ändert sich die Gesamtenergiebilanz. Theoretisch ist eine Temperaturabnahme am Reformeraustritt von

etwa 35 K zu erwarten. Die Modellierung liefert jedoch eine weitaus geringere Temperaturabnahme. Diese Abweichung entspricht etwa einer Ungenauigkeit von 6,4 %.

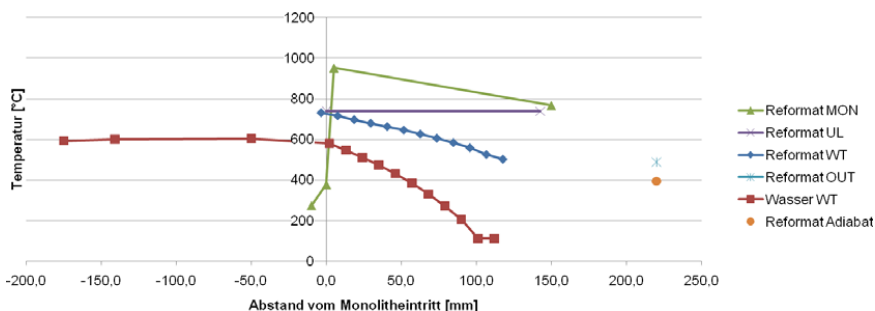


Abb. 45: Temperaturverläufe im modellierten ATR AH2 Wärmetauscher mit 3 * 3,5 Windungen, 100 % Last und einem Dampf/Wasser-Verhältnis von 40/60

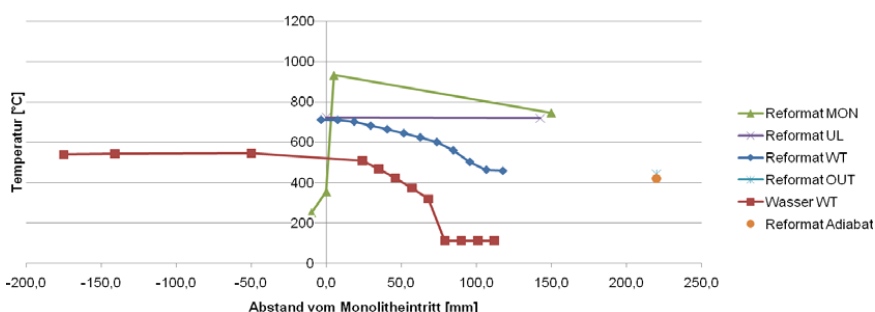


Abb. 46: Temperaturverläufe im modellierten ATR AH2 Wärmetauscher mit 3 * 3 Windungen, 100 % Last und einem Dampf/Wasser-Verhältnis von 50/50

Abb. 46 zeigt den Temperaturverlauf für Fall 4, mit einem auf drei Windungen verkürzten Rohrwendelbündel und ansonsten unveränderten Betriebsparametern. Durch die verkürzte Rohrwendel wird der Dampf weniger stark überhitzt und erreicht am Mischkammereintritt eine Temperatur von 443 °C. Dies entspricht einer Temperaturabnahme von 10 % im Vergleich mit Fall 1. Hieraus folgend senkt sich das Temperaturniveau im gesamten Reformer. Der Nassdampf wird somit erst nach einer vollständigen Windung der Rohrwendel verdampft. Da somit weniger Windungen zur weiteren Überhitzung des Dampfes zur Verfügung stehen, verstärkt sich der beschriebene Effekt.

Als Richtwert für die Genauigkeit der durchgeführten Messungen wurde, bei gleichen Annahmen, die adiabate Reformataustrittstemperatur mittels gemittelter Stoffgrößen berechnet. Das Ergebnis dieser Rechnung ist als gelber Punkt in den Abbildungen 43 – 46 eingetragen. Für die Rechnungen 2 und 4 zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass die Simulationsrechnungen für die Fälle 1 und 2 im Vergleich weniger stark konvergierten. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass

bei der adiabaten Rechnung die Wärmeverluste vernachlässigt wurden, was einer Temperaturänderung am Reformeraustritt von etwa 20 K entspricht. Da die Rechnung mittels gemittelter Stoffwerte ebenfalls fehlerbehaftet ist, liefert dieser Vergleich lediglich ein Indiz für die Genauigkeit der Modellierung. Die Modelle zur Berechnung der Wärmeübergangskoeffizienten von Nassdampf in der Rohrwendel haben eine Genauigkeit von 15 % [122]. Jedoch konnte in vorangegangenen Messungen eine gute Übereinstimmung zwischen Modellierung und Experiment nachgewiesen werden (vgl. Zwischenbericht 1. Juli 2010 bis 31. Dezember 2010, Abb. 21). Die durchgeführten Fehlerabschätzungen anhand bekannter Temperaturen liefern eine Ungenauigkeit von unter 10 %.

Die durchgeführten CFD Modellierungen haben gezeigt, dass das Konzept eines reinen Gegenstromwärmetauschers im ATR AH 2 die Anforderungen erfüllen kann. Im Vergleich zu den vorangegangenen Konzepten entfällt jedoch ein Freiheitsgrad zur Auslegung der Reaktoren. Die Reformataustrittstemperatur lässt sich nur über den Dampfanteil des Nassdampfs oder die Eduktzusammensetzung regeln. Hierfür ist eine ausführliche experimentelle Validierung und Anpassung des Betriebsbereichs des ATR AH 2 notwendig. Die Dampftemperatur am Mischkammereintritt lässt sich direkt über die Rohrwendelgeometrie beeinflussen. Eine Kürzung der Rohrwendeln um eine halbe Windung führt hier zu einer Verringerung der Temperatur von etwa 10 %. Eine Abweichung von der optimalen Geometrie führt zu zu hohen oder zu niedrigen Dampftemperaturen in Bezug auf den Auslegungspunkt. Der gleiche Effekt tritt, wie gezeigt, bei der Variation der Last auf. Einer solchen Abweichung lässt sich über eine Variation des Dampfanteils entgegenwirken. Hierbei wird jedoch zwangsläufig die Reformataustrittstemperatur mit geändert. Aus den Massenströmen und spezifischen Wärmekapazitäten ergibt sich hier für eine Temperaturänderung von 1 K im Reformat eine Temperaturänderung von etwa 3 K im überhitzten Dampf. Bei starken Temperaturabweichungen kann es jedoch notwendig sein, die Gesamtenergiebilanz durch eine Änderung der Eduktzusammensetzung und somit der chemischen Reaktionen zu beeinflussen. Aus den durchgeführten Untersuchungen lässt sich eine optimale Rohrwendelgeometrie von 2 bis 2,5 Windungen herleiten. Hierbei ist jedoch eine numerische Modellierungsungenauigkeit von 10 % bis 15 % zu beachten. Weitere Ungenauigkeiten ergeben sich aus den getroffenen Annahmen und Vereinfachungen. In einer ersten Prototypen-Serie wäre es daher sinnvoll, Prototypen mit unterschiedlicher Rohrwendelgeometrie zu konstruieren.

3.4.5 Design und CFD- Modellierung im ATR AH3

3.4.5.1 Konzeptherleitung und Modellerstellung des autothermen Reformers ATR AH3

Der integrierte Wärmeübertrager im ATR AH3 wurde als Ringspaltwärmeübertrager ausgeführt. Das Reaktorkonzept vereint somit die Mischkammer und die pulsierende Einspritzung des ATR AH2 mit dem Wärmeübertragerkonzept des Katalytbrenners (CAB 3). Im Reaktordesign kann der nassdampfführende Ringspalt des Wärmeübertragers an drei unterschiedlichen Positionen angeordnet sein, wie Abb. 47 zeigt. Die Positionierung des Ringspalts zwischen dem Monolithen und dem inneren Reformat-Ringspalt führt hierbei zu einer starken thermischen Beeinträchtigung der chemischen Reaktionen. Eine Positionierung des Nassdampf-Ringspalts zwischen dem Druckmantel und dem äußeren Reformat-Ringspalt führt zu einer effektiven Wärmedämmung des Gesamtreaktors. Gleichzeitig ist hierbei jedoch die vollständige Verdampfung des Wassers nicht sichergestellt, da Tropfen an

der äußeren kalten Wand des Ringspalts abfließen können. Aus diesen Gründen wird im Design des ATR AH3 der Nassdampf-führende Ringspalt des Wärmeübertragers zwischen den beiden Reformatumlenkungen positioniert. Das Konzept eines Ringspaltwärmeübertragers mit hemisphärischer Prallfläche analog zum Design des ATR AH2 erfordert ein Kreuzen des Reformat- und des Nassdampfstroms. Im ersten Designentwurf werden der innere und der äußere Ringspalt des Reformats über Rohre durch den Nassdampf-Ringspalt verbunden. Im Nassdampf-Ringspalt des Wärmeübertragers kann die effektive Wärmeübertragungsfläche durch den Einbau eines Drahtgestricks erhöht werden. Ein solches Gestrick unterbindet gleichzeitig das Abfließen von agglomerierten Wassertropfen an den Kanalwänden.

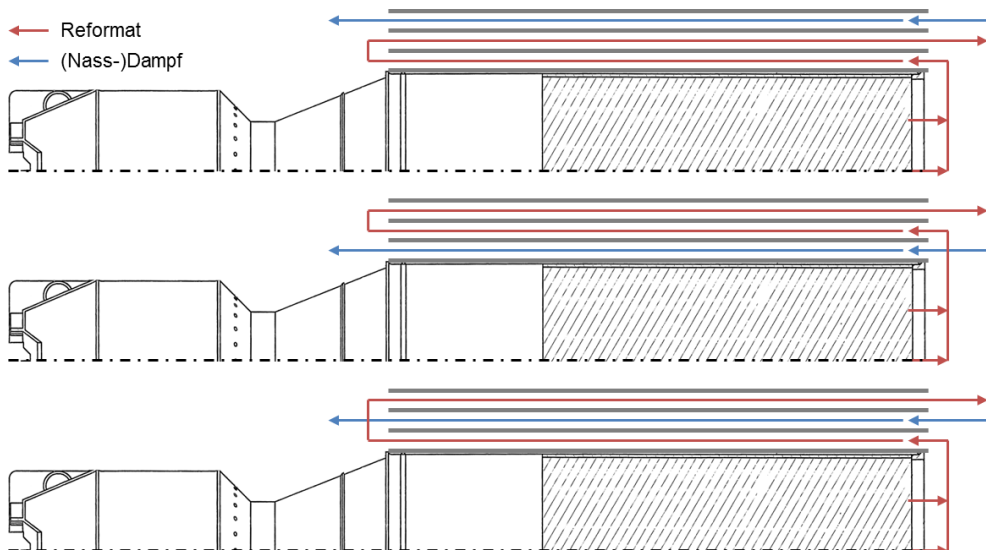


Abb. 47: Mögliche Positionen des Nassdampf-Ringspalts im Reaktordesign des ATR AH3
Entnommen aus Peters et al. [132]. Reproduced by permission of Elsevier.

Um im ATR AH3 den Betrieb in niedrigen Lastbereichen bis zu 25 % des Auslegungspunkts zu ermöglichen, ist eine pulsierende Einspritzung vorgesehen. Analog zum vorangegangenen Unterkapitel wird eine Verschlusszeit der Einspritzung von $\Delta t_v = 30$ ms als optimaler Betriebsparameter angenommen.

3.4.5.2 Designentwurf des ATR AH3

Abb. 48 zeigt das Grunddesign des ATR AH3 in drei Genauigkeitsstufen der Modellierung. Dargestellt ist der Reaktor als 2D-Modell sowie als periodisches 3D-Modell. Der in der Mitte dargestellte 30°-Schnitt bildet dabei, für die angenommenen Geometrien der Leitbleche im Reaktor, die kleinste Wiederholungseinheit ab. Die genaue Gestaltung der Edukt- und Produktleitungen im Reaktor wird in diesem Modell nicht berücksichtigt. Das Modell wurde mit etwa $1,66 \cdot 10^6$ Volumenelementen vernetzt, was übertragen auf die komplette Geometrie einem Netz von etwa 20 Millionen Volumenelementen entspricht. Der dargestellte 60°-

Schnitt des Reaktors zeigt einen ersten vollständigen Designentwurf, inklusive der Edukt- und Produktleitungen. Das Modell wurde mit etwa $6 \cdot 10^6$ Volumenelementen vernetzt, was übertragen auf die komplette Geometrie einem Netz von etwa 36 Millionen Volumenelementen entspricht. Durch die Modellierung als 2D-Modell oder periodischem 3D-Modell wird hierbei eine künstliche Symmetrie erzeugt. Innerhalb des Reaktors sind starke Abweichungen von einem achsensymmetrischen Strömungsbild lediglich durch instationäre Effekte in der Mischkammer zu erwarten. Da die Mischkammer des Reaktors in den Arbeiten von Z. Porš [81] ausführlich als 3D-Teilmodell untersucht wurde, ist die vereinfachende Darstellung als periodisches 3D-Gesamtmodell zulässig.

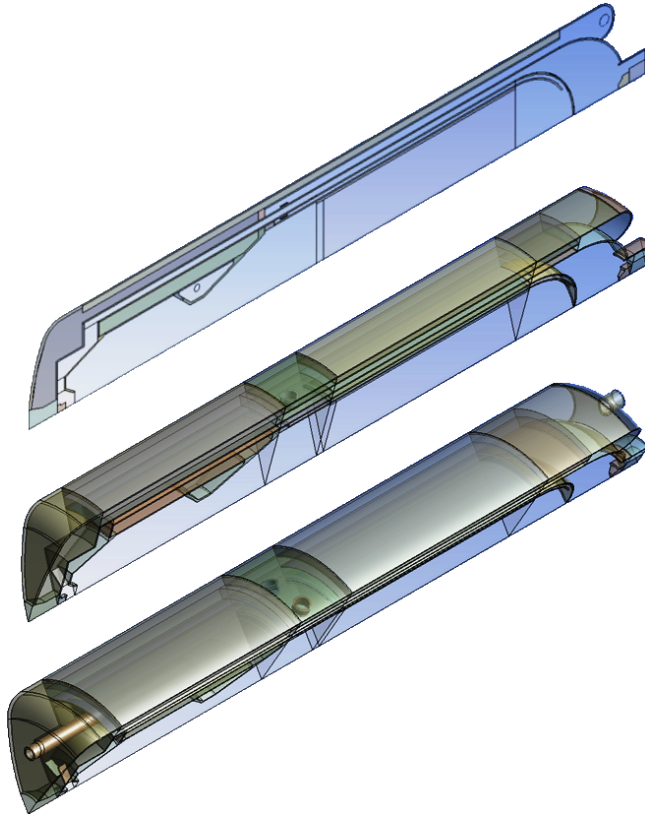


Abb. 48: Erster Designentwurf des ATR AH3 als 2D-Modell sowie als 3D-Modelle in Ausschnitten von 30° und 60° Entnommen aus Peters et al. [132]. Reproduced by permission of Elsevier.

Die dargestellten Modelle eignen sich für unterschiedliche Stadien der Reaktorentwicklung. Die zweidimensionale Modellierung dient zur Validierung des ersten Konzeptentwurfs. Durch den annähernd rotationssymmetrischen Aufbau des Reaktors bietet auch das 2D-Modell eine hohe Genauigkeit. Lediglich das Strömungsverhalten in der ATR-Mischkammer wird vereinfacht abgebildet. Im Gegensatz zur Modellierung des ATR AH2 im dritten Zwischenbericht erlaubt der rotationssymmetrische Ringspaltwärmeübertrager dabei die durchgängige Modellierung des Nassdampfs als diskrete Phase. Das dargestellte

periodische 30°-3D-Modell dient zur Optimierung der Reaktorgeometrie. Hauptoptimierungsparameter sind dabei die Spalthöhen der Wärmeübertragerkanäle sowie der Einsatz von Strömungseinbauten zur Erhöhung der aktiven Wärmeübertragerfläche. Im dargestellten periodischen 60°-3D-Modell werden zusätzlich die Edukt- und Produktleitungen berücksichtigt.

Im folgenden Abschnitt wird der hergeleitete Designentwurf des ATR AH3 als 2D-Modell und als 3D-Modell simuliert. Die Modellierung basierte dabei auf der erweiterten CFD-Modellbibliothek:

- Die pulsierte Einspritzung wurde mit einer modifizierten UDF modelliert. Hierbei wurde auf die ermittelte optimale Verschlusszeit der Einspritzung von $\Delta t_v = 30$ ms zurückgegriffen.
- Die chemischen Reaktionen im Monolithen des Reaktors wurden mit einem Ähnlichkeitstheoretischen 2-Zonen-Modell abgebildet.
- Die Modellierung des Wassersprays und der Nassdampfströmung im Wärmeübertrager basierte auf dem in den vorangegangenen Zwischenberichten hergeleiteten geometriespezifischen Modell der Tropfen-Wand Wechselwirkungen.

3.4.5.3 Konzeptvalidierung des ATR AH3 im implementierten 2D-Gesamtmodell

Zur Validierung des Wärmeübertragerkonzepts wurde der autotherme Reformer ATR AH3 mit einem 2D-Gesamtmodell simuliert. Der erste Konzeptentwurf sieht dabei keine Einbauten in den Ringspalten des Wärmeübertragers vor. Um in der Validierung den gesamten Betriebsbereich zu berücksichtigen, wurde der Reaktor bei der minimalen Last von 25 % und bei der maximalen Last von 120 % simuliert.

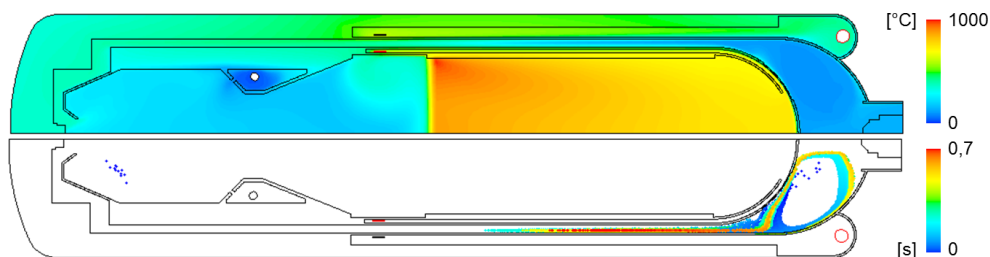


Abb. 49: Temperaturprofil und Tropfenverteilung im ATR AH3 bei 25 % Last *Entnommen aus Peters et al. [132]. Reproduced by permission of Elsevier.*

Abb. 49 zeigt das Temperaturprofil und die Nassdampfströmung im ATR AH3 bei 25 % Last. Im Bereich des Ringspalts strömen die Tropfen dabei als Sprühströmung. Die Wärmeübertragung erfolgt somit fast vollständig über die kontinuierliche Phase. Agglomerierte Wassertropfen an der Außenwand werden im verwendeten DPM-Modell nicht abgebildet. Das Wasser im Ringspalt des Wärmeübertragers ist auf etwa halber Höhe des Monolithen vollständig verdampft. Der entstehende Dampf wird bis zum Eintritt in die Mischkammer auf etwa 400 °C überhitzt. Die Mischkammer wird dabei durch den Wärmeübertrager umkapselt. Im Vergleich zum ATR AH2 werden somit thermische Verluste

über die Mischkammerwand verhindert. Konstruktiv kann die Wärmeübertragung in den Ringspalt durch das Einbringen eines Drahtgesticks in den Ringspalt verbessert werden.

Die minimale Last von 25 % erfordert im ATR AH3 die pulsierende Einspritzung des Kraftstoffs. Abb. 50 zeigt das Einspritz-, Verdampfungs- und Gemischbildungsverhalten in der Mischkammer des ATR AH3 für die ermittelte optimale Verschlussdauer von $\Delta t_v = 30$ ms. Infolge der pulsierenden Einspritzung und Verdampfung zeigt der Gesamtmassenstrom am Monolitheintritt ein alternierendes Verhalten. Der zeitliche Verlauf ist dabei in Bezug auf die Einspritzung um die hydrodynamische Verweilzeit des Gasgemischs in der Mischkammer versetzt. Die maximale Amplitude des Gesamtmassenstroms stimmt mit der ebenfalls dargestellten Amplitude für ein inkompressibles Gasgemisch überein. Generell schwächt sich die Pulsation des Reformats im Strömungsverlauf des Reformers weiter ab. Die Modellierung des Reaktors im CFD-Gesamtmodell erlaubt die Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen der pulsierenden Einspritzung und der Reformattemperatur. Abb. 50 zeigt einen im Rahmen der Modellgenauigkeit annähernd statischen Verlauf der normierten Maximaltemperatur im Monolithen. Im Bereich des Wärmeübertragers beeinflusst eine leichte Pulsation der Reformatströmung den Wärmeübergang auf die Wärmetauscherwände. Dieser Effekt wird durch die Wärmeleitung im Metall weiter ausgeglichen.

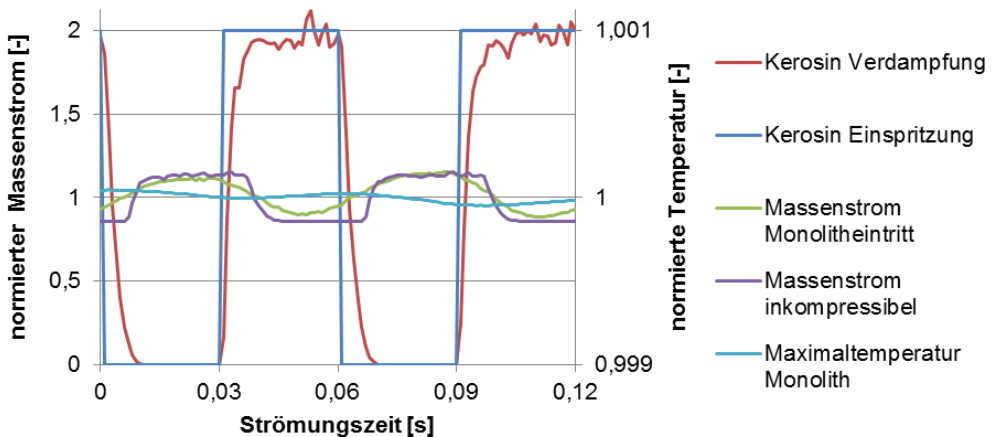


Abb. 50: Normierte Verläufe der Einspritzung und der Verdampfung in der Mischkammer, des Gesamtmassenstroms am Monolitheintritt und der Maximaltemperatur im Monolithen im ATR AH3 bei 25 % Last im pulsierten Betrieb mit einer Verschlusszeit von 30 ms *Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.*

Als zweiter Betriebspunkt wurde in der vereinfachten 2D-Modellierung der Betrieb des ATR AH3 bei 120 % Last simuliert. Das Strömungsverhalten der Wassertropfen im Wärmeübertrager bei 120 % Last ist in Abb. 51 für einen Ringspalt ohne Einbauten dargestellt. Durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit werden unvollständig verdampfte Wassertropfen aus den Wärmeübertrager in die Mischkammer getragen und gelangen bis in den Monolithen. Der Nassdampf tritt mit Siedetemperatur in die Mischkammer des ATR ein, so dass das eingespritzte Kerosin nicht vollständig verdampft. Hinter der Zufuhr der kalten

Luft liegt die Gemischtemperatur im Monolithvorlauf unter 100 °C. Hierdurch senkt sich das Temperaturniveau im gesamten Reaktor, wodurch sich die beschriebenen Effekte weiter verstärken. Als Folge der inhomogenen Gemischbildung entsteht ein Temperaturgradient im Monolithen des ATR. Die Verdampfung im Nassdampf-Ringspalt kann konstruktiv durch eine größere Spalthöhe oder den Einbau von Strömungskörpern optimiert werden. Abb. 52 zeigt das Temperaturprofil und die Tropfenströmung im ATR AH3 mit Drahtgestrick im Nassdampf-Ringspalt für eine Last von 120 %. Durch die erhöhte Wärmeübertragungsfläche verdampfen die Tropfen in diesem Fall vollständig im Ringspalt. Die letzten Tropfen verdampfen dabei erst hinter dem Wärmeübertragungsbereich des Monolithen. Im Vergleich zum Betrieb bei 25 % Last erfolgt die Überhitzung des Wasserdampfs somit ohne direkte Wärmeübertragung zwischen Monolith und Dampf. Der überhitzte Dampf tritt mit etwa 350 °C in die Mischkammer des Reformers ein. Dennoch liegt das Temperaturniveau in der Mischkammer im selben Bereich wie bei 25 % Last. Die Abnahme der Dampftemperatur wird durch interne Wärmeströme ausgeglichen. Lediglich im direkten Monolithvorlauf zeigt sich bei 25 % Last eine stärkere Überhitzung des Gasgemischs, wodurch hier die Gefahr von exothermen Vorreaktionen steigt.

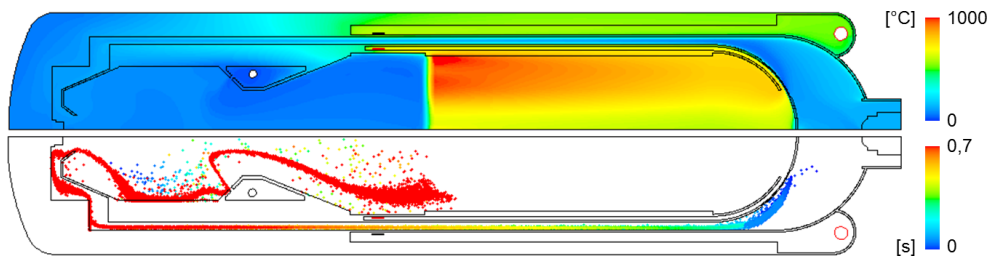


Abb. 51: Temperaturprofil und Tropfenverteilung im ATR AH3 ohne Drahtgestrick im Nassdampf-Ringspalt bei 120% Last. *Entnommen aus Peters et al. [132]. Reproduced by permission of Elsevier.*

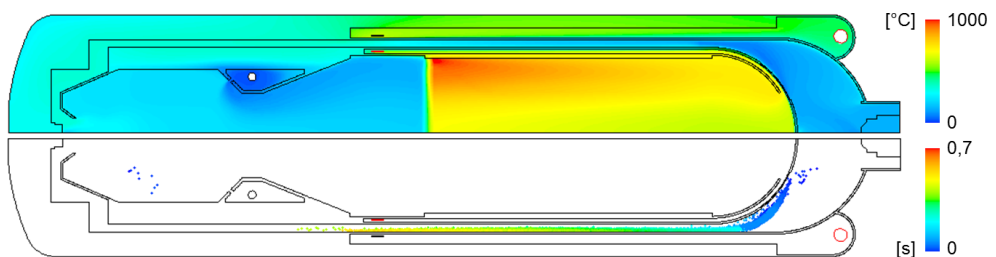


Abb. 52: Temperaturprofil und Tropfenverteilung im ATR AH3 mit Drahtgestrick im Nassdampf-Ringspalt bei 120 % Last. *Entnommen aus Peters et al. [132]. Reproduced by permission of Elsevier.*

Die Abbildungen 49 bis 52 zeigen die Funktionsfähigkeit des integrierten Ringspaltwärmeübertragers im ATR AH3. Somit konnte das Reaktorkonzept mit pulsierender Einspritzung und Ringspalt-Wärmeübertrager auf Basis des implementierten CFD-Gesamtmodells validiert werden. Aufgrund der vereinfachten Reaktordarstellung im 2D-Modell erfordert eine weitere Konzeptvalidierung und Optimierung die Untersuchung des Reaktors in dreidimensionalen CFD-Gesamtmodellen.

3.4.6 CFD-Modellierung Mischkammer ATR AH3

Das Designkonzept des autothermen Reformers ATR AH3 sah ein modulierbares Einspritzsystem und einen optimierten vollständig integrierten Wärmeübertrager vor. Der ATR AH3 basiert dabei auf dem ATR AH2, wobei die Rohrwendel des Wärmeübertragers durch einen einfachen Ringspalt ersetzt wird. Das grundlegende Design der Einspritz- und Nassdampfkammer wurden beibehalten. Der so optimierte Wärmeübertrager erlaubt eine leichtere und kompaktere Konstruktion des Reaktors. Die starken Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Reaktorzonen erfordern bei der Auslegung die vollständige Modellierung des Reformers in CFD-Gesamtmodellen.

3.4.6.1 Auslegung des modulierbaren Einspritzsystems

In den autothermen Reformern ATR AH2 und ATR AH3 kann eine pulsierende Einspritzung zur Erweiterung der Modulierbarkeit im Lastbereich von 25 % bis 120 % realisiert werden. Das Einspritzsystem kann hierfür Kraftstoffvolumenströme zwischen 0,015 l/min und 0,072 l/min zerstäuben. Eine Dralldruckdüse mit einem Öffnungsdurchmesser von 0,2 mm deckt für Reformer in der 10 kW_{el}-Klasse den Lastbereich zwischen etwa 60 % und 120 % ab. Um eine Modulierbarkeit in Lastbereichen kleinerer Volumenströme zu gewährleisten, wurde der Grundsatz der kontinuierlichen Einspritzung aufgegeben. Durch eine pulsierende Einspritzung lassen sich im Mittel kleinere Volumenströme als der minimale kontinuierliche Volumenstrom einer Düse realisieren. Das System musste dabei so ausgelegt werden, dass die Verdampfung und Gemischbildung trotz instationärer Einspritzvorgänge eine kontinuierliche homogene Gemischqualität liefert. Hierzu wurden die Taktfrequenz und die Pulsweite der Einspritzung mittels CFD-Simulationen optimiert. Die Modellierung der instationären Einspritzung erforderte dazu genaue Modelle zur Abbildung der instationären Strömungsphänomene.

3.4.6.2 Experimentelle Analyse der instationären Einspritzphänomene

Zur Darstellung der Pulsation wurde die Zeitkomponente der Einspritzung über eine *user-defined-function* (UDF) implementiert. Die UDF ermöglicht dabei die Realisierung von unterschiedlichen Taktfrequenzen und Pulsweiten. Durch instationäre Effekte beim Aufbau und Zusammenbruch des Sprühbilds entstehen Tropfen, die in ihrer Größe und ihrem Geschwindigkeitsvektor wesentlich vom voll ausgebildeten Spray abweichen. Um eine vollständige Verdampfung dieser Tropfen in der Reaktorauslegung sicherzustellen, wurden die instationären Effekte in die Modellierung eingebunden. Als Basis der Modellierung diente die Hochgeschwindigkeitsanalyse eines pulsierenden Einspritzsystems. Hierzu stand ein Prototyp mit einem Schnellschlussventil (*rapid reaction valve*) der Firma GSR Ventiltechnik zur Verfügung. Die im Einspritzsystem verwendete Düse war dabei eine Sonderanfertigung mit minimiertem Volumen zwischen Ventil und Düsenaustritt. Die Minimierung dieses

Volumens erhöht die Genauigkeit der Regelung und minimiert die instationären Effekte beim Sprühbildaufbau und Zusammenbruch. Analog zur vorgesehenen Einbausituation im ATR AH3 wurde die Düse im Experiment senkrecht stehend, nach oben spritzend ausgerichtet. Hierdurch wird ein Leerlaufen der Düse bei geschlossenem Ventil verhindert. Die experimentell ermittelten Werte werden mittels einer Ähnlichkeitstheoretischen Betrachtung auf die Standard-Düsen im autothermen Reformier übertragen. Der im Folgenden diskutierte Betrieb der pulsierenden Einspritzung wurde mit einer Bildrate von 4000 fps (*frames per second*) und einer Verschlusszeit (*shutter-time*) von 1/10000 s aufgenommen.

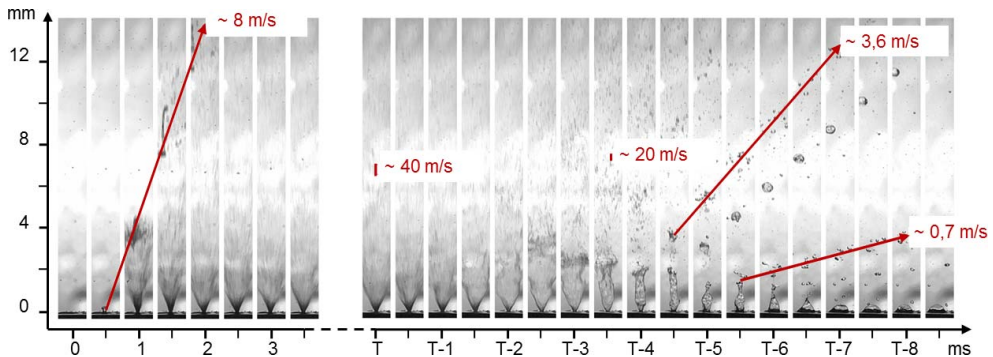


Abb. 53: Hochgeschwindigkeitsanalyse des Aufbaus und des Zusammenbruchs des Sprühbildes bei pulsierender Einspritzung (Pulsbeginn zum Zeitpunkt $t = 0$, Pulsende zum Zeitpunkt $t = T$)

Abb. 53 zeigt als erste Bilderfolge den Aufbauvorgang des Tropfensprays nach Öffnung des Ventils zum Zeitpunkt $t = 0$. Nach 2 ms ist das Sprühbild vollständig aufgebaut. Wasser, welches sich zu Beginn der Einspritzung ruhend in der Drallkammer der Düse oder als Film auf der Düsenöffnung befindet, wird dabei mitgerissen und nur grob zerstäubt. In dieser ersten Einspritzphase liegt der durchschnittliche Tropfendurchmesser in der Größenordnung der halben Düsenöffnung. Die axiale Geschwindigkeit dieser Tropfen beträgt etwa 8 m/s. Der Zerfallsmechanismus der Tropfen der ersten Einspritzphase gleicht einer Kollision zwischen dem Tropfenspray und dem ruhenden Wasser im Bereich der Düsenöffnung.

Abb. 53 zeigt als zweite Bildfolge den Zusammenbruch des Sprühbildes nach der Abschaltung zum Zeitpunkt $t = T$. Im voll ausgebildeten Spray liegt die Strömungsgeschwindigkeit der Tropfen bei einem Düsenabstand von 7 mm bei etwa 40 m/s. Die Fluggeschwindigkeit wurde dabei aus der Tropfenspur und der *shutter-time* von 1/10000 s berechnet. In den ersten 4 ms nach Verschließen des Ventils bricht das Sprühbild zusammen. Aus der Spur der Tropfen lässt sich eine Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit um mehr als die Hälfte, auf unter 20 m/s, ablesen. Der Tropfendurchmesser verdoppelt sich dabei im Vergleich zum voll ausgebildeten Spray. Ab dem Zeitpunkt $T + 4$ ms zerfallen die Tropfen in der vierten Einspritzphase im Regime des windinduzierten Zerfalls. Die Tropfendurchmesser liegen in der Größenordnung des Düsenöffnungsdurchmessers. Die Strömungsgeschwindigkeit der Tropfen nimmt von etwa 3,6 m/s auf etwa 0,7 m/s ab.

3.4.6.3 Ähnlichkeitstheoretisches CFD-Modell der instationären Einspritzphänomene

Im Versuchsaufbau wurde aus sicherheitstechnischen Gründen Wasser als zu zerstäubendes Fluid verwendet. Im Vergleich zu Kerosin zeichnet sich Wasser durch eine höhere Oberflächenspannung, eine höhere Viskosität und eine höhere Dichte aus. Die ermittelten charakteristischen Sprayeigenschaften müssen somit über einen Ähnlichkeitstheoretischen Ansatz auf die Einspritzung von Kerosin übertragen werden.

Hierbei werden die vier diskutierten Einspritzphasen unterschieden:

- In der ersten Einspritzphase wird das ruhende Wasser in und auf der Düse durch das sich aufbauende Sprühbild zerstäubt. Dies entspricht dem Zerfallsmechanismus für Tropfenkollisionen bei hohen Weberzahlen in [133]. Für eine Übertragung der Tropfengröße auf geometrisch ähnliche Düsen wird das gemessene Durchmesser Verhältnis von $d_{\text{Tropfen}}/d_{\text{Düse}} = 0,5$ angenommen.
- In der zweiten Einspritzphase ist das Sprühbild voll ausgebildet. Die Tropfengröße für Wasser wird für das Sprühbild aus den Herstellerangaben übernommen. Die Tropfengröße der Zerstäubung ist von der Oberflächenspannung und der Viskosität des Fluids abhängig. Analog zur Tropfengrößenberechnung nach [134] wird ein Durchmesser Verhältnis von $d_{\text{Kerosin, 60°C}}/d_{\text{Wasser}} = 0,67$ angenommen.
- In der dritten Einspritzphase verschiebt sich der Zerfallsmechanismus in den Bereich der Randwulst-Kontraktion. Aus der experimentellen Betrachtung lässt sich für diesen Bereich ein dimensionsloses Geschwindigkeitsverhältnis von $V_{\text{Zusammenbruch}}/V_{\text{Spruehbild}} = 0,4$ und ein Tropfengrößenverhältnis von $d_{\text{Zusammenbruch}}/d_{\text{Spruehbild}} = 0,5$, in Bezug auf das voll ausgebildete Sprühbild, herleiten.
- In der vierten Einspritzphase zerfallen die Tropfen ähnlich dem windinduzierten Zerfall. Die Tropfengröße liegt in diesem Zerfallsregime in der Größenordnung des austretenden Strahls. Hieraus ergibt sich für diesen Bereich, unabhängig von den Stoffwerten, ein Durchmesser Verhältnis von $d_{\text{Tropfen}}/d_{\text{Düse}} = 1$.

Die Bilderfolge in Abb. 54 zeigt den mit dem modifizierten Modell berechneten Verlauf des Zusammenbruchs des Sprühbilds im autothermen Reformer ATR AH2 bei 25 % Last. Zum Zeitpunkt 4 ms nach Verschluss des Ventils beginnt für eine Zeitspanne von 2 ms die vierte Phase der Einspritzung. Vereinzelte Tropfen in der Größenordnung des Düsenöffnungsdurchmessers werden aus der Düse ausgeworfen. Abb. 54 zeigt, wie sich diese Tropfen in der Mischkammer verteilen und verdampfen. Dabei bremst sich die axiale Geschwindigkeit der Tropfen bis zur Mitte der vorderen Mischkammer nahezu komplett ab. Die Tropfen werden im weiteren Strömungsverlauf durch die Hauptströmungen in der Mischkammer verteilt. Die eingespritzten Tropfen sind erst zum Zeitpunkt von $t = 50$ ms vollständig verdampft.

In der untersuchten pulsierenden Einspritzung haben keine Kerosintropfen die Wände der Mischkammer oder den Monolithen erreicht. Sämtliche Tropfen sind im vorderen Bereich der Mischkammer vollständig verdampft. Aus dieser ersten Konzeptvalidierung und den diskutierten instationären Einspritzphänomenen lassen sich die optimalen Betriebsparameter für die pulsierende Einspritzung ableiten. Generell ist die Verschlussdauer der Düse so gering wie möglich zu wählen, um eine über die Zeit gleichbleibende Gemischqualität zu

gewährleisten. Gleichzeitig ist jedoch die Taktfrequenz so niedrig wie möglich zu wählen, um die instationären Effekte der Einspritzung zu minimieren. Aus Abb. 54 lässt sich eine optimale Verschlussdauer im Bereich von 20 ms bis 40 ms herleiten. Bei einer Verschlussdauer von 20 ms ist sichergestellt, dass sämtliche Tropfen der vorangegangenen Einspritzung den Bereich des vollausgebildeten Sprühbildes verlassen haben bevor der nächste Puls startet. Somit kommt es in diesem Bereich nicht zu Kollisionen und zur Agglomeration von Tropfen. Bei einer Verschlussdauer von 40 ms sind zusätzlich Kollisionen zwischen den Tropfen der ersten Einspritzphase und den Tropfen der vierten Einspritzphase der vorangegangenen Einspritzung ausgeschlossen. Bei 100 % Last liegt der optimale Bereich bei 20 ms bis 30 ms.

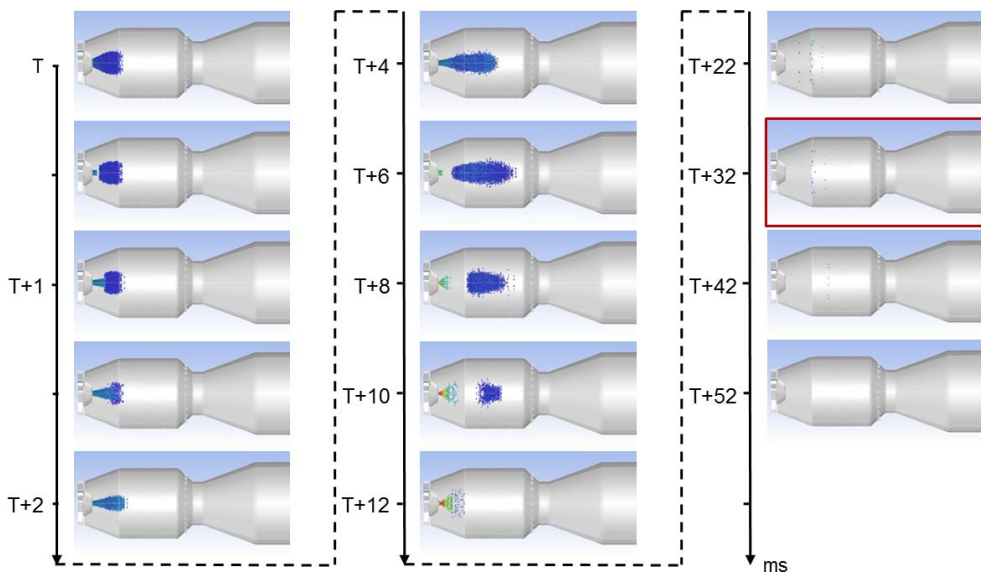


Abb. 54: Modellierter Verlauf des Zusammenbruchs des Sprühbildes bei pulsierender Einspritzung (Pulsende zum Zeitpunkt $t = T$)

Aus der Modellierung der pulsierenden Einspritzung, inklusive der instationären Sprayphänomene, lässt sich somit als optimaler Betriebspunkt eine Verschlusszeit von $\Delta t_v = 30$ ms ableiten. Die Taktfrequenz muss hierbei entsprechend der Last angepasst werden.

3.4.7 3D-Gesamtmodell des autothermen Reformers ATR AH3

Als erster Validierungsschritt wurde das Designkonzept des autothermen Reformers ATR AH3 in einem 2D-Modell untersucht. Die vereinfachte Darstellung des Strömungsverhaltens in der Mischkammer führte dabei mit steigender Last zu einer ungenauen Abbildung der Eduktvermischung. Die für die maximale Last von 120 % durchgeführten Simulationsrechnungen zeigten hierbei einen ausgeprägten radial verlaufenden Temperaturgradienten im Monolithen. Hieraus folgte, dass die zweidimensionale Modellierung nicht für die genaue Analyse und Auslegung des Reaktors in

hohen Lastbereichen geeignet ist. Um eine erste Optimierung des ATR AH3 zu ermöglichen, wurde der Reaktor in einem periodischen 3D-Modell als 30°-Schnitt modelliert.

3.4.7.1 Konzeptvalidierung und Optimierung im implementierten 3D-Gesamtmodell

Abb. 55 zeigt das Temperaturprofil und die Tropfenverteilung im dreidimensional modellierten ATR AH3 bei 120 % Last. Das simulierte Temperaturprofil im Monolithen weist analog zu [135] einen geringen radialen Gradienten infolge von Wärmeverlusten über die Monolithhülse auf. Die Gemischbildung in der Mischkammer wird somit genau abgebildet. Das dargestellte Simulationsergebnis wurde mit einem Drahtgestrick im Nassdampf-Ringspalt berechnet. Die Wassertropfen verdampfen dabei vollständig im Ringspalt. Im Bereich des Dampfgehalts nahe $x = 1$ strömt der Nassdampf in einer Sprühströmung durch den Wärmeübertrager. In diesem Bereich kommt es zu keinem direkten Tropfen-Wand-Kontakt, so dass die wandnahe Grenzschicht der Strömung lokal über die Siedetemperatur überhitzt wird. Die letzten Tropfen verdampfen dabei im Bereich der Luftkammer. Wie Abb. 55 zeigt erfolgt die lokale und vollständige Überhitzung des Dampfes erst in der zweiten Hälfte des Ringspalts. Dieser Bereich steht nicht in direktem thermischem Kontakt mit dem heißen Reformat. Die Überhitzung erfolgt somit ausschließlich infolge von internen Wärmeströmen zwischen den Reaktorzonen. Die Dampfeintrittstemperatur in die Mischkammer liegt in der Größenordnung der minimal zulässigen Temperatur von 400 °C. Um eine stärkere Überhitzung des Dampfes am Mischkammereintritt zu ermöglichen, ist eine weitere Optimierung der Wärmeübertragergeometrie während der Konstruktion notwendig. Durch eine größere Spalthöhe des Nassdampf-Ringspalts kann die Verweilzeit der Tropfen im direkten Wärmeübertragungsbereich zwischen heißem Reformat und Nassdampf erhöht werden. Durch die so verbesserte Verdampfung kann ein Teil der Überhitzung durch eine direkte Wärmeübertragung zwischen Reformat und Dampf erfolgen. Dies ermöglicht eine stärkere Überhitzung des Dampfes.

Der modellierte Ringspaltwärmeübertrager führte hier zu einem leichteren und kleineren Reaktordesign. Im Vergleich zum ATR AH2 kann das Reaktolvolumen bei gleicher Leistungsklasse um etwa 25 % reduziert werden. Als wichtiges konstruktives Merkmal bietet sich zur weiteren Optimierung der Reaktorgeometrie die Variation der Spalthöhen im Ringspalt-Wärmeübertrager an. Die CFD-gestützte Weiterentwicklung der Kernkomponenten der Brenngaserzeugung konnte dabei auf dem im Rahmen dieser Arbeiten entwickelten CFD-Gesamtmodells aufbauen.

3.4.7.2 Bewertung des implementierten CFD-Gesamtmodells

Die in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten CFD-Simulationen des ATR AH3 haben die starken Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Zonen des Reaktors gezeigt. Änderungen im internen Verdampfer wirken sich direkt auf das Temperaturniveau im Reaktor, die Gemischqualität und das Reaktionsverhalten im Monolithen aus. Die so geänderten Randbedingungen der Wärmeübertragung beeinflussen wiederum das Verdampfungsverhalten und die Überhitzung in den integrierten Wärmeübertragern. Durch die starke Vernetzung der einzelnen physikalischen Phänomene ist eine optimierte Auslegung der Kernkomponenten der Brenngaserzeugung nur in den gezeigten CFD-Gesamtmodellen möglich. Die hergeleiteten Teilmodelle wurden dabei spezifisch auf die Darstellung des autothermen Reformers angepasst. Die Modelle basieren auf

experimentellen Untersuchungen und konnten anhand von Strömungsvisualisierungsexperimenten und Prototypentests validiert werden.

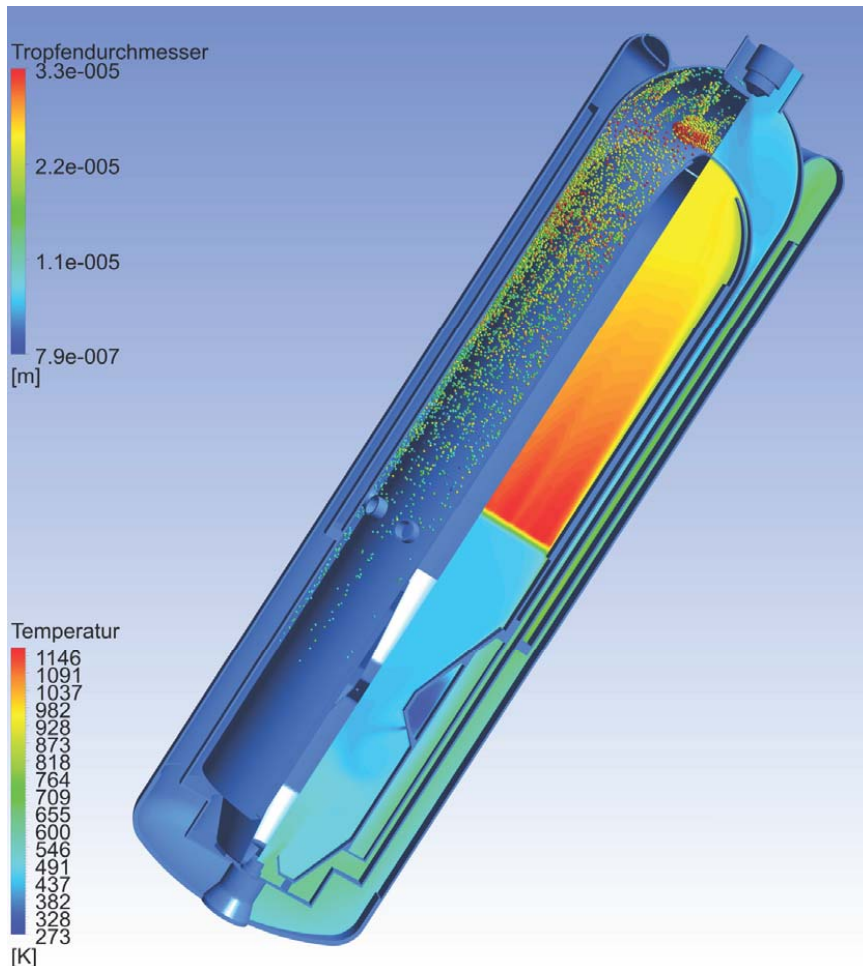


Abb. 55: Dreidimensional simuliertes Temperaturprofil und Tropfenverteilung im ATR AH3 mit Drahtgestrick im Nassdampf-Ringspalt bei 120 % Last. *Entnommen aus Peters et al. [132]. Reproduced by permission of Elsevier.*

3.5 Strömungsexperimente

3.5.1 Einbindung in die CFD-unterstützte Reaktorkonstruktion

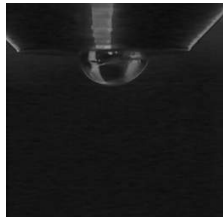
CFD Simulationen erfordern stets eine experimentelle Validierung der gewählten physikalischen Modelle und der Simulationsergebnisse. Ebenso bilden Laborexperimente die Grundlage der Modellbildung. Im Rahmen der Entwicklung eines innovativen Reformers

werden Strömungsvisualisierungsexperimente zur Modellbildung und Validierung durchgeführt.

Im Bereich der ATR Mischkammer wird der Kraftstoff in einem innovativen Einspritzsystem pulsiert in überhitzten Wasserdampf eingespritzt. Im Gegensatz zu Systemen mit stetiger Kraftstoffeinspritzung spielen somit An- und Abfahrvorgänge der Einspritzung eine große Rolle bei der Gemischbildung. Die beim Aufbau und beim Zusammenbrechen des Sprühbilds auftretenden Phänomene können zu einer unsauberen Zerstäubung und somit zu einer unvollständigen Verdampfung des Kraftstoffs führen. Die strömungsdynamische Untersuchung der getakteten Einspritzung und der darauf basierenden Kraftstoffverdampfung in der ATR Mischkammer erfordert somit die Einbindung der instationären Einspritzphänomene. Die im Programmpaket FLUENT implementierten Sprühmodelle ermöglichen jedoch nur die Modellierung einer stetigen Einspritzung. Anhand der Ergebnisse einer Hochgeschwindigkeitsanalyse der instationären Einspritzphänomene wurden die Einspritzmodelle entsprechend modifiziert und erweitert. Von besonderem Interesse sind hierbei der Aufbau und das Zusammenbrechen des Sprühkegels, sowie die Bildung und die Zerstäubung von Wassertropfen an der Düsenpritze zwischen den Einspritzintervallen.

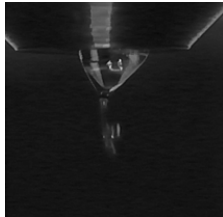
Abb. 56 zeigt die Hochgeschwindigkeitsanalyse der Anfahrvorgänge der Einspritzung. Die dargestellten Aufnahmen wurden mit dem im Rahmen des Projektes ADELHEID beschafften Hochgeschwindigkeitskamerasystem aufgenommen. Die gezeigten Untersuchungen wurden dabei mit Wasser als Ersatzfluid durchgeführt. Zu Beginn des Intervalls befindet sich ein Tropfen im Millimeter-Maßstab über der Düsenöffnung. Dieser Tropfen entstammt dem vorangegangenen Intervall der Einspritzung. Mit Beginn der Einspritzung wird der Wassertropfen nach etwa 18 ms durch einen dünnen Wasserstrahl durchbrochen. Der Strahl hat dabei zu Beginn der Einspritzung einen Durchmesser in der Größenordnung der Düsenöffnung (0,1 mm). Der Wasserstrahl weitet sich auf und bildet ab etwa 32 ms einen schmalen Sprühkegel. Schon in diesem eingeschnürten Sprühkegel liegen die Tropfendurchmesser in der Größenordnung des voll ausgebildeten Tropfensprays (30 μm). Nach etwa 60 ms hat sich der Sprühkegel voll ausgebildet. Während des Aufbaus des Sprühkegels wird der Tropfen vom Wasserspray abgetragen und verschwindet nach etwa 46 ms ganz. Abb. 56 zeigt neben den Hochgeschwindigkeitsaufnahmen die modellierten Sprühbilder des angepassten Düsenmodells. Abb. 57 zeigt entsprechend den Verlauf des Sprühbildzusammenbruchs. Die Dauer und der Volumenstrom des frei auslaufenden Wasserstrahls hängen dabei neben der Düsengeometrie auch von dem Vorlauf der Düse ab. Bei den gezeigten Experimenten wurde ein 8 cm langer Düsenstock eingesetzt. Die dargestellte zeitabhängige Anpassung der Sprayeigenschaften ermöglicht in weiterführenden Modellierungen die genaue Berechnung von instationären Einspritzprozessen unter Berücksichtigung der Anfahrvorgänge.

Anhand des dargestellten instationären Düsenmodells wurde die Taktfrequenz der Kerosineinspritzung im niedrigen Lastbereich ausgelegt und optimiert. Die Taktfrequenz richtete sich dabei nach zwei Einflussfaktoren. Ein Intervall musste klein im Vergleich zu den charakteristischen Strömungszeiten sein und groß im Vergleich zu den charakteristischen instationären Einspritzphänomenen sein. Somit wurde eine homogene Vermischung bei gleichzeitiger Minimierung der Anfahrvorgänge ermöglicht.



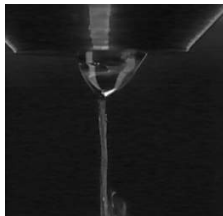
t = 0 ms

Anfangszustand, Start der Wasserzufuhr.



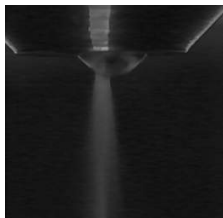
t = 14 ms

Dehnung des Tropfens durch den Wasserstrahl, Die Oberflächenspannung erhält die Oberfläche aufrecht.



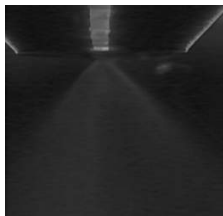
t = 18 ms

Der Wasserstrahl durchstößt die Oberfläche des Wassertropfens. Der Tropfen wird nun vom Wasserstrahl abgetragen.



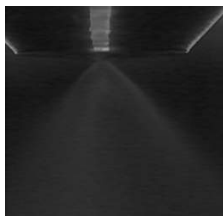
t = 32 ms

Der Sprühkegel beginnt sich auszubilden.



t = 46 ms

Der Rest des zu Beginn vorhandenen Wassertropfens wird von der Düse gerissen.



t = 60 ms

Der Sprühkegel hat sich vollkommen ausgebildet. Größere Tropfen sind im Betrachtungsfeld nicht mehr vorhanden.

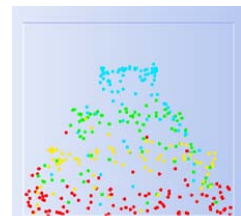
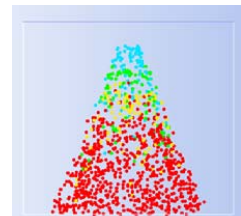
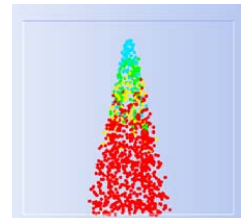
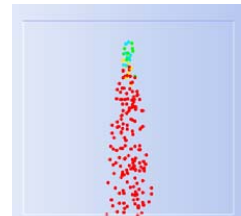


Abb. 56: Hochgeschwindigkeitsanalyse des Aufbaus des Sprühkegels und entsprechend angepasstes CFD Düsenmodell

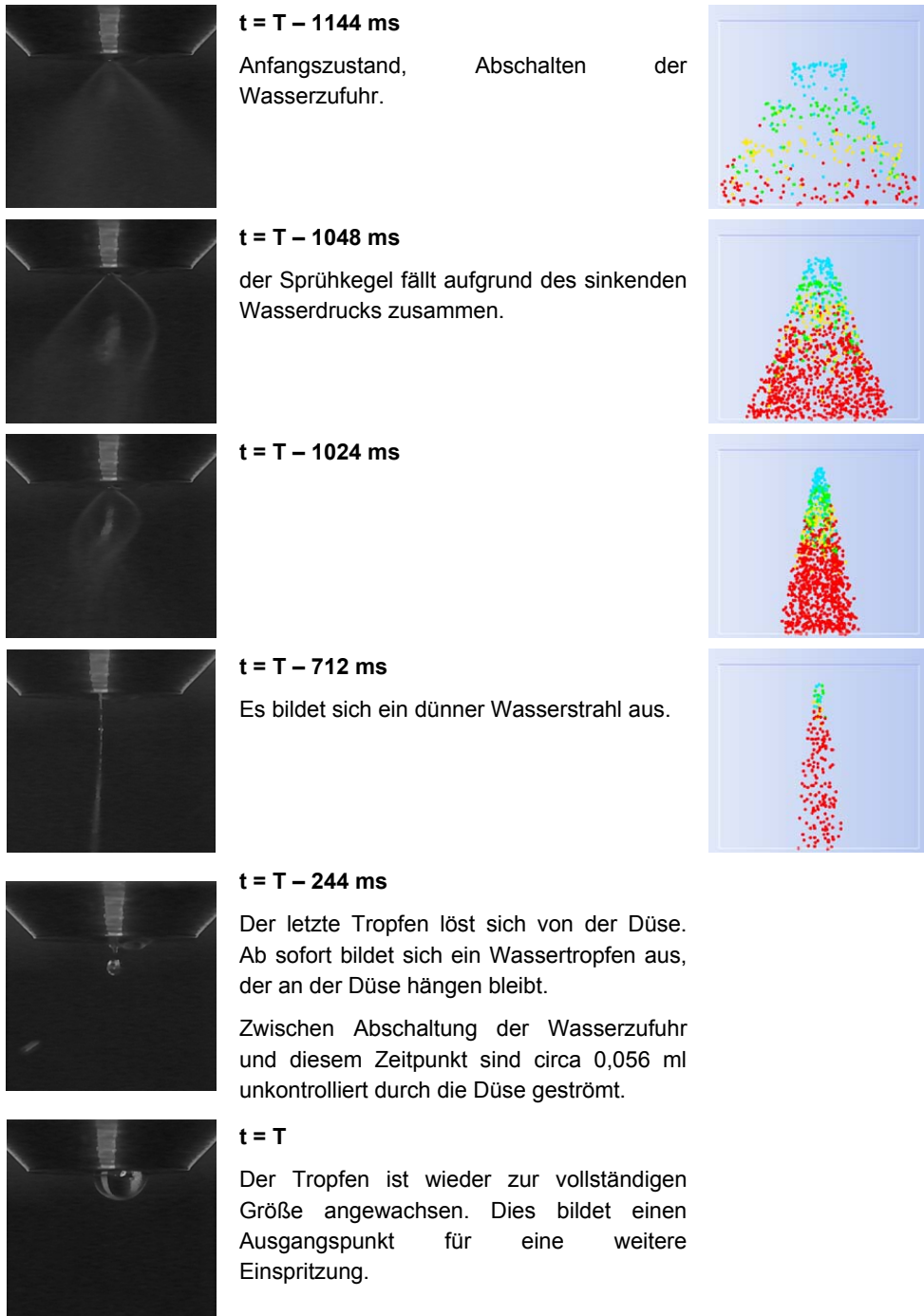


Abb. 57: Hochgeschwindigkeitsanalyse des Zusammenbruchs des Sprühkegels und entsprechend angepasstes CFD Düsenmodell

Abb. 58 zeigt eine CFD Simulation zur Bestimmung der charakteristischen Strömungszeiten. Dargestellt sind die Strömungslinien und die Strömungszeiten für den Dampfeintritt bei 50 % Last. Als charakteristische Strömungszeiten ergeben sich hierbei für die Tropfenverdampfung $t_v < 0,007 - 0,01$ s, für die Wirbelströmung in der vorderen Mischkammer $t_w < 0,02$ s und für die gerade Durchströmung $t_D < 0,04$ s. Die durchgeführten Strömungsberechnungen der kontinuierlichen Phase lassen sich anhand von Glasreaktorexperimenten, wie in Abb. 59 gezeigt, validieren. Hierbei werden die Glasreaktoren mit Wasser als Ersatzfluid und Methylenblau als Farbtracer durchströmt. Als Analysewerkzeug steht wiederum die Mikro- und Makroskop Hochgeschwindigkeitskamera zur Verfügung. Die Massenströme werden dabei mit Hilfe der Ähnlichkeitstheorie ausgelegt. Der dargestellte Glasreaktor bildet die Mischkammer eines Reformers in der 50 kW_e Klasse ab. Die durchgeführten Strömungsvisualisierungsexperimente zeigen eine qualitative und quantitative Übereinstimmung der berechneten und experimentell ermittelten Strömungen. Die simulierten Strömungsprofile können somit als ausreichend genau angenommen werden. Zur fortlaufenden Validierung der CFD Simulationen sind weitere Visualisierungsversuche und Hochgeschwindigkeitsanalysen vorgesehen.

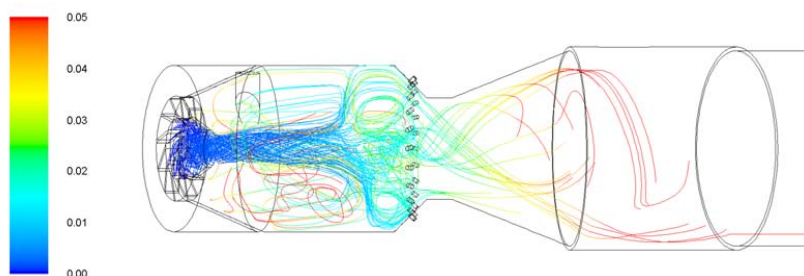


Abb. 58: Strömungslinien der Dampfströmung im ATR AH2 bei 50 % Last, Verweilzeit in [s]

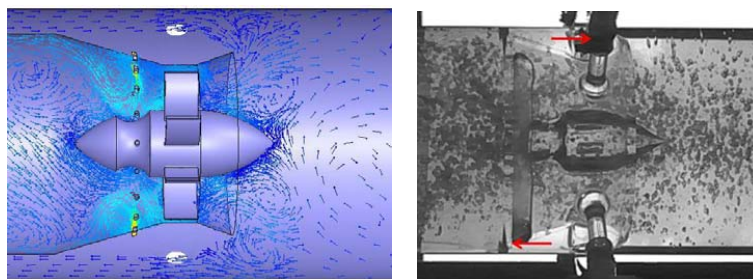


Abb. 59: CFD Modellierung und Strömungsvisualisierungsexperimente zur Modellvalidierung in einer Reformergeometrie

3.5.2 Charakterisierung von Sprühbildern

Ein wesentlicher Teil der Entwicklungsarbeit bestand aus der CFD-Simulation der Reaktormischkammer und des integrierten Verdampfers. Hierzu war die experimentelle Modellanpassung und Verifikation der Simulationen unerlässlich. Die grundlegenden

thermodynamischen und strömungsmechanischen Phänomene im Reaktor und im Verdampfer sind durch ihren mikroskopischen und extrem kurzlebigen Charakter gekennzeichnet. In beiden Teilsystemen spielt das Verhalten von Tropfen in der Größenordnung von $20\text{ }\mu\text{m}$ bis $40\text{ }\mu\text{m}$ (Kraftstoffeinspritzung, Nassdampf) eine entscheidende Rolle für die Funktionsfähigkeit. Aus diesem Grund wurde mikroskopischen Hochgeschwindigkeitskamerasystems methodisch eingesetzt. Das System diente dabei unter anderem:

- zur Untersuchung des Tropfenverhaltens in Nassdampfströmungen und Sprays,
- zur Untersuchung von Tropfen-Wand Wechselwirkungen, sowie
- für Strömungsvisualisierungsexperimente mit Glasreaktoren und gefärbten Flüssigkeiten.

3.5.2.1 Voruntersuchungen mit konventionellen Kamerasystemen

Am IEK-3 wurden in vorangegangenen Entwicklungen Visualisierungsversuche zu Phänomenen und Reaktoren der Brenngaserzeugung auf konventionelle Kamerasysteme zur Erfassung der Phänomene zurückgegriffen. Ein entscheidendes Kriterium für die Funktionsfähigkeit des ATR AH 2 ist das Sprühbild der Kraftstoffdüse. Die Geometrie der Mischkammer ist für einen Sprühkegel von 60° optimiert. Da es gerade bei Dralldruckdüsen aufgrund der extrem feinen Rotationskanäle und Öffnungsbohrungen produktionsbedingt zu starken Abweichungen zwischen den einzelnen Düsen kommt, müssen die Sprühbilder vor dem Einsatz der Düsen genau untersucht werden.

3.5.2.2 Voruntersuchungen mit einem Hochgeschwindigkeitskamerasystem

Um die Anforderungen und Möglichkeiten der Hochgeschwindigkeitsanalyse bewerten zu können, wurden Voruntersuchungen mit einem Hochgeschwindigkeitsmikroskop durchgeführt. Dazu wurde von der Firma Keyence das Bewegungsanalyse-Digitalmikroskop VW-6000 [136] zur Verfügung gestellt.

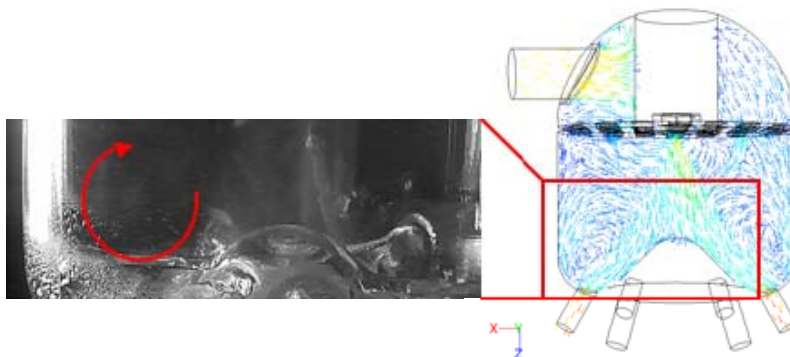


Abb. 60: Strömungsvisualisierung der Nassdampfströmung in der Nassdampfkammer und Strömungsprofil in der korrespondierenden CFD-Simulation

Für den aufnahmetechnisch komplizierten Fall einer Nassdampfströmung in einem Glasreaktor konnten Probeaufnahmen durchgeführt werden. Dazu wurde die in Abb. 60 dargestellte Nassdampfmischkammer verwendet. Abb. 60 zeigt die Hochgeschwindigkeitsaufnahme eines Teilausschnittes der Mischkammer sowie das mittels CFD-Simulationen berechnete Strömungsbild. Innerhalb des Glasreaktors sind die Hauptströmungsrichtungen als Nebelströmungen erkennbar. Dieser Effekt ist vor allem im aufgenommenen Video erkennbar und wird von der in Abb. 60 gezeigten Foto nur ungenügend wiedergegeben. Gleichzeitig lassen sich Tropfen-Wand Wechselwirkungen zwischen dem Glasboden und dem Tropfenspray gut erkennen. Besonders für diese kompliziert aufzunehmende Strömung ist eine optimierte Ausleuchtung essentiell. In weiteren Arbeiten soll auch hier mit einer passiven Gegenlichtbeleuchtung gearbeitet werden.

Generell zeigten die Voruntersuchungen das große Potential der Hochgeschwindigkeitsanalyse, insbesondere auch für die betrachteten mikroskopischen Strukturen.

3.5.3 Düsen zur experimentellen Erprobung von ATR AH1

Die experimentelle Erprobung der Reformer vom Typ ATR AH1 zeigte deutlich erhöhte Mengen an Restkohlenwasserstoffen auf. Die durchgeführten Experimente konnten zum Teil mit denen von bereits vorhandenen Reformern verglichen werden. Es wurden im Zeitraum 2011 - 2013 bei allen Reformertypen erhöhte Werte an Restkohlenwasserstoffen gefunden. Diese nahmen mit zunehmender Komplexität des Kraftstoffs zu. Folgende Überlegungen spielten bei der Ursachenforschung zunächst eine Rolle:

- Größere Mengen an Restkohlenwasserstoffen traten mit dem Reaktor AH1 nur im Modul A in Versuchsbox 2, nicht aber mit Typ 9.2 in Modul C in Box 3 und mit Typ 9.1 im Modul B in Box 4 auf. Modul B in Box 4 wurde auf eine andere Methode der Kraftstoffversorgung umgebaut und in 2013 umfangreich getestet.
⇒ Die eingesetzten Reformer vom Typ ATR 13 zeigten vor und nach dem Umbau erhöhte Werte an Restkohlenwasserstoffen beim Einsatz eines Dieselkraftstoffs schlechter Qualität auf.
- Die Reaktortypen AH1 und 9.1 könnten Konstruktionsmerkmale aufweisen, die eine Verschlechterung der Gemischbildung verursachen. Um diese These zu überprüfen, wurde ein Reaktor vom Typ 8 V2 mit ARAL Diesel Ultimate getestet [138], der bei früheren Messungen (2005-2007) nur geringe Restkohlenwasserstoffe in der Flüssigkeit aufwies. Bei diesen Tests traten im Gegensatz zu früheren Messungen auch Restkohlenwasserstoffe in der Gasphase auf. Andererseits weist der Systemtest mit ATR 9.1 in Box 4 wiederum einen nahezu vollständigen Umsatz auf.
Es ließ sich keine Korrelation zwischen Restkohlenwasserstoffen und Reformergenerationen herstellen.

Weitere Überlegungen betrafen die verwendeten Dralldruckdüsen:

- Die Druckdifferenzen, die über der Düse abgebaut wurden, lagen bei den Versuchen mit nahezu vollständigem Umsatz bei ca. 20 - 40 bar. Bei den Versuchen in Modul A lagen die Druckdifferenzen zwischen 8 – 16 bar.

- Die Qualitätskontrolle der vorliegenden Düsen wies ein breites Spektrum an Fehlern auf. In etwa die Hälfte der Düsen war nach einer Reinigung verwendbar. Andere wiesen erhebliche Mängel auf, die kein sauberes Sprühbild erlauben.

3.5.3.1 Düsencharakterisierung

Um die Ursachen für das schlechtere Umsatzverhalten beim Test des ATR AH1 aufzuklären, wurden weitere experimentelle Untersuchungen durchgeführt.

a) Mit dem gesamten Düsenbestand werden folgende Untersuchungsschritte durchgeführt:

- REM-Aufnahmen der Düsen im Ist-Zustand nach Lieferung;
- Videoaufnahmen des Sprühbilds der unbehandelten Düsen und Auswertung;
- Reinigung der Düsen;
- REM-Aufnahmen der Düsen nach Reinigung;
- Videoaufnahmen des Sprühbilds der Düsen nach Reinigung und Auswertung;

Es wurden Maßnahmen bei der Qualitätskontrolle und beim Handling der Baugruppen getroffen. Es wurde ein Düsenprüfstand entsprechend der notwendiger Weise gesetzten Qualitätsstandards aufgebaut, siehe Abb. 61. Für die Düsendurchmesser 150 – 200 µm wurde folgende zukünftige Herangehensweise vereinbart und durchgeführt:

- REM-Aufnahmen der Düsen im Ist-Zustand nach Lieferung und ggf. Aussonderung von besonders fehlerhaften Düsen im Bereich der Drallkanäle und der Ausführung der Düsenbohrung;
- Videoaufnahmen des Sprühbilds der unbehandelten Düsen und Auswertung;
- Reinigung der Düsen;
- REM-Aufnahmen der Düsen nach Reinigung und ggf. Aussonderung, da eine mechanische Nachbearbeitung nicht sinnvoll ist;
- Videoaufnahmen des Sprühbilds der Düsen nach Reinigung und Auswertung und ggf. Aussonderung. Wichtig ist dabei, dass das Anzugsmoment im Düsenstock und der Sitz der dort befindlichen Dichtung eine Rolle bei der Qualität des Sprühbilds spielt. Daher sind Düse und Düsenstock nach erfolgreicher Qualifizierung nicht mehr voneinander zu trennen.



Abb. 61: Düsenprüfstand – in der Detailansicht mit LED-Beleuchtung und zu testender Dralldruck-Düse.

3.5.3.2 Druckeinfluss auf das Sprühbild

Bei der Mischkammerentwicklung konnte stets ein starker Druckeinfluss auf das Sprühbild beobachtet werden. Am besten lässt sich die Qualität des Sprühbilds an Hand der Videodaten beurteilen. Abb. 62 gibt Hinweise an Hand von Bildaufnahmen bei verschiedenen Drücken. Direkt unterhalb der Düsenöffnung bildet sich ein Schirm aus, der im Strömungsverlauf zu sehr feinen Tröpfchen im μm -Bereich zerfällt. Mit der verwendeten Kamera lassen sich aber nicht der exakte Tröpfchendurchmesser und die Geschwindigkeit der Tropfen feststellen. Ein stabiler Sprühwinkel scheint sich aber erst ab 25 bar einzustellen. Weitere Hintergrundinformationen zum Tropfenzerfall sind in den Quellen [71, 144] zu finden.

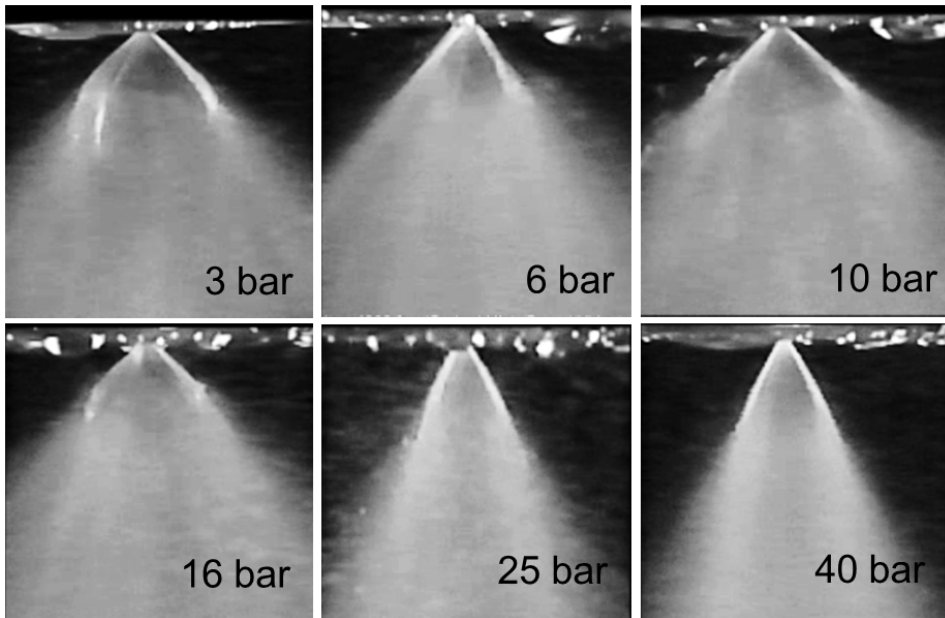


Abb. 62: Druckeinfluss 3 – 40 bar auf das stationäre Sprühbild einer 200 µm Düse.

3.5.3.3 Düsen mit Bohrungsdurchmessern < 100 µm

Bei Düsen mit Bohrungsdurchmessern < 100 µm konnte auf Basis der gesetzten Qualitätsstandards keine geeigneten Düsen mehr ausgewählt werden. Daher wurden im Rahmen eines anderen Förderprojektes Düsen in der mechanischen Fertigung des Forschungszentrums Jülich, ZEA-1 nach Vorgaben durch das IEK-3 gefertigt. Abb. 63 zeigt gemessene Restkohlenwasserstoffe in der Gasphase beim Einsatz von BTL- und Standard-Diesel in Reformern mit einer kommerziell und einer durch das Forschungszentrum Jülich hergestellten Düse. Die Qualität des eingesetzten Dieselkraftstoffs ist sehr schlecht und entspricht in etwa der von US-Truck-Dieselmkraftstoff. Es lässt sich eine sehr deutliche Verbesserung erkennen.

Die Ergebnisse zeigten, dass die Qualität der verwendeten Düsen eine ganz entscheidende Rolle für den vollständigen Umsatz von Dieselmkraftstoff spielt. Im Leistungsbereich ab 10 kW_e werden kommerzielle Düsen mit Bohrungsdurchmessern von 200 µm eingesetzt, jedoch könnte dies bei Bedarf ebenso von ZEA-1 übernommen werden. Damit besteht für den Reaktor ATR AH2 eine alternative Düsenfertigung falls Restkohlenwasserstoffe beim Betrieb mit ARAL Diesel Ultimate zu finden sind. Weitere Informationen zu den mangelhaften Düsen sind unter dem Arbeitstitel Post-Mortem Untersuchungen in Abschnitt 3.11.1 zu finden.

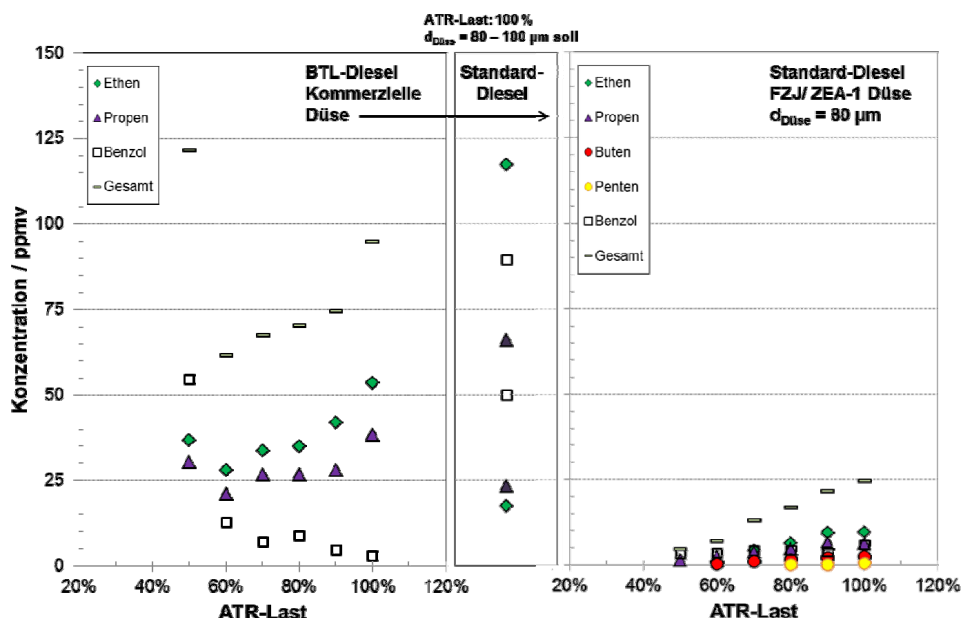


Abb. 63: Restkohlenwasserstoffe in der Gasphase beim Einsatz von BTL- und Standard-Diesel (Qualität entsprechend in etwa US-Truck-Dieselmotorkraftstoff) in Reformern mit einer kommerziell und einer durch das Forschungszentrum Jülich hergestellten Düse. Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.

3.5.3.4 Wechselwirkung von Düse, Ventil und Pumpe

Im Rahmen des ADELHEID-Projektes wurde ein schnellschließendes Ventil der Fa. GSR Ventilttechnik und eine Dieselpumpe der Fa. Thomas Magnete an Hand der Spezifikationen entwickelt und gebaut. Diese Aufgabenpakete wurden im Projektverlauf erfolgreich umgesetzt. Die Arbeitsfortschritte sind in den Abschlussberichten der Partner beschrieben.

Idealerweise werden bei einer gemeinsamen Steuerung die beiden Komponenten exakt synchron betrieben. Eine gemeinsame Nutzung von Ventil und Pumpe funktionierte im Frühjahr 2013 im ersten Anlauf jedoch nicht. Diese Tests hatten gezeigt, dass durch Pulsation der Pumpe das Ventil nach wenigen Hüben der Dosierpumpe geschlossen wurde. Dadurch erschien es den Projektpartnern TM und GSR zunächst nicht möglich, das Projektziel in der angedachten Anordnung zu erreichen. Es wurden zunächst zwei Alternativen analysiert, die von TM und GSR vorgeschlagen wurden:

- Dosierpumpe (evtl. mit Absperrventil) alleine und
- Dosierventil (RRV) mit konstantem Vordruck.

3.5.3.5 Einsatz einer Dosierpumpe ohne Dosierventil (RRV)

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, pulsiert die magnetisch angetriebene Hubkolbenpumpe. Wird eine Hubkolbenpumpe in Verbindung mit einer Düse betrieben, wirkt sich die Pulsation eventuell auch auf das Sprühbild aus. Aus diesem Grund wurde diese Anordnung im Labor aufgebaut und mit Hilfe der im Projekt beschafften Hochgeschwindigkeitskamera untersucht. Die Videos können im Rahmen eines Berichtes nur in Form von zeitlich angeordneten Bildabfolgen dargestellt werden. Bei Betrachtung des Sprühbilds im gekoppelten Betrieb bei Drücken zwischen 3 -10 bar lässt sich zunächst ein gut ausgebildetes Sprühbild erkennen, dass mit periodische Schwankungen und einem im Hohlkegel innenliegenden Strahl überlagert ist. Die Hochgeschwindigkeitskamera kann die erste, zum Teil positive optische Wahrnehmung, zeitlich auflösen. Mit zunehmender Verlangsamung bis hin zu 4000 Frames (Einzelbildern) pro Sekunde sind die Vorgänge klar analysierbar. Ein normaler Film benötigt 15 Frames pro Sekunde, wodurch sich ein Faktor von 267 für die „Slowmotion“ ergibt.

Die periodischen Druckschwankungen der Pumpe bei 6 bar Betriebsnenndruck führten zu einem Zeitintervall von 25 ms mit gutem Sprühbild gefolgt von 35 ms, die einer Störung unterliegen. Diese Störungsphase unterteilte sich in 12 ms Abbau des Sprühbildes, 19 ms Förderstopp und ca. 3 - 4 ms Sprühbildaufbau. Die Bildabfolgen sind in Abb. 64 für den Aufbau eines Sprühbildes und in Abb. 65 für den Abbau eines Sprühbildes dargestellt.

Für den Katalysator sind die Teilphasen des Aufbaus mit einem zentralen Strahl und die letzten nicht vernebelten Tropfen schädigend.

In weiteren Versuchen wurde der Einfluss des Drucks analysiert. Mit steigendem Druck und steigender Hubfrequenz verbesserte sich das Sprühverhalten. Es war jedoch bis einschließlich 16 bar kein stabiler Sprüh vorhanden. Erst ab einem Druck von 25 bar brach der Sprüh nicht mehr periodisch komplett zusammen. Die Kombination Pumpe-Düse konnte in einem Bereich zwischen 25-38 bar betrieben werden, woraus sich ein Lastbereich von 80 bis 100% ergab. Dieses Ergebnis war schlechter als Stand der Technik mit der Kombination Mikrozahnradpumpe-Düse.

Die Dosierpumpe kann somit nicht ohne Ventil betrieben werden.

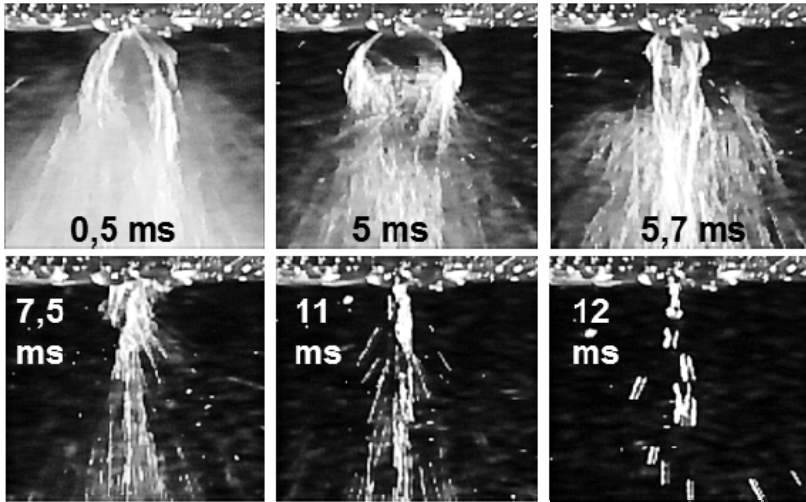


Abb. 64: Abbau eines Sprühbildes im „dynamischen“ Betrieb einer Kolbenförderpumpe in Verbindung mit einer 200 μm Düse. Die Dauer beträgt in diesem Fall 12 ms.

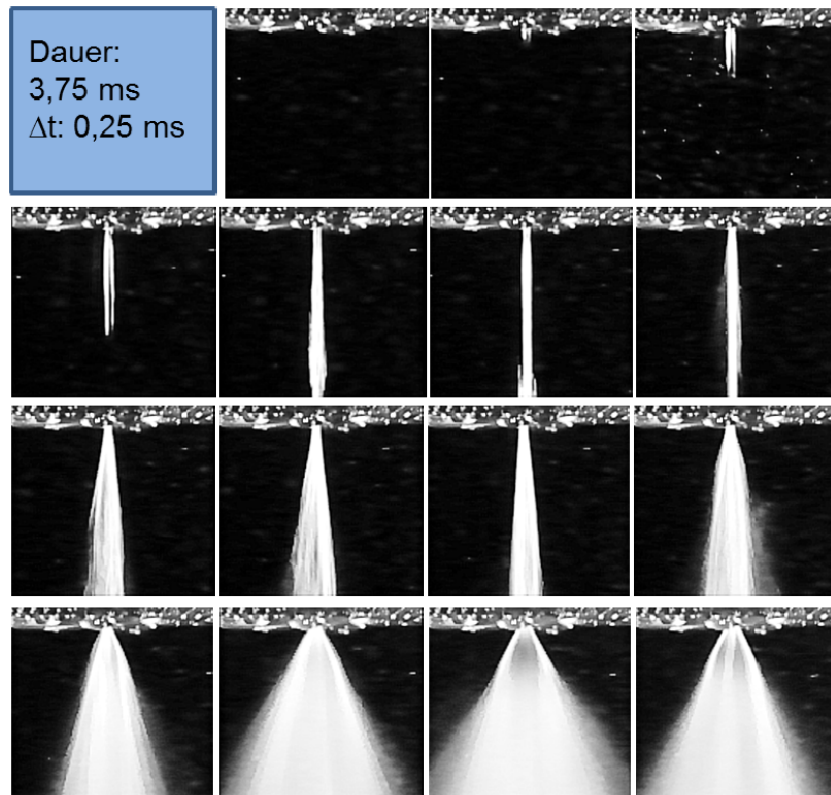


Abb. 65: Aufbau eines Sprühbildes im „dynamischen“ Betrieb einer Kolbenförderpumpe in Verbindung mit einer 200 μm Düse.

3.5.3.6 Optionen für den Koppelbetrieb von Dosierpumpe und Dosierventil

Als Alternative 2 sind bereits bekannte Versuchsergebnisse mit der Kombination Ventil-Düse betrachtet worden. Diese zeigten gegenüber der zuvor beschriebenen Alternative 1 ein besseres Sprühbild. Damit ist die Alternative 2 attraktiver. Es musste jedoch berücksichtigt werden, dass bei dieser Kombination nach dem Schließen des Ventils Flüssigkeit nachläuft. Dies führte zur Bildung größerer Tropfen, die zum Teil die lineare Bewegungsrichtung des Sprühs beibehalten und zum Teil an der Düsen Spitze anhaften. Nach dem Öffnen des Ventils wurden dieser anhaftende Tropfen von der Düsen Spitze „weggeschossen“. Am Anfang des Projektes wurde der Einsatz einer alternativen Düse mit kleinerem Totvolumen seitens GSR angestrebt. Wenn die alternative Düse einfach an die gleiche Position verschoben wird, wie die Schlick-Düse, würde das Volumen zwischen Ventilsitz und Düsenbohrung jedoch nicht verringert und das Sprühverhalten nicht verbessert werden. Mit der alternativen, kleineren Düse müsste daher auch das Ventil nach vorne verschoben werden. In diesem Fall würde die Düsenkühlung die Spule des Ventils nicht mehr hinreichend kühlen. Für eine optimale Anpassung des Reformers für die alternative Düse mit der Verschiebung des Ventils zur Düse hin wären aufwändige Änderungen in der Reformerkonstruktion notwendig. Die Änderungen müssten durch zusätzliche CFD-Simulationen optimiert werden. Aus zeitlichen Gründen wurde entschieden, mit der aktuellen Düse und der aktuellen Reformerkonstruktion weiterzuarbeiten.

Aus der Diskussion mit den Projektpartnern entstanden zwei Optionen für den weiteren Vorgang im Projekt, die im Labor geprüft wurden:

- Dosierventil (RRV) mit konstantem Vordruck; Pulsationsdämpfung mit Druckspeicher und Druckregelung; Thomas Magnete Pumpe für Kraftstoffförderung (Option 1);
- Dosierventil (RRV) mit konstantem Vordruck; Pulsationsdämpfer mit Vordruckregelung; Thomas Magnete Pumpe für Kraftstoffförderung (Option 2).

In beiden Optionen wurde das GSR-Dosierventil (RRV) mit konstantem Vordruck betrieben und die Thomas Magnete Pumpe übernahm die Kraftstoffförderung. Der Unterschied zwischen den beiden Alternativen liegt darin, dass bei der 2. Option die Pumpe immer die maximale Fördermenge fördert, bei der 1. Option hingegen nach Bedarf gefördert wird. Bei Option 2 wird der überschüssige Kraftstoff in den Tank zurückgeführt. Dies führt zu höherem Energieverbrauch. Über die Druckregelung nach der Option 1 wird in Summe dagegen nur der für die Reformierung benötigte Volumenstrom gefördert. Aus diesem Grund wurde seitens der Projektpartner Thomas Magnete, GSR Ventiltechnik und Forschungszentrum Jülich entschieden, die 1. Option weiter zu verfolgen.

Das RRV-Ventil benötigt einen großen Vordruck (40 bar). Bei einem Druck von 50 bar weist das Ventil sogar ein besseres Schließverhalten und somit eine bessere Funktion auf als bei 40 bar. Die TM-Pumpe erlaubt einen höheren Betriebsdruck als 40 bar, sogar höhere Drucke bis zu 60 bar sind möglich, welche zu einer besseren Leistung führen. GSR teilte mit, dass das Ventil für 80 bar ausgelegt und damit ein Betrieb mit 60 bar möglich ist. Der Leistungsbereich von 20 – 120 % konnte in Versuchen im Juli 2013 annähernd mit Wasser erreicht werden. Der Abbau des Sprühbildes in den Phasen mit geschlossenem RRV-Ventil erfolgte ohne ausgeprägte Bildung von großen Tropfen bzw. Flüssigkeitsansammlungen.

3.5.4 Sprühbilduntersuchungen an einer Düse mit vorgeschaltetem GSR-Ventil und Pumpe

Die Abbildungen Abb. 66 - Abb. 69 zeigen Ergebnisse von Sprühbilduntersuchungen, die mit der gewählten Anordnung der Kraftstoffeinspritzvorrichtung bestehend aus der Pumpe der Fa. Thomas Magnete, einem Reservoir, einem Druckregler, dem schnellöffnenden/schließenden Magnetventil der Fa. GSR Ventiltechnik und der Dralldruckdüse erzielt wurden. Als eigentliches Ergebnis wurde ein Videofilm zu jeder Einstellung abgespeichert. Videoraten liegen bei 250 fps – 4000 fps. (fps: frames per second). Ein Video in Echtzeit im avi.-Format wird üblicherweise mit 15 fps abgespielt. Der zeitliche Effekt führte damit zu einer Aufweitung um Faktoren zwischen 13,67 – 267. Die Bildfolge in Abb. 66 weist bei 4000 fps einen Zeitabstand von jeweils 0,25 ms. Im Rahmen der möglichen Zeitauflösung baute sich das Sprühbild in 4-5 Bildern nahezu und in 6 Bildern vollständig auf. Der Aufbau des Sprühbilds dauerte somit 1- 1,5 ms. Genauere Angaben ließen sich zwar bei 16000 fps machen, jedoch leiden aufgrund des beschränkten Ausschnitts die Größe des Bildausschnitts und die örtliche Auflösung. Wichtig ist, dass das Auftreten eines Flüssigkeitsstrahls nach weniger als 0,5 ms verschwunden ist. Gleiches gilt für eine untenliegend eingebaute Düse, siehe Abb. 67. Aufgrund der nicht vorhandenen Wasserverdampfung traten in diesem Fall kleine Nebeltröpfchen auf die langsam zu Boden sinken. Beim Abbau des Sprühbildes in Abb. 68 und Abb. 69 löste sich das Sprühbild ohne die Ausbildung von größeren Tropfen auf. Damit konnte die Entwicklung der Pumpe und des Magnetventil in Kombination mit der technischen Anordnung erfolgreich umgesetzt werden. Für die Qualität des Sprühbilds ist ein konstanter Betriebsdruck von 40 – 50 bar ideal.

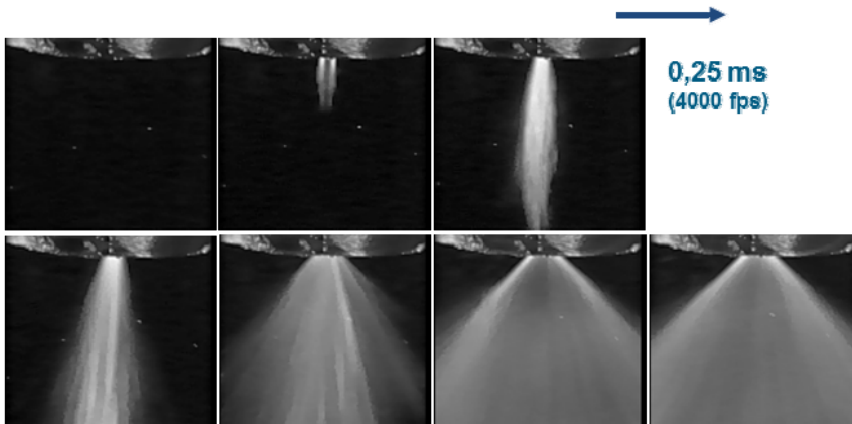


Abb. 66: Bildabfolge eines Videos aufgenommen mit der Hochgeschwindigkeitskamera bei einer Bildrate von 4000 fps während des Pulsbetriebs der Kraftstoffeinspritzvorrichtung. Es sind kombiniert: die Pumpe der Fa. Thomas Magnete, ein Reservoir, ein Druckregler, das schnellöffnende/ schließende Magnetventil der Fa. GSR Ventiltechnik und die Dralldruckdüse. Der Druck im Speicher beträgt 50 bar, die Wiederholrate liegt bei 15 Hz. Die Einspritzzeiten entsprechen für eine minimale Last von 15 %, ca. 15 % von 67 ms, einem Zeitintervall von 10 ms. Die Dralldruckdüse ist obenliegend. Es wird der Aufbau des Sprühbilds gezeigt.

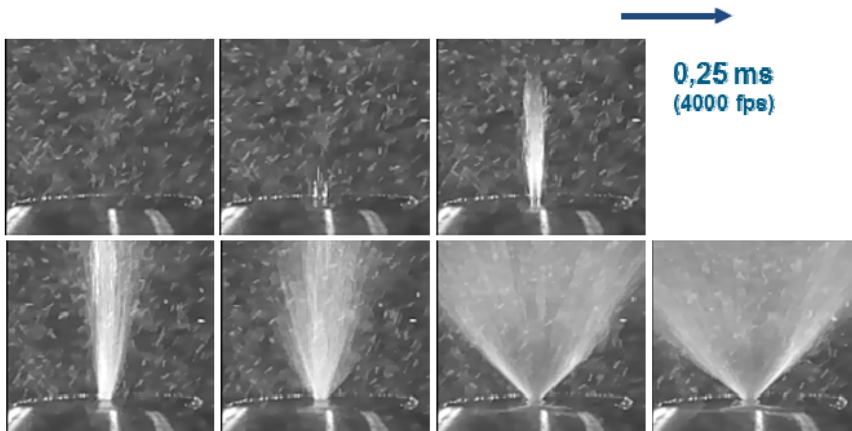


Abb. 67: Bildabfolge eines Videos für den Aufbau eines Sprühbildes bei unterliegender Dralldruckdüse. Die technischen Daten sind in der Bildunterschrift zu Abb. 66 angegeben.

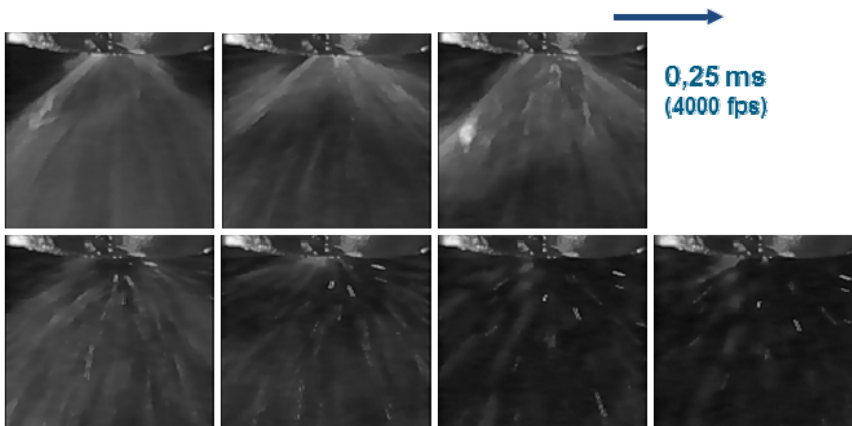


Abb. 68: Bildabfolge eines Videos für den Abbau eines Sprühbildes bei obenliegender Dralldruckdüse. Die technischen Daten sind in der Bildunterschrift zu Abb. 66 angegeben.

Die Anordnung wurde bisher im Lastbereich 15 – 80% getestet. Bei 15 % Last beträgt die Einspritzzeit minimal 10 ms. Der Auf- und Abbau des Sprühbildes betrug jeweils ca. 1,5 ms, wobei die Massenströme sich schneller aufbauen. Die Verweilzeit im Katalysator betrug bei einer Raumgeschwindigkeit von 30000 1/h unter Vollast 120 ms. Bei 15 % Teillast betrug diese Zeit 0,8 s. Die Einspritzdauer und die Verweilzeit im Katalysator lagen um ca. zwei Größenordnungen auseinander. Wie wirkt sich dieser dynamische Betrieb aus?

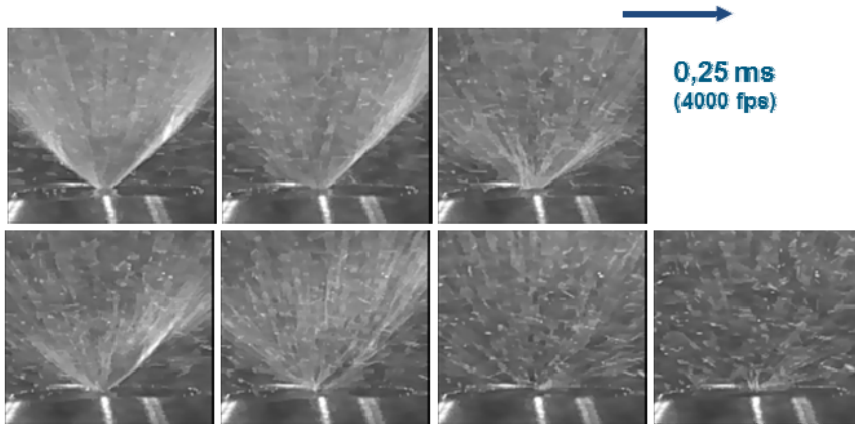


Abb. 69: Bildabfolge eines Videos für den Abbau eines Sprühbildes bei untenliegender Dralldruckdüse. Die technischen Daten sind in der Bildunterschrift zu Abb. 81 angegeben.

Simuliert wurde der pulsierte Reformerbetrieb bei einer Frequenz von 16,67 Hz, d.h. bei 60 s Wiederholrate, einem Massendurchfluss von 50% und einer Öffnungszeit von 30 s. Es ergibt sich mit diesen Angaben eine Teillast von 25 %. Durch den Pulsbetrieb erfolgte aus der Simulation eine zeitlich veränderlicher Massenstrom des Produktgases, der um ca. ± 10 % um den Mittelwert schwankt, siehe Abschnitt 3.4.5.2, S. 72 Abb. 50. Dies wird als tolerable Abweichung angesehen, da die Wellenlänge dieser sinusförmigen Abweichung ebenfalls einer Frequenz von ca. 16,67 Hz folgt.

Die Anordnung wird nach einer Überarbeitung der Komponenten nochmals in der Sprühbild-Visualisierung getestet und danach in den Reformerbetrieb integriert.

3.5.4.1 Sprühbilduntersuchungen an der Düse des ATR AH2

Abb. 70 zeigt Ergebnisse von Sprühbilduntersuchungen, die mit der gewählten Anordnung der Kraftstoffeinspritzvorrichtung bestehend aus der Pumpe der Fa. Thomas Magnete, einem Reservoir, einem Druckregler, dem schnellöffnenden/ schließenden Magnetventil der Fa. GSR Ventiltechnik und der Dralldruckdüse vor dem Einbau der Anordnung in den ATR AH2 erzielt wurden. Als eigentliches Ergebnis wurde wiederum ein Videofilm zu jeder Einstellung erzielt. Videoraten liegen bei 4000 fps – 133000 fps. (fps: frames per second). Ein Video in Echtzeit wird im avi-Dateiformat üblicherweise mit 15 fps abgespielt. PAL-Formate oder das U.S.-amerikanische Format NTSC verwenden 30 fps. Der zeitliche Effekt führt damit zu einer Aufweitung um Faktoren zwischen 13,67 – 267. Die Bildfolge in Abb. 70 wies bei 13300 fps einen Zeitabstand von jeweils 75 μ s. Der Aufbau des Sprühbildes dauerte 1,5- 2 ms. Wichtig ist, dass das Auftreten eines Flüssigkeitsstrahls nach weniger als 1 ms nahezu verschwunden ist. Damit konnte die Entwicklung der Pumpe und des Magnetventil in Kombination mit der technischen Anordnung erfolgreich umgesetzt werden. Für die Qualität des Sprühbildes ist ein konstanter Betriebsdruck von 40 – 50 bar ideal.

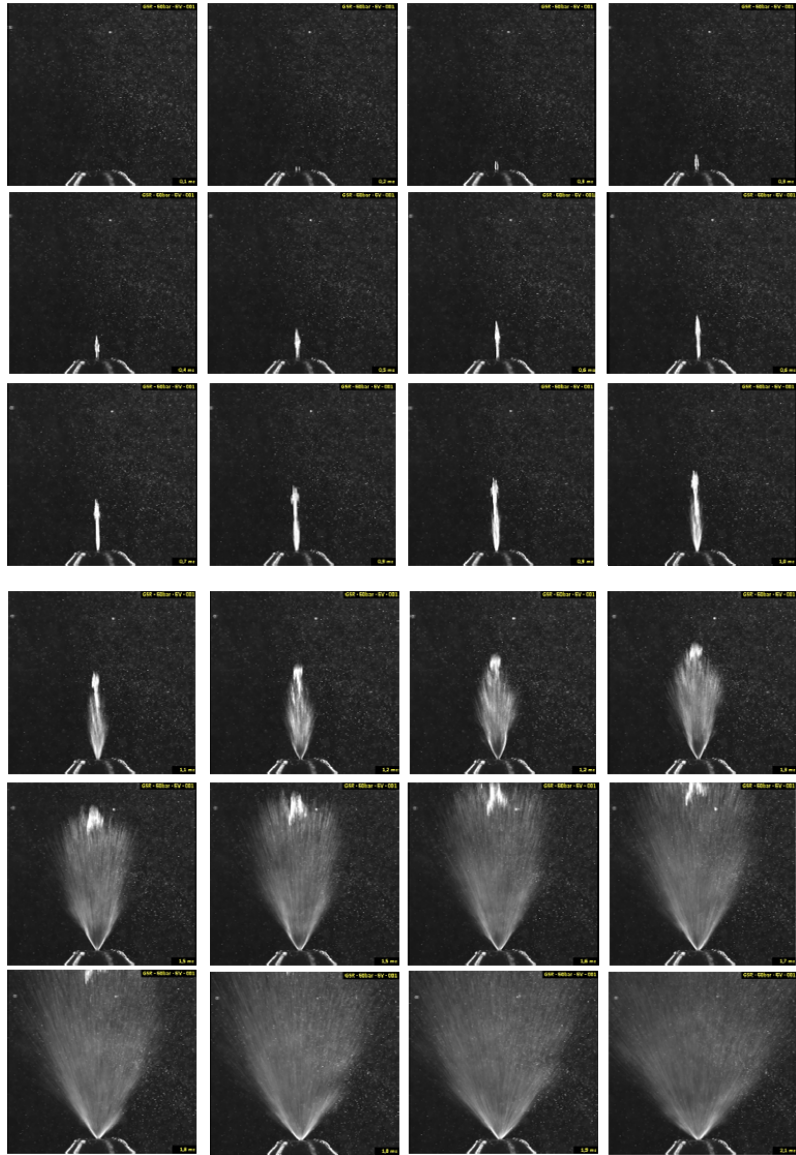


Abb. 70: Bildabfolge eines Videos aufgenommen mit der Hochgeschwindigkeitskamera bei einer Bildrate von 13300 fps während des Pulsbetriebs der Kraftstoff-Einspritzvorrichtung. Es sind kombiniert: die Pumpe der Fa. Thomas Magnete, ein Reservoir, ein Druckregler, das schnellöffnende/ schließende Magnetventil der Fa. GSR Ventiltechnik und die Dralldruckdüse. Der Druck im Speicher beträgt 50 bar, die Wiederholrate liegt bei $16 \frac{2}{3}$ Hz entsprechend 60 ms pro Takt. Das Ventil sollte zu 50% geöffnet sein. Die Einspritzzeiten entsprechen für eine minimale Last von 15 %, ca. 15 % von 67 ms, einem Zeitintervall von 10 ms. Die Dralldruckdüse ist untenliegend. Es wird der Aufbau des Sprühbilds gezeigt. *Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.*

Die effektiv minimale Last lag bei 10 %. Die theoretisch mögliche Last von 5 % ließ sich nicht ansprechen. 10 % Last waren nur bedingt zu nutzen, da der Sprüh nicht gut abgesetzt wurde. Wie Abb. 70 zeigt traten beim Aufbau des Sprühbildes in der Mitte kleinere Ansammlungen Wasser auf. Über deren Auswirkungen kann der Abschlußbericht noch keine endgültige Aussage treffen.

3.5.5 Experimentelle Untersuchung der Wärmeübergangsphänomene

Ein Hauptaugenmerk liegt bei den Kernkomponenten der Brenngaserzeugung auf der Entwicklung von integrierten Wärmetauschern und Verdampfern. Die Modellierung erfordert grundlegende Kenntnisse über das Strömungs- und Siedeverhalten von Wassertropfen und Nassdampf auf heißen Oberflächen. Als Datenbasis für die folgenden Modellierungen wurden die Wärmeübergangskoeffizienten eines Wassersprays auf einer heißen Oberfläche experimentell untersucht. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde das Regelungssystem des Experiments optimiert.

3.5.5.1 Stationäre Messungen

Da der Verlauf der Wärmeübergangskoeffizienten durch die charakteristischen Siedephänomene konvektives Sieden, Blasensieden, Übergangssieden und Filmsieden bestimmt wird, ist die Methode der statistischen Versuchsplanung in dieser Untersuchung nicht zielführend. Daher wurde, wie Tab. 7 zeigt, ein gleichmäßiges Netz von Messpunkten in den Betriebsbereich zwischen Oberflächentemperaturen von 200 °C bis 600 °C (700 °C) und Wassermassenströmen von 2000 g/h bis 3300 g/h gelegt

Düse	Abstand zur Platte [mm]	Wassermassenstrom [g/h]	Temperaturbereich [°C]
2.3	29,5	2000	200 – 600
2.3	29,5	2200	200 – 600
2.3	29,5	2300	200 – 600
2.3	29,5	2600	200 – 600
2.3	29,5	2800	200 – 600
2.3	29,5	3000	200 – 400
2.3	29,5	3300	200 – 400

Tab. 7: Übersicht der experimentellen Parametereinstellungen

Die durchgeführten Versuche zeigen den Einfluss von Massenstrom und Tropfenkinetik, welche über die Weberzahl auf Wärmeübergangskoeffizienten und Wärmestromdichte wirken. Abb. 71 zeigt die experimentell ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten für die in Tab. 7 definierten Betriebszustände. Es ist zu erkennen, dass im Temperaturbereich von $\vartheta_w < 400$ °C eine ungleichmäßige Verteilung der Wärmeübergangskoeffizienten vorliegt. Hier ist keine Abhängigkeit vom Massenstrom erkennbar. Dies kann auf den vorhandenen Wasserfilm auf der Heizplatte zurückgeführt werden. Dieser verhindert direkte Tropfen-Wand-Interaktionen. Bei Temperaturen von $\vartheta_w > 400$ °C ist im Massenstrombereich von 2000 g/h bis 2800 g/h zu beobachten, dass der Wärmeübergangskoeffizient mit der

Erhöhung des Massenstromes steigt. Dieser Effekt lässt sich auf eine, mit dem Massenstrom steigende, Weberzahl der einzelnen Tropfen zurückführen. Diese führt zu intensiveren Tropfen-Wand-Interaktionen und einer höheren Kinetik der Dampfströmung. Somit kann, durch eine Erhöhung der Weberzahl, ein besserer Wärmeübergang erreicht werden [145]. Gleichzeitig erlaubt es der steigende Massenstrom größere Mengen an Wärme durch das Wasser abzuführen.

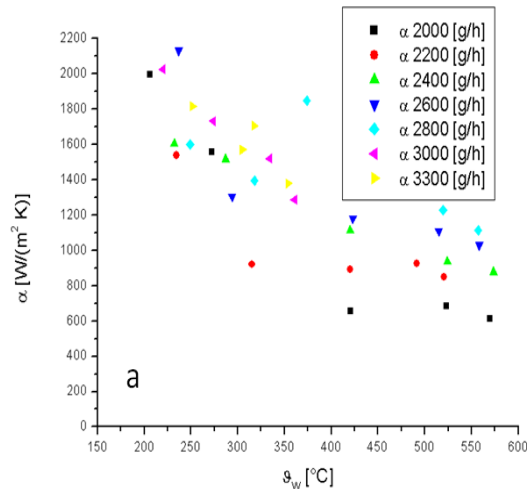


Abb. 71: Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit der stationären Temperatur

Aus der Abb. 71 und den mit der Hochgeschwindigkeitskamera durchgeführten optischen Messungen geht hervor, dass der Leidenfrostpunkt im untersuchten Betriebsbereich im Temperaturintervall zwischen $\theta_w \approx 350$ °C und 400 °C liegt. Die genaue Lage des Nukiyamapunktes und des Bereichs des Übergangssiedens kann jedoch, aufgrund der Temperaturschrittweite von 100 K, nicht aufgelöst werden. Weitere instationäre Effekte können ebenfalls mit der stationären Messmethode nicht erfasst werden. Somit wurden zur Ergänzung instationäre Versuche durchgeführt.

3.5.5.2 Instationäre Messungen

Im Gegensatz zu den diskutierten stationären Versuchen bieten instationäre Versuche den Vorteil instationäre Prozesse zu erfassen und gleichzeitig einen breiten Betriebsbereich abdecken zu können. Die instationären Versuche zeigen das gesamte Spektrum der Tropfen-Wand-Interaktion im Bereich von 100 °C bis 700 °C Wandtemperatur. Der qualitative Verlauf der Abkühlkurve stimmt mit den Ergebnissen in [145, 146] überein. Die Genauigkeit dieser Messmethode ist, relativ zu den statischen Versuchen gesehen, gering. Da mittels der angewandten Methode der Bildaufzeichnung keine Wasserfilmflächeninhalte bestimmt werden können, wurden die ermittelten Flächeninhaltswerte der statischen Versuche verwendet. Im Rahmen der instationären Versuche wurden zwei Experimente mit einem Massenstrom von 2600 g/h und ein Leerlaufversuch durchgeführt. Für einen repräsentativen Abgleich der Verluste wurde ein Leerlaufversuch unternommen. Eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse konnte nachgewiesen werden.

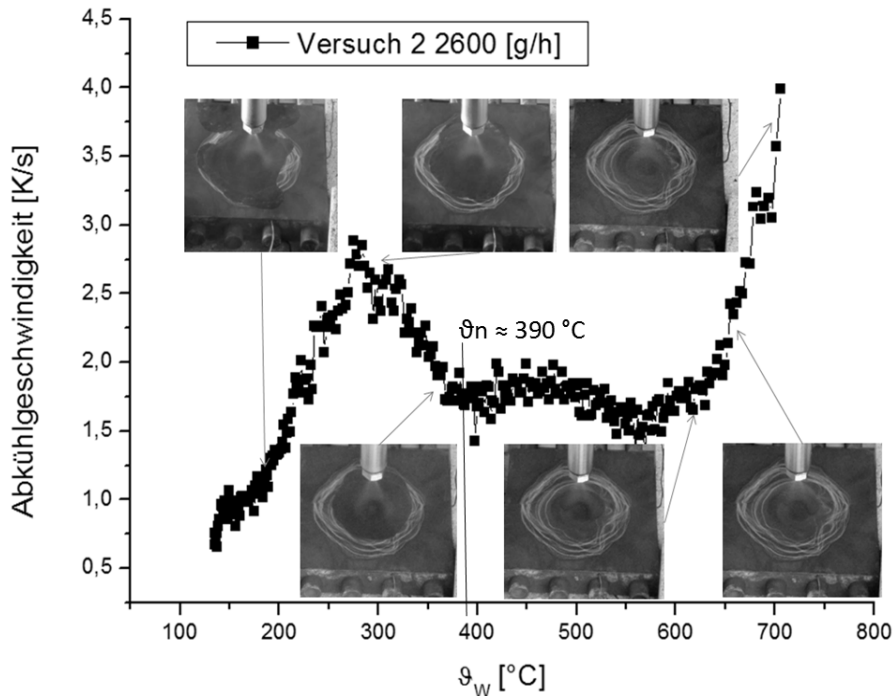


Abb. 72: Verlustbereinigte Abkühlkurve mit Aufnahmen der zugehörigen Betriebszustände

Abb. 72 zeigt die verlustbereinigte Abkühlkurve bei einem Wassermassenstrom von 2600 g/h, sowie das Siedeverhalten der Tropfen an charakteristischen Stellen des Verlaufs. Anhand des Kurvenverlaufs lassen sich die charakteristischen Siedepunkte identifizieren. Der Nukiyamapunkt liegt bei 270 °C, der Leidenfrostpunkt bei 390 °C. Ist die Wärmekapazität eines Stoffes und dessen Abkühlgeschwindigkeit bekannt, kann unter Zuhilfenahme der Masse des Körpers die abgegebene Energie ermittelt werden. Die Fläche des Wasserfilmes wurde mit den entsprechenden Werten aus den stationären Messungen abgeschätzt.

Abb. 73 zeigt die übertragene Wärmestromdichte. Der Verlauf zeigt das charakteristische Verhalten der Nukiyamakurve. Ab einer Temperatur von $\theta_B \approx 170$ °C tritt analog zum Blasensieden, ein starker Anstieg der Wärmestromdichte und des Wärmeübergangskoeffizienten auf. Die kritische Wärmestromdichte wird bei $\theta_{krit} \approx 270$ °C erreicht. Die Bereiche des Übergangssiedens und des Filmsiedens zeigen ein ähnliches Verhalten. Das vom klassischen Nukiyamaverlauf abweichende Verhalten für Temperaturen oberhalb $\theta_{krit} \approx 270$ °C lässt sich auf eine intensive Interaktion zwischen Wand und Tropfen zurückführen. Ein Großteil der Wassertropfen verdampft direkt beim Auftreffen auf der heißen Oberfläche. Somit wird der Wärmeübergang im Bereich des Filmsiedens durch den kurzzeitigen Kontakt zwischen Tropfen und Wand beim Tropfenaufprall bestimmt. Die nicht verdampften Tropfen strömen nach diesem intensiven Kontakt im Filmsieden über die Platte. Der starke Anstieg der Wärmestromdichte und des Wärmeübergangskoeffizienten ab einer Temperatur oberhalb 600 °C ist auf instationäre Effekte zurückzuführen. Vor dem Start der instationären Messung wurde hier kein stationärer Startpunkt erreicht.

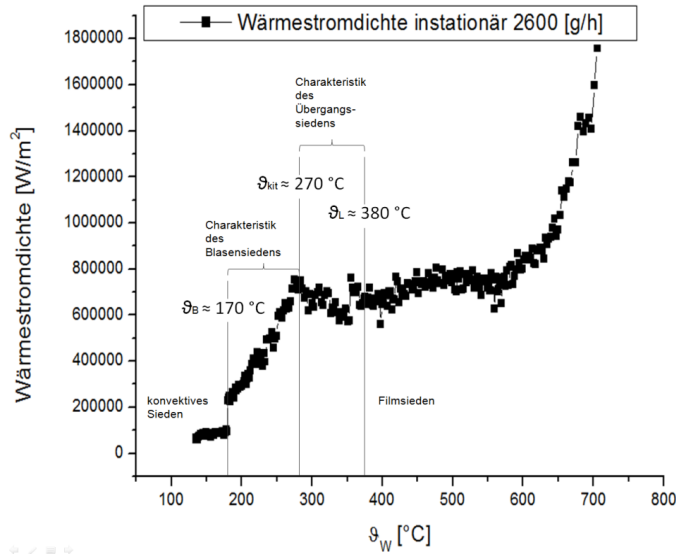


Abb. 73: Verlauf der Wärmestromdichte mit Hervorhebung der charakteristischen Werte

3.5.5.3 Fehlerrechnung

Das Hauptziel der vorliegenden Fehlerrechnung ist, die Aussagekraft der Messergebnisse bewerten zu können. Repräsentativ wurde die Fehlerrechnung für einen Massenstrom von 2600 g/h durchgeführt. Dieser Betriebsbereich wurde gewählt, da er zum einen in der Mitte des Messfeldes liegt und zum anderen durch einen Wasserfilm auf der Oberfläche eine „worst-case“ Betrachtung ermöglicht. Bei einer Wandtemperatur von $\theta_W = 500$ °C liegt Filmsieden vor. Die Standardabweichung über alle Thermoelemente in der Oberfläche liegt in diesem Betriebspunkt bei unter 10 % des angesteuerten Wertes. Werden lediglich die Thermoelemente berücksichtigt, deren Werte als Rückführgrößen für den Regelkreis verwendet werden, bleibt die Abweichung bei unter 5 %. Die Abweichungen vergrößern sich bei der Ausbildung von geschlossenen Wasserfilmen auf der Oberfläche, da diese zu lokal starken Temperaturgradienten führen. Bei einer Temperatur von $\theta_W = 300$ °C liegt die Standardabweichung über alle Thermoelemente der Heizplatte bei etwa 25 %.

3.5.5.4 Modellierung und Validierung

Das Siedeverhalten des Tropfensprays wurde durch die Anpassung von semi-empirischen Wärmeübergangsgesetzen aus dem VDI-Wärmeatlas [122] modelliert. Die theoretische Grundlage der Beschreibung von konvektivem Sieden, Blasensieden und Filmsieden findet sich im Anhang. In Abb. 74 sind die Werte der modellierten Wärmeübergangskoeffizienten und die Messwerte der stationären und instationären Messung mit einem Massenstrom von 2600 g/h aufgetragen.

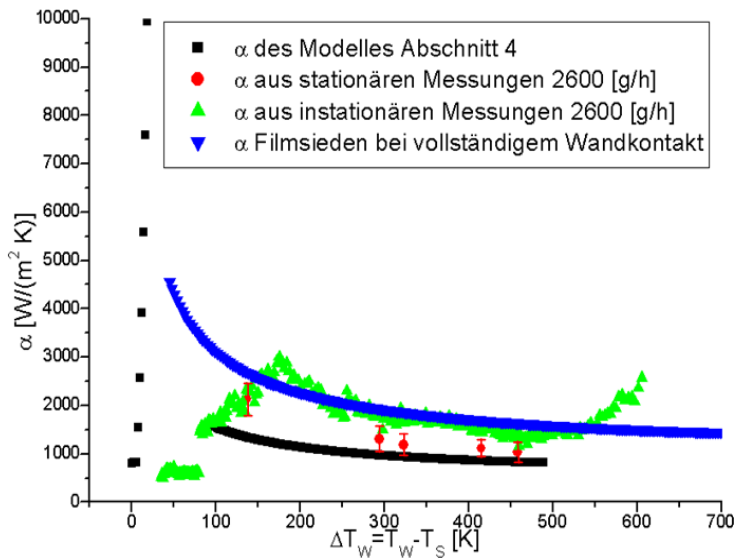


Abb. 74: Wärmeübergangskoeffizienten der Modellierung sowie der stationären und instationären Messungen mit 2600 g/h

Die Abb. 74 zeigt, dass der Verlauf der instationär gemessenen Werte im Vergleich zu den stationär ermittelten Punkten in den Bereich höherer Wärmeübergangskoeffizienten verschoben ist. Dieser Effekt ist auf die Vernachlässigung der thermischen Masse und der Trägheit der Heizplattenisolierung zurückzuführen. Die durchgeführte Modellierung erscheint, angesichts des Vergleichs mit den experimentell ermittelten Messwerten, für den Bereich des konvektiven Siedens und des Blasensiedens als ungeeignet für die Beschreibung der Wärmeübergangskoeffizienten. Der Sachverhalt wird nur schemenhaft wiedergegeben. Im Gegensatz dazu nähert sich die Modellierung im Bereich des Filmsiedens den gemessenen Werten an. Der entscheidende Nachteil dieser Rechnung besteht darin, dass die Tropfenkinetik nicht explizit berücksichtigt wurde. Die verwendeten Modelle beruhen auf der Annahme einer kontinuierlichen Phase bzw. einer dispersen Zweiphasenströmung. Die inhomogene Tropfenverteilung im Spray, sowie die auftretenden kinetischen Effekte werden somit nicht abgebildet. Eine zweite Fehlerquelle der Modellierung ist die ungenaue Bestimmung der Wechselwirkungsfläche im Bereich des Filmsiedens. Um eine Abschätzung des unter diesen Bedingungen maximal möglichen Wärmeübergangskoeffizienten zu erhalten, wurde die Rechnung des Filmsiedens für einen vollkommenen Kontakt des Wassers mit der Heizplatte ausgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 74 im blauen Verlauf zu erkennen. Der Abbildung kann entnommen werden, dass dieses Modell den instationären Prozess im Bereich von $\Delta T_W \approx 200$ K bis $\Delta T_W \approx 500$ K gut beschreibt. Die beiden ermittelten Kurvenverläufe rahmen die gemessenen Werte ein. Für eine Verbesserung des Modells sind im weiteren Verlauf eine genauere Bestimmung der tatsächlichen Wechselwirkungsfläche im Filmsieden, sowie die Berücksichtigung der Tropfenkinetik notwendig. Um eine entsprechende Aussagekraft des Modells gewährleisten zu können, müssen weitere Einflussfaktoren z.B. in Abhängigkeit der Weberzahl definiert werden.

3.6 Methoden der experimentelle Erprobung

Auf Basis der zu fertigenden Bauteile durch die Fa. Presswerk Struthütten GmbH sollten neue Fertigungswege bearbeitet werden. Der Reformer vom Typ 9.1 stellt daher einen idealen Vergleichsreaktor dar. Abb. 75 zeigt die Reformerentwicklung am Forschungszentrum Jülich im Institut für Energie- und Klimaforschung – Brennstoffzellen (IEK-3) von 1999 bis 2016. Es ist zu erkennen, dass in definierten Zeiträumen Schwerpunkte zum Beispiel auf der wärme- und systemtechnischen Integration, der Mischkammeroptimierung und einer Reihe anderer Themen gesetzt wurden. Die Weiterentwicklung der Reformer wird in unterschiedlichen Projekten mit unterschiedlicher Ausrichtung abgewickelt. Die Erfahrungen, die mit einzelnen Reformertypen gemacht wurden, fließen in die Detailoptimierung neuer Reformergenerationen ein.

Der für Vergleichszwecke verwendete Reformer vom Typ ATR 9.1 weist im Wesentlichen die gleichen Konstruktionsmerkmale auf wie der Reaktor vom Typ ATR AH1. ATR 9.1 wurde von der Zentralabteilung für Technologie des Forschungszentrums Jülich (ZAT), ATR AH1 von der Presswerk Struthütten GmbH hergestellt. Durch dieses Vorgehen wurde dem Industriepartner PWS die prinzipielle Erstellung eines Reaktors vertraut gemacht.

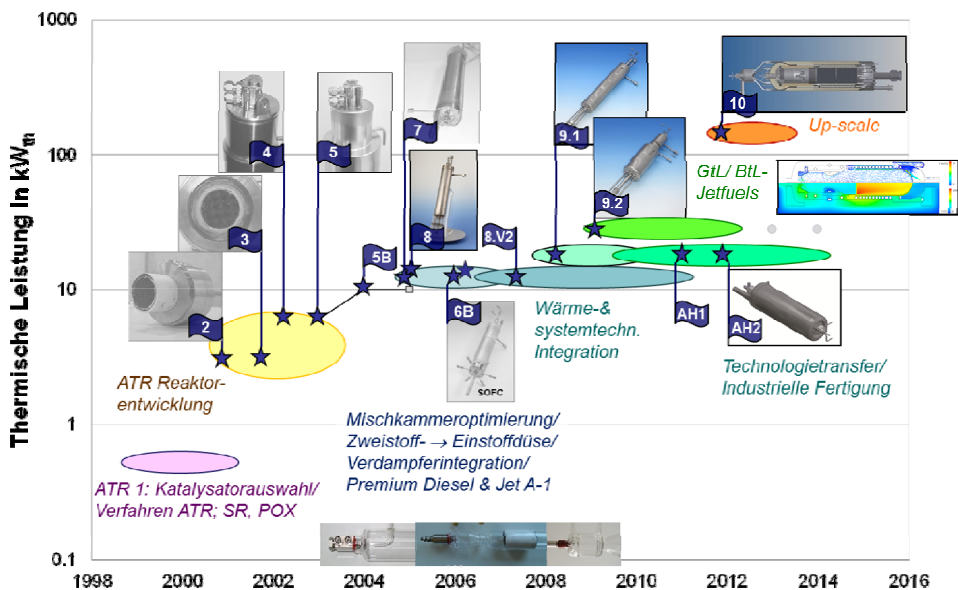


Abb. 75: Reformerentwicklung am Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung – Brennstoffzellen (IEK-3) von 1999 – heute und im Ausblick bis 2016.

In Abb. 76 sind die Bestimmungsgrößen und Betriebsarten zum Test von verschiedenen Reformertypen und in Abb. 77 die Kraftstoffe, die für den Test verschiedener Reformertypen, bisher eingesetzt wurden, benannt. Das vollständige Versuchsprogramm wurde mit den Reaktortypen 9.2 und AH1-AH3 in den Folgejahren nach 2014 absolviert.

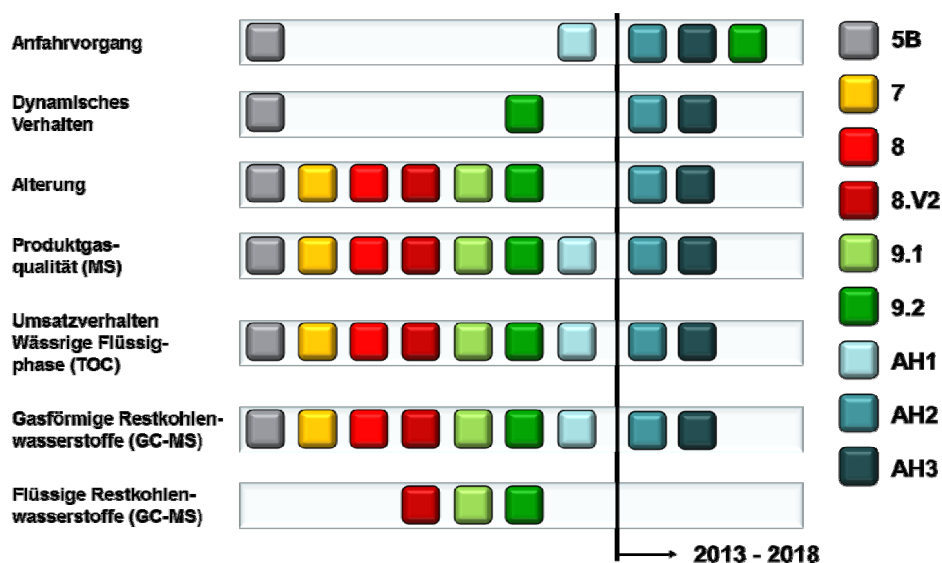


Abb. 76: Bestimmungsgrößen und Betriebsarten zum Test von Reformern für verschiedene Reformertypen (Stand 12/12) und Fortführung in den Jahren 2013 - 2018 mit den Reaktortypen AH 1 – AH 3.

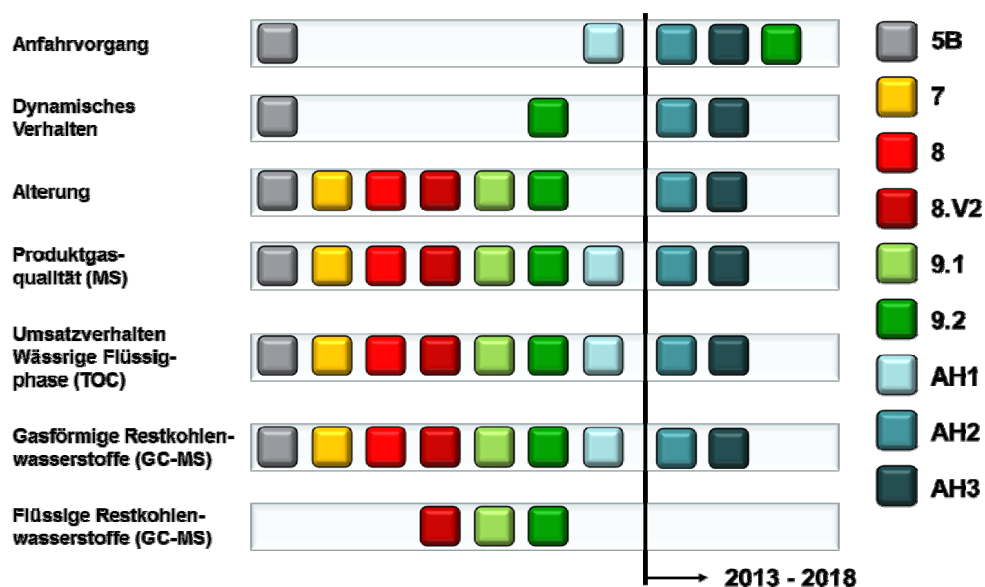


Abb. 77: Kraftstoffe, die für den Test verschiedener Reformertypen bisher eingesetzt wurden Reformertypen (Stand 12/12) und Fortführung in den Jahren 2013 - 2018 mit den Reaktortypen AH 1 – AH 3.

3.6.1.1 Statistische Versuchsplanung

Für die experimentellen Untersuchungen wird am IEK-3 die Methodik der statistischen Versuchsplanung angewandt. Eine Messreihe besteht zum Beispiel bei einer Variation von drei Parametern aus 8 Messpunkten – mit jeweils Minimal- und Maximalwert für drei Parameter – und einem Kontrollwert im Mittelpunkt der Parametervariationen. Abb. 78 zeigt eine dreidimensionale Darstellung der Lage der gewählten Versuchspunkte. Der Mittelpunktversuch wird zum einen dreimal wiederholt und dient damit zur Bestimmung der Wiederholgenauigkeit. Zum anderen wird geprüft, ob die angenommene Linearität im „Würfel“, der durch die Wahl der Versuchsparameter aufgespannt wird, tatsächlich zutrifft.

2³-Versuchsplan: 3 Parameter auf 2 Stufen

$$y = a + b \cdot x_1 + c \cdot x_2 + d \cdot x_3 + e \cdot x_1 \cdot x_2 + f \cdot x_1 \cdot x_3 + g \cdot x_2 \cdot x_3$$

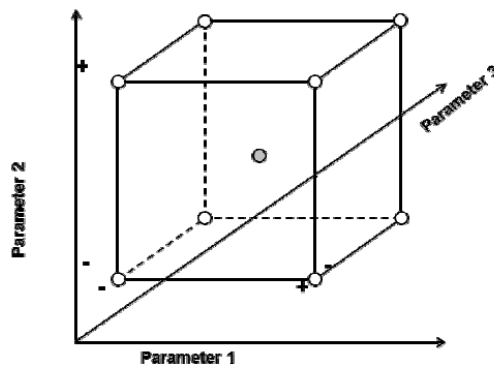


Abb. 78: Mögliche Lage der Versuchsparameter bei der statistischen Versuchsplanung.

3.6.2 Messmethodik bei hohen Kraftstoffumsätzen nahe 100 %

Um die Genauigkeit solcher Angaben zu bewerten, wurden von Samsun und Peters umfangreiche Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt. Abb. 79 zeigt die Ergebnisse dieser statistischen Auswertung. Die Konzentrationsangaben sollen typische Messergebnisse repräsentieren. Bei Konzentrationen von 55 ppm C₃H₈, 25 ppm C₄H₆ und 13 ppm C₆H₆ ergibt sich ein Umsatzwert von 99,863 %. Die Monte-Carlo-Analyse ergibt im Mittel 99,861 % in einer Spanne zwischen 99,858 – 99,866 %. Die Abweichung zwischen dem exakten Rechenwert und dem Mittelwert der Analyse ist ein Resultat der unvollständigen Wasserabscheidung aus dem Produktgas. Es verbleibt bei 7° C Kondensationstemperatur unter Annahme des thermodynamischen Phasengleichgewichts ein Wasserdampfgehalt im Messgas von 1 % (Vol.). Für andere Fälle ergeben sich bei definierten Umsätzen folgende Bereiche:

- $\zeta = 99\%$: 98,97 % – 99,02%;
- $\zeta = 99,969\%$: 99,967 % – 99,970 %;
- $\zeta = 99,99969\%$: 99,99958 % – 99,99978 %.

Trotz des hohen Messfehlers im Fall d) ist der Bereich des extrem hohen Umsatzes gut eingegrenzt. Mittels dieser Methode führen hohe Abweichungen bei der Messwertbestimmung zu tolerierbaren Fehlern im Umsatz. Dies stellt sich anders dar, wenn die Größe $(1 - \zeta)$ betrachtet würde.

Die Methodik der Umsatzbestimmung an Hand der Restmengen an Kohlenwasserstoffen wurde von Samsun und Peters in [147] detailliert beschrieben.

$$\zeta_C = 1 - \frac{\sum_{q=1}^{12} q \cdot y_{C_qH_p} \frac{p \cdot \dot{V}_{Dry}}{R \cdot T} + \frac{q \cdot \dot{m}_{C_qH_p}}{M_{C_qH_p}} + \frac{TOC}{M_C} \cdot \frac{\dot{m}_{H_2O}^{aq}}{\rho_{H_2O}}}{n \cdot \frac{\dot{m}_{C_nH_m}}{M_{C_nH_m}}} \quad (12)$$

In Gl.(12) wird berücksichtigt, dass sich Restkohlenwasserstoffe in der Gasphase, in der wässrigen flüssigen Phase und eventuell in einer organischen flüssigen Phase befinden können. Bildet sich eine flüssige organische Phase bei niedrigeren Umsätzen (z.B. $\zeta < 98\%$) aus, so entspricht diese Flüssigkeit nach Pasel et al. [148] in ihrer chemischen Zusammensetzung nahezu dem Ausgangskraftstoff. Bei hohen Umsätzen sind in der Gasphase keine Restkohlenwasserstoffe nachweisbar [141]. Die Umsatzberechnung kann unter der Einschränkung, dass sich Restkohlenwasserstoffe unterhalb der Nachweisgrenze in der Gasphase befinden näherungsweise über den Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) in der wässrigen Phase abgeschätzt werden. Die Bilanzierung typischer Gaskonzentrationen im feuchten Reformat zeigt, dass bei gleichem Umsatz die TOC-Konzentration in der wässrigen Phase um einen Faktor 5 – 6 niedriger ist als die zugehörige Gaskonzentration an Kohlenstoff – gebunden in Olefinen wie Ethen, Propen und Buten. Einem zuverlässigen TOC-Wert von 1 ppmw in Wasser entspricht eine Menge an Kohlenstoff in der Gasphase von 440 ppbV. Unter der Annahme, dass sich solche Restkohlenstoffmenge über Ethen und Propen im Verhältnis 3:2 darstellen lassen, ergibt sich eine zu bestimmende Konzentration von jeweils 180 ppbV.

Die Bestimmung von Konzentrationen in der Gasphase im Bereich kleiner 1 ppmv ist extrem herausfordernd. Wie oben angeführt ist aber eher der Konzentrationsbereich für die Umsatzbestimmung wichtig. Abb. 80 zeigt eine Messung des verwendeten GC-MS bei einem Messwert von 0,84 ppmv Benzol, entsprechend 840 ppbv. Der Peak ist nach einer Einschränkung auf die Molmasse 78 g/mol gut zu erkennen und zu integrieren. Prinzipiell lassen sich auch deutlich kleinere Peaks identifizieren, aber nicht immer kann eine Integration vorgenommen werden. Im Hinblick auf eine gute Vergleichbarkeit mit den TOC-Werten müsste die Gasphasenbestimmung noch genauer durchgeführt werden können.

In 2018 wurde von Meißner et al. [149] eine Methode entwickelt, die es erlaubt kleinste Konzentrationen zwischen 10 – 100 ppbV (je nach Molekül) zu bestimmen. Die Ergebnisse sind zur Zeit der Drucklegung dieses Berichts bei einer wissenschaftlichen Zeitschrift eingereicht.

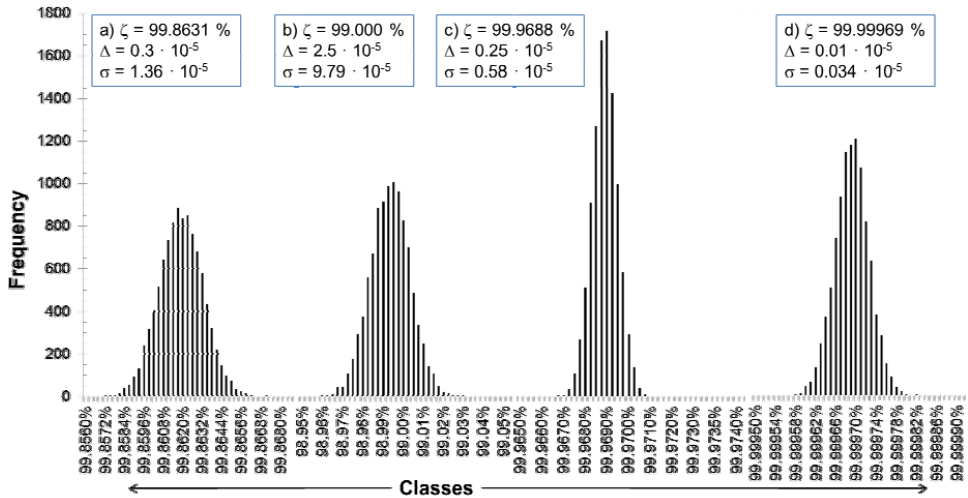


Abb. 79: Verteilungskurven für berechnete Umsätze aus einer Monte Carlo Simulation mit 10000 gerechneten Variationen. Berechnungsgrundlage ist Gl.(12). Es sind vier Fälle dargestellt: Fall a): 55 ppm C_3H_6 , 25 ppm C_4H_6 , 13 ppm C_6H_6 ; Fall b): 400 ppm C_2H_6 , 300 ppm C_3H_6 , 200 ppm C_4H_6 ; Fall c): TOC: 150 mg/l; Fall d): 1 ppm C_3H_6 , TOC: 1 mg/l. Die statistischen Abweichungen für diese Größen sind $\pm 3\%$ für Gasphasenkonzentrationen, außer für Fall d) mit 50% und $\pm 5\%$ für die TOC-Messungen in Fall c) und $\pm 50\%$ für Fall d). Systematischen Abweichungen durch eine unvollständige Wasserkondensation wurden für alle Fälle mit 1% angenommen. Weitere Angaben finden sich in [147].

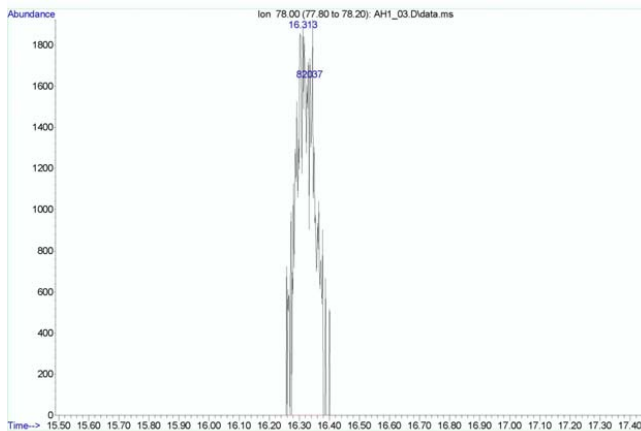


Abb. 80: Beispiel eines Chromatogramms eines isolierten Benzolpeaks mit 840 ppbv. Niedrigster Wert in Tab. 10. Die Messung wurde durch das Massenspektrometer auf die Molmasse 78 g/mol eingegrenzt. Ohne diese Methode lässt sich der Peak nicht aus dem Grundrauschen der Messung isolieren.

3.7 Konstruktion und Test ATR AH1

3.7.1 Konstruktion

Das Ergebnis der Konstruktionsarbeiten im CAD-Programm Inventor lässt sich am besten in einer Schnittbilddarstellung, wie sie Abb. 81 zeigt, darstellen. Der autotherme Reformer enthält einen Katalysator, der in der Lage ist eine Reformatgasmenge entsprechend 18 kW_{th} bereitzustellen. Dazu wurde ein Katalysator Protonics Type A mit 2"-Durchmesser (50,8 mm) durch die Fa. Umicore bereitgestellt. Bedingt durch die maximale Fertigungslänge bei der Beschichtung musste der Katalysator in zwei Teile mit 150 und 75 mm Länge geteilt werden. Um den Katalysator ist eine Rohrwendel zur Dampferzeugung vorgesehen. Ein wichtiges Element stellte die obere Baugruppe mit der Misch- und Verdampfungskammer dar. Für den Reaktor AH1 wurde eine Einstoffhohlkegeldüse der Fa. Schlick verwendet. Der Einbau einer Einspritzvorrichtung der Fa. GSR Ventiltechnik wurde erst ab der Version AH2 geplant und umgesetzt. Die Konstruktion beruhte auf den Vorgaben der Computersimulationen am Jülicher Supercomputer. Der Reaktor vom Typ ATR AH1 basierte auf den Erfahrungen aus den Versionen 5, 7, 8 und 9. Die Komplexität eines solchen Apparates lässt sich nur über zahlreiche Zwischenschritte realisieren, bei denen jeweils die Vorauslegung und die konstruktive Umsetzung überprüft werden müssen.

Die erste Version ATR AH1 diente als Erprobungsmuster für die Übertragung der Fertigungstechnik vom Prototypenbau der zentrumseigenen Werkstatt auf die fertigungstechnischen Fähigkeiten eines im Automobilbereich tätigen Industrieunternehmens.

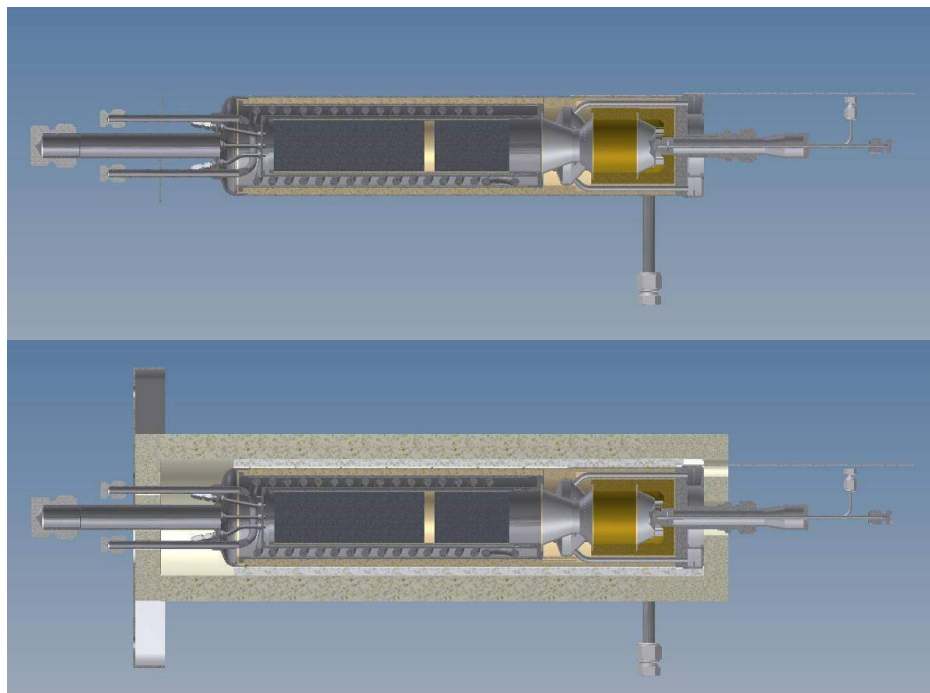


Abb. 81: Schnittzeichnung des ATR AH1.

3.7.2 Experimentelle Untersuchungen mit GTL-Kerosin

3.7.2.1 Vergleich der Reformertypen ATR Typ 9.1 und AH1

Abb. 82 zeigt einen Vergleich zwischen der Produktgaszusammensetzung für die Reformertypen 9.1 (linke Spalte) und AH1 (rechte Spalte) beim Betrieb mit GtL-Kerosin bei Vollast. Es ist ein sehr ähnliches Betriebsverhalten bezüglich des Wasserstoff- und des Kohlenmonoxidgehalts zu erkennen. Die Methankonzentrationen im Produktgas des Reformers AH1 zeigen gegenüber dem Typ 9.1 ähnliche Tendenzen auf, die Maximalwerte sind aber mit bis zu 1,4 % (Vol.) CH_4 beim AH1 gegenüber 1,0 % (Vol.) CH_4 (9.1) deutlich höher.

Generell sind folgende Tendenzen zu benennen:

- Mit steigendem O_2/C -Verhältnis sinkt der Wasserstoffgehalt. Der Methangehalt nimmt deutlich ab, während der von Kohlenmonoxid leicht zunimmt. Dieses Verhalten ist auf eine stärkere Verdünnung mit Stickstoff und eine Zunahme der Katalysatortemperaturen zurückzuführen. Die Produktgaszusammensetzung ist stark vom chemischen Gleichgewicht und damit von der Temperatur bestimmt. Höhere Temperaturen führen zu steigenden Kohlenmonoxid- und sinkenden Methankonzentrationen.
- Mit steigendem $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis steigt die Wasserstoffkonzentration, während die von Kohlenmonoxid sinkt. Dies ist zum einen durch das Gleichgewicht bedingt. Zum anderen wird ein Teil des Wasserstoffs aus dem Zerfall des Wasserdampfs in den ablaufenden chemischen Reaktionen gewonnen.
- Eine genauere Analyse der Gaszusammensetzung des Produktgases sollte an Hand der Temperaturen am Gaseintritt in den Katalysator (nach 5 mm) und am Katalysatoraustritt (215 mm) erfolgen. Abb. 83 zeigt das Ergebnis der Messungen für die Reaktortypen 9.1 und AH1. Es sind Temperaturen zwischen 900 °C und 1000 °C im oberen Bereich des Monolithen zu erwarten. Am Ende des Katalysators liegen die Temperaturen bei 580 °C und 725 °C. Die Eintrittstemperaturen für den Reaktortyp AH1 weichen von denen des 9.1 sehr stark ab und liegen im Bereich der Austrittstemperaturen. Die exakte Bestimmung der Positionen für die Thermoelemente erfolgte für den Reformer AH1 nach der Zerlegung des Reaktors. Das Thermoelement befand sich demnach auf einer Position ca. 76 mm hinter dem Katalysatoreintritt. Somit lässt sich eine Interpretation der Ergebnisse an Hand der Katalysatoreintrittstemperaturen nicht führen.

Die Bestimmung des Restgehalts an organischen Stoffen erfolgte über verschiedene Messmethoden. In der Gasphase wird eine Kopplung aus Gaschromatographie und Massenspektroskopie verwendet. Damit können theoretisch Restkohlenwasserstoffe von C_2 bis C_{14} quantifiziert werden. Da das verwendete Gerät nicht mit feuchtem Gas betrieben werden kann, erfolgt eine Kühlung auf ca. 7 °C und eine sich anschließende Kondensation des Exzeßwassers. Auf Grund des Dampfdruckverhaltens werden auch höhere Kohlenwasserstoffe auskondensieren. Dodekan ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) lässt sich bis zu 34 ppmv in der Gasphase bei 7,5 °C lösen, oberhalb dieser Grenzkonzentration entsteht flüssiges Dodekan. Bei Tetradekan ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$) beträgt die Grenzkonzentration nur 3 ppmv [147]. Kohlenwasserstoffe lösen sich aber auch begrenzt in wässrigen Lösungen.



ATR 9.1

100 % Last



ATR AH1

100 % Last

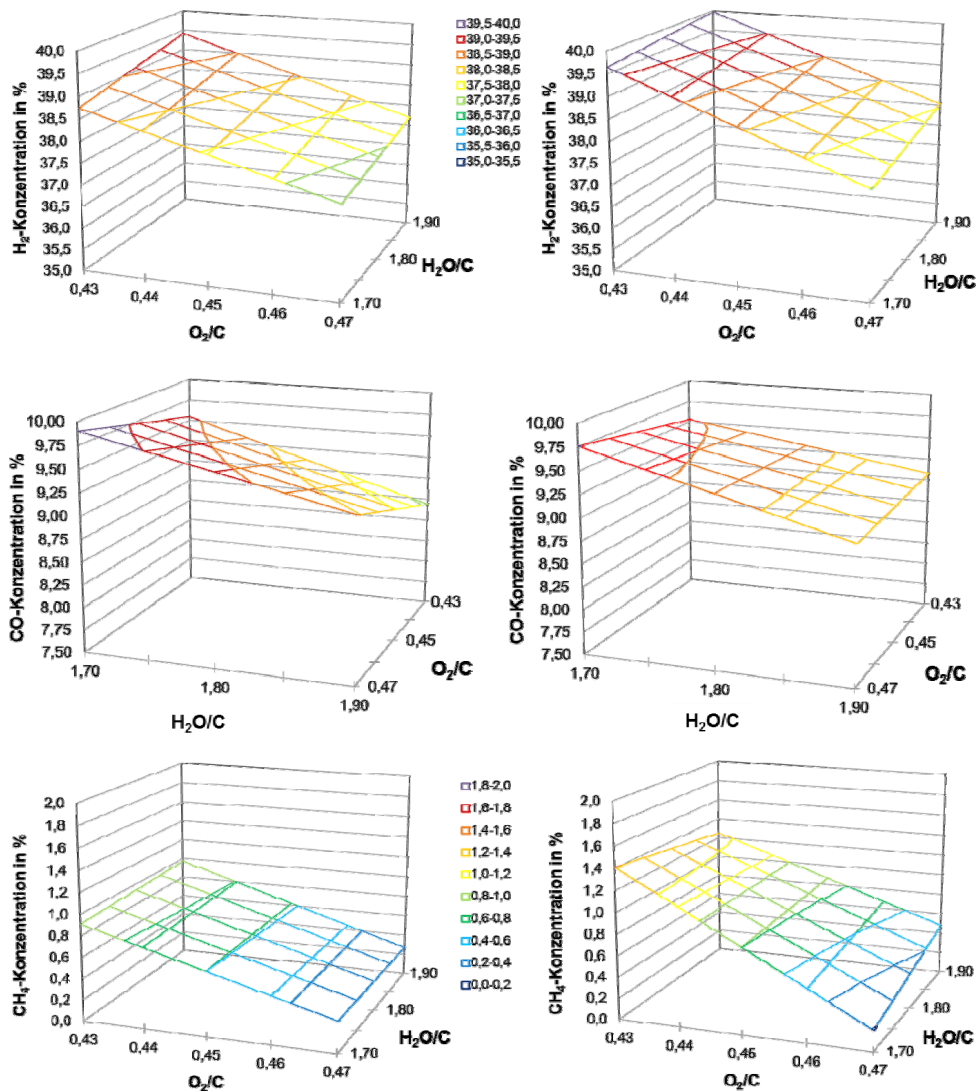


Abb. 82: Vergleich zwischen der Produktgaszusammensetzung für die Reformertypen 9.1 (linke Spalte) und AH1 (rechte Spalte) beim Betrieb mit GtL-Kerosin bei Vollast.

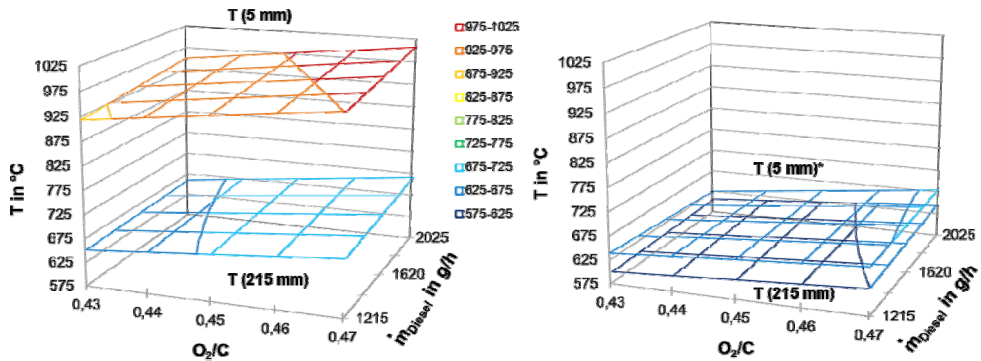


Abb. 83: Vergleich der Katalysatortemperaturen nach 5 mm und 215 mm hinter dem Katalysatoreintritt für die Reformertypen 9.1 (links) und AH1 (rechts) beim Betrieb mit GtL-Kerosin ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis von 1,9). Die exakte Bestimmung der Positionen erfolgte für den Reformer AH1 nach der Zerlegung des Reaktors. Das Thermoelement (5 mm) befand sich auf einer Position ca. 76 mm hinter dem Katalysatoreintritt.

Im Allgemeinen lösen sich die Stoffklassen der Alkane, Alkene und Naphthene nur sehr schlecht in Wasser. Sie gelten als wasserunlöslich. Aromaten sind zwar mit höherer Konzentration löslich, sind aber auf Werte bis zu 1700 ppmw beschränkt. Organische Säuren wie Ameisensäure und Essigsäure oder Lösungsmittel wie Aceton können gut in Wasser gelöst werden. Es gilt aber die Regel, dass je länger die Kohlenstoffkette an einem gutlöslichen organischen Rest (Säure-, Keton- oder Aldehydgruppe) wird, desto schwächer ist die Löslichkeit in Wasser. Eine thermodynamische Bestimmungsmethode ist der UNIFAC-Ansatz, der in einem internen Bericht näher erläutert werden soll [152]. Eine flüssige organische Phase ist aufgrund des Dichteunterschieds zu Wasser durch eine Schlierenbildung im aufgefangenen Kondensat recht gut erkennbar. Das Wasser wird über eine Messung der organischen Restkohlenwasserstoffe (*Total Organic Carbon*; TOC) analysiert. Abb. 84 zeigt die gemessenen TOC-Werte im Exzeßwasser des Reformers AH1 beim Betrieb mit GtL-Kerosin bei einem $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis von 1,9. Die TOC-Werte liegen zwischen 0,5 – 5 mg TOC/l. Niedrige Werte ergeben sich für größere Belastungen und höhere O_2/C -Verhältnisse.

Die Vergleichswerte für den Reformer vom Typ 9.1. liegen zwischen 1,1-1,4 mg TOC/l. Damit stellt sich der ATR AH1 gegenüber dem Typ 9.1 im größten Teil des Kennfelds etwas schlechter dar. Wird nur die TOC-Messung für die Umsatzbestimmung zu Grunde gelegt – dies bedeutet, dass alle Restkohlenwasserstoffe in der flüssigen Phase gelöst werden – ergeben sich im Bereich von 0,5 – 5 mg TOC/l rein rechnerisch Umsätze zwischen 99,9998 % – 99,999 %.

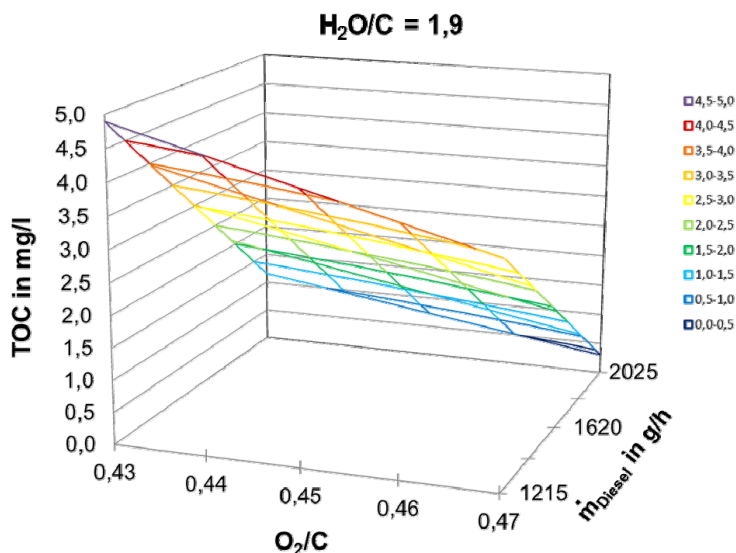


Abb. 84: Bestimmung des Restgehalts an organischen Stoffen (*Total Organic Carbon*; TOC) im Exzeßwasser des Reformers AH1 beim Betrieb mit GTL-Kerosin bei einem H_2O/C -Verhältnis von 1,9. Die Vergleichswerte für den Reformer vom Typ 9.1. liegen zwischen 1,1-1,4 mg C/l.

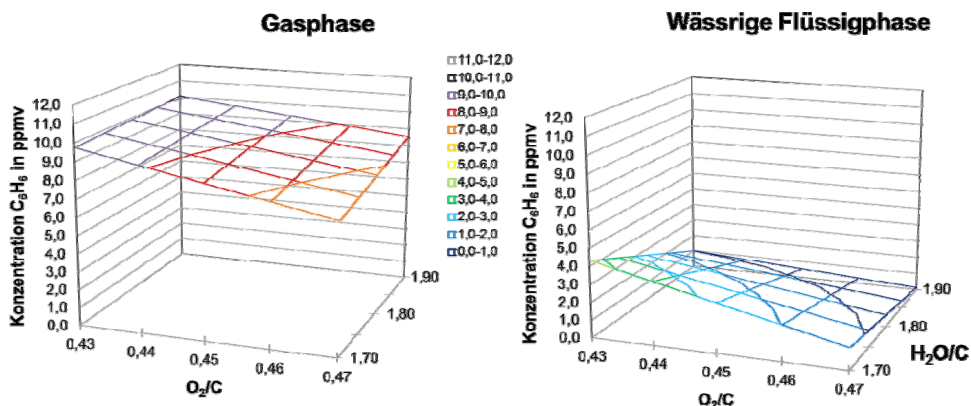


Abb. 85: Bestimmung von Benzol (C_6H_6) in der Gasphase (links) und im Exzeßwasser des Reformers AH1 (rechts) beim Betrieb mit GTL-Kerosin bei Vollast.

Im Produktgas des Reformers AH 1 befindet sich Benzol bei Konzentrationen zwischen 6 – 10 ppmv. Hohe $O_2:C$ und niedrige $H_2O:C$ -Verhältnisse reduzieren den Benzolgehalt. In der wässrigen Phase kann Benzol ebenso mit der GC/MS-Kopplung bestimmt werden. Es ergeben sich Werte bis zu 4 ppmv C_6H_6 . Diese Messung stimmt nicht mit der TOC-Bestimmung überein. Eine Klärung muss im Rahmen weiterer Untersuchungen erfolgen. Bis dato ergibt sich der Benzolgehalt aus einer Kalibrierung mit 50 ppmv C_6H_6 in der Gasphase.

Ein Benzolgehalt von 8 ppmv in der trockenen Gasphase im Auslegungszustand, $O_2:C = 0,47$ und $H_2O:C = 1,9$, führt zu einem rechnerischen Umsatz von 99,98 %. Benzol tritt in der Gasphase immer dann auf, wenn die Reformierungsaktivität des Katalysators nachgelassen hat. Beim Betrieb der Reaktoren ATR 9.1 und ATR 9.2 konnte Benzol nicht nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass der Katalysator im Reaktor AH 1 prinzipiell gut aber nicht optimal arbeitet.

3.7.2.2 Experimentelle Untersuchungen mit GtL-Diesel

Im Anschluss an die experimentellen Untersuchungen mit GtL-Kerosin wurden analoge Versuche mit dem Kraftstoff GtL-Diesel durchgeführt. Die Betriebsparameter des Reformers AH1 wurden mit $O_2:C = 0,47$ und $H_2O:C = 1,9$ festgelegt. In einem Vorversuch wurden zunächst die Betriebsparameter für die Bereitstellung von Prozessdampf und Prozessluft variiert. Der benötigte Dampf wird im späteren System zum Teil über den Katalytbrenner und zum Teil im Reformer erzeugt. Im Teststand wird der Katalytbrenner durch einen separaten Verdampfer simuliert. Der im Verdampfer (Katalytbrenner) erzeugte Wasserdampf wird mit kaltem Wasser gemischt und als Nassdampf in den Wärmetauscher des Reformers geleitet. Für die Vorversuche wurden zum Beispiel folgende Einstellungen gewählt:

- A) Vollständige Verdampfung im Reformerwärmetauscher – (0/100)
- B) Aufteilung 60:40 zwischen Verdampfer und Reformer bei einer Austrittstemperatur von 300 °C aus dem Verdampferteil

Die ATR-Luft kann über eine weitere Heizpatrone vorgewärmt werden und wird warm der Reformer-Luftmischkammer zugeführt. Ein Teilstrom wird in den Wasserverdampfer geleitet und dort aufgewärmt. Für die Vorversuche wurden zum Beispiel folgende Einstellungen gewählt:

- A) keine Vorwärmung
- B) Luftvorwärmung auf 180 °C
- A) & B): Die Luft wurde bei allen Versuchen in einem Verhältnis von 75:25 auf Heizpatrone / Verdampfer aufgeteilt.

Die eingestellten Versuchsparameter sind in Tab. 8 für den Versuchsplan VP0 angegeben. Die Heizpatrone wurde bei den Punkten **ohne** Luft- und Wasservorwärmung (VP0, Punkt 2 und 3) auf 460°C konstant gehalten. Die Heizpatrone wurde bei den Punkten **mit** Luft- und Wasservorwärmung (VP0, Punkt 4 und 7) an die Dampftemperatur nach dem Rohrwendelwärmetauscher angepasst.

Abb. 86 zeigt stellvertretend für den Versuchsplan V0 die experimentellen Ergebnisse für die Parametervariationen 3, 5 und 7 in Bezug auf die H_2 -, CH_4 - und CO-Konzentrationen und die TOC-Messung. Die Gaszusammensetzung des Reformats ist für diese Versuchspunkte sehr ähnlich, allenfalls auffällig ist eine niedrigere Methankonzentration bei den höheren Vorwärmtemperaturen. Die TOC-Messung bei Volllast verdeutlicht aber, dass mit steigender Vorwärmung, entsprechend einem höheren Energieeintrag, die Summe der Konzentrationen der im Wasser gelösten organischen Restkohlenwasserstoffe von 107 ppmw (3) über 29 ppmw (5) auf 10 ppmw (7) abgesenkt werden kann. Im Betriebspunkt (3) lässt sich im

Kondensat eine organische flüssige Phase erkennen, die auf der wässrigen Phase aufschwimmt.

Versuchspunkt	O ₂ /C	H ₂ O/C	Last	Temperatur Wasserdampf via AZ 1D01	Temperatur Luft via ATR-Luftkranz (mittels AH 1B02)
	-	-	%	°C	°C
2	0,47	1,90	60	- (0 %)	- (75 %)
3	0,47	1,90	97	- (0 %)	- (75 %)
4	0,47	1,90	60	300 °C (60 %)	- (75 %)
5	0,47	1,90	100	300 °C (60 %)	- (75 %)
6	0,47	1,90	60	300 °C (60 %)	180 °C (75 %)
7	0,47	1,90	100	300 °C (60 %)	180 °C (75 %)

Tab. 8: Parameterauflistung von Versuchsplan 0 (VP0)

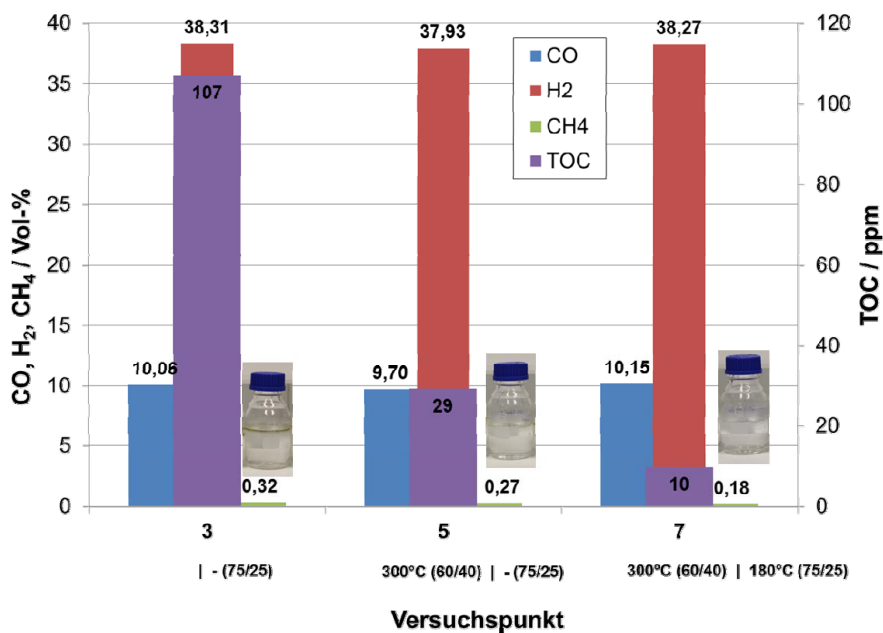


Abb. 86: Ergebnis von Orientierungsversuchen für GtL-Diesel ausgehend von GtL-Kerosin in Bezug auf die H₂, CH₄ und CO-Konzentrationen und die TOC-Messung bei Vollast. Der Messpunkt 7 stellt sich als der geeignetste heraus.

Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für die Betriebspunkte (2), (4) und (6) bei 60 % Last (siehe Tab. 16). Der TOC-Gehalt wurde mit Werten zwischen 101 und 44 ppmw bestimmt.

Ein höherer Wärmeeintrag führt zu niedrigeren Konzentrationen an organischen Kohlenwasserstoffen in der wässrigen Phase und zu einer geringeren Restmenge an flüssiger organischer Phase. Diese Ergebnisse sind in [140] detailliert dokumentiert.

Abb. 87 zeigt die GC-MS Analysen des Produktgases zu den experimentellen Datenpunkten (3), (5) und (7). Mit dem zur Verfügung stehenden Massenspektrometer wurden die im Produktgas immer vorhandenen Komponenten Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und Stickstoff (siehe Abb. 86) bestimmt. Das GC-MS misst organische Komponenten wie Ethan (C_2H_6), Ethen (C_2H_4), Propan (C_3H_8), Propen (C_3H_6), Butene (C_4 -Spezies), Pentene (C_5 -Spezies), Hexen (C_6H_{12}) und Benzol (C_6H_6). Im Messpunkt 7 sind zum Beispiel Ethen, Ethan und Propen mit ca. 20-25 ppmv und Butan mit ca. 10 ppmv vorhanden. Eine Abschätzung des Kohlenwasserstoffumsatzes für den Betriebspunkt (7), bei dem keine flüssige organische Phase auftritt, führt hier zu Werten von ca. 99,88 %.

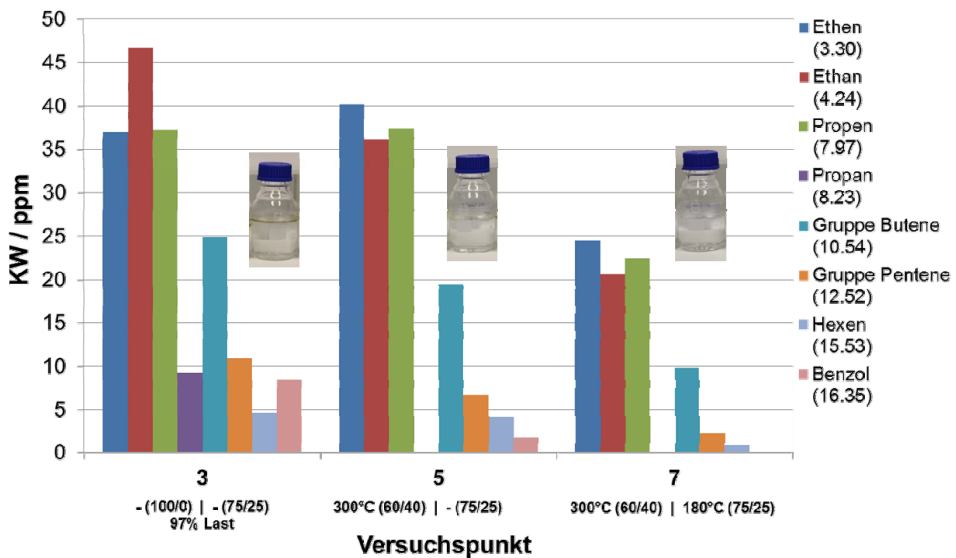


Abb. 87: Ergebnis von Orientierungsversuchen für GtL-Diesel ausgehend von GtL-Kerosin in Bezug auf die Bestimmung von organischen Resten in der Gasphase mit einem GC/MS bei Vollast. Der Messpunkt 7 stellt sich auch hierbei als der geeignetste heraus.

Weitere Untersuchungen wurden im Rahmen eines Versuchsplans V1 durchgeführt. Die eingestellten Betriebsbedingungen sind in Tab. 9 zu finden. Es wurden variiert: a) die Belastung zwischen 80 – 100 %, das $H_2O:C$ -Verhältnis zwischen 1,7 und 1,9, die Verdampfertemperatur zwischen 480 °C und 520 °C. Der Betriebspunkt in der statistischen Versuchsplanung mit den geringsten Mengen an Restkohlenwasserstoffen ist Punkt (10).

Versuchspunkt	$T_{WD,ATR,ein}$ °C	H ₂ O/C -	Last %
1	500	1,8	90
2	480	1,7	80
3	520	1,7	80
4	480	1,9	80
5	520	1,9	80
6	500	1,8	90
7	480	1,7	100
8	520	1,7	100
9	480	1,9	100
10	520	1,9	100
11	500	1,8	90

Tab. 9: Parameterauflistung von Versuchsplan 1 (VP1)

Abb. 88 zeigt die entsprechenden GC-MS Messungen in der Gasphase. Die Konzentrationen sind für Ethan, Ethen und Propen für alle Betriebspunkte niedriger. Insbesondere im Betriebszustand 10 (520 °C, H₂O:C: 1,9) sind nur 200 ppbv Butene und 600 ppbv Hexen in der Gasphase zu finden. In der wässrigen Phase konnte ein TOC-Wert von 3,5 mg TOC/l bestimmt werden. Dies führt rechnerisch zu einem Umsatz von 99,997 %. Die gemessenen Konzentrationen in der Gasphase bestätigen die Aussage aus Abschnitt 3.7.2, dass der Katalysator im Reaktor AH 1 gut, aber nicht optimal arbeitet. Die Reformierung von GtL-Diesel erfordert eine stärkere Vorwärmung der eingehenden Ströme Luft und Wasserdampf, damit eine höhere Mischkammertemperatur erreicht werden kann. Bei GtL-Kerosin führen höhere Mischkammertemperaturen zu unerwünschten Vorreaktionen und einem instabileren Betrieb. Die erreichten Umsätze lassen aber vermuten, dass eine etwas höhere Vorwärmung der Luft und des Wasserdampfs in der Folge den Benzolgehalt reduziert und den Umsatz steigert. Eine solche Optimierung ist für den ATR AH1 nicht erfolgt, war bei den Vorgängergenerationen auch nicht von Nöten.

3.7.2.3 Experimentelle Untersuchungen mit ARAL Ultimate Diesel

Als weiterer Kraftstoff wurde ARAL Ultimate Diesel eingesetzt. Bis Ende 2011 konnte nur eine Reihe von Vorversuchen durchgeführt werden. Bei den meisten Experimenten wurde eine organische flüssige Phase oberhalb des auskondensierten Wassers festgestellt. Abb. 89 zeigt die Analyse der Gasphase mittels GC/MS für einen Versuchspunkt (8) mit einem geringeren Anteil an Restkohlenwasserstoffen. Es sind hohe Anteile an Ethen mit 110 ppmv, Propen (80 ppmv) und an Butenen (55 ppmv) deutlich erkennbar. Der TOC-Wert in der wässrigen Phase beträgt 106 ppmw. Für den Betriebspunkt (8) wurde die Hälfte des Wassers über den Verdampfer geleitet und auf 200 °C erhitzt. Kalte Luft durchströmt zu 25 % durch den Verdampfer. Eine Heizpatrone überhitzt das Wasserdampf-Luftgemisch auf 440 °C.

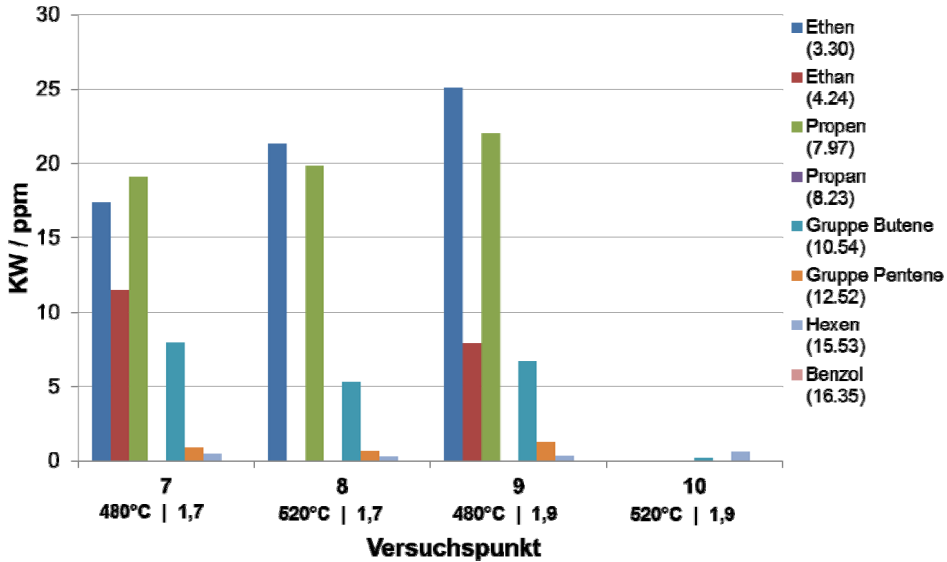


Abb. 88: Bestimmung von organischen Resten in der Gasphase mit einem GC/MS beim Betrieb des AH 1 mit GtL-Diesel bei Vollast. Der Messpunkt 10 des Versuchsplans 1 stellt sich hierbei als der geeignetste heraus.

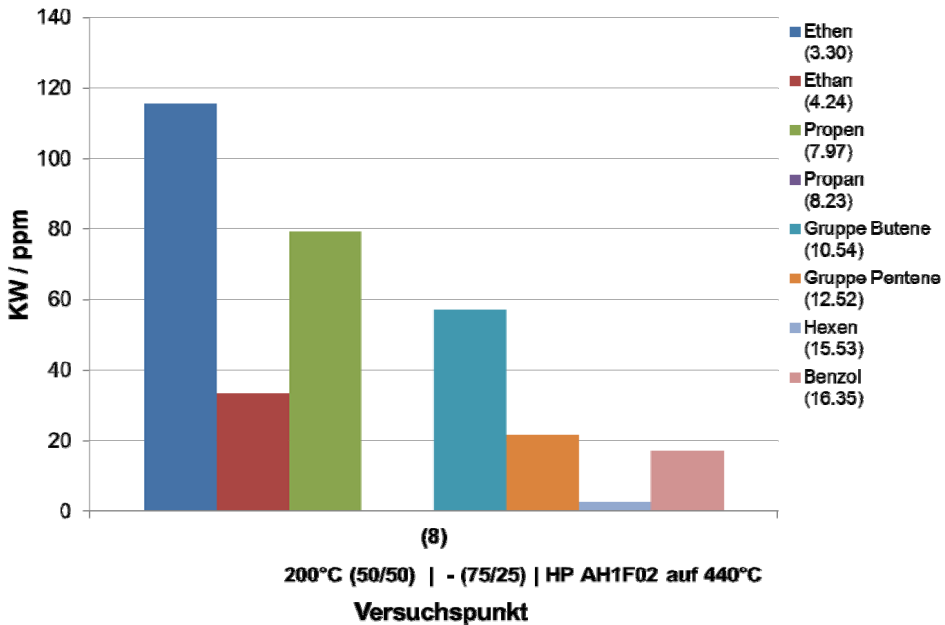


Abb. 89: Bestimmung von organischen Resten in der Gasphase mit einem GC/MS beim Betrieb des AH 1 mit ARAL Ultimate Diesel. Der Messpunkt (8) der Orientierungsversuche ausgehend von GtL-Diesel stellt sich hierbei als der geeignetste heraus. Lastpunkt in (8): 80 %; H₂O:C = 1,9.

Im Rahmen der Vorversuche wurde beobachtet, dass ein zu hoher Wärmeeintrag der Qualität des Produktgases schadet. Dies konnte aber bei den weiteren Versuchen nicht hundertprozentig bestätigt werden. Die Vermutung ist, dass eine Überlagerung mit einem schlechter werdenden Sprühbild der Düse vorliegt. Weitere Versuche sind in der Diplomarbeit von Benke beschrieben [140]. Bis Anfang 2012 wird ein Reaktor vom Typ ATR 9.1 ebenfalls mit ARAL Ultimate Diesel getestet. Zur Einordnung der Reformierungsqualität lässt sich aus den ermittelten Konzentrationen ein Umsatz von 99,4 % berechnen.

Der Vergleich zu Ergebnissen aus 2007, die mit einem ATR 7 (Umsatz: 99,7 % nach 1000 Betriebsstunden mit ARAL Ultimate Diesel) erzielt werden konnten, zeigt, dass weitere Verbesserungen beim Einsatz von kommerziellen Kraftstoffen in den neuen Reformergenerationen erzielt werden mußten. Um die Ursachen für das schlechtere Umsatzverhalten beim Test des ATR AH1 aufzuklären, wurden weitere experimentelle Untersuchungen in die Projektplanung einbezogen. Weitere Versuchsreihen wurden im Vorfeld der Düsencharakterisierung mit dem Reaktortyp 8.V2 durchgeführt. Es wurden die Kraftstoffe Diesel Ultimate der Fa. ARAL, GtL-Diesel der Fa. Ecopar (Schweden), GtL-Diesel Summer Grade und Winter Grade der Fa. Shell sowie NExBtL-Diesel der Fa. Neste-Oil eingesetzt. Für die Versuche stand kein ATR vom Typ AH1 zur Verfügung, da ein Reaktor für die Systemtest und einer für einen Langzeittest reserviert wurde. Die Ergebnisse wurden von Pasel et al. in [141] veröffentlicht.

3.7.2.4 Auswertung und Schlußfolgerungen

Erste Messungen mit dem Kraftstoff GTL-Kerosin zeigten Konzentrationen von Benzol in der Gasphase auf, die beim durchgeführten 2³-Versuchsplan bis dato nicht auftraten [138]. Tab. 10 zeigt im Hinblick auf den erreichten Umsatz den besten und den schlechtesten Wert, der sich im Rahmen der Parametervariationen ergibt. Die berechneten Umsätze nach Gl.(12) sind mit Werten bis zu 99,94 - 99,997 % akzeptabel, siehe Tab. 10. Der hohe Umsatz bei einer Messungen ergibt sich aus den Messwerten von 2 mg C/l in der auskondensierten wässrigen Phase und einem äußerst niedrigen Wert von 0,84 ppmv Benzol in der Gasphase.

Die experimentellen Untersuchungen am Reaktor AH1 wurden mit den Kraftstoffen GtL-Kerosin und GTL Diesel Wintergrade der Fa. Shell und mit Diesel Ultimate der Fa. ARAL durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass geringe Mengen an Restkohlenwasserstoffen in der Flüssigphase und in der Gasphase zu finden sind. Bei Verwendung von GTL Diesel Wintergrade wurden in der Gasphase Ethen, Ethan, Propen, Butene, Pentene, Hexen und Benzol gefunden. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen betrugen die Werte für z.B. Ethen und Propen maximal zwischen 15 ppmv und 20 ppmv. Bei günstigen Reaktionsbedingungen, d.h. bei niedrigerer Last und damit höheren Verweilzeiten, sanken diese Werte zum Teil bis auf 0 ppmv. Lediglich Propen konnte immer gefunden werden. Die Konzentrationen an höher molekularen Stoffen wie Butene, Pentene, Hexen oder Benzol waren generell niedriger und lagen meist unter 5 ppmv. Bei den Versuchen mit Diesel Ultimate waren die Konzentrationen aller genannten Substanzen jedoch deutlich höher. Die Konzentrationen an Ethen waren dabei am höchsten und stiegen bis auf Werte von mehr als 500 ppmv. Dieses schlechtere Umsatzverhalten bei Einsatz von Diesel Ultimate ist auf den Anteil an aromatischen Substanzen zurückzuführen. Es ist aus der Literatur und aus eigenen Untersuchungen bekannt, dass aromatische Substanzen chemisch deutlich stabiler und damit schwerer umzusetzen sind als aliphatische

Moleküle. Bei Einsatz von GTL Diesel Wintergrade lagen die Werte für den non-purgeable organic carbon (NPOC), d.h. für die Summe aller im auskondensierten Wasser gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen im Bereich zwischen 2 ppmw und 4 ppmw. Dies sind sehr niedrige Werte verglichen mit früheren Untersuchungen. Wurde Diesel Ultimate verwendet, stiegen die NPOC-Werte deutlich an. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen wurden Werte von maximal 367 ppmw gemessen. Der Grund für diesen starken Anstieg kann erneut in dem hohen Anteil an aromatischen Substanzen im Diesel Ultimate gefunden werden. Bei vorangegangenen Versuchen in den Jahren 2005-2007 mit den Reaktoren vom Typ 8 konnten keine Restkohlenwasserstoffe in der Gasphase und nur geringe Mengen in der wässrigen Phase im Bereich von 0,5 bis 130 mg C/ l Wasser festgestellt werden. Ähnliche herausragende Ergebnisse konnten auch im Rahmen von Systemuntersuchungen für andere Projekte mit dem Reaktortyp 9.1 im Jahr 2012 festgestellt werden. Gleiches gilt für den Betrieb eines Reaktors vom Typ 9.2 mit GtL-Kerosin über einen Zeitraum von 5000 h im Zeitraum 2011-2012. Der NPOC-Wert lag stets zwischen 10 – 25 µg/l.

Die Tabellen Tab. 11 und Tab. 12 zeigen Ergebnisse von Untersuchungen mit GTL-Diesel und Aral Diesel Ultimate. Bei GTL-Diesel (Summergrade) bewegen sich die Gasphasenkonzentrationen bis zu 57 ppmv in Summe. Im Mittel können diese Restmengen als Propan-Äquivalent angegeben werden. Der beste Umsatz von 99,997% ergibt sich bei höheren Temperaturen des zugeführten Dampfs von 520 °C mit Werten von 174 ppmb Butenen und 623 ppbv Hexen in der Gasphase und 3,5 mg/l in der Flüssigphase. ARAL Diesel Ultimate konnte mit dem Reaktortyp AH1 nicht gut reformiert werden. Es trat eine ölige, flüssige Phase aus dem Abscheidersystem auf. Teilweise wurden 61 g/h Ölphase bestimmt. Ein Zusatzpunkt konnte bestimmt werden, bei dem weniger Energie durch Dampf in das System eingetragen wird und die Summe der Restkohlenwasserstoffe in der Gasphase ca. 300 ppmv beträgt.

	Conditions	NVOC / ppmw	$\Sigma H_m C_n$ in ppmv	$\Sigma H_6 C_6$ (Bezug) in ppmv	ζ / %
"Worst Case"	H ₂ O/C = 19 O ₂ /C = 0,43 100% Last	2,6	21,8	21,8	99,94
"Best Case"	H ₂ O/C = 1,7 O ₂ /C = 0,47 100% Last	2	0,84	0,84	99,997

Tab. 10: Auszug aus den experimentellen Untersuchungen im Rahmen eines 2³-Versuchsplans mit dem Reaktor vom Typ AH1 bei Nutzung von GTL-Kerosin als Kraftstoff.

Die Untersuchungen mit ARAL Diesel Ultimate wurden mit dem Reaktortyp 9.1 wiederholt, siehe Tab. 16. Es lassen sich bei dieser Messreihe Umsätze von bis zu 99,98 % erreichen [140]. Eine ölige Phase trat nicht auf. Auf Grund der noch vorhandenen Restmengen an Kohlenwasserstoff im Reformat wurden von Pasel et al. Experimente mit dem älteren Reaktor vom Typ ATR 8.V2 durchgeführt [141]. Auch bei diesen Messungen konnte in

Abhängigkeit vom Kraftstoff mehr oder weniger Restkohlenwasserstoffe im Produktgas nachgewiesen werden.

	Conditions	NVOC / ppmw	$\Sigma H_m C_n$ in ppmv	$\Sigma H_8 C_3$ (Bezug) in ppmv	ζ / %
"Worst Case"	H ₂ O/C =1,7 480 °C 100% Last	2,6	57,3	51,3	99,926
"Best Case"	H ₂ O/C =1,9 520 °C 100% Last	3,5	0,8	1,5	99,997

Tab. 11: Auszug aus den experimentellen Untersuchungen im Rahmen eines 2³-Versuchsplans mit dem Reaktor vom **Typ AH1** bei Nutzung von **Gtl-Diesel** als Kraftstoff. Das Sauerstoff: Kohlenstoff-Verhältnis wurde mit O₂/C = 0,47 konstant gehalten.

	Conditions	NVOC / ppmw	$\Sigma H_m C_n$ in ppmv	$\Sigma H_8 C_3$ (Bezug) in ppmv	ζ / %
"Worst Case"	H ₂ O/C =1,7 476 °C 100% Last	85,2	1045	978	95,64*
"Best Case"	H ₂ O/C =1,9 440 °C 80% Last	-	295	288	< 99,6

Tab. 12: Auszug aus Orientierungsversuchen mit dem Reaktor vom **Typ 9.1** bei Nutzung von **ARAL Diesel Ultimate** als Kraftstoff. Ein 2³-Versuchsplan ließ sich nicht durchführen. Das Sauerstoff: Kohlenstoff-Verhältnis wurde mit O₂/C = 0,47 konstant gehalten. * Es trat eine ölige Phase von 61 g/h auf.

	Conditions	NVOC / ppmw	$\Sigma H_m C_n$ in ppmv	$\Sigma H_8 C_6$ (Bezug) in ppmv	ζ / %
"Worst Case"	H ₂ O/C =1,9 480 °C 90% Last	9	147	94,4	99,74
"Best Case"	H ₂ O/C =1,9 440 °C 70% Last	15	7,1	7,1	99,98

Tab. 13: Auszug aus den experimentellen Untersuchungen im Rahmen eines 2³-Versuchsplans mit dem Reaktor vom **Typ 9.1** bei Nutzung von **ARAL Diesel Ultimate** als Kraftstoff. Das Sauerstoff: Kohlenstoff-Verhältnis wurde mit O₂/C = 0,47 konstant gehalten.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass der Reaktor vom Typ AH1 mit dem Kraftstoff GTL-Diesel Summergrade gut betrieben werden kann. Mit dem Kraftstoff ARAL Diesel Ultimate treten höhere Mengen an Restkohlenwasserstoffen auf, die einen Betrieb mit Brennstoffzelle nicht gestatten. Dies stellt gegenüber früheren Untersuchungen eine Verschlechterung dar. Die Gründe für die in 2012 vorliegenden Ergebnisse wurden bei nachfolgenden Untersuchungen nicht vollständig aufgedeckt. Eine Reihe von Effekten hatte sich bei den Testreihen überlagert: a) der AH1 wurde industriell gefertigt; b) die verwendeten Dralldruckdüsen wiesen Qualitätsprobleme auf und c) beim Betrieb mit ARAL Diesel Ultimate wurden nicht wie zum heutigen Zeitpunkt üblich die Betriebsparameter an den schwierigeren Kraftstoff angepasst. Eine Restmenge von 50 ppm Propenäquivalent beim Betrieb des Reaktors AH1 mit GTL-Diesel sollte daher nicht überbewertet werden.

3.8 Konstruktion und Test ATR AH2

3.8.1 Erstellung Entwurfszeichnung

Das Ergebnis der Konstruktionsarbeiten im CAD-Programm Inventor lässt sich am besten in einer Zusammenbauzeichnung, wie sie Abb. 90 zeigt, darstellen. Sowohl Wasser als auch Kraftstoff werden an den jeweiligen Enden des zylinderförmigen Aufbaus eingespritzt. Wasser wird in die Mischkammer eingespritzt und mit leicht überhitztem Wasserdampf, der im Katalytbrenner erzeugt wird, vermischt. Der entstehende Nassdampf wird vollständig verdampft und in den Rohrwendeln überhitzt. Die einzelnen Bauteile sind mit dem Presswerk Struthütten abgestimmt, damit ein hoher Anteil durch umformende Fertigungsverfahren gebaut werden kann.

Der autotherme Reformer enthält einen Katalysator, der in der Lage ist eine Reformatgasmenge entsprechend $28 \text{ kW}_{\text{th}}$ bereitzustellen. Dazu wurden Katalysatoren vom Typ Protonics Type A mit 3“-Durchmesser (76,2 mm) durch die Fa. Umicore bereitgestellt. Um den Katalysator ist eine Rohrwendel zur Dampferzeugung vorgesehen. Ein wichtiges Element stellt die obere Baugruppe mit der Misch- und Verdampfungskammer dar. Für den Reaktor AH2 wird zum einen eine Einstoffhohlkegeldüse der Fa. Schlick verwendet, zum anderen ist der Einbau einer Einspritzvorrichtung der Fa. GSR Ventiltechnik geplant. Die Konstruktion beruht auf den Vorgaben der Computersimulationen am Jülicher Supercomputer.

3.8.2 Belastungsanalyse ATR AH2

In der ersten Konstruktionsphase des ATR AH2 wurde zur Beurteilung der Konstruktion eine Festigkeitsrechnung mittels finiter Elemente (FEM) durchgeführt. Da die Berechnung für die im Reformerbau verwendeten Bleche mit Wandstärken von 1 mm – vor allem an den Endbereichen des Reformers mit ihren jeweiligen Verteilringen – nicht nach den einschlägigen Methoden erfolgen kann, ist die Anwendung der FEM-Methode erforderlich.

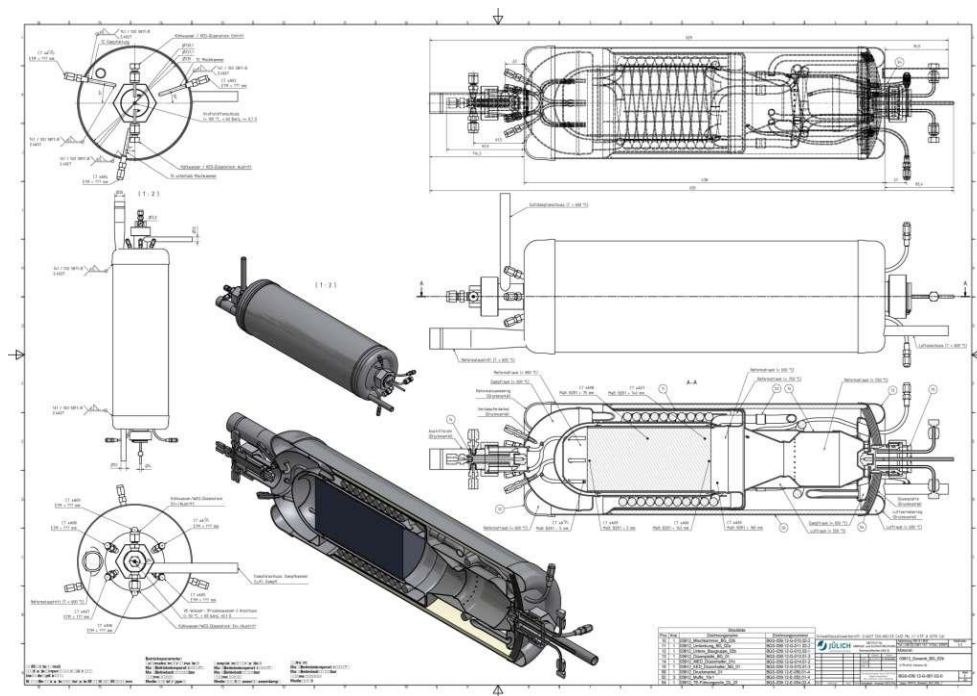


Abb. 90: Entwurfszeichnung des ATR AH2 nach der ersten Abstimmungsphase mit dem Presswerk Struthütten.

Leider ließ sich das vollständige Reformersmodell nicht korrekt in einer einzelnen Baugruppe in das Simulationsprogramm importieren. Für den Reformer wurde eine sehr dünnwandige Konstruktion gewählt, die sich zum Beispiel mit einem Schalenmodell gut berechnen lässt. Diese Berechnungen ergeben genaue Ergebnisse und können mit effizienten Rechenzeiten bearbeitet werden. Andere Bauteile hingegen, wie zum Beispiel Thermoelementverschraubungen, Rohrverschraubungen oder Schweißnähte müssen mit einem Volumenmodell berechnet werden. Eine Vernetzung des kompletten Reformers für ein Volumenmodell erfordert für akzeptable Genauigkeiten eine sehr feine Vernetzung. Mit den zur Verfügung stehenden Rechnern war eine Umsetzung jedoch nicht möglich. Daher wurde der Reformer in vier Bereiche zerlegt. Diese sind die Bereiche um die Kraftstoffeindüsung (Düsenplatte) und um die Wassereindüsung (Untere Baugruppe), die Schweißnähte, die den Druckmantel mit der Düsenplatte und die, die den Druckmantel mit der unteren Baugruppe verbinden. Für die Düsenplatte und die untere Baugruppe sind Schalenmodelle, die an die Volumenmodelle der anderen Bereiche angeglichen worden sind, verwendet worden. Abb. 91 zeigt das Prinzipbild der thermomechanischen Spannungsanalysen mit der Finite-Element-Methode (FEM) für die vier Bereiche.

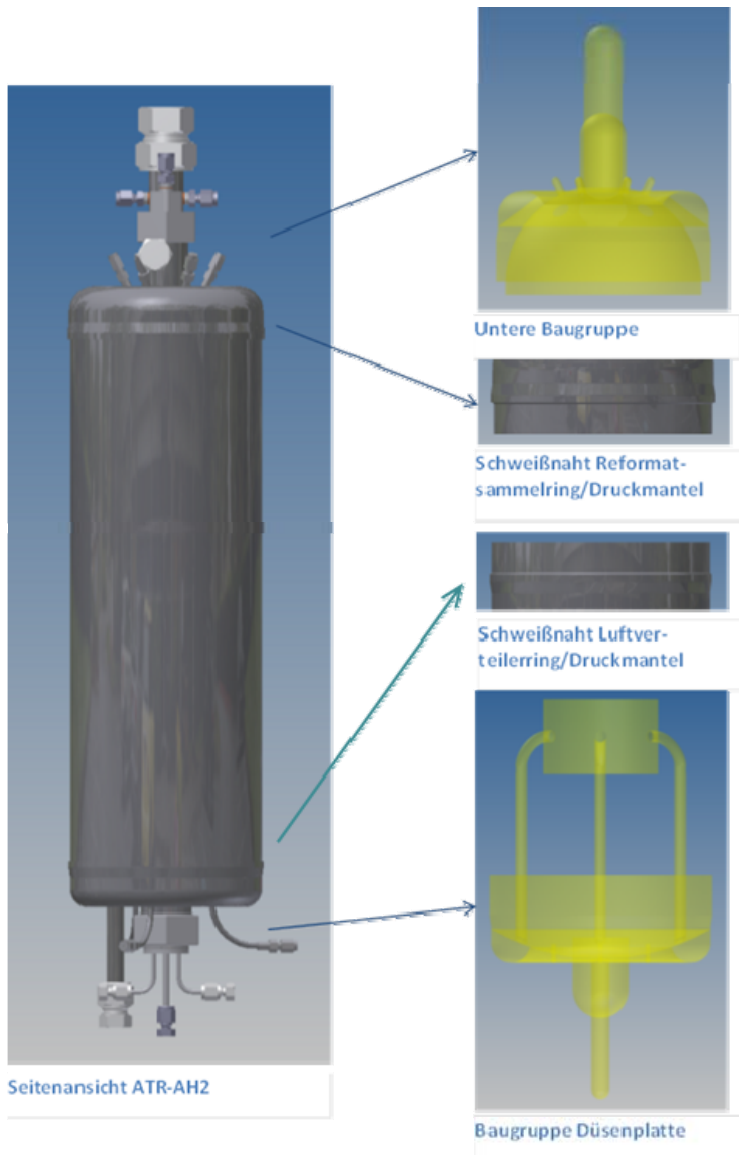


Abb. 91: Prinzipbild der Spannungsanalysen mit einer Finite-Element-Methode (FEM). Der autotherme Reformer AH2 wird in vier Bereichen untersucht.

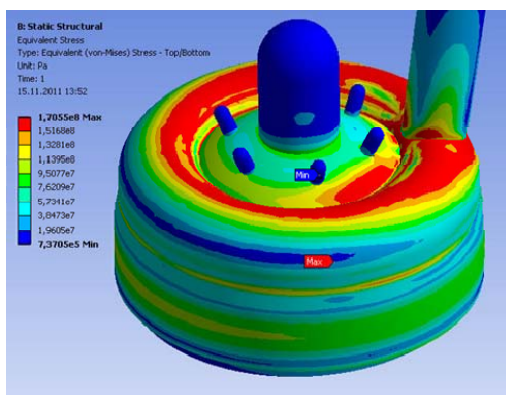
Es gelten folgende Belastungen:

- **Prüfzustand:**
 Innerer Überdruck (Prüfdruck): 13,2 bar;
 Raumtemperatur: 20 °C
- **Betriebszustand:**
 Innerer Überdruck: 3,5 bar (Reformatraum),

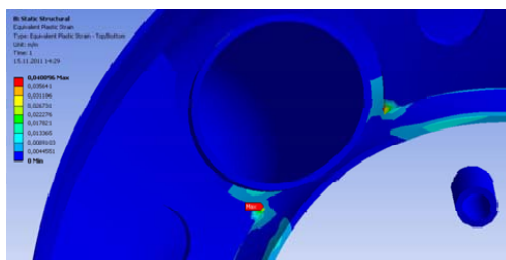
5,0 bar (Dampf- und Luftraum)
600 °C

Betriebstemperatur:

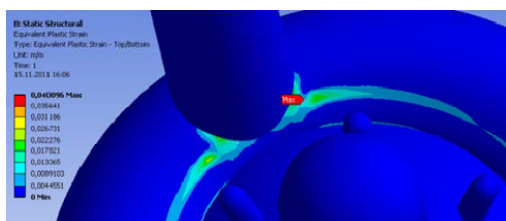
Die drei Druckräume Reformatraum, Dampfraum und Luftraum können nur zusammen geprüft werden. Daher werden diese drei Druckräume mit demselben Prüfdruck von 13,2 bar beaufschlagt. Eine detaillierter Beschreibung der Methoden ist von Meißner und Tschander in einem Fachbuch der VDI-Springer Reihe erschienen [151].



**Vergleichsspannungen
in der Unteren
Baugruppe**



**Plastische Verformungen
bei der Baugruppe
Düsenplatte
(Innenansicht)**



**Plastische Verformungen
bei der Baugruppe
Düsenplatte
(Außenansicht)**

Abb. 92: Spannungsanalysen im Prüfzustand für die Düsenplatte. Berechnungen wurden mit einem Schalenmodell durchgeführt. Am Beispiel der unteren Baugruppe werden verschiedene Ansichten bereitgestellt. Die Wandstärke des Reformatsammelrings beträgt 1 mm (mit Verstärkungsblech und zylindrischem Austrittsrohr).

Abb. 92 zeigt das Ergebnis der Spannungsanalysen im Prü fzustand für die Düsenplatte. Die Berechnungen wurden mit einem Schalenmodell durchgeführt. Am Beispiel der unteren Baugruppe werden verschiedene Ansichten bereitgestellt. Es ergeben sich folgende Erkenntnisse:

- Auf der Außenseite des Reformatsammelrings beträgt die plastische Verformung maximal 2,5 %.
- An zwei kleinen Stellen, den Spitzen des Ausschnitts für das Austrittsrohr in dem Verstärkungsblech sind die plastischen Verformungen mit bis zu gut 4 % höher.
- Nach DIN EN 13445-3 Anhang B sind plastische Verformungen von bis zu 7 % in Prü flastfällen erlaubt.
- Der ermittelte Wert liegt damit unter dem zulässigen Wert.

Zusammenfassend lassen sich aus dem internen Berechnungsbericht [153] folgende Ergebnisse entnehmen:

- Die in dem Modell ermittelten Werte für die plastische Verformung erfüllen die Anforderungen der DIN EN 13445 sowohl für den Prü flastfall als auch für den Betriebslastfall.
- Die plastischen Verformungen der Unteren Baugruppe sind deutlich höher als die plastischen Verformungen der anderen Baugruppen. Da im Betriebslastfall die errechnete Verformung sehr nahe an dem Grenzwert der DIN EN 13445 liegt und es sich bei dem Schalenmodell um eine Annäherung handelt, ist die Konstruktion geändert worden.

Abb. 93 zeigt die thermomechanischen Spannungsanalysen im Prü fzustand vor und nach der Modifikation. In Abb. 94 zeigt die technische Zeichnung ein zusätzliches Verstärkungsblech im Reformatsammelraum.

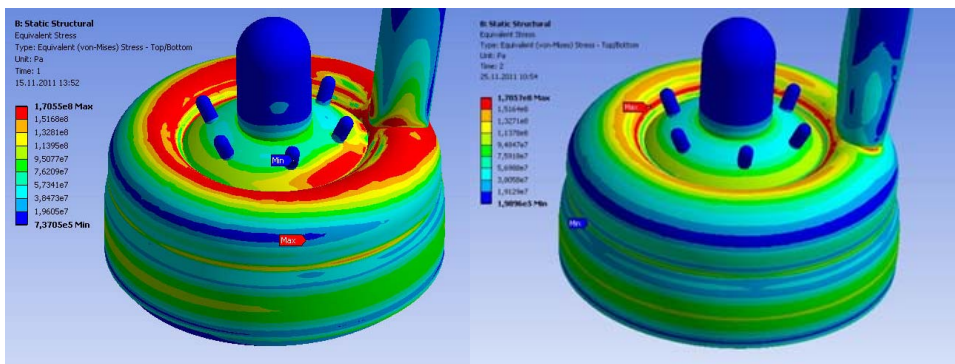


Abb. 93: Spannungsanalysen im Prü fzustand. Berechnungen wurden mit einem Schalenmodell durchgeführt. Am Beispiel der unteren Baugruppe wird die Auswirkung einer veränderten Detailkonstruktion dargestellt. Die Wandstärke des Reformatsammelrings beträgt 1 mm (mit modifiziertem Verstärkungsblech und elliptisches Austrittsrohr).

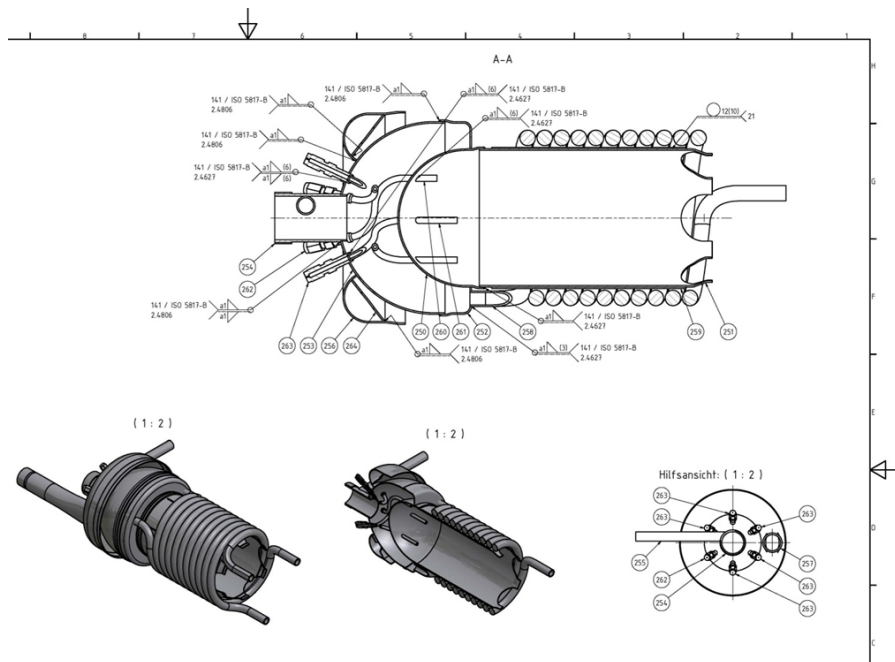


Abb. 94: Modifizierter Zeichnungssatz für die untere Baugruppe zur Verringerung der mechanischen Belastungen im Betriebszustand.

3.8.3 Experimentelle Erprobung ATR AH2

Der Reaktor vom Typ AH2 wurde vom Presswerk Struthütten wie vereinbart für die experimentelle Erprobung an das Forschungszentrum Jülich geliefert. Abb. 95 zeigt ein Foto des Reaktors vor dem Einbau in Modul C. Nach abgeschlossener Integration in das Testmodul C sollte der Reaktor in verschiedenen Testreihen experimentell erprobt werden. Folgende Schwerpunktthemen werden durch die geplanten Messreihen abgedeckt:

- Test des Reaktors mit einer herkömmlichen Einspritzung und der neuen technischen Anordnung wie sie in den folgenden Abschnitten für ADELHEID erarbeitet wurde.
- Betriebstests mit verschiedenen Kraftstoffen wie ARAL Diesel Ultimate, HC Kerosin, BTL- und GTL Diesel-Qualitäten.
- Langzeituntersuchung unter Einbeziehung einer zur Zeit favorisierten Regenerationsmethodik

In Bezug auf die Betriebstests wurden Untersuchungen der Produktgasqualität durch Bestimmung von Nebenprodukten in der Gasphase mittels GC/MS-Kopplung, in der flüssigen Phase durch TOC-Messungen bestimmt. Die gasförmigen Hauptkomponenten CO, CO₂, H₂, N₂ und CH₄ wurden durch eine Massenspektrometer / FTIR-Kopplung bestimmt. Es wurden sowohl stationäre Betriebstests durchgeführt als auch Messungen zum Anfahrvorgang und zu dynamischen Vorgängen experimentell vorgenommen.



Abb. 95: Foto des fertiggestellten Reaktors vom Typ AH2.

3.8.3.1 Versuchsreihen mit einem herkömmlichen Einspritzsystem

Der Reaktor vom Typ AH2 wurde zunächst mit einer herkömmlichen Düsen-Anordnung getestet. Durch eine neue Massenspektrometer/ FTIR-Kopplung ist es möglich, Restkohlenwasserstoffe dynamisch im Anfahrvorgang und im Lastwechsel zu analysieren.

Während der Start- und Zündphase des autothermen Reformers stellt sich die Frage, ob und in welchem Umfang Substanzen entstehen, die die Katalysatoren der im System nachgeschalteten Komponenten (z.B. des Wasser-Gas-Shift Reaktors oder der Brennstoffzelle) durch Adsorption schädigen können.

Abb. 96 stellt dazu den Verlauf der Konzentrationen der häufig detektierten Nebenprodukte der autothermen Reformierung von Dieselkraftstoffen Ethen, Ethan, Propen und Benzol während eines Experimentes zum Anfahren des autothermen Reformers ATR AH2 dar. Als Kraftstoff wurde NExBTL-Diesel eingesetzt. Ethen, Propen und Benzol können über ihre Doppelbindungselektronen starke adsorptive Wechselwirkungen mit edelmetallhaltigen Katalysatoren eingehen, die sich ihrerseits durch eine ausgeprägte Reduzierbarkeit auszeichnen. Zusätzlich enthält die Abbildung die zeitlichen Verläufe der Stoffströme der Edukte Kraftstoff, Wasser und Luft. Abb. 96 zeigt, dass in diesem Fall der Katalysator durch einen sehr hohen Volumenstrom an Luft und einen zusätzlichen Massenstrom an Wasserdampf auf ca. 390 °C aufgeheizt wurde. Die Temperatur des Katalysators ist in dieser Abbildung aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Vor der ersten Zugabe an Kraftstoff nach ca. 1,2 min wurde der Luftstrom stark verringert und der Massenstrom an Wasser deutlich erhöht. Dies geschah, um mögliche Temperaturspitzen im Katalysator durch zu hohe Sauerstoffpartialdrücke im Eduktgas zum Zeitpunkt der einsetzenden Zündung zu vermeiden. Danach wurde der Massenstrom an Kraftstoff mittels einer definierten Funktion auf 50 % der maximalen Last des ATR AH2 erhöht.

Abb. 96 zeigt, dass zwischen dem Beginn der Kraftstoffzugabe und der einsetzenden Zündung der partiellen Oxidation ca. 1,2 Minuten verstrichen. Die Temperatur des Katalysators betrug zum Zeitpunkt der Zündung nur noch ungefähr 370 °C. Während dieser Phase konnten große Maxima für die Bildung der unerwünschten Nebenprodukte Ethen, Ethan und Propen mit Werten von ca. 2100 ppm, 950 ppm und 3600 ppm detektiert werden. Benzol bildete sich erst nach der Zündung und zeigte ein breites Signal mit einem Maximum von ca. 260 ppm. Etwa 2,5 min nach der Zündung der partiellen Oxidation lagen die Konzentrationen aller Nebenprodukte wieder unter der Nachweisgrenze des Analysators. Die Ergebnisse dieses Anfahrperiments lassen den Schluss zu, dass der Zeitraum zwischen der ersten Zugabe an Kraftstoff und der beginnenden Zündung der partiellen Oxidation unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen zu lang war, dass der Katalysator währenddessen zu stark abkühlte (von ca. 390 °C auf ca. 370 °C) und dadurch die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck ermöglicht wurde. Um diese Phase deutlich zu verkürzen, wurde ein weiteres Anfahrexperiment mit dem ATR AH2 durchgeführt. Dieses ist in Abb. 97 gezeigt. Dabei wurde analog zu dem oben beschriebenen Versuch vorgegangen mit dem einzigen Unterschied, dass der Volumenstrom an Luft nach der ersten Aufheizphase auf 390 °C deutlich weniger stark verringert wurde. Dabei musste in Kauf genommen werden, so dass sich mit einsetzender Zündung eventuell Temperaturspitzen im Katalysator in Folge des nun höheren Sauerstoffpartialdrucks einstellen, die seine aktiven Zentren schädigen.

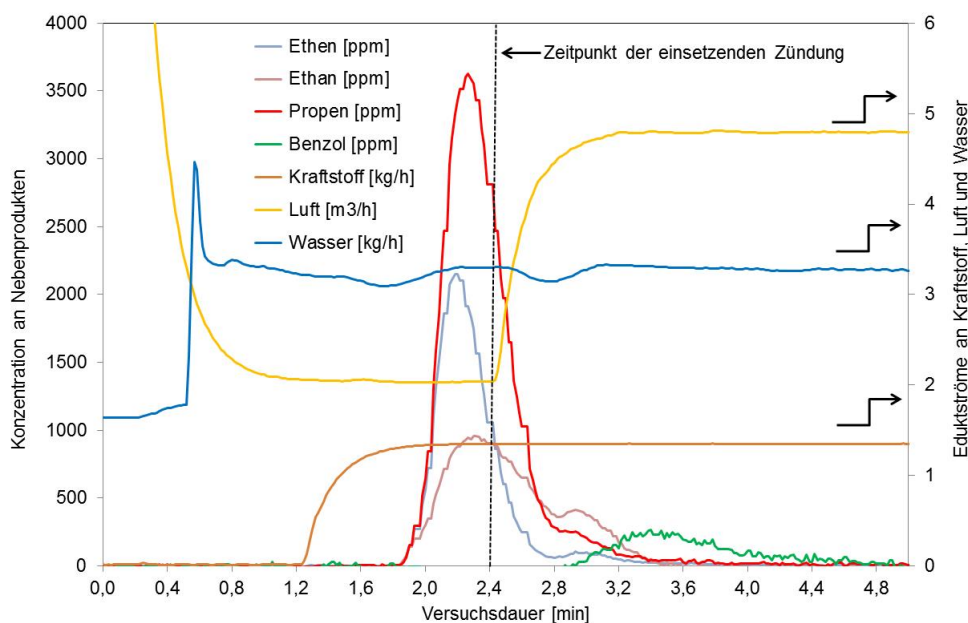


Abb. 96: Verläufe der Konzentrationen der Nebenprodukte Ethen, Ethan, Propen und Benzol während des Startvorgangs des autothermen Reformers ATR AH2 mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck sowie Verläufe der Eduktströme Kraftstoff, Wasser und Luft. *Entnommen aus Pasel et al. [154]. Reproduced by permission of Elsevier.*

Abb. 97 zeigt desweiteren, dass die Zündung der partiellen Oxidation unter diesen Reaktionsbedingungen bereits ca. 15 s nach der ersten Zugabe an Kraftstoff einsetzte. Die Temperatur des Katalysators betrug zu diesem Zeitpunkt immer noch fast 390 °C. In dieser kurzen Phase konnten anders als beim ersten Anfahrversuch keine Nebenprodukte detektiert werden. Ethen, Ethan, Propen und Benzol bildeten sich während des zweiten Anfahrversuches erst nach bereits erfolgter Zündung mit deutlich geringeren Konzentrationen. Die Maxima ihrer Signale lagen bei ca. 70 ppm, 160 ppm, 50 ppm und 120 ppm. Abb. 97 zeigt, dass mit dieser sehr einfachen operativen Maßnahme die Konzentrationen der unerwünschten Nebenprodukte des Reformierungsprozesses sehr deutlich verringert werden konnten. Durch diese Modifikation der Anfahrprozedur kann die Gefahr eingedämmt werden, dass der Katalysator des nachgeschalteten Wasser-Gas-Shift Reaktors während der Start- und Zündphase des autothermen Reformers stark geschädigt wird. Temperaturspitzen im Katalysator konnten nicht beobachtet werden. Die technische Anordnung bestehend aus Pumpe, Druckregelung, Ventil und Düse konnte im Rahmen des Bewilligungszeitraums nicht mehr in Kombination mit dem Reformer getestet werden. Nach erfolgreichem Test im Düsenteststand, wurde das Ventil in den Reformer AH2 integriert. Beim Probetrieb trat ein Fehler auf, der einen weiteren Betrieb nicht ermöglichte. Eine Zuleitung war laut Inspektion durch die GSR Ventiltechnik GmbH gequetscht. Die Reparatur durch GSR Ventiltechnik dauerte bis Ende des Bewilligungszeitraums.

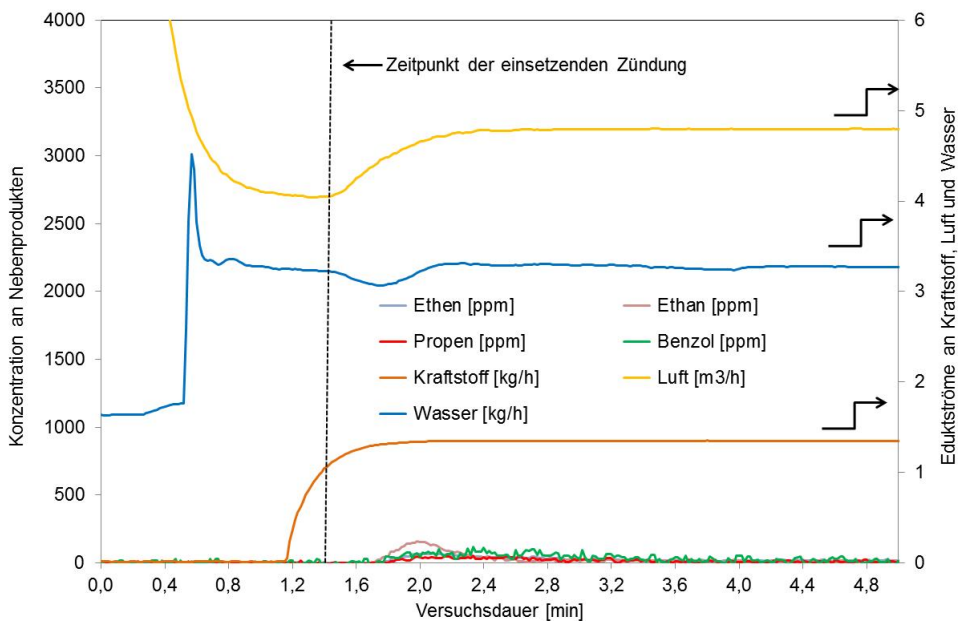


Abb. 97: Verläufe der Konzentrationen der Nebenprodukte Ethen, Ethan, Propen und Benzol während des Startvorgangs des autothermen Reformers ATR AH2 mit erhöhtem Sauerstoffpartialdruck sowie Verläufe der Eduktströme Kraftstoff, Wasser und Luft. Entnommen aus Pasel et al. [154]. Reproduced by permission of Elsevier.

3.8.3.2 Versuchsreihen mit einem innovativen Einspritzsystem unter Nutzung eines schnellschaltenden Einspritzventils der Fa. GSR Ventiltechnik

Für die Experimente zur Erprobung des Ventils der Fa. GSR wurde der autotherme Reformer ATR AH2 eingesetzt. Er wurde mit zwei unterschiedlichen Kraftstoffen betrieben. Dies waren die Kraftstoffe NExBTL-Diesel von der Fa. NesteOil und SD10-Diesel von der Fa. Preem. SD10-Diesel wurde konventionell aus Rohöl gewonnen, während NExBTL-Diesel gemäß dem Hydrotreated-Vegetable-Oil (HVO)-Prozess unter Verwendung von z.B. Pflanzenölen hergestellt wurde. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser beiden Kraftstoffe sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Kraftstoff	Lieferant	Ende Siedekurve [°C]	Massenanteil Aromaten / S	Summenformel
NExBTL-Diesel	Nesteoil Finnland	321	< 0.1 / <1	$C_{17}H_{36}$
SD10-Diesel	Preem Schweden	360	~ 18.0 / ~ 3	$C_{14}H_{26}$

Tab. 1: Chemische und physikalische Eigenschaften der beiden eingesetzten Dieselmkraftstoffe

Abb. 98 zeigt den Verlauf der Massen und Volumenströme der Edukte NExBTL-Diesel, Wasser und Luft während eines Lastwechselexperimentes mit dem autothermen Reformer ATR AH2 bei Einsatz des Ventils der Fa. GSR. Die Abbildung zeigt, dass es durch die Verwendung des Ventils möglich war, die Last des Reformers zwischen 20 % und 94 % zu variieren. Bei der niedrigsten Last von 20 % musste experimentellen Gründen der vollständige Massenstrom an Wasser durch die Wasserdüse des ATR AH2 geleitet werden. Abb. 99, die den Verlauf der Temperaturen an unterschiedlichen Stellen im autothermen Reformer ATR AH2 während dieses Lastwechselexperimentes unter Verwendung von NExBTL-Diesel darstellt, zeigt, dass es dadurch zu einem starken Abfall aller Temperaturen im autothermen Reformer kam. Der Enthalpiestrom des überhitzten Wasserdampfs, der ansonsten über den internen Wärmeaustauscher des ATR AH2 seiner Verdampfungskammer zugeführt wird, fehlte in diesem Fall. Dieser Lastpunkt konnte deshalb auch nur für einen relativ kurzen Zeitraum angefahren werden, damit die Temperaturen im Reformer nicht zu stark abfielen. Bei allen anderen Lastpunkten lagen die Temperaturen in der Verdampfungskammer und im Bereich der Zuführung für Luft im Bereich zwischen 370 °C und 490 °C und waren somit hoch genug, um eine vollständige Verdampfung des Kraftstoffes NExBTL-Diesel sicherzustellen. Höhere Lastfälle des ATR führten in der Tendenz zu niedrigeren Temperaturen in diesen Bereichen des Reformers. Die Temperaturen im monolithischen Katalysator des Reformers sowie im Bereich kurz dahinter waren mit Ausnahme des Lastfalles 20 % während des gesamten Lastwechselexperimentes annähernd konstant und lagen zwischen 700 °C und 800 °C. In Abb. 100 ist der Verlauf der Konzentrationen der Hauptprodukte der autothermen Reformierung H_2 , N_2 , CO und CO_2 während des Lastwechselexperimentes mit dem autothermen Reformer ATR AH2 unter Verwendung von NExBTL-Diesel zu sehen. Die Wasserstoffkonzentrationen lagen mit Ausnahme des Lastfalles 20 % im Bereich von ca. 35 Vol.-%. Die Werte für Kohlendioxid und Kohlenmonoxid wiesen Werte von ca. 12 bzw. 11 Vol.-% auf. Alle Konzentrationswerte

sind charakteristisch für die autotherme Reformierung von Dieseldieselkraftstoff und entsprechen ihrer Stöchiometrie. Sie legen einen hohen Umsatz an Kohlenwasserstoffen nahe. Diese Schlussfolgerung wird gestützt durch die Ergebnisse, die in Abb. 101 gezeigt sind. Dort sind die Verläufe der Konzentrationen der Nebenprodukte der autothermen Reformierung Methan, Ethan, Ethen, Propen und Benzol während des Lastwechselexperimentes mit dem autothermen Reformer ATR AH2 unter Verwendung von NExBTL-Diesel dargestellt. Auffällig sind auch hier die stark ansteigenden Konzentrationen aller Nebenprodukte bei einer Last von 20 %, als die Temperaturen in allen Bereichen des Reformers stark abfielen. Die Methankonzentration erreichte hier mit fast 16.000 ppm, also ca. 1,6 Vol.-%, ihr Maximum. Niedrige Temperaturen im Katalysator des Reformers begünstigen aus thermodynamischen Gründen die Bildung von Methan aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid. Am höchsten waren ansonsten die Konzentrationen an Ethen, die bei niedrigen Lasten bei 400 – 550 ppm lagen und sich bei höheren Lasten auf 350 – 200 ppm verringerten. Propen zeigte Konzentrationen im Bereich von ca. 200 ppm, während die Werte für Ethan und Benzol mit Ausnahme des Lastfalles bei 20 % unter der Nachweisgrenze des IR-Analysators lagen. Mit dem Dieseldieselkraftstoff SD10 aus Tab. 1 wurde ein vergleichbares Lastwechselexperiment mit dem ATR AH2 durchgeführt, dessen Ergebnisse in den folgenden vier Abbildungen dargestellt sind, siehe Abb. 102 - Abb. 105. Mit diesem Kraftstoff gelang es, Lastzustände zwischen 30 % und 100 % einzustellen. Ansonsten ähneln die Temperatur- und Konzentrationsverläufe denen sehr, die mit dem NExBTL-Dieseldieselkraftstoff beobachtet wurden.

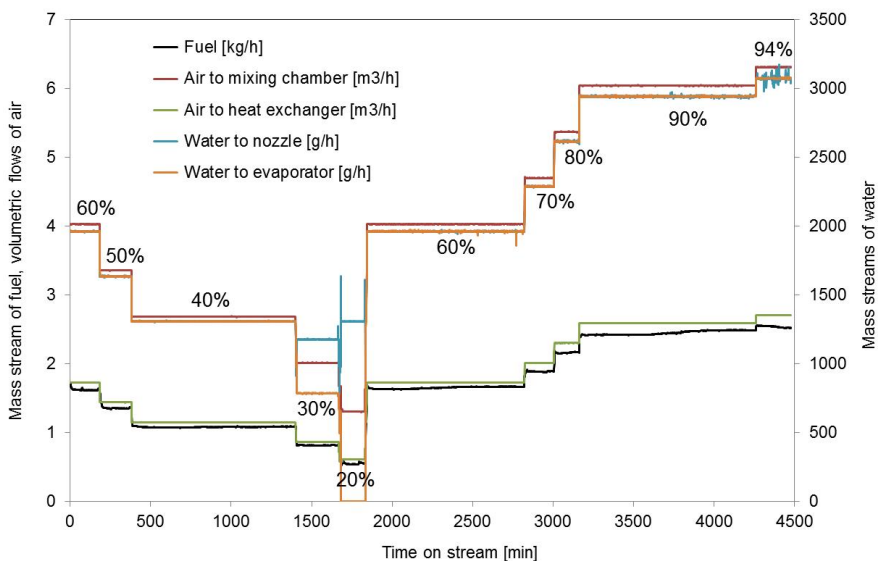


Abb. 98: Verlauf der Massen und Volumenströme der Edukte NExBTL-Diesel, Wasser und Luft während eines Lastwechselexperimentes mit dem autothermen Reformer ATR AH2. Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.

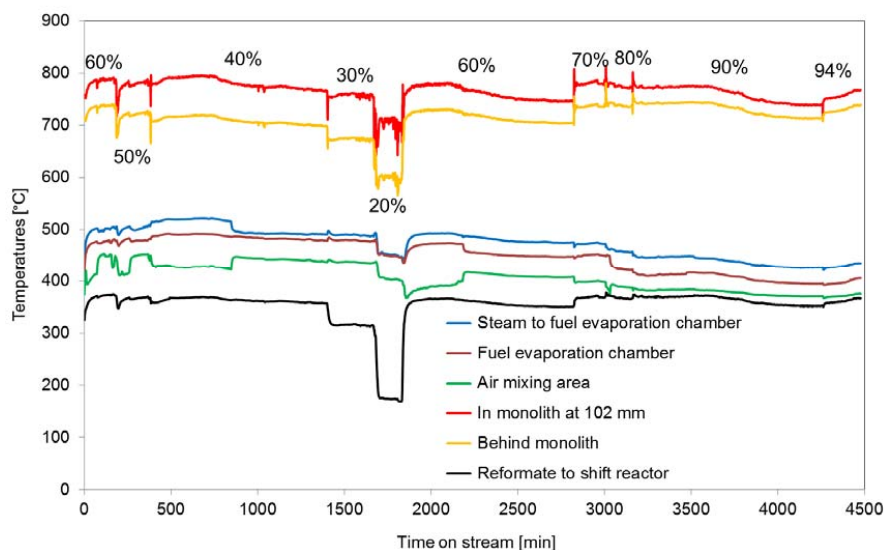


Abb. 99: Verlauf der Temperaturen an unterschiedlichen Stellen im autothermen Reformer ATR AH2 während eines Lastwechselexperimentes unter Verwendung von NExBTL-Diesel. *Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.*

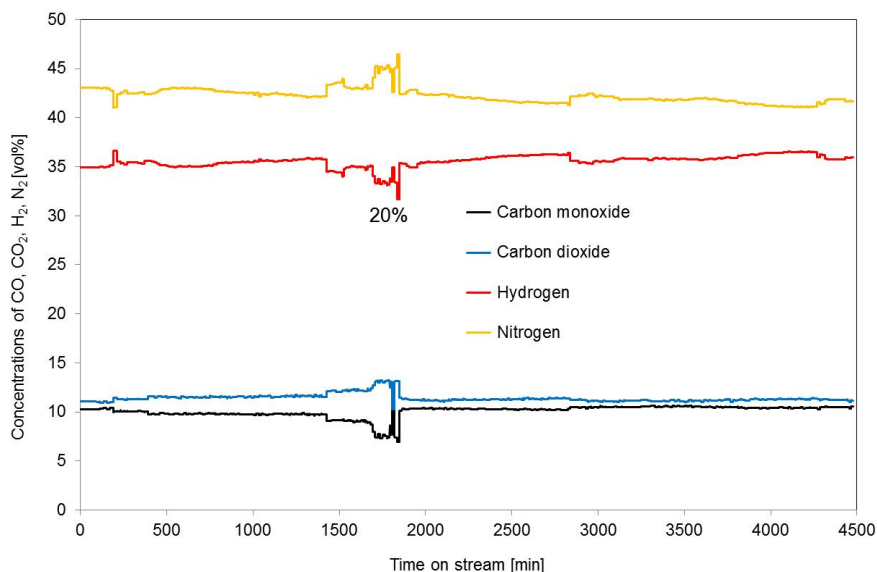


Abb. 100: Verlauf der Konzentrationen der Hauptprodukte der ATR H₂, N₂, CO und CO₂ während eines Lastwechselexperimentes mit dem autothermen Reformer ATR AH2 unter Verwendung von NExBTL-Diesel. *Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.*

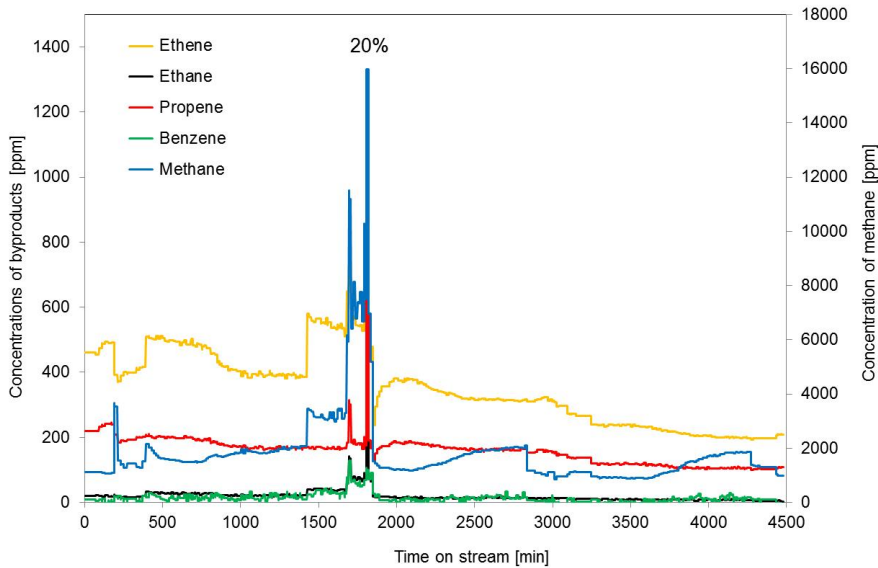


Abb. 101: Verlauf der Konzentrationen der Nebenprodukte der autothermen Reformierung Methan, Ethan, Ethen, Propen und Benzol während eines Lastwechselexperimentes mit dem autothermen Reformer ATR AH2 unter Verwendung von NEXBTL-Diesel. *Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.*

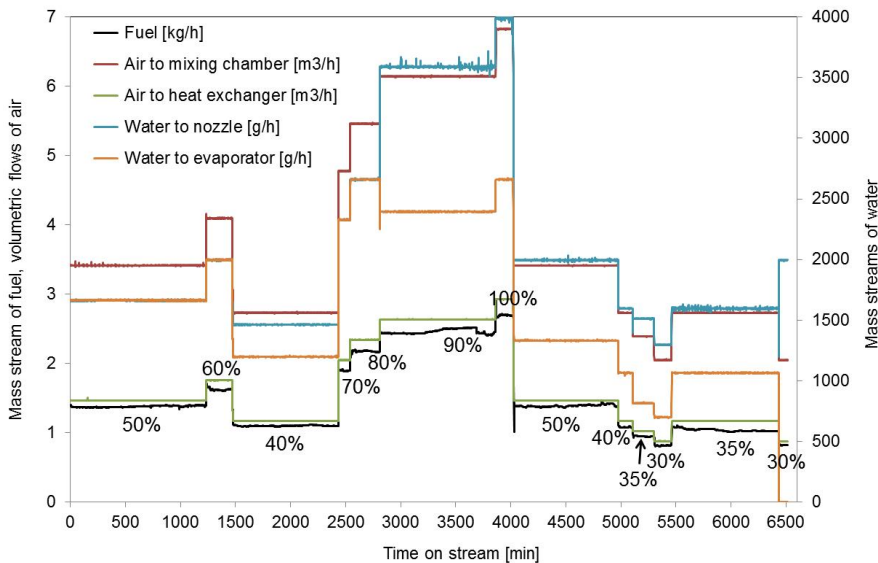


Abb. 102: Verlauf der Massen und Volumenströme der Edukte SD10-Diesel, Wasser und Luft während eines Lastwechselexperimentes mit dem autothermen Reformer ATR AH2. *Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.*

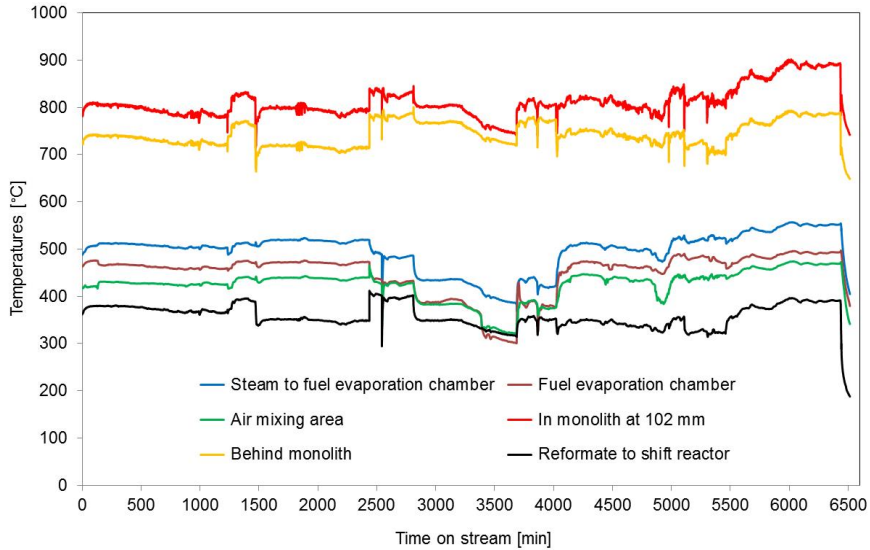


Abb. 103: Verlauf der Temperaturen an unterschiedlichen Stellen im autothermen Reformer ATR AH2 während eines Lastwechselexperimentes unter Verwendung von SD10-Diesel. Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.

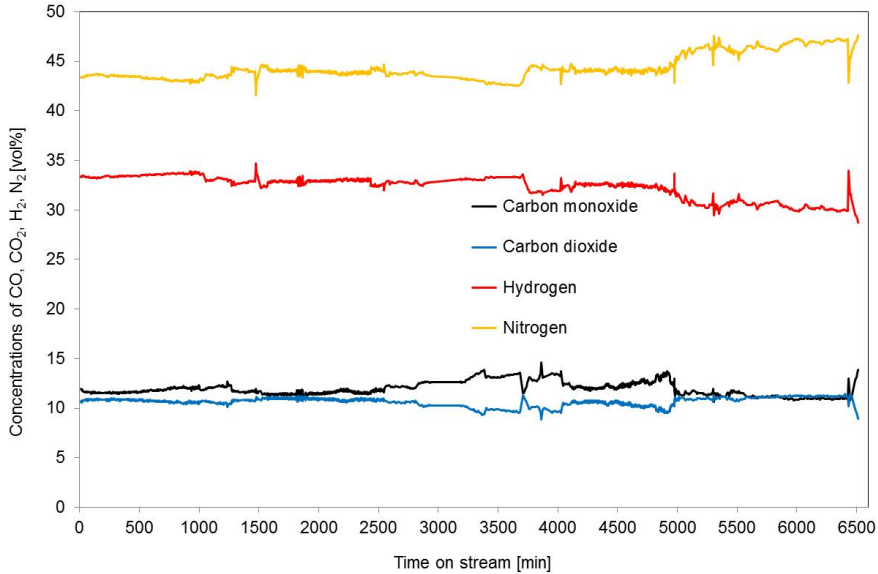


Abb. 104: Verlauf der Konzentrationen der Hauptprodukte der ATR H_2 , N_2 , CO und CO_2 während eines Lastwechselexperimentes mit dem autothermen Reformer ATR AH2 unter Verwendung von SD10-Diesel. Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.

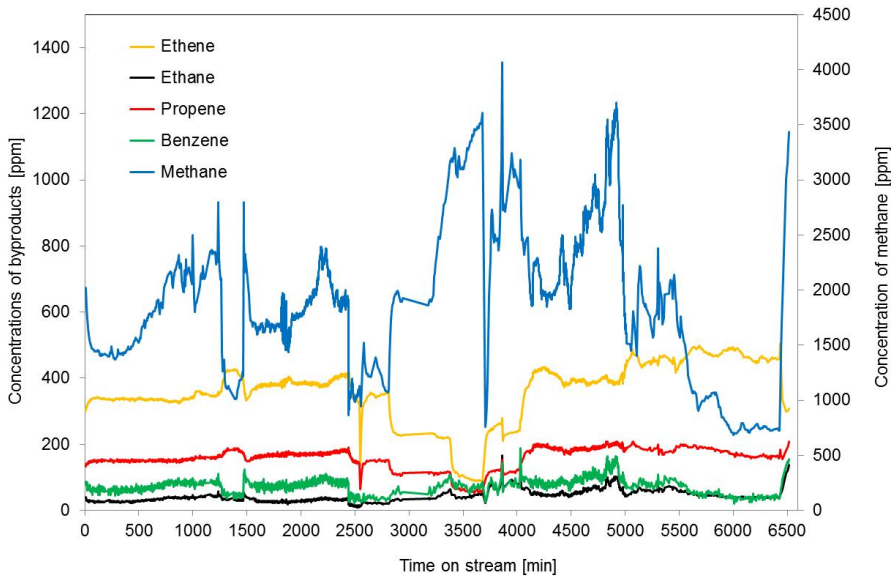


Abb. 105: Verlauf der Konzentrationen der Nebenprodukte der autothermen Reformierung Methan, Ethan, Ethen, Propen und Benzol während eines Lastwechselexperimentes mit dem autothermen Reformer ATR AH2 unter Verwendung von SD10-Diesel. *Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.*

Als Fazit lässt sich festhalten, dass der Reaktor vom Typ AH2 mit den Kraftstoffen NexBTL Diesel und dem Standard-Diesel SD-10 gut betrieben werden kann. Durch eine Anpassung der Betriebsparameter konnte die Bildung einer ölhaltigen Phase vermieden werden. Der Schwerpunkt der Untersuchungen war jedoch auf die Reduzierung von erhöhten Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen in der Anfahr- und in der Abfahrpahse gerichtet. Die experimentellen Ergebnisse in Abb. 101 und Abb. 105 zeigen Konzentrationen von 200 – 500 ppmV Ethen und 150 – 200 ppmV Propen während eines Lastwechsels. Die Werte von Benzol, die mit dem FTIR gemessen wurden, sind durch Querempfindlichkeiten zu CO₂ verfälscht und sind geringer als die in den Graphiken ablesbaren Werte. In Bezug auf die auftretenden Kohlenwasserstoffe konnte mit dem Betrieb des ATR AH2 im Rahmen dieses Berichts in dne durchgeführten Versuchen noch keine wesentlichen Verbesserungen erzielt werden.

Bei der Methodenentwicklung von Meißner at al. zur Analyse von Kohlenwasserstoffspuren im Reformerproduktgas im sub-ppm Bereich wurde auch ein Reaktor vom Typ AH2 eingesetzt [149]. Der Reaktor wurde unter möglichst günstigen Betriebsbedingungen in Bezug auf die Minderung von Restkohlenwasserstoffen eingesetzt. Beim Einsatz von NExBTL wurden Werte von Benzol im Bereich 50 – 1000 ppbV gemessen. Die Konzentrationen fallen mit sinkender Last (min. 60%) und steigender Mischkammertemperatur (max. 620 °C).

3.9 Konstruktion und Test ATR AH3

3.9.1 Konstruktion

Bei der Konstruktion des Reformers vom Typ AH3 wurden folgende Aspekte berücksichtigt:

- Die Erfahrungen bei der Fertigung des AH2 fließen in die Konstruktion ein. Dies betrifft im Wesentlichen den WED-Düsenhalter und den Verdampferanschlussstutzen.
- Die Verdampfung findet nicht in Rohrwendeln statt sondern in einem Ringspalt, der mit einem metallischen Streckmaterial oder mit einem metallischen Vlies gefüllt werden kann. Dieses unterstützt die Vermischung, bricht Tropfen oder Großblasen auf und verbessert den Wärmeübertrag.
- Es sollten möglichst viele Umformteile bzw. die für die Fertigung notwendigen Matrizen des ATR AH2 auch für den AH3 nutzbar gemacht werden.

Die Abbildungen, Abb. 106 und Abb. 114, zeigen Ausschnitte aus der Entwurfszeichnung des ATR AH3 nach Abstimmung mit dem Presswerk Struthütten.

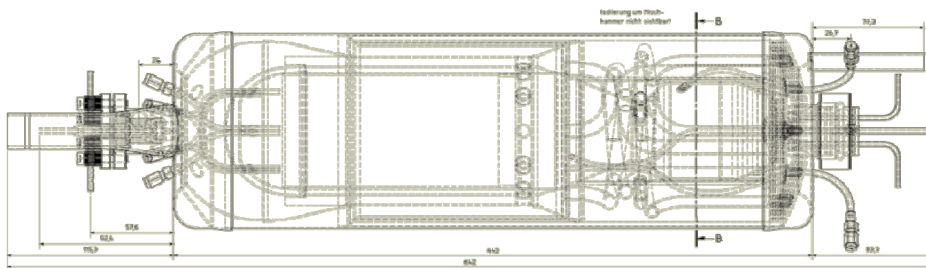


Abb. 106: Entwurfszeichnung des ATR AH3 nach Abstimmung mit dem Presswerk Struthütten. Ausschnitt Seitenansicht mit Einblick auf die Verrohrung der Luftzuführung.



Abb. 96: Foto des fertiggestellten Reaktors vom Typ AH3.

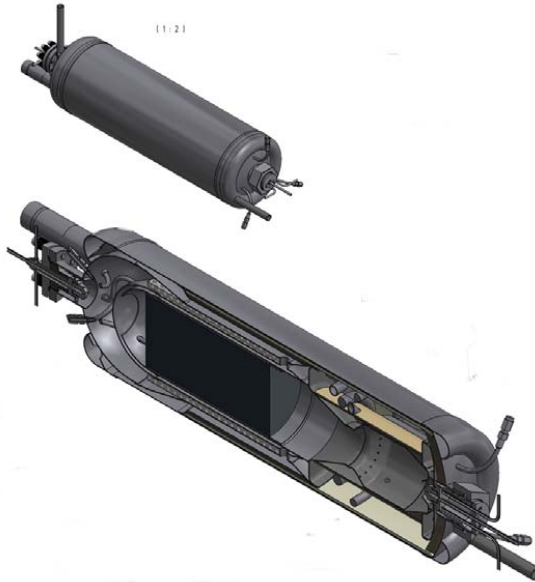


Abb. 97: Entwurfszeichnung des ATR AH3 nach Abstimmung mit dem Presswerk Struthütten. Ausschnitt 3D Ansicht.

3.9.2 Experimentelle Erprobung ATR AH3

Der Reaktor vom Typ AH3 wurde vom Presswerk Struthütten wie vereinbart für die experimentelle Erprobung an das Forschungszentrum Jülich geliefert. Abb. 96 zeigt ein Foto des Reaktors. Der Reaktor wird nach Abschluss der Messungen am Reaktortyp AH2 in Modul C eingebaut. Nach abgeschlossener Integration in das Testmodul C wird der Reaktor in verschiedenen Testreihen experimentell erprobt. Folgende Schwerpunktthemen werden durch die Messreihen abgedeckt:

- Betriebstests mit verschiedenen Kraftstoffen wie ARAL Diesel Ultimate, HC Kerosin, BTL- und GTL Diesel-Qualitäten.
- Langzeituntersuchung unter Einbeziehung einer zur Zeit favorisierten Regenerationsmethodik

In Bezug auf die Betriebstests werden Untersuchungen der Produktgasqualität durch Bestimmung von Nebenprodukten in der Gasphase mittels GC/MS-Kopplung, in der flüssigen Phase durch TOC-Messungen bestimmt. Die gasförmigen Hauptkomponenten CO, CO₂, H₂, N₂ und CH₄ werden durch eine Massenspektrometer / FTIR-Kopplung bestimmt. Es sollen sowohl stationäre Betriebstests durchgeführt als auch Messungen zum Anfahrvorgang und zu dynamischen Vorgängen experimentell vorgenommen werden. Durch die FTIR-Kopplung ist auch eine dynamische Messung von Nebenprodukten möglich. Der Schwellwert bei dem eine Spezies identifiziert werden kann, ist aber höher als bei der GC/MS-Kopplung.

Alle experimentellen Untersuchungen mit dem Reaktortyp AH3 wurden im Nachgang an das Projekt durchgeführt. Die Ergebnisse werden in einschlägigen wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht. Der Unterschied in der Konstruktion zwischen den Reaktortypen AH2 und AH3 liegt in Änderungen in Bezug auf den äußeren Wärmeaustausch. Anstatt einer Rohrwendel wird ein Streckmetall für die Dampferzeugung und Überhitzung verwendet. Die prinzipielle Machbarkeit des Konzepts wurde an Katalytbrenner erprobt.

Die experimentellen Untersuchungen wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Flachsenberg [150] mit den Kraftstoffen NExBTL und ARAL Diesel Ultimate durchgeführt. Die Untersuchungen beinhalten im Wesentlichen Versuchsreihen zur Variation der Last und zur Aufteilung des gesamten Wassers auf die Strömungswege durch den Katalytbrenner und über die Einspritzdüse im ATR in dessen integrierten Dampfüberhitzer. Betriebsparameter wie die Lufttemperatur zum Zumischring (380 °C) und das Mischungsverhältnis des Eduktes ($H_2O/C = 1,9$, $O_2/C = 0,47$) wurden konstant gehalten,

Abb. 98 zeigt die Temperaturen im ATR Typ AH3 in Abhängigkeit von der Leistung beim betrieb mit ARAL Diesel Ultimate. Diese liegen nach 4 mm hinter dem Eintritt in den Monolithen zwischen 915 °C und 979 °C. Mit steigender Last im Bereich von 60 % zu 80 % sinkt die Dampftemperatur zur Mischkammer von 589 °C auf 73 °C ab und in Folge dessen auch die Temperatur der Gasmischung in der Mischkammer und die Temperatur zum Shiftreaktor etwas geringer von 410 °C auf 358 °C ab. Wichtig ist, dass beide Temperaturen für den Shiftreaktor akzeptabel sind.

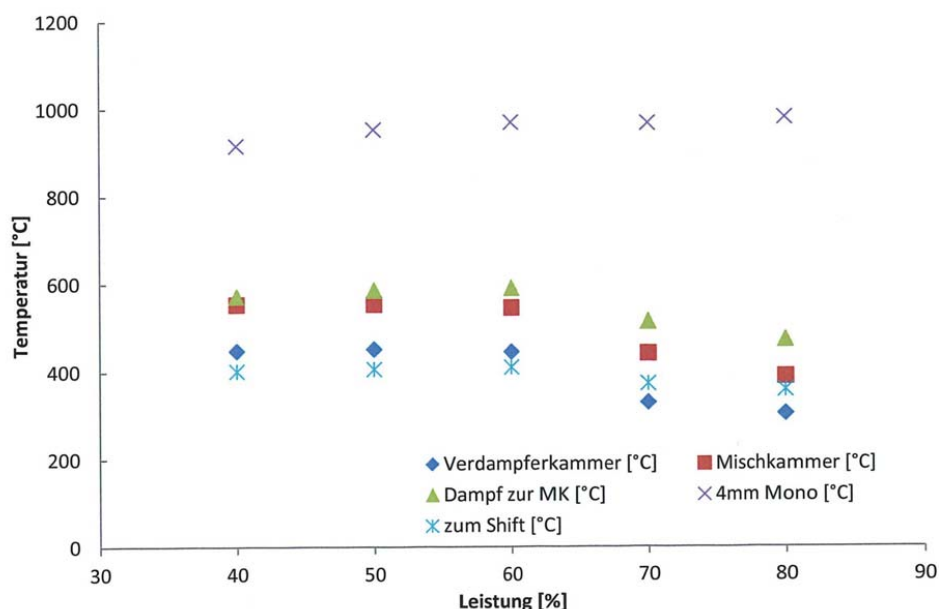


Abb. 98: Temperaturen im ATR Typ AH3 in Abhängigkeit von der Leistung. Parameter: 50 % Wasserzufuhr zur Düse/ 50% zur Dampf-Überhitzung; 80% Luft zum Ring (Luftverteilung hinter der Verdampferkammer/ 20% zur Dampfüberhitzung; $\vartheta_{\text{Luft, Zumischring}} = 380$ °C; $O_2/C = 0,47$; $H_2O/C = 1.9$

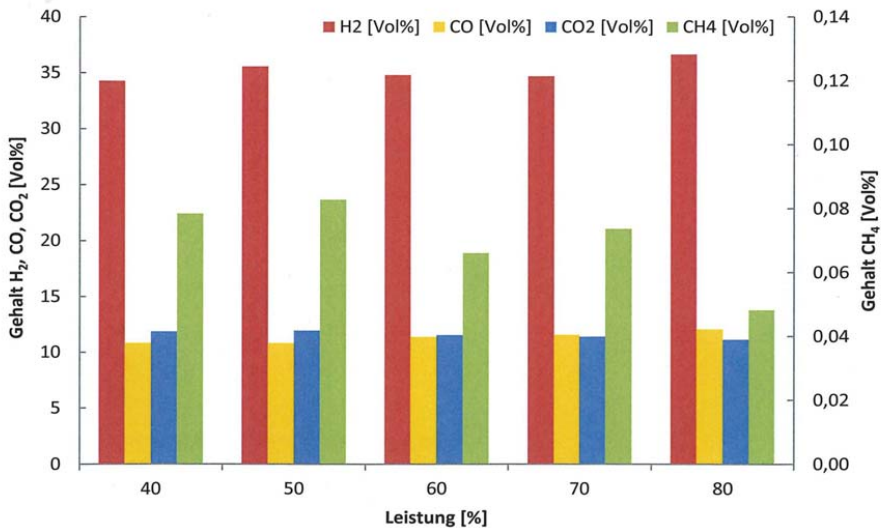


Abb. 99: Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Leistung unter Nutzung von ARAL Diesel Ultimate. Parameter: 40 % Wasserzufuhr zur Düse/ 60% zur Dampf-Überhitzung; 80% Luft zum Ring (Luftverteilung hinter der Verdampferkammer/ 20% zur Dampfüberhitzung; $\vartheta_{\text{Luft, Zumischring}} = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{O}_2/\text{C} = 0,47$; $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1.9$

Abb. 99 zeigt die Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Leistung unter Nutzung von ARAL Diesel Ultimate. „Bei den gemessenen Wasserstoffgehalten ist ein leichter Anstieg von 34,28 % (Vol.) bei 40 % Leistung bis auf 36,63 % (Vol.) bei 80 % Leistung zu erkennen. Dieser ist jedoch wie schon bei NEXBTL auf die Messungenauigkeit zurückzuführen, da nach Le Chatelier eine Erhöhung der Reaktionstemperatur durch die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes der partiellen Oxidation auf die Seite der Edukte die Bildung von Wasserstoff verringert würde. Die gemessenen CO-Gehalte steigen mit zunehmender Leistung von 10,86 % (Vol.) bei 40 % Leistung auf 12,06 % (Vol.) bei 80 % Leistung an. Dies liegt daran, dass bei der Wasser-Gas-Shiftreaktion und der Methanisierungsreaktion das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion nach Le Chatelier durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf die Seite der Edukte verschoben wird. Dadurch wird in beiden Reaktionen die Bildung von Kohlenstoffmonoxid begünstigt. Auch bei den gemessenen CO_2 -Gehalten lässt sich eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes der Wasser-Gas-Shiftreaktion durch Erhöhung der Reaktionstemperatur erkennen, da die Bildung von CO_2 verringert wird. Die gemessenen Gehalte an CO_2 sinken von 11,90 % (Vol.) bei 40 % Leistung auf 11,14 % (Vol.) bei 80 % Leistung ab. Betrachtet man die gemessenen Methangehalte so lässt sich mit Erhöhung der Leistung eine Verringerung der Methangehalte erkennen. Diese sinken von 0,079 % (Vol.) bei 40 % Leistung auf 0,048 % (Vol.) bei 80 % Leistung ab. Grund hierfür ist die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes der Methanisierungsreaktion durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf die Seite der Edukte“, [150].

Im Folgenden wird der Betrieb des ATR Typ AH3 mit NExBTL und ARAL Diesel Ultimate als Kraftstoff miteinander verglichen. Abb. 100 zeigt den Temperaturvergleich nach 4 mm im Monolithen für NExBTL und ARAL Diesel Ultimate in Abhängigkeit von der Leistung. „Betrachtet man den Temperaturverlauf so fällt auf, dass mit steigender Leistung die Temperaturen an der Messtelle bei beiden Kraftstoffen ansteigen. Die Temperaturen beim Ultimate Dieselliegen durchgehend über denen beim NExBTL. Grund hierfür ist die chemische Stabilität der Aromaten im Ultimate Diesel gegenüber den Kohlenwasserstoffketten im NExBTL. Die Reformierung der Aromaten erfordert eine höhere Energiemenge in Form von Wärme, da die Aromaten im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffketten über ein System aus delokalisierten π -Elektronen verfügt. Dadurch sind die Bindungsenergien in Aromaten deutlich größer. Für eine Umsetzung der Aromaten werden höhere Temperaturen benötigt, da mehr Energie eingesetzt werden muss um die Bindungen in den Aromaten zu spalten. Durch die exotherme partielle Oxidation der Aromaten wird jedoch auch mehr Energie freigesetzt. Diese sorgt für die höheren Reaktionstemperaturen“, [150].

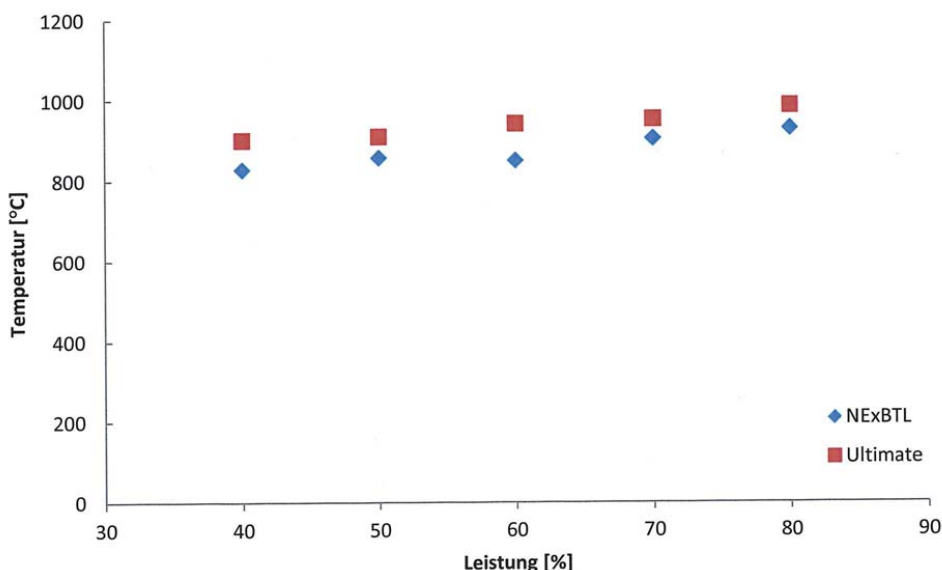


Abb. 100: Temperaturvergleich nach 4 mm im Monolithen für NExBTL und ARAL Diesel Ultimate in Abhängigkeit von der Leistung. Parameter: 40 % Wasserzufuhr zur Düse/ 60% zur Dampf-Überhitzung; 80% Luft zum Ring (Luftverteilung hinter der Verdampferkammer/ 20% zur Dampfüberhitzung; $\vartheta_{\text{Luft, Zumischung}} = 380 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{O}_2/\text{C} = 0,47$; $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1,9$

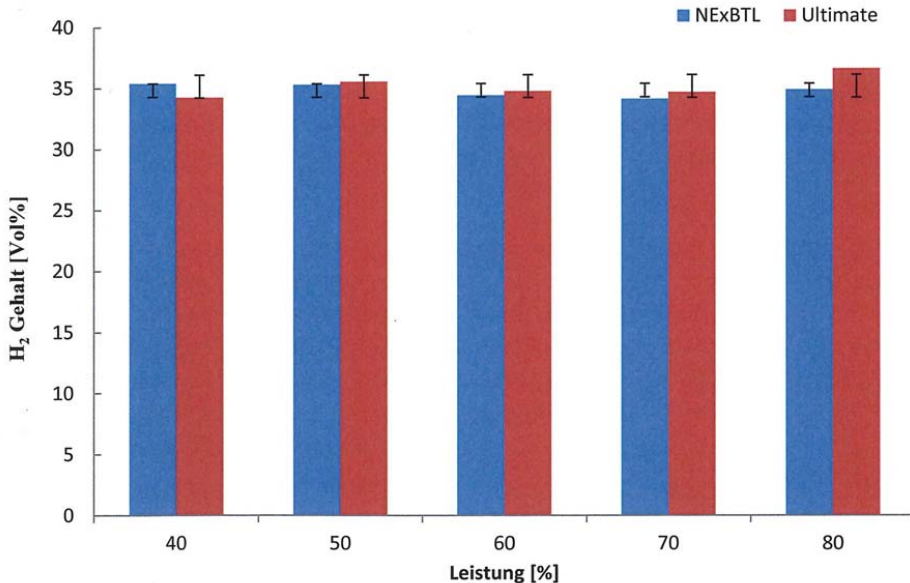


Abb. 101: Vergleich des Wasserstoffgehaltes bei der Reformierung von NExBTL und von ARAL Diesel Ultimate in Abhängigkeit von der Leistung. Parameter: 40 % Wasserzufuhr zur Düse/ 60% zur Dampf-Überhitzung; 80% Luft zum Ring (Luftverteilung hinter der Verdampferkammer/ 20% zur Dampfüberhitzung; ϑ_{Luft} , Zumischrung = 380 °C; $\text{O}_2/\text{C} = 0,47$; $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1,9$

Abb. 101 zeigt den Vergleich des Wasserstoffgehaltes bei der Reformierung von NExBTL und von ARAL Diesel Ultimate in Abhängigkeit von der Leistung. „Außer bei 40 % Leistung liegt der Wasserstoffgehalt des ARAL Diesel Ultimate jeweils über dem des NExBTL. Setzt man die durchschnittlichen Summenformeln der Kraftstoffe in die Reaktionsgleichung der partiellen Oxidation ein, so erkennt man, dass bezogen auf den Einsatz an Kohlenstoff bei der Umsetzung von NExBTL mehr Wasserstoff frei wird als bei der Umsetzung von Ultimate Diesel. In Abb. 101 ist dies jedoch außer bei 40% Leistung umgekehrt. Dies liegt daran, dass die Versuche in zeitlichem Abstand zueinander durchgeführt wurden. Dadurch kommt es zu Messfehlern, da das MS/FTIR jeden Morgen neu kalibriert wird. Eine Abweichung durch die Kalibrierung von bis zu 5 % ist akzeptabel. Die Differenz zwischen dem Wasserstoffgehalt von NExBTL und Ultimate Diesel ist bei 80 % Leistung mit 1,73 % (Vol.) am höchsten, bei 50 % Leistung mit 0,23 % (Vol.) am niedrigsten. Berechnet man die Standardabweichung für beide Messreihen, so ergibt sich für NExBTL eine Abweichung von $\pm 0,55$ % (Vol.) und für Ultimate Diesel eine Abweichung von $\pm 0,93$ % (Vol.). Diese sind in der Darstellung als Fehlerbalken eingezeichnet. Bezieht man den Fehler durch die Kalibrierung mit ein, so liegen die berechneten Differenzen zwischen den beiden Kraftstoffen innerhalb der Fehlergrenzen. Um den Fehler zu verringern und ein genaueres Ergebnis zu erhalten müssten beide Messreihen direkt hintereinander, optimalerweise innerhalb einer Kalibrierung des Messgerätes durchgeführt werden“, [150].

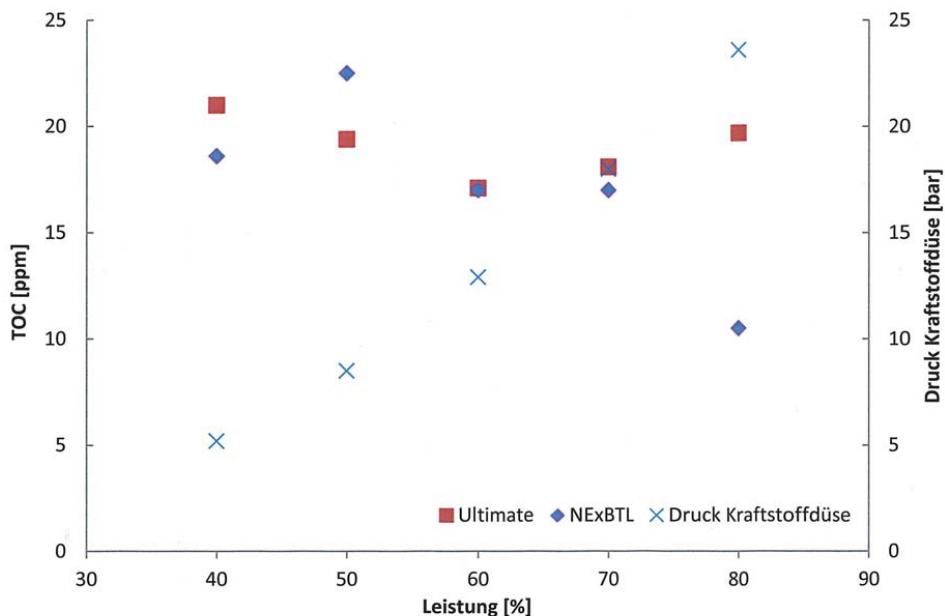


Abb. 102: Vergleich des TOC-Gehaltes bei der Reformierung von NExBTL und von ARAL Diesel Ultimate in Abhängigkeit von der Leistung. Parameter: 40 % Wasserzufuhr zur Düse/ 60% zur Dampf-Überhitzung; 80% Luft zum Ring (Luftverteilung hinter der Verdampferkammer/ 20% zur Dampfüberhitzung; $\vartheta_{\text{Luft, Zumischnring}} = 380\text{ °C}$; $\text{O}_2/\text{C} = 0,47$; $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1.9$

„Zusätzlich zu den Temperaturen im Monolithen und dem Wasserstoffgehalt im Produktgas wird an dieser Stelle der TOC-Gehalt im Kondensat betrachtet und in Abb. 102 dargestellt. Bei Ultimate Diesel erkennt man, dass bei 60 %, also einer mittleren Leistungsstufe, der TOG-Gehalt am niedrigsten ist. Zwischen 40 % und 60 % Leistung sinkt er, von 60 % bis 80 % Leistung steigt er an. Der abgebildete Verlauf des TOC-Gehaltes entsteht, da durch die bei höherer Leistung größere Kraftstoffmenge der Druck an der Kraftstoffdüse erhöht wird. Daher ergibt sich ein besseres Sprühbild. Die Kraftstofftröpfchen sind kleiner und besser verteilt. Der Kraftstoff kann dadurch besser verdampft werden, dies erleichtert die Umsetzung. Ein Absinken des TOC-Gehaltes ist die Folge. Ab 60 % Leistung steigt der TOC-Gehalt wieder an. Dies liegt daran, dass die Verweilzeit der Kraftstoffmoleküle im Reaktor immer kürzer wird, diese somit nicht mehr so gut reagieren können. Dieser Effekt überlagert den Effekt durch den steigenden Düsendruck und führt zu einem Anstieg des TOC-Gehaltes. Die Umsetzung des Kraftstoffes wird dadurch also schlechter. Bei NExBTL sinkt der TOC-Wert mit Dies liegt wie oben beschrieben daran, dass durch den höheren Druck an der Kraftstoffdüse die Verteilung des Kraftstoffes besser ist, die Umsetzung ist erleichtert. Die kürzer werdende Verweilzeit der Kraftstoffmoleküle im Reaktor spielt bei NExBTL keine Rolle, da dieser aufgrund der chemischen Struktur wie oben beschrieben leichter umgesetzt werden kann als Ultimate Diesel“, [150].

3.10 Katalysatoralterung

Die Deaktivierung von Katalysatoren wird auch als Katalysatoralterung bezeichnet. Dabei findet eine zeitliche Abnahme der Katalysatoraktivität statt. Die Aktivität ist als Reaktionsgeschwindigkeit pro Zeit zu verstehen [157, S. 194ff.]. In [158] werden unterschiedliche Mechanismen beschrieben, die eine begrenzte Lebensdauer von Katalysatoren zur Folge haben. Die jeweiligen Mechanismen können schon nach einigen Sekunden zur Deaktivierung führen. Dem entgegengesetzt gibt es auch Katalysatoren, die über Jahre aktiv sind [158].

Die Deaktivierung der Katalysatoren soll einerseits vermieden werden, damit ein Katalysator lange eine hohe Aktivität besitzt. Gerade in der Industrie werden eine hohe Produktionsleistung und ebenfalls eine gute Selektivität der Katalysatoren benötigt. Andererseits werden deaktivierte Katalysatoren regeneriert. Ist dieser Weg nicht wirtschaftlich, werden die Katalysatoren ausgetauscht.

Die häufigsten Gründe für eine Deaktivierung sind die Vergiftung, die Ablagerung und/oder Verkokung, die thermische Degradation (Sintern) ausgelöst durch hohe Temperaturen, der mechanische Defekt und die Korrosion oder Auslaugung.

3.10.1 Alterungsmechanismen

3.10.1.1 Vergiftung

Die Vergiftung ist eine chemische Deaktivierung, bei der feste Katalysatoren geringe Mengen von Fremdstoffen adsorbieren. Durch die Chemisorption kommt es zur Bildung einer kovalenten Bindung mit der Katalysatoroberfläche. Die aktiven Zentren werden z.B. durch Schwefelverbindungen blockiert. Schwefel ist sehr instabil und reagiert sehr schnell mit metallischen Katalysatoren. Es wird zwischen temporärer und permanenter Vergiftung unterscheiden. Mit temporär ist üblicherweise ein schwacher reversibler Inhibitor gemeint, der auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Permanent ist eine starke irreversible Adsorption, die zur vollständigen Inaktivität des Katalysators führt. Zur Adsorption werden die d-Orbitale der Metalle eingesetzt. Ein Katalysatorgift wie das Thiophen wirkt durch die vorhandenen freien Elektronenpaare toxisch. Wären die Valenzorbitale durch kovalente Bindungen mit weiteren Elementen besetzt, wirkte das Molekül nicht toxisch. Die aktiven Zentren eines festen Katalysators können auch bei der Chemisorption eine Bindung mit Übergangsmetallen bilden. In diesem Fall hängt die Toxizität von der Anzahl der d-Elektronen ab. Dafür werden mehr als zwei d-Elektronen benötigt [157, S.196ff.]. Kohlenstoffmonoxid oder Olefine wirken bei der Adsorption auf Metallen toxisch, da sie irreversibel gebunden werden [157, S.198].

3.10.1.2 Ablagerung & Verkokung

Die Verkokung ist eine physikalische Ablagerung, die mechanisch verläuft. Dabei wird die aktive Oberfläche eines Katalysators durch die Beschichtung beispielsweise mit Kohlenstoff oder Koks verringert. Die Poren der Katalysatoren werden durch die mechanische Ablagerung von Kohlenstoff und Koks ebenfalls blockiert. Kohlenstoff ist üblicherweise ein Produkt, das durch die Disproportionierung von Kohlenstoffmonoxid entsteht, wobei Koks

durch den Abbau oder die Kondensation aus polymerisierten Kohlenwasserstoffketten auf einem Katalysator gebildet wird [159]. Die Verkokung ist ein Prozess, bei dem Polymere mit einer Temperatur von über 200 °C zu Kohlenstoff dehydriert werden. Das geschieht hauptsächlich auf Katalysatoroberflächen, die acide oder hydrierende/dehydrierende Eigenschaften haben. Dafür werden hauptsächlich aromatische und olefinische Kohlenwasserstoffe eingesetzt [157, S. 200ff.].

3.10.1.3 Thermische Degradation/Sintern

Dem Sintern wird üblicherweise eine Verringerung der aktiven Oberfläche eines Katalysators zugeschrieben. Es handelt sich um den thermischen Abbau der reaktiven Fläche eines Katalysators. Beim Sintern werden zwei Stoffe unterhalb des Schmelzpunktes miteinander verdichtet [159]. Die verwendete Temperatur liegt um ein Drittel bis zur Hälfte unter dem Schmelzpunkt, weil mit sehr kleinen Kristallgrößen, porösen Trägern und reaktiven Gasen gearbeitet wird. Bei erhöhter Temperatur, sinkender Kristallitgröße und zunehmendem Kontakt der Kristallitteilchen steigt die Sintergeschwindigkeit [157, S.203]. Die Redispersion der Katalysatorpartikel auf den jeweiligen Trägern ist kaum möglich. Daher ist die Katalysatoroberfläche irreversible geschädigt, nur in geringen Fällen konnte eine Redispersion durchgeführt werden [160, S. 1035].

3.10.1.4 Abrieb/Stauchung

Die Deaktivierung eines Katalysators entsteht in diesem Fall durch den Abrieb oder die mechanische Zerstörung der aktiven Katalysatoroberfläche. Gerade wenn dieser mechanische Prozess an der aktiven Oberfläche stattfindet, verliert der Katalysator seine Aktivität irreversibel.

3.10.1.5 Gasbildung

Durch die hohe Reaktionstemperatur eines katalytischen Mechanismus kommt es auf der aktiven Katalysatoroberfläche zur Gasbildung. Die Katalysatoroberfläche wechselwirkt dabei mit einer reagierenden Gasphase. Dabei kann das Metall zu einem flüchtigen Oxid, Chlorid oder Carbonyl reagieren [157, S. 204ff, 160, S. 1035].

3.10.1.6 Flüssigkeit- Feststoff & Feststoff-Feststoff

Die Reaktion Flüssigkeit-Feststoff und Feststoff-Feststoff führt zur Deaktivierung einer reaktiven Katalysatoroberfläche. Dispergierte Metalle, Metalloxide, Metallsulfide und Metallcarbide sind die Katalysatorphasen. Die Oberflächen sind dabei ähnlich aufgebaut wie die inneren Volumina/Bulkphase. Angesichts der Reaktionen ist einer dieser Katalysatortypen reaktiver. Bei der Ammoniaksynthese sind nur Eisen und Ruthenium in elementarer Form reaktiv. Die Synthese wird dann abgebrochen, wenn einer der Katalysatoren zum Oxid, Sulfid oder Carbid reagiert. Die Katalysatoren werden durch diese Reaktion deaktiviert [159, S. 22ff].

3.10.1.7 Auswaschen (engl.:leaching)

Aktive Katalysatoren, die in einer flüssigen Phase vorhanden sind, werden durch das Auswaschen deaktiviert. Bei der Katalysatorreaktion wird das aktive Metall durch die umliegende flüssige Phase abgespalten. Grundsätzlich ist das Auswaschen das Ergebnis

der Solvolyse einer kovalenten Bindung zwischen Metall und Oxid. Das Lösungsmittel reagiert bei der Solvolyse als nukleophiler Reaktionspartner [161, S. 1841]. Edelmetalle, die als Katalysator eingesetzt werden, verlieren im Jahr beim Auswaschen 5-10 % an Aktivität oder sogar mehr [162].

3.10.1.8 Korrosion

Korrosion ist die Reaktion eines Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung bewirkt. Durch den Einfluss von Säuren werden die Oberflächen von unedlen Metallen aber auch Steinen oder Beton zersetzt. Ein Metall kann in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit durch Sauerstoff oxidiert werden. Schwefeldioxid kann mit Luftfeuchtigkeit zu schwefeliger Säure und infolge von Oxidation durch Luftsauerstoff zu Schwefelsäure reagieren.

3.10.2 Literaturübersicht

Ferrandon und Krause [163] untersuchten den Einfluss eines oxidischen Trägers (Washcoat) auf die katalytische Leistung von Rhodium Katalysatoren bei der autothermen Reformierung von Benzin und Benzinersatzstoffen. Der Rhodium Anteil betrug dabei jeweils 2,0 Gew.-% und als Kraftstoff wurden Isobutan und schwefelfreies Benzin eingesetzt. Die Washcoats mit Rh wurden auf einen 400 cpsi Cordierit $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ aufgetragen. Es wurde zum einen untersucht, ob sich durch die Änderung des Washcoats die Aktivität und/oder die Stabilität des Katalysators für die autotherme Reformierung beeinflussen ließen. Bei dem autothermen Reformer (ATR) handelte es sich um einen Mikroreaktor mit einem äußeren Durchmesser von 1,27 cm. Außerdem wurde ermittelt, welchen Einfluss die Wahl des Washcoats auf Eigenschaften des Katalysators wie z.B. die Dispersion des Rhodiums auf der Katalysatoroberfläche und die Reduzierbarkeit von Rh_2O_3 hatte. In anderen Untersuchungen [164,165,166] hatte sich gezeigt, dass eine Änderung des Washcoats die Aktivität und/oder die Stabilität während der Reaktion nicht beeinflusste. Es wurden die folgenden Washcoats im Experiment verwendet: Gd-CeO₂, Y-ZrO₂, La-Al₂O₃, CaAl₁₂O₁₉ und γ -Al₂O₃. Monolith, Washcoat und Katalysator wurden im frischen und gealterten Zustand eingesetzt. Die Proben wurden mit einem Gemisch aus 33 Vol.-% H₂, 17 Vol.-% Dampf und 50 Vol.-% He bei 900°C gealtert.

Bei der Dispersion lag im frischen und gealterten Zustand folgende Rangfolge der Katalysatoren vor: Rh/ La-Al₂O₃ > Rh/ Y-ZrO₂ > Rh/ Gd-CeO₂ > Rh/ γ -Al₂O₃ > Rh/ CaAl₁₂O₁₉. Diese Rangfolge war identisch mit der für die katalytische Aktivität. Die Ergebnisse bezüglich der Charakterisierung der Katalysatoren und ihrer Aktivität korrelierten sehr gut. Es zeigte sich, dass die Dispersion von Rh auf dem Washcoat bei jedem Katalysatorsystem zum Teil deutlich durch den oben beschriebenen Alterungsprozess verringert wurde.

Bei der ebenfalls eingesetzten Temperatur programmierten Reduktion entsprechen die Flächen unter den jeweiligen Spektren der Materialien der H₂ Menge, die zur Reduktion von Rh_2O_3 in Rh ($\text{H}_2/\text{Rh} = 1.5$) benötigt wird. Außerdem gilt, dass das Rh_2O_3 umso besser reduziert werden kann, je niedriger die Temperatur des zugehörigen Peaks ist. Die Rangfolge der Reduzierbarkeit der Katalysatoren verlief in diesem Fall parallel zur Rangfolge der Dispersion. Weiterhin war die beobachtete Verschiebung der Peaks bei den gealterten

Proben zu niedrigeren Temperaturen ein Anzeichen für das Sintern des Rhodiums und eine Vergrößerung der Partikel.

Cai et al. [167] untersuchten die Wasserstoffproduktion und die Stabilität der Reaktion bei der autothermen Reformierung (ATR) von Ethanol. Als Katalysator wurde 1,0 Gew.-% Rhodium auf Cerdioxid als Washcoat eingesetzt, da sich in vorherigen Experimenten gezeigt hatte, dass Rhodium eine höhere Aktivität und Selektivität als andere Edelmetalle und Übergangsmetalle besitzt [168]. Kugai et al. [169] fanden bei ihren Untersuchungen heraus, dass Nickel zur Verbesserung der Rhodium Dispersion führte, wodurch die Aktivität des Katalysators verstärkt wurde. Die Bestimmungen der BET-Oberfläche ergaben für den Washcoat CeO_2 und den Rh/CeO_2 Katalysator Werte von $158 \text{ m}^2/\text{g}$ und $146 \text{ m}^2/\text{g}$.

Experimente zur Temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) von CeO_2 und Rh/CeO_2 ergaben folgende Ergebnisse. Die verbrauchte Menge an Wasserstoff unter einem ersten Peak bei 330 K für den Katalysator Rh/CeO_2 betrug $575 \text{ } \mu\text{mol/g}$. Dabei handelte es sich um eine viel größere Menge, als für die Reduktion von Rh_2O_3 zum Rh benötigt wird. Der zweite Peak bei 545 K entsprach sogar $789 \text{ } \mu\text{mol/g}$ Wasserstoff. Beide Peaks werden mit der Reduktion des Washcoats erklärt. Weiterhin zeigte der Katalysator in dieser Untersuchung eine konstante Aktivität und Selektivität während der untersuchten 70 h im Temperaturbereich von 823-923 K. Dabei fand keine Deaktivierung statt. Durch die Strukturanalyse des Katalysators ließ sich klären, dass eindeutig das CeO_2 ein Sintern der Rhodiumpartikel (1-3 nm) verhinderte. Ein weiterer Grund, warum keine Deaktivierung stattfand, war die Größe der vorhandenen Katalysatoroberfläche. Durch das homogen verteilte CeO_2 , das am Verbrauch des Wasserstoffs während der Temperatur programmierten Reduktion beteiligt war, wurde der Abbrand der kohlenstoffhaltigen Ablagerung beschleunigt.

Liguras et al. [168] untersuchten die Wasserstoffproduktion für Brennstoffzellen mit der Dampfreformierung von Ethanol auf Edelmetallkatalysatoren. Die zur Dampfreformierung eingesetzten Katalysatoren waren Rhodium, Ruthenium, Platin und Palladium in einem Temperaturbereich von 600-850°C. Als Washcoat wurde hauptsächlich Aluminiumoxid verwendet. Nur Ruthenium wurde mit den Washcoats Magnesiumoxid und Titandioxid untersucht. Es wurde mit unterschiedlichen Edelmetallmengen von 0,5-5,0 Gew.-% gearbeitet. Experimente zur Chemisorption von Wasserstoff auf den verschiedenen Katalysatoren zeigten, dass vor allem mit Aluminiumdioxid als Träger hohe Dispersionen von bis zu 98% erreicht werden. Die Oberflächen der Washcoats wurden nach der BET-Methode gemessen. Für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und MgO ergaben sich $83 \text{ m}^2/\text{g}$ und $21 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Oberfläche des TiO_2 verkleinerte sich von $50 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $8 \text{ m}^2/\text{g}$, da es durch Kalzinieren an der Luft bei 700°C in die Rutil-Struktur übergang. Aus den Messergebnissen bezüglich der katalytischen Aktivität lässt sich ableiten, dass der Rhodium Katalysator bei 0,5 Gew.-% am aktivsten und selektivsten für Wasserstoff war. Durch die Steigerung des Massenanteils an Rhodium und Ruthenium auf 5,0 Gew.-% kam es beim Ruthenium zu einer starken und beim Rhodium zu einer leichten Verbesserung.

Gutierrez et al. [170] untersuchten die autotherme Reformierung von Ethanol auf Edelmetallkatalysatoren. Als Katalysatoren wurden dazu Rhodium und Platin mit 0,5 Gew.-% monometallisch und mit jeweils 0,25 Gew.-% bimetallich eingesetzt. Deren Betriebseigenschaften sollten mit denen eines kommerziellen Nickelkatalysators verglichen

werden. Als Washcoat wurde für die Edelmetalle weiterhin Zirkoniumdioxid und für das Übergangsmetall Aluminiumdioxid verwendet. In den Experimenten stellte sich heraus, dass der Rhodium Katalysator bei einer Temperatur über 700°C die höchste Aktivität für die Wasserstoffproduktion hatte. Ebenfalls wurde durch die Wechselwirkung zwischen den beiden Edelmetallen im bimetalischen Katalysator die Stabilität verstärkt. Die Kohlenstoffablagerung auf den Edelmetallen war im Vergleich zum kommerziellen Nickelkatalysator niedriger, was zu einer längeren Aktivität der Katalysatoren führte.

Cai et al. [171] untersuchten die Erzeugung von Wasserstoff bei der autothermen Reformierung (ATR) von Ethanol an einem Iridium-Katalysator. Es wurden 2,0 Gew.-% Iridium für den Katalysator und Cerdioxid für den Washcoat verwendet. Mit der BET-Technik wurden für den Washcoat und den Iridium-Katalysator mit Washcoat die Oberflächen 158 m²/g und 153 m²/g gemessen. Bei der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) des Washcoats CeO₂ und des Iridium Katalysators Ir/CeO₂ wurde festgestellt, dass der Peak des Ir/CeO₂-Katalysators bei 350 K eine Wasserstoffmenge von 993 µmol/g abdeckte. Es wurde damit eine viel größere Menge an Wasserstoff verbraucht, als für die Reduktion des IrO₂ zum Ir nötig ist (218 µmol/g). Der restliche Wasserstoff (775 µmol/g) wurde deshalb für die Reduktion der Oberfläche des Washcoates CeO₂ zu CeO_{1,87} verwendet. In diesem Fall kann es möglich sein, dass der Wasserstoff vom Metall zum Washcoat überspringt und diesen bei einer niedrigeren Temperatur reduziert. In dieser Untersuchung wurde geklärt, dass eine hohe Dispersion von Iridium auf dem Washcoat Cerdioxid den Katalysator vor dem Sintern und Kohlenstoffablagerungen besser schützt. Der Grund ist die gute Aufnahme- und Abgabefähigkeit für Sauerstoff von Cerdioxid. Dadurch wird der Abbrand der kohlenstoffhaltigen Ablagerung beschleunigt.

Ayabe et al. [172] untersuchten die autotherme Reformierung (ATR) von Methan und Propan mit unterschiedlichen Metallkatalysatoren. Als Katalysator wurden 2 Gew.-% Rhodium, Palladium, Nickel, Platin und Kobalt, sowie 10 Gew.-% Nickel verwendet. Der Washcoat Al₂O₃ wurde für alle Metallkatalysatoren eingesetzt, für zwei weitere Nickelkatalysatoren mit 10 Gew.-% wurden ZrO₂ und SiO₂ als Washcoat benutzt. Die Aktivität der Katalysatoren bei der autothermen Reformierung von Methan ließ sich wie folgt aufstellen: Rh > Pd > Ni > Pt > Co. Daraus wurde erkannt, dass Rhodium bei 2 Gew.-% die höchste Aktivität mit dem Washcoat Al₂O₃ besitzt. Beim Vergleich des Rhodium-Katalysators zum Nickelkatalysator mit 10 Gew.-% auf dem gleichen Washcoat stellte sich heraus, dass die Aktivität des Nickelkatalysators höher war.

Eine weitere Untersuchung wurde durchgeführt, um den Einfluss unterschiedlicher Washcoats bei Beladung mit 10 Gew.-% Nickel zu klären. Es wurde der Methanumsatz eines Nickelkatalysators mit 10 Gew.-% auf drei verschiedenen Washcoats als Funktion der Temperatur ermittelt. Die Aktivität von Ni/ZrO₂ war annähernd gleich der von Ni/Al₂O₃. Im Gegensatz dazu war die Aktivität von Ni/SiO₂ bedeutend niedriger als die der zwei anderen Katalysatoren. Die niedrige Aktivität wurde der Ablösung von Nickeloxid in der Siliziummatrix während der Präparation zugeschrieben. Ebenfalls wurde die Kohlenstoffablagerung auf den eingesetzten Katalysatoren miteinander verglichen. Bei der autothermen Reformierung von Methan lagerte sich nur eine geringe Menge ab. Bei Verwendung von Propan dagegen bildet sich Kohlenstoff selbst bei einem H₂O:C-Verhältnis von 1.5.

Shamsi et al. [173] untersuchten die Ablagerung von Kohlenstoff auf einem Platinkatalysator mit 0,61 Gew.-% auf einem Aluminiumoxid-Washcoat. Dazu wurden drei verschiedene flüssige Kraftstoffe in drei Reformierungsarten eingesetzt. Die folgenden Reformierungen wurden durchgeführt: autotherme Reformierung (ATR), Dampfreformierung (steam reforming = STR), partielle Oxidation (POX). Als Kraftstoffe wurden Tetradecan, Decalin/ Naphthalin, 1-Methylnaphthalin verwendet. Die Temperaturprogrammierte Oxidation konnte klären, dass die größte Menge an Kohlenstoff bei der partiellen Oxidation und der Dampfreformierung entstand. Von der Seite der Kraftstoffe betrachtet, wurde von 1-Methylnaphthalin die größte Menge an Kohlenstoff erzeugt. Der Kohlenstoff wurde auf dem Metall und dem Washcoat abgelagert. Dabei wurde der Kohlenstoff auf dem Metall einfacher mit der temperaturprogrammierten Oxidation oxidiert.

Harada et al. [174] untersuchten die Erzeugung von Wasserstoff bei der autothermen Reformierung (ATR) von Kerosin auf einem kugelförmigen Rhodium-Katalysator, der im Kern aus Magnesiumaluminat bestand. Es wurden 2,0 Gew.-% Rhodium für die Schale als katalytisch aktive Schicht verwendet. Rhodium wurde selektiv auf die Oberfläche des kugelförmigen Trägers aufgebracht mittels Imprägnierung. Dabei füllten sich die Poren des Trägers. Dies wurde nachgewiesen durch Elektronenstrahlmikroanalyse. Die auf den Katalysatoren durchgeführten Stabilitätstests ($O/C = 0,5$, $H_2O/C = 2,5$) fokussierten auf die entstandene Menge an olefinischen Kohlenwasserstoffen (C_2-C_3), deren Konzentration die Aktivität und Stabilität der Katalysatoren bestimmten. Dabei bedeutet eine geringe Anzahl an Olefinen eine hohe Katalysatoraktivität. Bei der autothermen Reformierung (ATR) läuft auf dem äußeren Teil des Katalysators die partielle Oxidation exotherm ab, während die Dampfreformierung im inneren Teil des Katalysators endotherm stattfindet. Die maximale Temperatur erreichte ~ 1200 K. Sie sank auf ~ 1020 K am Ausgang des Katalysators. Unter den untersuchten Katalysatoren zeigte der in Luft bei 1223 K behandelte Katalysator die besten Betriebseigenschaften zur autothermen Reformierung von Kerosin. Die Wasserstoffkonzentration erreichte 60 % im Reformat. Die Konzentration an Ethen war in diesem Fall geringer als 0,03 Vol.-%.

Mayne et al. [175] erforschten, in welchem Umfang die Partikelgröße von Nickel die Schwefeltoleranz eines durch CeO_2 und ZrO_2 geträgerten Nickelkatalysators während der autothermen Reformierung von Iso-Oktan beeinflusst. Es wurden verschiedene Nickelkatalysatoren mit 0,7, 3,0, 5,0 und 10,0 Gew.-% Ni eingesetzt, dazu wurde der Washcoat $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ als Träger verwendet. Die verwendete Oberfläche der Nickelpartikel war bei allen Versuchen identisch. Bei großen Partikeln wurde also eine geringere Anzahl, während bei kleineren Partikeln eine höhere Anzahl an Partikeln eingesetzt wurde. Damit sollte sichergestellt werden, dass nur die Partikelgröße und nicht die Gesamtmasse des Nickels Einfluss auf die Reaktion nehmen kann. So sollte die Größe der Partikel und nicht die Anzahl der Partikel untersucht werden. Es wurde gefunden, dass sich entgegen der Erwartung, dass kleinere Partikelgrößen aktiver seien würden, unter schwefelfreien Bedingungen der Umsatz an Iso-Oktan und die Produktion von Synthesegas bei steigender Nickelpartikelgröße erhöhte. Allerdings zeigten sich große Nickelpartikel anfälliger für eine Schwefelvergiftung. Die schlechte Aktivität kleiner Nickelpartikel bei der autothermen Reformierung wurde entweder auf das Fehlen einer ausreichend großen Ansammlung von Nickeloberflächen oder auf ihre stärkere Neigung, Nickeloxid zu bilden, zurückgeführt. Die Studie legte nahe, dass unter typischen Bedingungen der autothermen Reformierung sehr feinverteilte Nickelkatalysatoren nicht zu einer erhöhten Schwefeltoleranz führen.

Miró et al. [176] untersuchten den Abbrand von Dieselruß auf Kobaltkatalysatoren mit 12 Gew.-% Co, die mit 4,5 Gew.-% Kalium auf einem Washcoat dotiert worden waren. Zwei vorherige Versuche von Querini et al. [177,178] zeigten, dass Kobaltkatalysatoren mit 12 Gew.-% Co mit Kalium Dotierungen von 1,5, 4,5 und 7,5 Gew.-% bei 400°C bei der Verbrennung von Dieselruß aktiv waren. Darunter war die Zusammensetzung mit 4,5 Gew.-% Kalium diejenige, die bei der niedrigsten Temperatur (378°C) Dieselruß verbrannte. Miro et al. verwendeten, daher die 4,5 Gew.-% Kalium als Dotierung der Washcoats. Das Ziel dieser Arbeit war es, die Steigerung der mit Kalium unterstützten Kobaltkatalysatoren durch verschiedene Washcoats zu untersuchen. Dabei wurden CeO_2 und MgO bei der Verbrennung von Dieselruß auf dem Kobaltkatalysator miteinander verglichen. Es wurde festgestellt, dass diese Reaktion auf beiden Washcoats in einer Redoxreaktion abläuft. Auf Magnesiumoxid unterstützten Katalysatoren war CoO_x verantwortlich für die Versorgung mit Sauerstoff für die Redoxreaktion. Das Kalium hatte hier unterschiedliche Aufgaben. Dabei war eine davon die Stabilisierung der CoO_x Komponenten. Auf den CeO_2 unterstützten Katalysatoren wurde die Aktivität des Kobaltkatalysators nicht maßgeblich durch das Kalium verbessert. Durch eine Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl.: x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) Analyse wurde festgestellt, dass die Verfügbarkeit von Sauerstoff auf der Oberfläche von CeO_2 viel größer ist, als auf der von MgO . Die Anwesenheit von Stickstoffmonoxid NO in der Gasphase verbesserte die Aktivität des Katalysators durch die Eliminierung von Ruß. Stickstoffmonoxid oxidierte zu Stickstoffdioxid NO_2 auf einem Kobaltkatalysator, der durch Kalium dotiert war und Cerdioxid als Washcoat hatte. Stickstoffdioxid ist ein stärker oxidierendes Molekül als Sauerstoff, hierdurch sinkt die Temperatur soweit, wie sie zur Rußverbrennung benötigt wird.

Mayne et al. [179] untersuchten, wie stark Thiophen die Aktivität eines Nickelkatalysators beeinflussen kann. Die Reformierungsreaktion auf einem Katalysator kann durch Schwefelvergiftung deaktiviert werden, da der Schwefel Bindungen mit der aktiven Oberfläche des Katalysators eingeht. Als Katalysator wurden 10 Gew.-% Nickel auf dem Washcoat $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ verwendet, der durch seine höhere Aktivität empfindlicher als Edelmetalle reagiert. Um die Auswirkungen des Schwefels auf die Aktivität dieses Nickelkatalysators beobachten zu können, wurde dieser bei verschiedenen Reformierungsvarianten mit dem Kraftstoff Iso-Oktan eingesetzt. Der Kraftstoff Iso-Oktan wurde dabei einerseits schwefelfrei und andererseits mit niedriger Thiophen-Konzentration verwendet. Die Dampfreformierung, die partielle Reformierung und die autotherme Reformierung wurden unter verschiedenen O_2/C - und $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnissen durchgeführt. Aus einer Temperaturerhöhung des mit Schwefelatomen blockierten Nickelkatalysators ließ sich ableiten, dass verstärkt die endotherme Dampfreformierung gehemmt wurde. Schwefel hat also einen geringeren Einfluss auf die exotherme partielle Oxidation, es kam zu einer geringeren Deaktivierung. Für die Entschwefelung von Thiophen wurde Wasserstoff eingesetzt. Dadurch bildete sich gasförmiger Schwefelwasserstoff H_2S , der als Abgas entfernt wurde. Die Entschwefelung konnte verbessert werden, indem die Wasserstoffkonzentration erhöht wurde.

Ferrandon et al. [180] untersuchten, inwieweit die Schwefeltoleranz des Katalysator $\text{Rh}/\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$ bei der autothermen Reformierung (ATR) von Benzin durch die Temperatur, das Verhältnis aus Dampf zu Kohlenstoff und eine zusätzliche Dotierung mit Alkalimetallen beeinflusst wird. Als Kraftstoff wurde in allen Versuchen schwefelfreies Benzin (<1 ppm) und Benzin mit niedrigem Schwefelgehalt (34 ppm) eingesetzt. Es sollte mit den oben genannten

drei Effekten getestet werden, wie viel Schwefel auf der aktiven Katalysatoroberfläche toleriert werden kann. Im ersten Versuch zeigte sich, dass die Schwefelvergiftung im autothermen Reformier (ATR) bei 700°C deutlicher ausgeprägt war als bei 800°C. In schwefelfreiem Zustand konnte die Aktivität bei 800°C komplett und bei 700°C auf zirka 50% wieder hergestellt werden. Durch einen Anstieg der Konzentration an Schwefel wurde das Sintern des Katalysators ausgelöst, wodurch dort die Temperatur stieg. Daraus lässt sich eine stärkere Hemmung bei der Dampfreformierung als bei der partiellen Oxidation (POX) ableiten. Die Schwefeltoleranz im Katalysator konnte durch den Anstieg des $\text{H}_2\text{O}:\text{C}$ Verhältnisses von 2.0 auf 3.0 und durch die Addition des Alkalimetalls Kalium K zum Katalysator erhöht werden. Die drei oben genannten Maßnahmen beschleunigen den Abbrand der kohlenstoffhaltigen Ablagerung und verhindern damit die Deaktivierung des Katalysators.

Kaila et. al. [181] untersuchten synthetisch hergestellten, kommerziellen Diesel mit einem niedrigen Schwefelanteil ($\text{S} < 10 \text{ ppm}$) in der autothermen Reformierung (ATR). Dazu wurden jeweils 0,5 Gew.-% Rhodium und Platin sowie eine Legierung von Rhodium und Platin als Katalysatoren verwendet. Als Washcoat wurde Zirkoniumdioxid eingesetzt. Die Ablagerung von Kohlenstoff erhöhte sich bei Einsatz des Platinkatalysators. Im Gegensatz dazu lagerte sich weniger Kohlenstoff auf dem Rhodium-Katalysator ab und stattdessen wurde die stärkste Schwefelablagerung dort gefunden. Auf dem bimetalischen Rhodium-Platin Katalysator hingegen lagerte sich in Anwesenheit von Schwefelwasserstoff weniger Kohlenstoff ab. Der Schwefel blockierte die aktive Oberfläche des Katalysators. Durch eine Unterbrechung des Schwefelwasserstoffgasstroms konnte der Katalysator wieder reaktiviert werden.

Karatzas et al. [182, 182] untersuchten einen monolithischen 400 cpsi Cordierite Träger, dessen Oberfläche unterschiedlich mit einem Rhodium-Katalysator bedeckt wurde für die autotherme Reformierung (ATR) von Diesel. Dabei bestand der Katalysator einerseits nur aus Rhodium mit 0,5, 1,0 und 3,0 Gew.-% und wurde durch Aluminiumoxid Al_2O_3 oder $\text{Ce}_{10}\text{La}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ geträgert. Nur im Fall der Probe mit 3,0 Gew.-% Rhodium wurde als Träger auch $\text{Ce}_{10}\text{La}_{5,0}/\text{Al}_2\text{O}_3$ eingesetzt. Andererseits wurden für die Trägermaterialien Aluminiumoxid und $\text{Ce}_{10}\text{La}_{5,0}/\text{Al}_2\text{O}_3$ als Katalysator Rhodium und Platin mit jeweils 1,0 Gew.-% verwendet. Der Einsatz der zwei unterschiedlichen Träger sollte bei den jeweiligen Katalysatoren klarstellen, ob die Aktivität beeinflusst wird. Durch die Dotierung mit Cer und Lanthan wurde der Katalysator aktiver. Im Labormaßstab wurden alle Katalysatoren mit einem Diesel getestet, der einen niedrigen Schwefelanteil besaß. Dabei stellte sich heraus, dass $\text{Rh}_{1,0}\text{Pt}_{1,0}-\text{Ce}_{10}\text{La}_{5,0}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Rh}_{3,0}-\text{Ce}_{10}\text{La}_{1,0}/\text{Al}_2\text{O}_3$ die aktivsten Katalysatoren mit der größten Wasserstoffherzeugung waren. Beide Proben wurden nochmals auf einen Monolithen in getrennten, eigenen Bereichen aufgetragen. Das Langzeitverhalten und die Stabilität der Katalysatoren wurden ebenfalls mit einem Reaktor größeren Maßstabs getestet. Als Kraftstoff wurden Diesel mit geringem Schwefelanteil und synthetischer Diesel eingesetzt. Die Messergebnisse der Chemisorption ergaben eine hohe Dispersion des Rhodiums, sie lag zwischen 38 und 49 %. Es war also eine große Anzahl an Rhodium-Atomen auf dem Washcoat für die Reaktion zugänglich. Die Temperaturprogrammierte Oxidation wurde im gealterten Zustand der Katalysatoren durchgeführt. Die Zugabe von Platin zum Rhodium-Katalysator erhöhte die Verkokung bzw. die Ablagerung von Kohlenstoff. Im Spektrum ist sehr gut zu sehen, dass die Intensität des Peaks gestiegen ist, nachdem das Platin dazu gegeben wurde. Die Dotierung mit Cer und Lanthan löste den entgegengesetzten Effekt aus.

Kaila et al. [181] stellten bei ihren Untersuchungen fest, dass sich zwischen den Edelmetallen Rhodium und Platin die Aktivität bei der autothermen Reformierung von Diesel steigerte. Platin allein kann bei dieser Reformierung schnell durch das Übersteigen der Temperatur von 450°C zu sintern beginnen.

Karatzas et al. [183] untersuchten die Verfahren Mikroemulsion und Trockenimprägnierung zur Fertigung von auf Rhodium basierten Katalysatoren zur Dieselreformierung.

Bei der Mikroemulsion (ME) werden im ersten Schritt die Metallsalze gelöst und im zweiten Schritt zu Metallen reduziert. Durch die hohe Dispersion und die geringe Partikelgröße der Metalle wird in diesem Verfahren die Aktivität der Katalysatoren erhöht.

Bei einer Trockenimprägnierung, auch Kapillarimprägnierung genannt, wird ein trockener Feststoff zur Imprägnierung eingesetzt. Die Kapillaraszension bewirkt ein schnelles Füllen der Feststoffporen mit der Lösung der Aktivkomponenten. Bei einer senkrecht in Wasser getauchten Kapillare bildet sich eine konkave Oberfläche und das Wasser steigt in der Kapillare entgegen der Gravitationskraft an. Grund sind die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Feststoff. In diesem Vorgang wird eine Flüssigkeitsmenge verwendet, die genau dem Porenvolumen gleicht. Das in den Poren vorhandene Gas wird nun durch die Flüssigkeit verdrängt, ist die Pore nur einseitig offen kommt es zu Komprimierung, das Gas kann nur über die Flüssigkeit entweichen. Es handelt sich dabei um einen exothermen Vorgang.

Beide Verfahren wurden zur Herstellung der Rhodium-Katalysatoren eingesetzt, die von einem Monolithen aus 400 cpsi Cordierit getragen wurden. Die Katalysatoren wurden zur Wasserstoffherzeugung durch die autotherme Reformierung (ATR) von einem Diesel mit niedrigem Schwefelgehalt verwendet. Für die Versuche wurde zweimal die gleiche Charge an Katalysatorproben mit jeweils dem anderen Herstellungsverfahren produziert. Der Rhodium-Katalysator wurde mit 0,5 und 1,0 Gew.-% hergestellt und ein Rhodium-Platin-Gemisch mit jeweils 1,0-1,0 Gew.-%. Als Washcoat wurde für alle Katalysatoren Aluminiumoxid eingesetzt. Bei der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) wurde erkannt, dass sich die Rh-Pt-Legierung homogen auf dem Washcoat verteilte. Weiterhin war zu erkennen, dass sich Platin auf der Oberfläche verteilen ließ. Die Rh-Pt-Katalysatoren erzeugten mehr Ethylen, was ein Anzeichen für eine höhere Menge an Kohlenstoffablagerungen auf der aktiven Oberfläche und dem Washcoat ist. Dieser Mechanismus zur Deaktivierung wurde mit der Temperaturprogrammierten Oxidation analysiert. Da diese Effekte bei der Charge hergestellt mittels Mikroemulsion geringer vorhanden waren, ließ sich ableiten, dass dort ein geringerer Anteil an Platin vorhanden war. Kohlenstoff lagert sich auf Platin stärker ab als auf anderen Edelmetallen. Bei der Bestimmung der BET-Oberfläche wurde erkannt, dass die aktive Oberfläche bei der Mikroemulsion (ME) mehr als doppelt so groß ist wie bei der Trockenimprägnierung (IW).

Der Größenunterschied kann mit dem vorgeformten Teilchen in der Mizelle beim Verfahren der Mikroemulsion begründet werden. Die Oberfläche des Teilchens verändert sich kaum im Gegensatz zur Trockenimprägnierung (IW). Im Wasserfilm, der sich auf der Oberfläche abgelagert, wird das Teilchen erst während der Flüssigkeitsverdampfung geformt. Der Verfahrensweg der Trockenimprägnierung ist zwar einfacher, aber es bildet sich eine viel kleinere Oberfläche.

Karatzas et al. [184] untersuchten eine Rhodium-Platin-Legierung mit unterschiedlichen Washcoats bei der autothermen Reformierung (ATR) von Diesel. Für die zwei Edelmetalle der Legierung wurden jeweils 1,0 Gew.-% verwendet. Als Washcoat wurden Aluminiumoxid, Cerdioxid mit Zirkoniumoxid, Siliciumoxid und Titandioxid eingesetzt. In weiteren Versuchen wurden Magnesiumoxid, Yttriumoxid, Lanthandioxid, Cerdioxid und Zirkoniumoxid als Dotierung getestet.

Der Monolith war ein 400 cpsi Cordierite. Bei den Katalysatoren ohne Dotierung ließ sich feststellen, dass der Katalysator $\text{RhPt/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ der aktivste bei der autothermen Reformierung von Diesel mit einem niedrigen Schwefelgehalt war. Der Diesel wurde fast vollständig zu ~98% umgesetzt, die höchste Wasserstoffkonzentration ergab sich mit 40 Vol.-% und die niedrigste Ethylen-Konzentration mit ~1000 ppm. Für die Katalysatoren ergab sich die folgende Aktivitätsrangfolge bei der autothermen Reformierung: $\text{RhPt/CeO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{RhPt/Al}_2\text{O}_3 > \text{RhPt/TiO}_2 > \text{RhPt/SiO}_2$. Die Dotierungen wirkten sich nur geringfügig negativ auf die Katalysatoren aus, ausgenommen der mit Lanthanoxid unterstützte Washcoat Aluminiumoxid. In diesem Fall wurden die Umsätze an Diesel und die Wasserstoffproduktion erhöht. Gleichzeitig sank die Konzentration von Ethylen auf weniger als die Hälfte der ursprünglich vorhandenen 3700 ppm durch die Zugabe an Lanthanoxid. Der Grund für die höchste Aktivität lässt sich nicht durch die Oberflächengröße klären, da $\text{RhPt/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ eine Fläche von nur $64 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist (RhPt/SiO_2 $137 - 185 \text{ m}^2/\text{g}$). Durch die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie wurde erkannt, dass sich Rh_xO_y , Pt und Rh sehr gut auf dem Washcoat $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ dispergierten. Dabei verteilte sich Rhodium auf der gesamten Oberfläche, wobei Pt sich hauptsächlich auf dem Ceroxid in Form von Pt-O-Ce Bindungen verteilte.

Die hohe Aktivität wurde der hohen Reduzierbarkeit des Rh_xO_y und der starken Dispersion von Rh und Pt auf der $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Oberfläche zugeschrieben. Durch die gute Aufnahme- und Abgabefähigkeit für Sauerstoff von Cerdioxid wurde der Abbrand der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen beschleunigt. Das bewirkte einen besseren Schutz vor dem Sintern und vor Kohlenstoffablagerungen.

Karatzas et al. [185] untersuchten auf einem Rhodium-Katalysator, der auf einem Washcoat aus Aluminiumoxid dotiert mit Cer und Lanthan dispergiert wurde, zwei verschiedene Dieselmotorkraftstoffe. Es wurden n-Tetradecan mit niedrigem Schwefelanteil und ein nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren synthetisierter Diesel verwendet. Es wurden 3,0 Gew.-% Rhodium auf dem Aluminiumoxid als Washcoat eingesetzt. Der Washcoat wurde mit jeweils 10,0 Gew.-% Cer und Lanthan dotiert. Dies wurde auf einem Monolithen (400 cpsi Cordierite) aufgebracht. Die Experimente wurden im Labormaßstab und in großem Maßstab durchgeführt, wobei die molaren Verhältnisse von Sauerstoff zu Kohlenstoff und Wasser zu Kohlenstoff auf einem Diagramm beobachtet wurden. Es war eine hohe Aktivität und Wasserstoffproduktion bei allen Kraftstoffen mit dem eingesetzten Rhodium-Katalysator zu erkennen. Die höchste Kohlenstoffmonoxid- und Ethan/Kohlenwasserstoffproduktion konnte im Reformat des Diesels mit niedrigem Schwefelgehalt nachgewiesen werden. Die partielle Oxidation (POX) und die Dampfpreformierung (STR) konnten an dem Produktgas und den Temperaturmessungen voneinander unterschieden werden. Durch die Analysen ließ sich die Gegenwart von feinverteiltem Rhodium feststellen. Ein Großteil der Rhodiumdioxid Oberfläche wurde dabei detektiert. Das deutete an, eine der höchst aktiven Phasen der autothermen Reformierung des Diesels zu sein. Ebenfalls wurde eine große Menge der

Oberflächen von Cerdioxid und Lanthan in der dispergierten Phase des Katalysators gefunden. Cerdioxid und Lanthan verbessern die Katalysatoraktivität und erhöhen die Lebensdauer der Katalysatoren.

Resini et al. [186] untersuchten die Synthese von Wasserstoff auf kugelförmigen Pt-Sn/Al₂O₃- und Pt-Sn-Na/Al₂O₃-Katalysatoren mittels Dehydrierung eines Brennstoffes wie Diesel oder Kerosin. Der erste Katalysator besteht aus 5,0 Gew.-% Platin und 1,0 Gew.-% Zinn, der zweite Katalysator ist gleich aufgebaut, enthält allerdings zusätzlich 1 Gew.-% Natrium. Beide Katalysatoren wurden auf den Washcoat γ -Al₂O₃ aufgebracht. Im äußeren Bereich der Kugel wurde eine höhere Platinkonzentration detektiert als im inneren Bereich. Zinn hingegen wurde nur im äußeren Bereich der Kugel detektiert. Die untersuchten Materialien sind aktiv als Katalysatoren für eine teilweise Dehydrierung und eine Entschwefelung von Kerosin. Die Gegenwart von Schwefelverbindungen und Koksablagerungen beeinflusste die Wasserstoffproduktivität stark. Es kam zu einem rapiden Abfall im Verlauf der Versuchsdauer. Durch die Anwesenheit des Natrium-Kations ergab sich die höchste und stabilste Wasserstoffproduktion.

Das Themenfeld Alterung und Regeneration von Katalysatoren wurde im Projekt ADELHEID an die aktuellen Laborergebnisse und an die Schwerpunktbildung im Projekt angepasst. Seit Anfang 2012 konnten umfangreichere Grundlagenuntersuchungen begonnen werden. Die wissenschaftliche Ausrichtung bedingt, dass Katalysatormodifikationen und darauf basierende Materialeigenschaften und Prozessauswirkungen, wie katalytische Aktivität und Selektivität miteinander verglichen und diskutiert werden. Geheimhaltungsvereinbarungen, die üblicherweise mit kommerziellen Herstellern von Katalysatoren getroffen werden, verbieten aber Untersuchungen, die Rückschlüsse auf die Materialzusammensetzung und der Katalysatorstruktur geben. Daher sind die experimentellen Untersuchungen an für das ADELHEID-Projekt synthetisierten Materialien durchzuführen, die nicht einer solchen Geheimhaltungsvereinbarung unterliegen. Die erarbeiteten Regenerationsmethoden können dann zu einem späteren Zeitpunkt auf die Regeneration von kommerziellen Katalysatoren in technischen Reaktoren übertragen werden. Des Weiteren ist die Weitergabe von wichtigen Informationen über die Alterung der Reaktoren und deren Materialien an die ADELHEID-Partner möglich.

3.10.3 Katalysatorherstellung

Grundkörper der für diese Untersuchungen eingesetzten Katalysatorsysteme sind monolithische Blöcke aus Cordierith (Mg₂Al₄Si₅O₁₈) mit einem Durchmesser von 18 mm, einer Länge von 90 mm und einem Volumen von 23 ml. Die Grundkörper wurden bei der Fa. Rauschert gekauft. Die Beschichtung der Cordierith-Monolithe mit einem so genannten Washcoat zur Vergrößerung der Oberfläche und anschließend mit katalytisch aktiven Spezies wurde am Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT) der Universität Rostock durchgeführt. Dazu wurden zunächst Dispersionen der jeweiligen Washcoats hergestellt. Es wurden Disperal P2 von der Fa. Sasol als A₂O₃-Quelle, ZrO₂, CeO₂, Gd-CeO₂, Y-ZrO₂ von der Firma Aldrich und La-Al₂O₃ (hergestellt vom LIKAT) in H₂O suspendiert und mit einer Bindelösung vermischt. Die ausgeglühten Cordierith-Träger wurden vollständig mit dieser Dispersion getränkt und getrocknet. Das Beschichten und die anschließende Trocknung wurden so oft wiederholt, bis die Träger mit 10 Gew.-% Washcoat beladen waren. Danach wurde bei 800 °C kalzinert.

Im nächsten Schritt wurde eine $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung hergestellt. Dazu wurde $\text{RhCl}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ in H_2O gelöst. Diese Lösung wurde erhitzt, danach wurde eine KOH -Lösung zugetropft. Der gefällte Niederschlag von $\text{Rh}(\text{OH})_3$ wurde zentrifugiert und gewaschen. Anschließend wurde das $\text{Rh}(\text{OH})_3$ in HNO_3 gelöst. Für die Imprägnierung der beschichteten Cordierith-Träger mit einem Masseanteil von 1,0 Gew.-% an Rhodium bezogen auf die Gesamtmasse wurde die benötigte Menge der erhaltenen Rhodiumnitratlösung auf 10 ml verdünnt, die Träger damit getränkt und getrocknet. Der Vorgang wurde so oft wiederholt, bis die 10 ml $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung verbraucht waren. Die anschließende Kalzinierung wurde bei 700 °C durchgeführt.

3.10.4 Experimenteller Versuchsaufbau

Abb. 114 zeigt den Aufbau des Testreaktors zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der einzelnen Katalysatoren. Rechts oben am Kopf des Reaktors ist das Einlassrohr für das Gemisch aus Wasserdampf und Luft zu sehen. Wasserdampf wird in einem externen elektrischen Verdampfer erzeugt. Luft dient dabei als Trägergas. Direkt unter dem Reaktorkopf verjüngt sich der Reaktor auf einen inneren Durchmesser von nur noch 1,6 mm. An dieser Stelle wird durch ein auf der linken Seite angebrachtes Röhrchen der Kraftstoff in den Reaktor gedüst. Dadurch können in diesem Bereich in Abhängigkeit von den eingebrachten Stoffmengen Strömungsgeschwindigkeiten von mehr als 400 m/s entstehen. Diese Konstruktion soll gewährleisten, dass der Kraftstoff pulsationsfrei in Form von kleinen Tröpfchen in den Reaktor gedüst wird und direkt durch den Enthalpiestrom, den der Wasserdampf einbringt, vollständig verdampft. Unterhalb dieses Bereiches ist ein Flansch angebracht, der es ermöglicht, den Katalysator schnell zu wechseln. Im mittleren Bereich des Reaktors ist der Katalysator zu sehen, der die Aktivierungsenergie der zu untersuchenden autothermen Reformierung absenkt und somit den Betrieb des Reaktors bei Temperaturen unterhalb von ca. 1000 °C ermöglicht. Über dem Katalysator ist eine Schaumkeramik eingebracht worden, die zur weiteren Homogenisierung der Vermischung und Vergleichsmäßigung der Strömung dient.

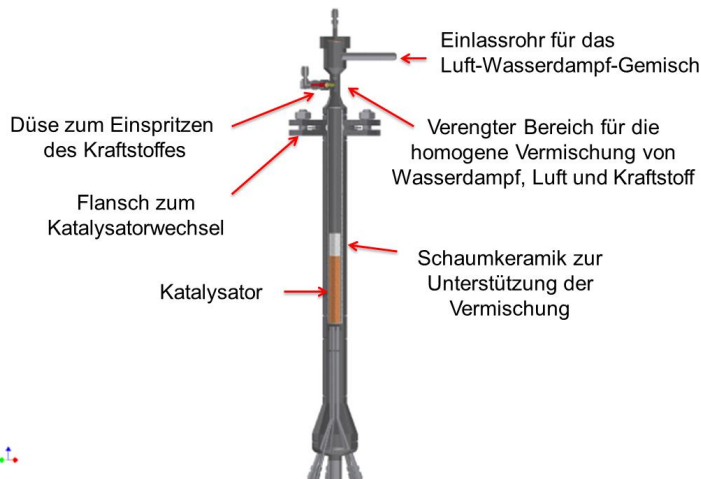


Abb. 114: Testreaktor zur experimentellen Ermittlung der katalytischen Aktivität der einzelnen Katalysatoren

3.10.5 Katalysatorcharakterisierung

3.10.5.1 Einfluss von Betriebsbedingungen der Reformierung auf die Gasqualität

Konkrete Ergebnisse zu Charakterisierung der sechs synthetisierten Katalysatorsysteme wurden durch die quantitative Bestimmung der Oberfläche unter Verwendung der Methode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) erzielt. Tab. 14 listet diese Ergebnisse auf.

Katalysatorsystem	BET-Oberfläche [m ² /g]
Rh/ γ -Al ₂ O ₃	84,5
Rh/ZrO ₂	5,1
Rh/Y-ZrO ₂	37,0
Rh/La-Al ₂ O ₃	64,9
Rh/CeO ₂	14,1
Rh/Gd-CeO ₂	14,6

Tab. 14: BET-Oberflächen der sechs synthetisierten Katalysatorsysteme

Tab. 14 zeigt, dass der Katalysator Rh/ γ -Al₂O₃ die größte BET-Oberfläche aufwies. Ob damit auch die größte katalytische Aktivität verbunden ist, konnten die folgenden Experimente zu Bestimmung der katalytischen Aktivität aufzeigen. Eine weitere oft entscheidende Größe, die die katalytische Aktivität prägt, ist die Reduzierbarkeit der aktiven Spezies des Katalysators im Zusammenspiel mit seinem Träger. Experimente zur Temperatur-programmierten Reduktion der aktiven Spezies auf den jeweiligen Katalysatoren wurden durchgeführt, um die Frage nach der Reduzierbarkeit der einzelnen Katalysatoren zu beantworten.

Im Rahmen des Projektes wurden sechs unterschiedliche Katalysatorsysteme hergestellt, die zum einen auf ihre katalytische Aktivität bezüglich der autothermen Reformierung und zum anderen auf mögliche Desaktivierungsmechanismen und Regenerationsmöglichkeiten untersucht werden sollten. Dies sind Rh/ γ -Al₂O₃, Rh/ZrO₂, Rh/Y-ZrO₂, Rh/La-Al₂O₃, Rh/CeO₂ und Rh/Gd-CeO₂. Für diesen Zwischenbericht werden Ergebnisse vorgestellt, die mit dem Katalysatorsystem Rh/ γ -Al₂O₃ unter Verwendung des synthetischen Kraftstoffes NExBTL-Diesel von der Fa. NesteOil aus Finnland erzielt wurden.

Abb. 104 zeigt die Konzentrationen an Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Methan im Produktgas der autothermen Reformierung bei Einsatz des Kraftstoffes NExBTL-Diesel. Als Katalysator wurde Rh/ γ -Al₂O₃ eingesetzt. Dabei wurde das molare H₂O/C-Verhältnis schrittweise verändert. Die Raumgeschwindigkeit wurde konstant bei 29.000 h⁻¹ gehalten.

Der Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Produktgase in Abb. 6 zeigt eine leichte Abhängigkeit vom molaren $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis. Mit abnehmendem Wert für das molare $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis stieg die Konzentration von CO von zirka 13,3 Vol.-% auf zirka 14,4 Vol.-% an, während die Konzentration an CO_2 von 9,1 Vol.-% auf 8,1 Vol.-% sank. Diese Tendenzen lassen sich dadurch erklären, dass das thermodynamische Gleichgewicht der Wassergas-Shiftreaktion auf die Seite der Produkte verschoben wird, wenn das molare $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis steigt. Dieser Erklärung folgend hätte auch die H_2 -Konzentration in Abb. 5 mit steigendem Partialdruck an Wasser ansteigen müssen. Dies wurde im Experiment jedoch nicht beobachtet. Ein einheitlicher Trend ist nicht ablesbar. Die CH_4 -Konzentration stieg mit sinkendem molarem $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis. Dies lässt sich mit dem Gleichgewicht der Methanisierung erklären. Höhere Partialdrücke an Wasser haben thermodynamisch bedingt geringere CH_4 -Konzentrationen zur Folge.

Generell lässt sich an Hand von Abb. 105 feststellen, dass sich die Konzentration an Wasserstoff im Produktgas nicht signifikant änderte, wenn die Raumgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Partialdrücken an Wasser variiert wurde.

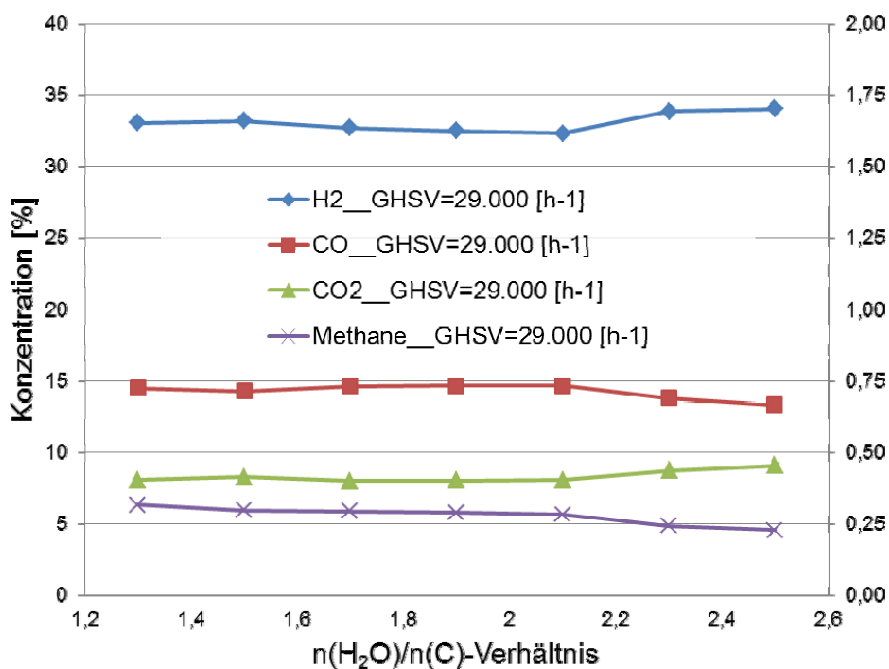


Abb. 104: H_2 -, CO -, CO_2 - und CH_4 -Konzentrationen als Funktion des molaren $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses bei konstanter Raumgeschwindigkeit, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(\text{O}_2)/n(\text{C}) = 0,47$, Ofentemperatur: 600°C , Katalysator: $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Abb. 106 und Abb. 107 zeigen die Temperaturen des Produktgases vor und im monolithischen Katalysator während der autothermen Reformierung bei Einsatz des Kraftstoffes NExBTL-Diesel. Dabei wurde das molare O_2/C -Verhältnis schrittweise verändert.

Zusätzlich wurde die Reaktion bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten durchgeführt. Als Katalysator wurde $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingesetzt.

Die vor dem Katalysator gemessenen Temperaturen zeigen in Abb. 106 eine deutliche Abhängigkeit vom molaren O_2/C -Verhältnis. Mit zunehmendem Wert für das molare O_2/C -Verhältnis stieg die Temperatur bei allen drei Raumgeschwindigkeiten kontinuierlich an. Bei der Raumgeschwindigkeit von 54.000 h^{-1} stieg sie von 449°C auf zirka 478°C , bei 41.000 h^{-1} von zirka 502°C auf zirka 549°C und bei 27.000 h^{-1} von zirka 573°C auf zirka 618°C . Verglichen mit der Temperaturen der Mischung aus Luft und Wasserdampf, die bei den Versuchen in Abb. 106 bei ca. 330°C lagen, sind diese Temperaturen des Gemisches aus verdampftem Kraftstoff, Luft und Wasserdampf unmittelbar vor dem Katalysator sehr hoch. Erklären lassen sie sich mit einer exothermen, homogenen Vorreaktion zwischen dem verdampftem Kraftstoff und dem Sauerstoff, der in der Luft enthalten ist. Abb. 106 zeigt, dass diese Vorreaktion durch steigende Partialdrücke an Sauerstoff gefördert wurde, wodurch die Temperaturen des Reaktionsmediums anstiegen. Des Weiteren zeigt Abb. 106, dass die Temperaturen vor dem monolithischen Katalysator umso höher waren, je niedriger die Raumgeschwindigkeiten und damit je höher die hydrodynamischen Verweilzeiten waren. Dies stellt eine logische Abhängigkeit dar. Längere Verweilzeiten der Reaktanten verstärkten das Ausmaß, in dem die homogene, exotherme Vorreaktion zwischen dem verdampften Kraftstoff und dem Sauerstoff ablief, wodurch die Temperaturen des Produktgases anstiegen.

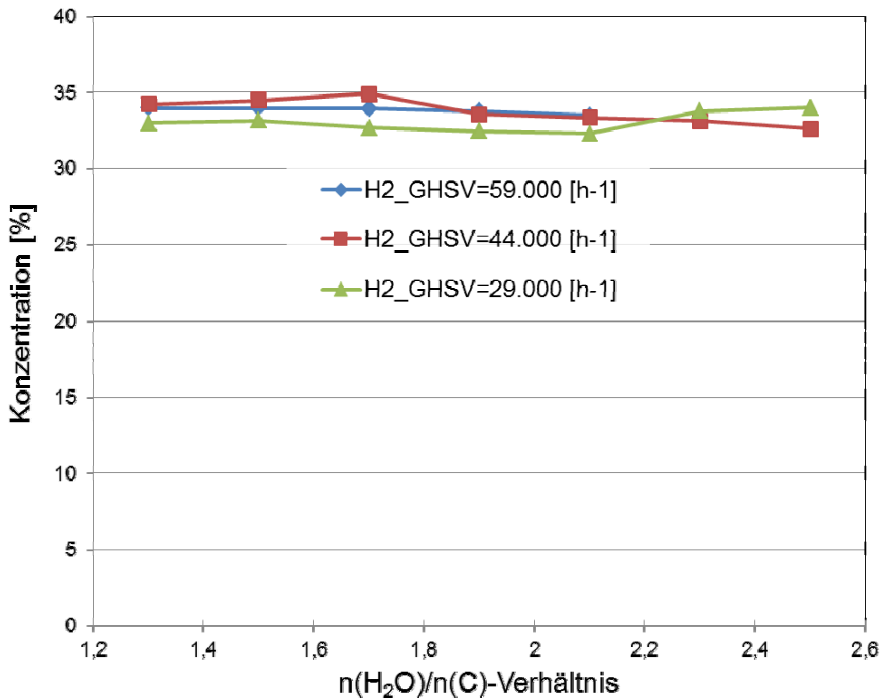


Abb. 105: H_2 -Konzentration als Funktion des molaren $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(\text{O}_2)/n(\text{C}) = 0,47$, Ofentemperatur: 600°C , Katalysator: $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

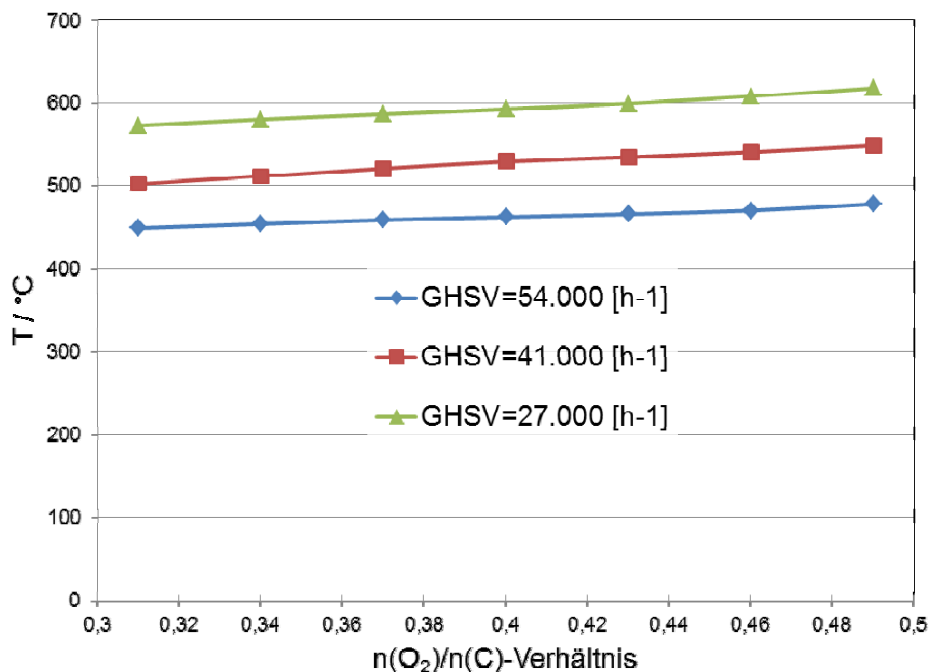


Abb. 106: Temperaturen vor dem Katalysator gemessen als Funktion des molaren O_2/C -Verhältnisses bei drei Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}) = 1,9$, Ofentemperatur: 600°C , Katalysator: $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Die nach 18 mm in axialer Richtung des Katalysators gemessenen Temperaturen in Abb. 107 stiegen ähnlich wie die Temperaturen vor dem Monolithen aus Abb. 106 mit steigendem Partialdruck des Sauerstoffs kontinuierlich an. Bei der Raumgeschwindigkeit von 54.000 h^{-1} stiegen sie von 780°C auf zirka 912°C , bei 41.000 h^{-1} von zirka 775°C auf zirka 899°C und bei 27.000 h^{-1} von zirka 760°C auf zirka 868°C . Auch hier lässt sich die beschriebene Tendenz dadurch erklären, dass die exotherme partielle Oxidation mit steigendem Partialdruck an Sauerstoff im Vergleich zur parallel ablaufenden endothermen Dampfreformierung des Kraftstoffes thermodynamisch kontrolliert bevorzugt ablief, wodurch die Temperaturen im Monolithen anstiegen. Die Abbildung zeigt außerdem, dass die Temperaturen vor allem bei höherem Partialdruck an Sauerstoff umso stärker anstiegen je höher die Raumgeschwindigkeit war. Frühere Untersuchungen von Pasel et al. [141] haben experimentell gezeigt, dass die Wärmeverluste eines Reaktors für die autotherme Reformierung umso größer ausfielen, je höher die Raumgeschwindigkeit war. Dies hätte niedrigere Temperaturen im Monolithen bei höheren Raumgeschwindigkeiten zur Folge und steht im Widerspruch zu den Ergebnissen aus dieser Abbildung. Gleichzeitig ist nach den Grundregeln der Thermodynamik jedoch bekannt, dass die absolute Bildungswärme einer Reaktion bei Teillast, also bei niedrigeren Raumgeschwindigkeiten, niedriger ist. Ein quantitativer Vergleich zwischen den Bildungswärmen bei niedrigen und hohen Raumgeschwindigkeiten mit den entsprechenden Wärmeverlusten bei niedrigen und hohen Raumgeschwindigkeiten zeigt, dass die "relativen Wärmeverluste" bei niedrigen

Raumgeschwindigkeiten deutlich höher sind. Für den Begriff „relative Wärmeverluste“ wurden die absoluten Wärmeverlusten in das Verhältnis zur absoluten Bildungswärme gesetzt. Als Konsequenz führten die höheren „relativen Wärmeverluste“ bei niedrigerer Raumgeschwindigkeit zu niedrigeren Temperaturen im Monolithen.

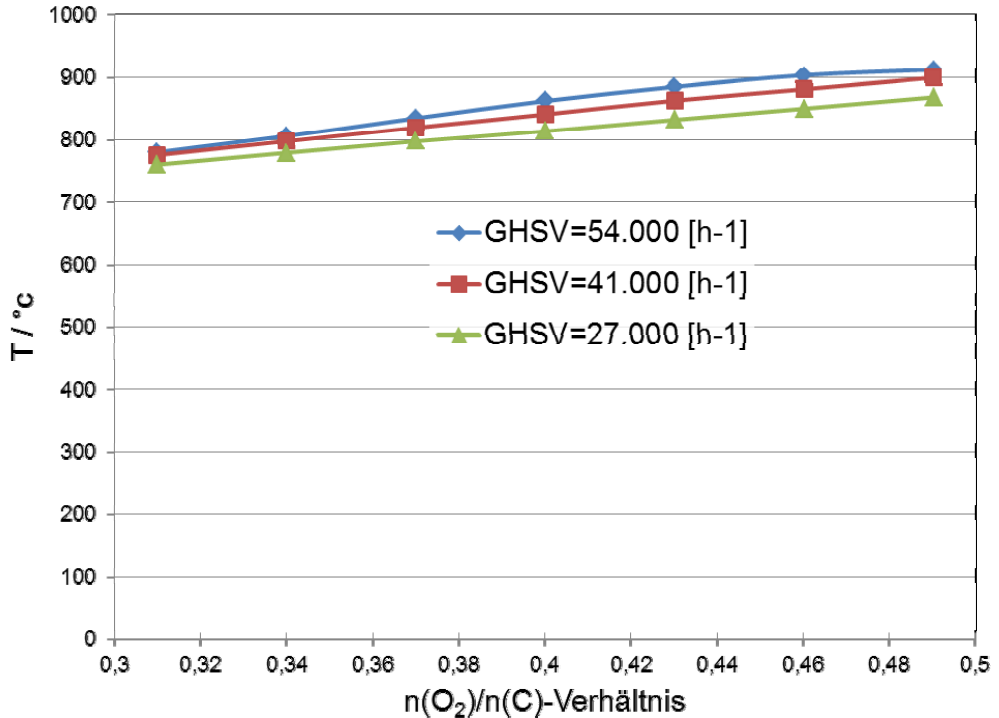


Abb. 107: Temperaturen nach 18 mm in axialer Richtung des Monolithen gemessen als Funktion des molaren O_2/C -Verhältnisses bei drei Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}) = 1,9$, Ofentemperatur: 600°C , Katalysator: $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

In Abb. 108 sind die Verläufe der Konzentrationen der einzelnen Produktgase als Funktion des O_2/C -Verhältnisses bei einer konstanten Raumgeschwindigkeit von 27.000 h^{-1} zu sehen. Erneut wurde NExBTL-Diesel verwendet. Als Katalysator wurde $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingesetzt. Die Abbildung zeigt eine leichte Abhängigkeit der Verläufe vom molaren O_2/C -Verhältnis. Mit abnehmendem Wert für das molare O_2/C -Verhältnis stieg die Konzentration von CO von zirka 15,1 Vol.-% auf zirka 17,5 Vol.-% an, während die Konzentration an CO_2 von 8,9 Vol.-% auf 10,6 Vol.-% stieg. Die Konzentration an Wasserstoff stieg zuerst mit sinkendem Partialdruck an Sauerstoff von ca. 32,7 Vol.-% auf 33,5 Vol.-% an und sank dann wieder bei weiter fallendem O_2/C -Verhältnis auf einen Wert von 32,5 Vol.-% ab. Die CH_4 -Konzentration stieg mit sinkendem molaren O_2/C -Verhältnis von ca. 0,3 Vol.-% auf ca. 0,5 Vol.-%. Die in Abb. 108 beschriebenen Konzentrationsverläufe wurden hauptsächlich bestimmt durch drei gleichzeitig ablaufende Prozesse, die sich zum Teil gegenläufig auswirkten und eine

Erklärung schwierig gestalten. Mit sinkendem O_2/C -Verhältnis wurde das Produktgas der Reformierung zum einen zunehmend weniger mit Stickstoff verdünnt, was ganz allgemein für alle anderen Komponenten bedeutet, dass ihre Anteile im Verhältnis steigen können. Dies ist in dieser Abbildung so auch zu beobachten. Gleichzeitig sanken die Temperaturen im Monolithen mit sinkendem Partialdruck an Sauerstoff signifikant wie in Abb. 107 ausführlich beschrieben. Dies bedeutet, dass die thermodynamischen Gleichgewichte der Wasser-Gas-Shiftreaktion und der Methanisierung mit sinkendem O_2/C -Verhältnis jeweils auf die Seite der Produkte verschoben wurden. D.h. weiter, die Konzentrationen an CH_4 und CO_2 – beides Produkte der Methanisierung bzw. der Shift-Reaktion – konnten ansteigen und den Trend durch die Verdünnung verstärken. Die Gehalte an CO und H_2 hätten dieser Erklärung folgend in Richtung niedriger O_2/C -Verhältnisse fallen (CO) bzw. weiter steigen müssen (H_2). Dies wurde in Abb. 108 jedoch nicht beobachtet.

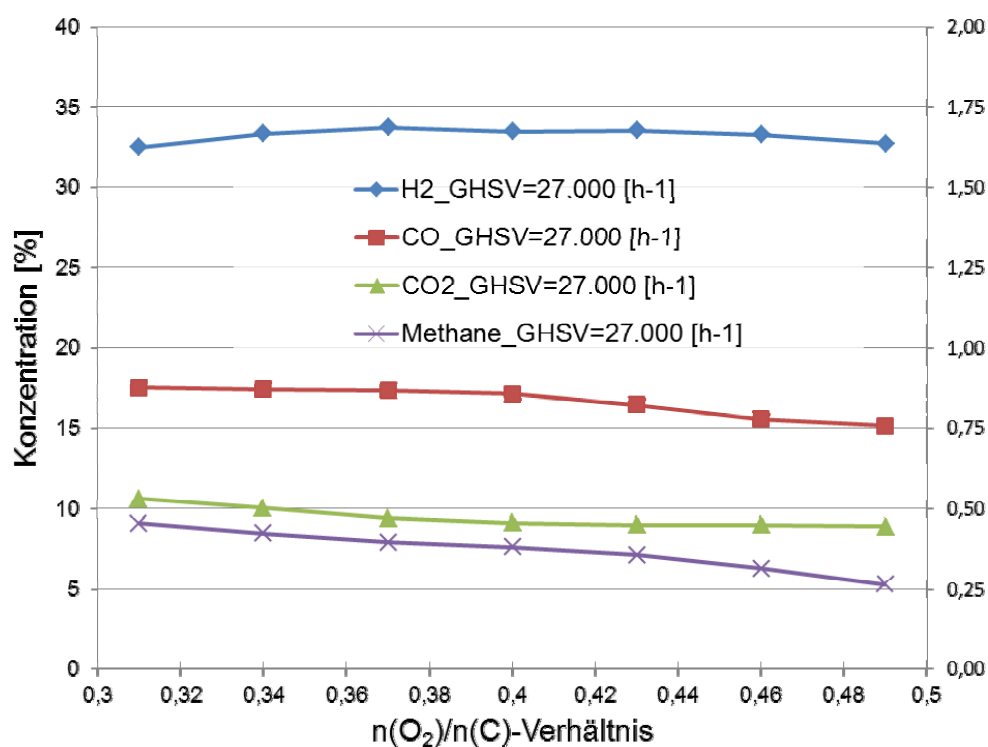


Abb. 108: H_2 -, CO -, CO_2 - und CH_4 -Konzentrationen als Funktion des molaren O_2/C -Verhältnisses bei konstanter Raumgeschwindigkeit, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(H_2O)/n(C) = 1,9$, Ofentemperatur: $600^\circ C$, Katalysator: $Rh/\gamma-Al_2O_3$.

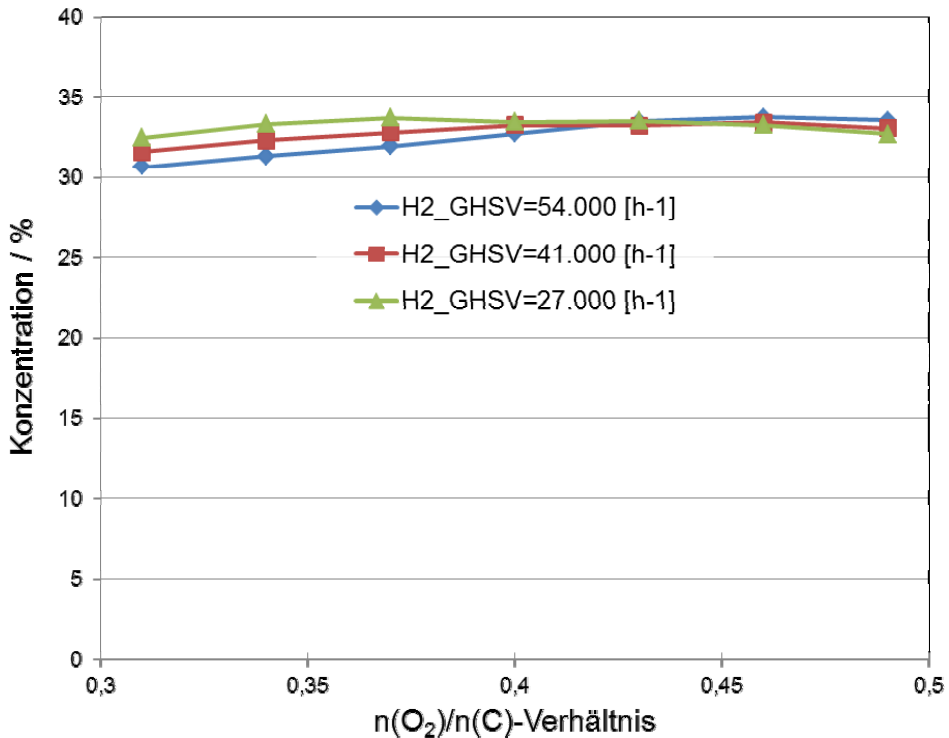


Abb. 109: H₂-Konzentration als Funktion des molaren O₂/C-Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, n(H₂O)/n(C) = 1,9, Ofentemperatur: 600°C, Katalysator: Rh/I_γ-Al₂O₃.

Nicht gezeigt in Abb. 108 ist, dass der Umsatz der Reformierung mit sinkendem Partialdruck an Sauerstoff stark von ca. 100 % auf ca. 70 % abfiel. Die Kohlenwasserstoffe wurden nicht mehr vollständig umgesetzt, sondern pyrolysierten teilweise auf dem Katalysator, was zur Desaktivierung seiner aktiven Zentren auch für die Wasser-Gas-Shiftreaktion führte. Die WGS-Reaktion konnte dadurch das thermodynamische Gleichgewicht nicht mehr erreichen. Als Folge daraus konnten die Konzentrationen an CO und H₂ nicht fallen bzw. weiter ansteigen. Im Fall von H₂ wurde auf diese Weise der oben beschriebene Effekt der abnehmenden Verdünnung durch N₂ sogar überkompensiert.

Generell lässt sich an Hand von Abb. 109 feststellen, dass sich die Konzentrationen an Wasserstoff im Reformat nicht signifikant änderten, wenn die Raumgeschwindigkeit bei unterschiedlichen O₂/C-Verhältnissen variiert wurde. Bei der Raumgeschwindigkeit 27.000 h⁻¹ stieg sie nur in den ersten drei Schritten von zirka 32,5 Vol.-% auf 33,7 Vol.-% und sank wieder um 1 Vol.-%. Im Fall der Raumgeschwindigkeit von 41.000 h⁻¹ stieg die Konzentration von zirka 31,6 Vol.-% auf ein Maximum von 33,4 Vol.-% im sechsten Schritt. Bei der Raumgeschwindigkeit von 54.000 h⁻¹ verhielt es sich ähnlich, sie stieg von zirka 30,7 Vol.-% auf ein Maximum von zirka 33,7 Vol.-% im sechsten Schritt. Einheitliche Trends oder Abhängigkeiten lassen sich nicht feststellen.

3.10.5.2 Vergleich unterschiedlicher Katalysatorsysteme

In diesem Abschnitt wird eine vergleichende Bewertung der katalytischen Aktivität aller sechs für die 1. Versuchsphase synthetisierten Katalysatorsysteme $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{La-Al}_2\text{O}_3$, Rh/CeO_2 , $\text{Rh}/\text{Gd-CeO}_2$, Rh/ZrO_2 und $\text{Rh}/\text{Y-ZrO}_2$ durchgeführt. Dazu wird in erster Linie die Konzentration an Wasserstoff im Produktgas herangezogen. Wasserstoff ist das Zielprodukt der autothermen Reformierung. Es wurden die molaren $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ - und O_2/C -Verhältnisse bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten bei Einsatz von NExBTL-Diesel und Ultimate-Diesel in weiten Bereichen variiert. Ziel dieser Versuchsreihen war es zum einen, experimentell herauszufinden, welche der sechs Proben unter den gewählten Reaktionsbedingungen am aktivsten war. Der Washcoat dieses Katalysators soll die Basis für die Katalysatoren für die 2. Versuchsphase sein, in der die aktive Komponente (Pt, Ru, Ni, Rh und Legierungen daraus) variiert werden wird. Zum anderen sollte eine Desaktivierung der Katalysatoren durch die Wahl von rauen Reaktionsbedingungen mit niedrigen Werten für die $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ - und O_2/C -Verhältnisse ausgelöst werden.

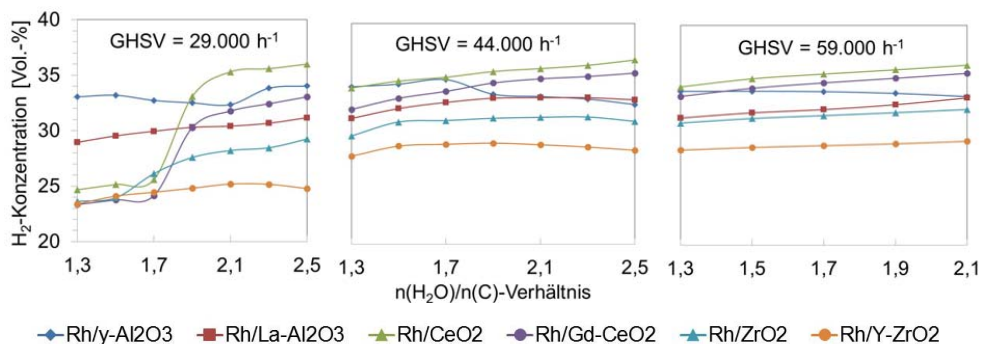


Abb. 110: H_2 -Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(\text{O}_2)/n(\text{C}) = 0,47$. Entnommen aus Pasel et al. [142]. Reproduced by permission of Elsevier.

Die folgenden Abbildungen beschäftigen sich zunächst mit den Auswirkungen der rauen Reaktionsbedingungen und einem Vergleich der katalytischen Aktivitäten der einzelnen Katalysatoren untereinander. Abb. 110 zeigt in diesem Zusammenhang die H_2 -Konzentrationen als Funktion des $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten unter Einsatz von NExBTL-Diesel, die mit den sechs untersuchten Katalysatoren $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{La-Al}_2\text{O}_3$, Rh/CeO_2 , $\text{Rh}/\text{Gd-CeO}_2$, Rh/ZrO_2 und $\text{Rh}/\text{Y-ZrO}_2$ erzielt wurden. Das $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis wurde bei den niedrigeren Raumgeschwindigkeiten zwischen 2,5 und 1,3 und bei der mittleren Raumgeschwindigkeit von 59.000 h⁻¹ aus experimentellen Gründen nur zwischen 2,1 und 1,3 variiert. Es wurden demnach mit jedem Katalysator 19 Versuchspunkte angefahren. Der Katalysator wurde beim Übergang zwischen den einzelnen Raumgeschwindigkeiten nicht ausgetauscht, so dass jede einzelne Versuchsreihe mit dem jeweiligen Katalysatorsystem ein Alterungsexperiment darstellt. Jede Versuchsreihe wurde begonnen bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von 59.000 h⁻¹ und einem $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis von 2,1. Abb. 110 ist also von rechts nach links zu interpretieren. Es

wird deutlich im rechten Diagramm in Abb. 110, dass die beiden Katalysatoren Rh/CeO₂ und Rh/Gd-CeO₂ zu Beginn ihrer Versuchsreihe die höchsten H₂-Konzentrationen mit 36,4 Vol.-% bzw. 35,7 Vol.-% aufwiesen. Die Konzentrationen verringerten sich vor dem Übergang zur mittleren Raumgeschwindigkeit von 44.000 h⁻¹ auf Werte von 34,4 Vol.-% bzw. 33,6 Vol.-%. Dieser Abfall lässt sich mit einer Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts der Wasser-Gas-Shift Reaktion zu den Edukten CO und H₂O erklären, wenn das H₂O/C-Verhältnis sinkt. Der Katalysator Rh/Y-ZrO₂ zeigte die mit Abstand geringsten H₂-Konzentrationen mit Werten zwischen 29,5 Vol.-% und 28,7 Vol.-%. Der Katalysator Rh/ γ -Al₂O₃ wies ein abweichendes Verhalten mit ansteigenden Werten für die H₂-Konzentration bei sinkendem H₂O/C-Verhältnis von 33,4 Vol.-% auf 34,0 Vol.-% auf.

Im mittleren Diagramm in Abb. 110 sind sehr ähnliche Verläufe detektiert worden. Erneut wiesen die Katalysatoren Rh/CeO₂ und Rh/Gd-CeO₂ die höchsten H₂-Konzentrationen unter den sechs untersuchten Proben auf. Rh/Y-ZrO₂ zeigte auch in diesem Fall die geringsten Werte für die H₂-Konzentration. Erneut war im Fall des Katalysators Rh/ γ -Al₂O₃ ein abweichendes Verhalten mit steigenden Werten für die H₂-Konzentrationen bei sinkendem H₂O/C-Verhältnis zu beobachten. Ein Vergleich zwischen dem rechten und dem mittleren Diagramm in dieser Abbildung lässt keine Anzeichen für eine Alterung der sechs Katalysatoren erkennen. Nach dem Übergang zu einer mittleren Raumgeschwindigkeit von 29.000 h⁻¹ wurden jedoch deutliche Veränderungen in den Verläufen der H₂-Konzentrationen vor allem bei den Katalysatoren Rh/CeO₂, Rh/Gd-CeO₂, Rh/ZrO₂ und Rh/Y-ZrO₂ detektiert, die auf eine Alterung dieser Proben schließen lassen. Im Fall von Rh/CeO₂ zum Beispiel zeigten die H₂-Konzentrationen zu Beginn bei H₂O/C-Verhältnissen zwischen 2,5 und 2,1 noch Werte im Bereich zwischen 35 Vol.-% und 36 Vol.-% und waren damit in etwa genauso hoch wie zu Beginn der Versuchsreihe. Im weiteren Verlauf des Experimentes bei H₂O/C-Verhältnissen zwischen 2,1 und 1,7 verringerte sich die H₂-Konzentrationen jedoch stark auf Werte von ungefähr 25 Vol.-%. Auf diesem Niveau verblieben die H₂-Konzentrationen bis zum Ende der Versuchsreihe. Ähnliche, nicht ganz so ausgeprägte Verläufe wurden mit den Katalysatoren Rh/Gd-CeO₂ und Rh/ZrO₂ gefunden. Im Fall von Rh/Y-ZrO₂ verschob sich das niedrigere Niveau für die H₂-Konzentrationen weiter zu Werten unterhalb von 25 Vol.-%. Lediglich die Katalysatoren Rh/La-Al₂O₃ und vor allem Rh/ γ -Al₂O₃ zeigten Verläufe der H₂-Konzentrationen, die nicht auf eine starke Desaktivierung der aktiven Katalysatorzentren schließen lassen. Im Fall des Rh/ γ -Al₂O₃ bewegten sich die Werte für die H₂-Konzentrationen zwischen 34 Vol.-% und 33 Vol.-% und waren damit genauso hoch wie zu Beginn der Versuchsreihe.

In Abb. 111 sind die parallel zu den H₂-Konzentrationen detektierten Konzentrationen an CO als Funktion des H₂O/C-Verhältnisses aufgetragen. Es wurden demnach die gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Ermittlung der H₂-Konzentrationen eingestellt. Die Verläufe der CO-Konzentrationen in den drei Diagrammen dieser Abbildung untermauern die Erläuterungen, die zur Erklärung der Verläufe der H₂-Konzentrationen gegeben wurden. Bei allen Katalysatoren und bei jeder Raumgeschwindigkeit stiegen die CO-Konzentrationen mit sinkendem Wert für das H₂O/C-Verhältnis. Die Katalysatoren Rh/CeO₂ und Rh/Gd-CeO₂, die die höchsten H₂-Konzentrationen aufwiesen, zeigten dabei die geringsten Konzentrationen an CO. Niedrigere Partialdrücke an Wasser im Eduktgas verschoben das thermodynamische Gleichgewicht der parallel zur autothermen Reformierung auf dem gleichen Katalysator ablaufenden Wasser-Gas-Shift Reaktion auf die Seite der Edukte, auf der auch das CO steht.

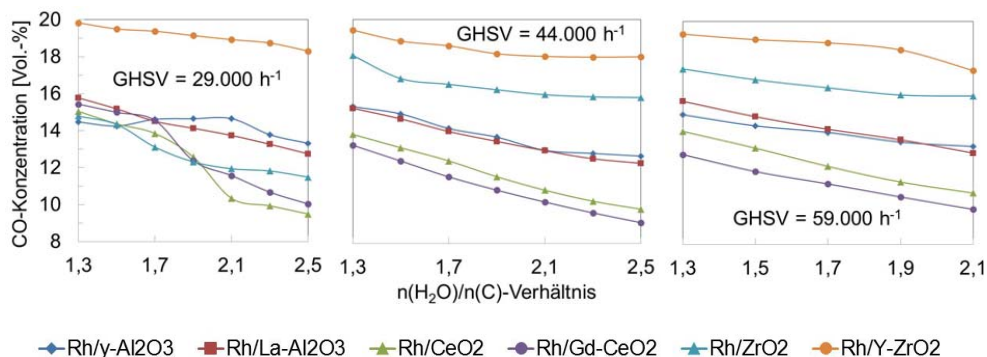


Abb. 111: CO-Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnisses bei drei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(\text{O}_2)/n(\text{C}) = 0,47$ Entnommen aus Pasel et al. [142]. Reproduced by permission of Elsevier.

Bei genauerer Analyse des linken Diagramms in Abb. 111 fällt auf, dass im Fall der Katalysatoren Rh/CeO_2 , $\text{Rh}/\text{Gd-CeO}_2$, Rh/ZrO_2 und $\text{Rh}/\text{Y-ZrO}_2$ kein starker oder gar sprunghafter Anstieg der CO-Konzentration zu verzeichnen war, der den oben beschriebenen Verläufen der H_2 -Konzentrationen entsprechen könnte. Daraus lässt sich schließen, dass die beobachteten starken Abfälle der H_2 -Konzentrationen nicht nur auf eine Desaktivierung der Katalysatoren bezüglich der Wasser-Gas-Shift Reaktion zurückzuführen sind. Auch die Aktivität der Katalysatoren Rh/CeO_2 , $\text{Rh}/\text{Gd-CeO}_2$, Rh/ZrO_2 und $\text{Rh}/\text{Y-ZrO}_2$ für die autotherme Reformierung wurde durch die rauen Reaktionsbedingungen mit zum Teil sehr niedrigen $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnissen verringert.

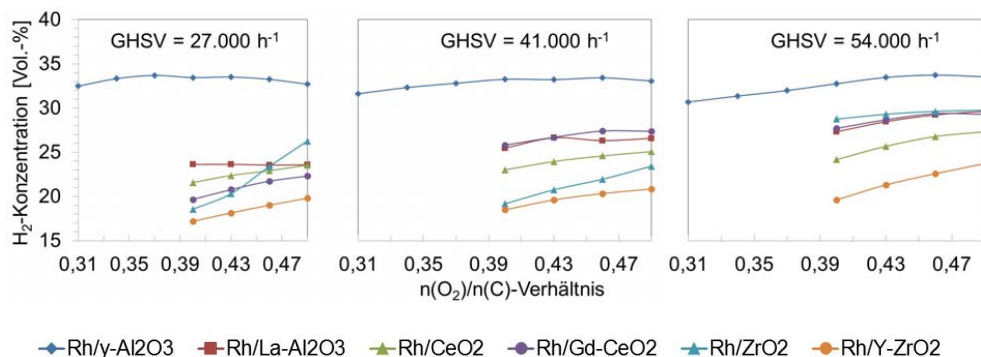


Abb. 112: H_2 -Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren O_2/C -Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: NExBTL-Diesel, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}) = 1,90$ Entnommen aus Pasel et al. [142]. Reproduced by permission of Elsevier.

In Abb. 112 sind die H_2 -Konzentrationen in Abhängigkeit vom molaren O_2/C -Verhältnis aufgetragen, die mit allen sechs Katalysatoren bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten erzielt wurden. Dabei wurde NExBTL-Diesel als Kraftstoff eingesetzt. Jede Versuchsreihe wurde begonnen bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von 54.000 h^{-1} und einem O_2/C -Verhältnis von 0,49. Auch Abb. 112 ist somit von rechts nach links zu lesen. Es wurden dieselben Katalysatoren wie bei dem Experiment zur Variation des H_2O/C -Verhältnisses eingesetzt. D.h., dass einige der Proben wie oben beschrieben schon vorgealtert waren, bevor die Versuchsreihe begann. Analog zu der Untersuchung mit unterschiedlichem Partialdruck an Wasser wurde auch in diesem Fall der Katalysator nicht getauscht, bevor eine neue mittlere Raumgeschwindigkeit eingestellt wurde. Das Alterungsexperiment wurde somit fortgesetzt. Nur im Fall des Katalysators $Rh/\gamma-Al_2O_3$ konnte das O_2/C -Verhältnis zwischen 0,49 und 0,31 variiert werden. Im Verlauf dieser Versuchsreihe aus 21 einzelnen Versuchspunkten zeigte sich leider, dass bei niedrigen O_2/C -Verhältnissen (0,37 – 0,31) der Umsatz an Kohlenwasserstoffen signifikant verringert war. Dies ließ sich daran erkennen, dass sich eine große Menge an öligen Rückständen auf dem Kondensat der autothermen Reformierung sammelte, die zum Teil so groß war, dass die verfahrenstechnische Komponente im Versuchsmodul zur Trennung von Kondensat und Gasphase wiederholt verstopft wurde und dann nicht mehr funktionsfähig war und gereinigt werden musste. Aus diesem Grund konnten die Versuchsreihen mit den Katalysatoren $Rh/La-Al_2O_3$, Rh/CeO_2 , $Rh/Gd-CeO_2$, Rh/ZrO_2 und $Rh/Y-ZrO_2$ nur bei O_2/C -Verhältnissen zwischen 0,49 und 0,40 durchgeführt werden.

Die drei Diagramme in Abb. 112 ähneln sich untereinander sehr. In jedem Fall zeigte der Katalysator $Rh/\gamma-Al_2O_3$, der während des Experimentes zur Variation des H_2O/C -Verhältnisses die geringsten Zeichen einer Desaktivierung gezeigt hatte, die mit Abstand höchsten Werte für die H_2 -Konzentrationen. Sie bewegten sich bei allen drei mittleren Raumgeschwindigkeiten im Bereich zwischen ca. 31,0 Vol.-% und 33,5 Vol.-%. Wird der Wert von 33,5 Vol.-% zu Beginn dieser Versuchsreihe (mittlere Raumgeschwindigkeit von 54.000 h^{-1} , O_2/C -Verhältnis von 0,49) verglichen mit dem entsprechenden Wert am Ende der Versuchsreihe (mittlere Raumgeschwindigkeit von 27.000 h^{-1} , O_2/C -Verhältnis von 0,31), der 32,5 Vol.-% betrug, kann keine signifikante Desaktivierung des Katalysators $Rh/\gamma-Al_2O_3$ durch die herausfordernden Reaktionsbedingungen dieser Versuchsreihe erkannt werden. Die Konzentrationsverläufe der anderen fünf Katalysatoren liegen in allen drei Diagrammen deutlich unter dem für das $Rh/\gamma-Al_2O_3$. $Rh/La-Al_2O_3$, Rh/ZrO_2 , $Rh/Gd-CeO_2$ wiesen im rechten Diagramm bei einer mittleren Raumgeschwindigkeit von 54.000 h^{-1} H_2 -Konzentrationen zwischen 28 Vol.-% und 30 Vol.-% auf. Im Fall von Rh/ZrO_2 und $Rh/Gd-CeO_2$ sind diese Werte deutlich höher als zum Ende der Versuchsreihe zur Variation des H_2O/C -Verhältnisses, beim $Rh/La-Al_2O_3$ sind die entsprechenden Werte vergleichbar. Die Probe Rh/CeO_2 weist im rechten Diagramm niedrigere H_2 -Konzentrationen zwischen 24 Vol.-% und 27 Vol.-% auf. Auch diese Werte sind etwas höher als die entsprechenden Konzentrationen am Ende der Versuchsreihe zum Einfluss des Partialdrucks an Wasserdampf. Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass die Variation des O_2/C -Verhältnisses zwischen 0,49 und 0,40 bei einem H_2O/C -Verhältnis von 1,9 auf die Katalysatoren $Rh/La-Al_2O_3$, Rh/CeO_2 , $Rh/Gd-CeO_2$ und Rh/ZrO_2 einen aktivierenden Einfluss hatte. Es ist möglich, dass unter diesen Reaktionsbedingungen kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf den Katalysatoren, die sich bei der Untersuchung zum Einfluss des H_2O/C -Verhältnisses gebildet hatten, zunächst wieder abgebrannt wurden. Dadurch wurden aktive Rh-Zentren auf den

jeweiligen Washcoats vorübergehend wieder für die Reaktanten zugänglich. Lediglich der Katalysator Rh/Y-ZrO₂, der im rechten Diagramm sehr niedrige Werte für die H₂-Konzentrationen zwischen 20 Vol.-% und 24 Vol.-% aufweist, zeigte keine Anzeichen für eine Reaktivierung. Im weiteren Verlauf der Versuchsreihe zur Variation des O₂/C-Verhältnisses bei mittleren Raumgeschwindigkeiten von 41.000 h⁻¹ bzw. 27.000 h⁻¹ kann beobachtet werden, dass sich die katalytischen Aktivitäten der Proben Rh/La-Al₂O₃, Rh/CeO₂, Rh/Gd-CeO₂, Rh/ZrO₂ und Rh/Y-ZrO₂ verringerten. Besonders stark verschlechterte sich der Katalysator Rh/ZrO₂ bei der mittleren Raumgeschwindigkeit von 27.000 h⁻¹. Denkbar ist hier erneut die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen unter sauerstoffarmen Reaktionsbedingungen als Grund für die Desaktivierung.

Die folgenden Abbildungen beschäftigen sich mit sehr ähnlichen Versuchsreihen zur Untersuchung des Einflusses des H₂O/C- und des O₂/C-Verhältnisses bei unterschiedlichen mittleren Raumgeschwindigkeiten auf den Ablauf des Reaktionsschemas der autothermen Reformierung. In diesen Fällen wurde jedoch der aromatenhaltige Kraftstoff Ultimate-Diesel eingesetzt. Die in diesem Kraftstoff enthaltenen aromatischen Substanzen wie Benzol, Toluol oder Naphthalin können mesomere Grenzstrukturen ausbilden und sind dadurch chemisch wesentlich stabiler als ähnliche aliphatische Komponenten im Kraftstoff. Es ist schwieriger und erfordert höhere Temperaturen bzw. einen aktiveren Katalysator, diese Substanzen in der autothermen Reformierung umzusetzen. Für jeden Versuchspunkt innerhalb dieser Versuchsreihen wurden dieselben bereits vorgealterten Katalysatoren eingesetzt, die schon bei den Experimenten mit dem NExBTL-Diesel eingesetzt worden waren. Bei den beiden folgenden Abbildungen wurden die Experimente wie schon zuvor bei hohen mittleren Raumgeschwindigkeiten und hohen Werten für die jeweiligen Verhältnisse begonnen, so dass die Abbildungen wieder von rechts nach links zu interpretieren sind. Die induzierte Alterung der Katalysatoren wurde fortgeführt.

Es wird deutlich in Abb. 113 und Abb. 114, dass der Katalysator Rh/ γ -Al₂O₃ wie schon bei Einsatz von NExBTL-Diesel auch bei Verwendung von Ultimate-Diesel die höchsten H₂-Konzentrationen zeigte. Sie lagen in beiden Versuchsreihen mit Ultimate-Diesel fast durchgängig im Bereich zwischen 31 Vol.-% und 33 Vol.-%. Die H₂-Konzentrationen der Probe Rh/ γ -Al₂O₃ waren damit nur geringfügig niedriger als die Werte, die im Verlauf der 1. Versuchsreihe mit NExBTL-Diesel erzielt wurden und zwischen 33 Vol.-% und 34 Vol.-% lagen. Es konnte in den dargestellten Experimenten somit nur eine leichte Desaktivierung des Katalysators festgestellt werden. Ein ganz anderes Bild bietet der Katalysator Rh/La-Al₂O₃, bei dem im Vergleich zum Rh/ γ -Al₂O₃ lediglich La zur Stabilisierung hinzugefügt worden ist. Die beiden Abbildungen belegen, dass sich die H₂-Konzentrationen im Verlauf der beiden Versuchsreihen von Werten im Bereich von 24 Vol.-% auf zum Schluss nur noch etwas mehr als 8 Vol.-% verringerten. Durch die beiden Versuchsreihen mit Ultimate-Diesel als Kraftstoff wurde dieser Katalysator stark desaktiviert. Unter den vier verbliebenen Katalysatoren waren die auf CeO₂ basierenden Proben Rh/CeO₂ und Rh/Gd-CeO₂ die aktivsten. Beim Rh/CeO₂ war in beiden Versuchsreihen keine zusätzliche Desaktivierung zu erkennen. Die H₂-Konzentrationen lagen zum Schluss der Reihe zur Variation des O₂/C-Verhältnisses bei ca. 28 Vol.-%. Dieser Wert ist allerdings deutlicher niedriger als der zu Beginn der Versuchsreihen zur Alterung der Katalysatoren, als über 36 Vol.-% gemessen werden konnten. Ähnlich verhält es sich im Fall des Rh/Gd-CeO₂. Von anfänglich mehr als 35 Vol.-% zu Beginn der Versuchsreihen in Abb. 110 verringerten sich die H₂-Konzentrationen auf Werte von ca. 25 Vol.-% zum Schluss der Alterungsexperimente.

Überraschend hoch waren die H_2 -Konzentrationen der auf ZrO_2 basierenden Katalysatoren Rh/ZrO_2 und $Rh/Y-ZrO_2$ bei Einsatz von Ultimate-Diesel. Es wurden mit diesen Proben bei Variation des O_2/C -Verhältnisses H_2 -Konzentrationen zwischen 22 Vol.-% und 26 Vol.-% mit steigender Tendenz im Verlauf der Versuchsreihe gemessen. Am Ende des gesamten Alterungsexperiments lag die H_2 -Konzentration im Fall von Rh/ZrO_2 bei 26,4 Vol.-%, die von $Rh/Y-ZrO_2$ bei 24,3 Vol.-%. Diese Werte sind deutlich höher als zum Ende der entsprechenden Versuchsreihe mit NExBTL-Diesel, als sie weit unter 20 Vol.-% lagen. Offensichtlich kam es mit diesen beiden Katalysatoren zu einer Reaktivierung zahlreicher katalytisch aktiver Zentren.

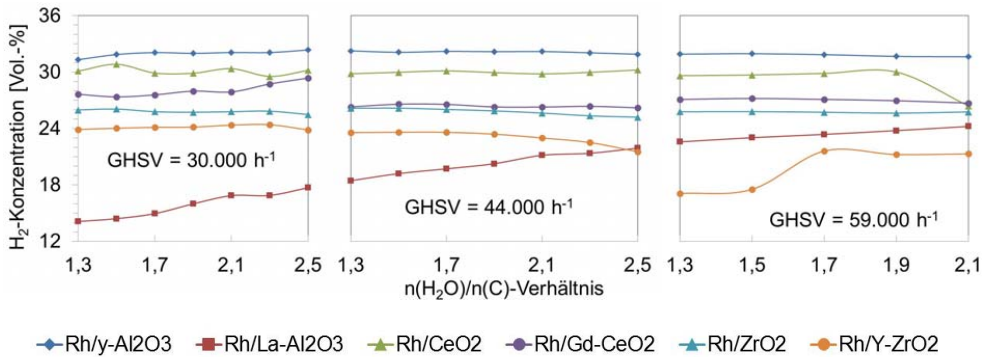


Abb. 113: H_2 -Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren H_2O/C -Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel, $n(O_2)/n(C) = 0,47$ Entnommen aus Pasel et al. [142]. Reproduced by permission of Elsevier.

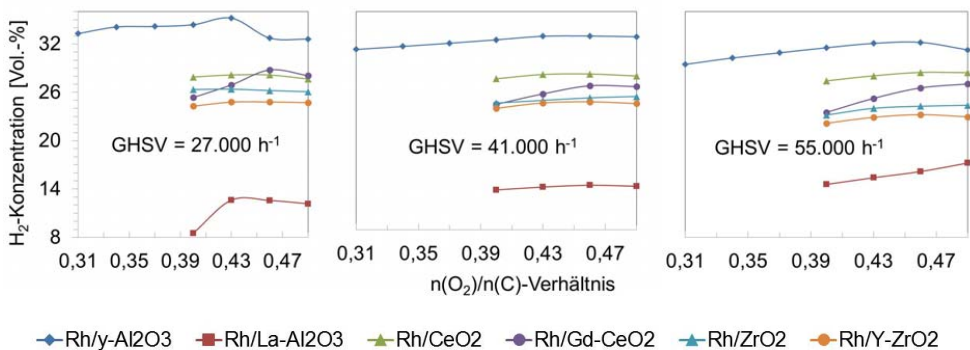


Abb. 114: H_2 -Konzentrationen mit allen sechs Katalysatoren als Funktion des molaren O_2/C -Verhältnisses bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, Kraftstoff: Ultimate-Diesel, $n(H_2O)/n(C) = 1,90$ Entnommen aus Pasel et al. [142]. Reproduced by permission of Elsevier.

3.10.6 Schlußfolgerungen

Die Charakterisierung der Katalysatorsysteme umfasst die Analysemethoden:

- Thermogravimetrie zur Bestimmung der Menge an Kohlenstoff auf gealterten Proben und die
- temperaturprogrammierte Reduktion zur Analyse der Redox-Aktivität auf frischen & gealterten Proben

Die einzelnen experimentellen Ergebnisse werden in einer wissenschaftlichen Publikation und im öffentlich zugänglichen Abschlußbericht dokumentiert. Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden. Es existieren zwei unterschiedliche Mechanismen für die Desaktivierung der Katalysatoren:

- Bedeckung der aktiven Katalysatorzentren durch kohlenstoffhaltige Ablagerungen
- Verringerung der Reduzierbarkeit der aktiven Komponente

Der erste Mechanismus kann teilweise durch milde oxidative Regenerierung rückgängig gemacht werden. Beim zweiten Degradationsmechanismus ist die Möglichkeit einer Reeneration fraglich. Hohe Temperaturen (größer 600 °C) führen zu starken Wechselwirkungen mit der oxidischen Oberfläche und der von neuen Verbindungen mit dem Oxid. Hier ist eine Optimierung des Katalysators über die Einbindung von Promotoren denkbar. Dies könnte nur in Kooperation mit einem Katalysatorhersteller realisiert werden.

3.11 Post-Mortem Analyse

3.11.1 Düsencharakterisierung

Um die Ursachen für das schlechtere Umsatzverhalten beim Test des ATR AH1 aufzuklären, wurden Post-Mortem Untersuchungen der verwendeten Einspritzdüsen in die Projektplanung einbezogen.

Mit dem gesamten Düsenbestand werden folgende Untersuchungsschritte durchgeführt:

- REM-Aufnahmen der Düsen im Ist-Zustand nach Lieferung;
- Videoaufnahmen des Sprühbilds der unbehandelten Düsen und Auswertung;
- Reinigung der Düsen;
- REM-Aufnahmen der Düsen nach Reinigung;
- Videoaufnahmen des Sprühbilds der Düsen nach Reinigung und Auswertung;

In Abb. 115 und Abb. 116 sind die einige Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Die links abgebildete Düse in Abb. 115 weist einen Kragen um die Bohrung auf, der nachweislich das Sprühbild beeinflusst. Wird Material durch die Senkung der Bohrung in den Bereich des Sprühwinkels gedrückt, ergibt sich eine Störung des Sprühbilds. Bei Drücken von 20 bar bildet sich ein akzeptables, aber nicht ideales Sprühbild aus. Bei 7,8 bar wird ebenfalls ein gutes Sprühbild erwartet, welches die Düse aber nicht aufzeigen kann. Die rechts abgebildete Düse wurde offensichtlich nachgearbeitet. Die Senkung der Bohrung ist kaum

noch vorhanden. Wieder wird der Sprühwinkel beeinflusst, das Sprühbild ist einseitig abgelenkt. Zudem sind die Bohrungsdurchmesser mit 159 μm und 168 μm größer als die Vorgabe von 150 μm . Abb. 116 zeigt Düsen, die Ende 2012 gefertigt wurden. Der Bohrungsdurchmesser liegt bei 151,8 μm und weicht nur um 1,2 % von der Vorgabe ab. Die Drallkanäle sind sauber ausgearbeitet worden. Die Düse muss noch getestet werden. Es wird eine deutliche Verbesserung der Sprühbilder erwartet.

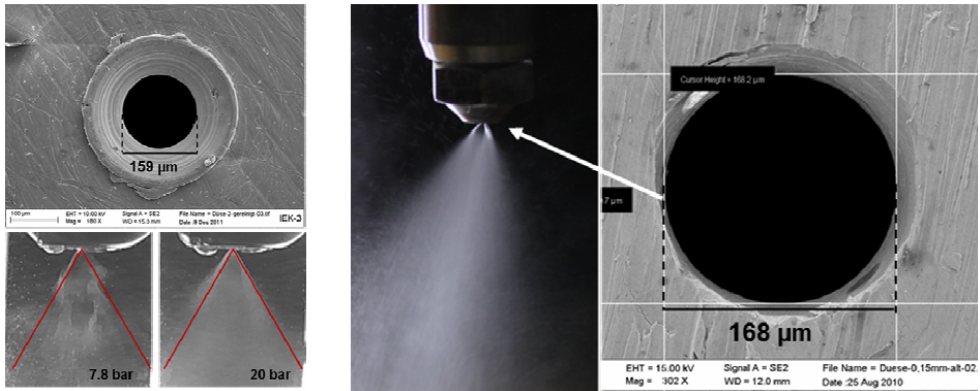


Abb. 115: REM-Aufnahmen der Bohrungsöffnung und Sprühbilder von zwei Düsen mit Fertigungsfehlern. *Entnommen aus Peters et al. [86]. Reproduced by permission of Elsevier.*

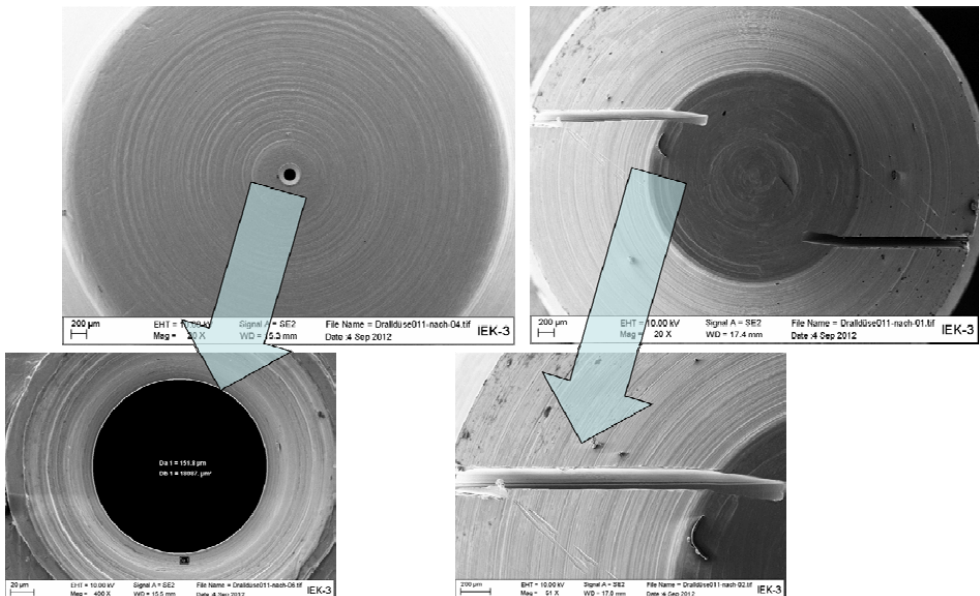


Abb. 116: REM-Aufnahmen der Bohrungsöffnung und der Drallkanäle einer Düse aus jüngster Vergangenheit. Die Düse wurde zuvor von organischen Rückständen gereinigt.

3.11.2 Post-Mortem Analyse AH1

Nach dem Betrieb des Reformers vom Typ ATR AH1 im Rahmen der Abschlußarbeit von Flachsenberg [150] wurde der verwendete ATR AH1 einer Post-Mortem Analyse unterzogen. Die Abbildungen Abb. 117 bis Abb. 120 zeigen Bildaufnahmen unterschiedlicher charakteristischer Baugruppen nach dem Testbetrieb.

Abb. 117 zeigt Post-Mortem Aufnahmen des Reformierungskatalysators und einem Bauelement der Mischkammer zur Luftdosierung. Es sind keine Ablagerungen auf den Oberflächen zu erkennen. Die leichten Beschädigungen am Katalysator sind bei der Einführung der Thermoelemente in die Katalysatorkanäle entstanden.

Abb. 129 zeigt Post-Mortem Aufnahmen der inneren Einbaurohre zur Abtrennung der Wärmeaustauscherkammern. Es sind schwarze, kohlenstoffhaltige Ablagerungen an der Außenfläche des inneren Umlenkrohrs und dem Inneren des äußeren Druckbehälters zu finden.

Abb. 130 zeigt Post-Mortem Aufnahmen der Rohrwendel zur Überhitzung des Wasserdampfs im inneren des gewickelten Rohres. Jedes zweite Rohr weist nadelförmige Ablagerungen an der Oberfläche der Rohrwendel auf. Diese sind Bereiche an denen das umströmende Produktgas durch das innen strömende kältere Dampf/ Luftgemisch stark abgekühlt wird. Die zurückführende Rohrwendel enthält ein wärmeres Dampf/ Luftgemisch und zeigt solche Ablagerungen nicht.



Abb. 117: Post-Mortem Aufnahmen des Reformierungskatalysators und einem Bauelement der Mischkammer zur Luftdosierung



Abb. 129: Post-Mortem Aufnahmen der inneren Einbaurohre zur Abtrennung der Wärmeaustauscherkammern



Abb. 130: Post-Mortem Aufnahmen der Rohrwendel zur Überhitzung des Wasserdampfs im inneren des gewickelten Rohres



Abb. 120: Post-Mortem Aufnahmen der ausgebauten Dralldruckdüse des ATR AH1.

Abb. 120 zeigt Post-Mortem Aufnahmen der ausgebauten Dralldruckdüse des ATR AH1. Die Düsenspitze ist durch die starke Erhitzung verfärbt. Es sind im Bereich der Düsenspitze ebenfalls Ablagerungen zu finden. Das Erscheinungsbild der Düse entspricht dem Betriebsverhalten des Reformers mit deutlich messbaren Kohlenwasserstoffmengen im Produktgas und der Ausbildung einer organisch Kondensatphase nach Abkühlung des Reformats, siehe Ergebnisse in Experimentelle Untersuchungen mit ARAL Ultimate Diesel, Abschnitt 3.7.2.3, S.118.

3.12 Analyse der Reformerentwicklung im Projekt ADELHEID

Das Werkzeug der CFD-Simulation zur Unterstützung der konstruktiven Arbeiten im Rahmen der Apparateentwicklung für die Brenngaserzeugung hat sich auch im Rahmen von ADELHEID bewährt. Die in Abschnitt 3.4 dargestellten CFD-Simulationen des ATR AH3 haben die starken Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Zonen des Reaktors gezeigt. Änderungen im internen Verdampfer wirken sich direkt auf das Temperaturniveau im Reaktor, die Gemischqualität und das Reaktionsverhalten im Monolithen aus. Die so geänderten Randbedingungen der Wärmeübertragung beeinflussen wiederum das Verdampfungsverhalten und die Überhitzung in den integrierten Wärmeübertragern. Durch die starke Vernetzung der einzelnen physikalischen Phänomene ist eine optimierte Auslegung der Kernkomponenten der Brenngaserzeugung nur in den gezeigten CFD-Gesamtmodellen möglich.

Eine erstmals in ADELHEID durchgeführte wichtige Ergänzung ist die Belastungsanalyse zur Bestimmung der mechanischen Spannungen in der dünnwandigen Reformerkonstruktion des ATR AH2, siehe Abschnitt 3.8.2. Es zeigte sich, dass die plastischen Verformungen der unteren Baugruppe deutlich höher sind als die plastischen Verformungen der anderen Baugruppen. Da im Betriebslastfall die errechnete Verformung sehr nahe an dem Grenzwert der anzuziehenden Norm DIN EN 13445 liegt und es sich zudem bei dem Schalenmodell um eine Annäherung handelt, ist die Konstruktion abgeändert worden.

Die Strömungsexperimente dienen vor allem der Charakterisierung von Sprühbildern der verwendeten Düsen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera und der experimentellen Erprobung der Düsenanordnung mit wichtigen industriellen Bauteilen wie dem

schnellschaltenden Magnetventil der Fa. GSR-Ventiltechnik und der Dieselpumpe von Thomas Magnete. Als Ergebnisse sind festzuhalten:

- Für die Qualität des Sprühbilds ist ein konstanter Betriebsdruck von 40 – 50 bar ideal;
- Das Ventil sollte zu 50% geöffnet sein.
- Die Anordnung wurde bisher im Lastbereich 15 – 80% getestet. Die Einspritzzeiten entsprechen für eine minimale Last von 15 %, ca. 15 % von 67 ms, einem Zeitintervall von 10 ms.
- Die Dralldruckdüse kann untenliegend im Reformer eingebaut werden.
- Der Aufbau des Sprühbilds dauerte 1,5- 2 ms. Wichtig ist, dass das Auftreten eines Flüssigkeitsstrahls nach weniger als 1 ms nahezu verschwunden ist.
- Die Verweilzeit im Katalysator betrug bei einer Raumgeschwindigkeit von 30000 1/h unter Volllast 120 ms. Bei 15 % Teillast betrug diese Zeit 0,8 s. Die Einspritzdauer und die Verweilzeit im Katalysator lagen damit um ca. zwei Größenordnungen auseinander.

Die experimentelle Erprobung der Reformergenerationen ATR AH1- AH3 konnte die Ziele des ADELHEIDS-Projektes erfüllen:

- Mittels des ATR AH1 wurde ein Technologietransfer der Reformertechnik in die industrielle Fertigung vorbereitet. Der nahezu baugleiche Reaktortyp 9.1 wurde in einer industriellen Fertigung dargestellt.
- Mit dem ATR AH2 wurde eine an die umformende Fertigungstechnik angepasste Konstruktion erarbeitet, umgesetzt und erfolgreich getestet.
- Der ATR AH3 basiert auf dem ATR AH2, es wird aber die aufwendigere Rohrwendel, die von einem Wasserdampf/ Wasser/ Luft-Gemisch durchströmt wird, durch eine schalenförmig angeordnete Turbulenzstruktur zur Verdampfung des Wassers und zur Überhitzung des Dampfs eingesetzt.

Die Produktgasqualität des Reformats wurde durch eine Reihe von Effekten überlagert. Beim Test des ATR AH1 sind die höheren Restkohlenwasserstoffmengen zum Teil durch Ungenauigkeiten im Fertigungsprozess – vor allem beim Bauteil Düse – verursacht. Final wurde ein Reformer mit ARAL Diesel Ultimate - also einem kommerziellen Dieselmotor mit einer Restkohlenwasserstoffmenge von 15 ppmV C in der trockenen Gasphase und einem TOC-Wert von 20 ppmw C im Kondensat gemessen [149]. Für diese Entwicklungsarbeiten wurden auch Erkenntnisse aus anderen Projekten in die Reformerkonstruktion und den Betrieb der Reformer übertragen. Samsun et al. [187] konnte zeigen, dass solche hohen Umsätze auch im Systembetrieb möglich sind. Auf Basis der gemessenen Konzentrationen an Ethen, Propen, Buten, Penten und Benzol lassen sich Werte zwischen 10 ppmV C für den Betrieb mit GTL Kerosin und 40 ppmV C (GTL Diesel summer grade) berechnen.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Katalysatoralterung konnten zwei unterschiedliche Mechanismen für die Desaktivierung der Katalysatoren festgestellt werden:

- die Bedeckung der aktiven Katalysatorzentren durch kohlenstoffhaltige Ablagerungen;
- die Verringerung der Reduzierbarkeit der aktiven Komponente.

Der erste Mechanismus kann teilweise durch milde oxidative Regenerierung rückgängig gemacht werden. Beim zweiten Degradationsmechanismus ist die Möglichkeit einer Reeneration fraglich. Hohe Temperaturen (größer 600 °C) führen zu starken Wechselwirkungen mit der oxidischen Oberfläche und der von neuen Verbindungen mit dem Oxid. Hier ist eine Optimierung des Katalysators über die Einbindung von Promotoren denkbar. Dies könnte nur in Kooperation mit einem Katalysatorhersteller realisiert werden.

4 Innovative Systeme

Die Entwicklung von innovativen Systemen beinhaltet analytische Studien, das „Basic“- und „detailed engineering“, den Systemaufbau, entsprechende Systemtests und die Bewertung der Ergebnisse für die spätere Systemanwendung. Die Entwicklung von Brennstoffzellensystemen für die Bordstromversorgung ist am IEK-3 an der Definition eines Technologie Marktreifegrades (engl.: „*Technology Readiness Level*“), wie er allgemein in der Luft- und Raumfahrt verwendet wird, ausgerichtet. Tab. 15 zeigt in tabellarischer Form wichtige Merkmale des Marktreifegrades. Die Arbeiten im Projekt Adelheid stützen sich im Wesentlichen auf den Marktreifegrad 4; wobei die Entwicklung der Komponente Reformer bereits einen höheren Reifegrad aufweist. Der Reifegrad 5 wurde zum Ende des Projektes vorbereitet.

Abb. 132 zeigt als Schaubild diejenigen Systemuntersuchungen, die bis dato am IEK-3 durchgeführt wurden. ATR AH1 wurde in Package 1 eingebaut werden und ersetzte den Reaktortyp 9.1. Für den Reaktor AH2 wurden gesondertes Package aufgebaut. Ein integriertes System mit 5 kW_e Nennleistung wurde am IEK-3 bereits Ende 2012 dargestellt.

In Abb. 133 sind Schwerpunktthemen dargestellt, die im Rahmen der Systemuntersuchungen in Adelheid für verschiedene Reformertypen, für periphere Komponenten, für Stacks und andere Reaktoren der Brenngaserzeugung bearbeitet wurden. An der linken Seite der Graphik finden sich die Zielwerte wieder, die in den verschiedenen Kategorien bearbeitet wurden. Die Reaktortypen AH 1 – AH3, die in ADELHEID entwickelt wurden, wurden auf unterschiedliche Aspekte hin untersucht und mit dem derzeitigen Referenztypen ATR 9.2 verglichen. Nicht alle Entwicklungsstufen deckten dabei alle Aspekte ab. Pumpen und Injektoren wurden durch die Partner GSR Ventiltechnik und Thomas Magnete entwickelt, gefertigt und getestet. HT-PEFC Stacks wurden seitens des Forschungszentrums Jülich nur für die Systemuntersuchungen gebaut. Die Weiterentwicklung der Stacks war nicht in ADELHEID vorgesehen. Für die technische Umsetzung des Gesamtsystems wurden die Einzelkomponenten Shiftreaktor und Katalytbrenner benötigt. Beide Komponenten wurden im Hinblick auf die Aspekte Leistungsdichte und Umsatz in den letzten Jahren weiterentwickelt. In ADELHEID werden nur Materialkosten zum Bau der Reaktoren gefördert. Lüfter und Verdichter sind im Rahmen des Arbeitspakets 11, „Bewertung peripherer Komponenten analysiert worden. Es wurden die Aspekte Kosten, technische Umsetzung, Effizienz und massen- und volumenspezifische Leistung betrachtet. Die Ergebnisse hierzu sind in [188, 189] wiederzufinden.

In analoger Weise sind auch die Themen Startbrenner und Wärmeaustauscher behandelt worden, siehe Quellen [188, 189]. Das Themenfeld Packaging hat drei Ausrichtungen:

- Kurzfristig wurden im Rahmen von ADELHEID das Package für den Reaktor AH 2 geplant und aufgebaut, das sich an den Entwicklungsstufen P2 und P3 zur Aufnahme des Reaktors ATR 9.2 orientieren.
- Mittelfristig könnte ein integrierbares System für eine LkW-Anwendung aufgebaut werden. Dazu sind definierte äußere Maße einzuhalten. Die Planung eines solchen Systems erfolgt im Rahmen von ADELHEID. Die Arbeiten wurden vom

Forschungszentrum Jülich und FRIGOBLOCK Großkopf gemeinsam durchgeführt. Die Realisierung eines solchen Systems muss in Nachfolge zu ADELHEID erfolgen.

- Langfristig müssen die Brenngaserzeugung und vor allem die Stacktechnologie in sehr kompakten Einheiten dargestellt werden. Für die Brenngaserzeugungskomponenten wurden eine stärkere Integration der Reformierung und der Shiftreaktion mit den zugehörigen Wärmeaustauschern vorgenommen. Die Arbeiten sind in der Dissertation von Wiethage wiederzufinden [189].

Graphische Darstellung	Wichtige Merkmale der einzelnen Technologiestufen
	TRL 9: Qualifiziertes System mit Nachweis des erfolgreichen Einsatzes TRL 8: Qualifiziertes System mit Nachweis der Funktionstüchtigkeit im Einsatzbereich TRL 7: Prototyp im Einsatz (1-5 Jahre). Feldtest. TRL 6: Prototyp in Einsatzumgebung. Anwendungsnaher Systemaufbau. Test unter realitätsnahen Bedingungen. TRL 5: Versuchsaufbau in Einsatzumgebung. Beginn der Integration des Systems in seiner späteren Umgebung. Test unter Laborbedingungen TRL 4: Versuchsaufbau im Labor; "Brassboard-System". Nachweis für die prinzipielle Systemfähigkeit der Komponenten. TRL 3: Nachweis der Funktionstüchtigkeit einer Technologie (5-13 Jahre bis zur Marktreife) durch Forschung und Entwicklung. Komponenten sind noch nicht integriert TRL 2: Beschreibung der Anwendung einer Technologie. Es liegt noch kein „Proof of Concept“ vor. Es handelt sich im Wesentlichen um Verfahrensstudien. TRL 1: Beobachtung und Beschreibung des Funktionsprinzips (8-15 Jahre bis zur Marktreife); Beginn des Transfers von Forschung in angewandte Forschung und Entwicklung, zum Beispiel durch prinzipielle Technologiestudien.

Tab. 15: Definition der Technologiereifegrade in Anlehnung an die Luft- und Raumfahrtindustrie [190].

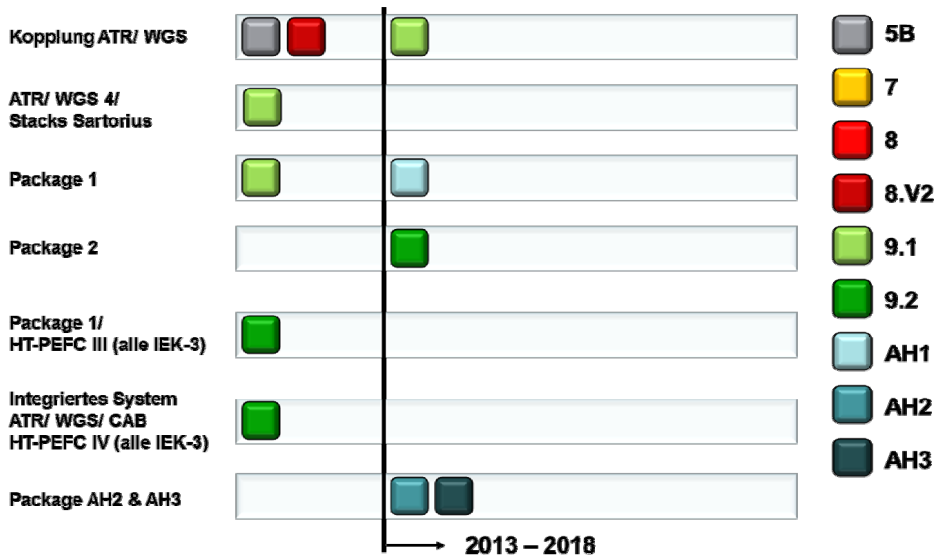


Abb. 132: Systemuntersuchungen, die bis dato am IEK-3 durchgeführt wurden (Stand 12/12) und Fortführung der Arbeiten in den Jahren 2013 / 2014 mit den Reaktortypen AH 1 – AH 3 und 9.2.

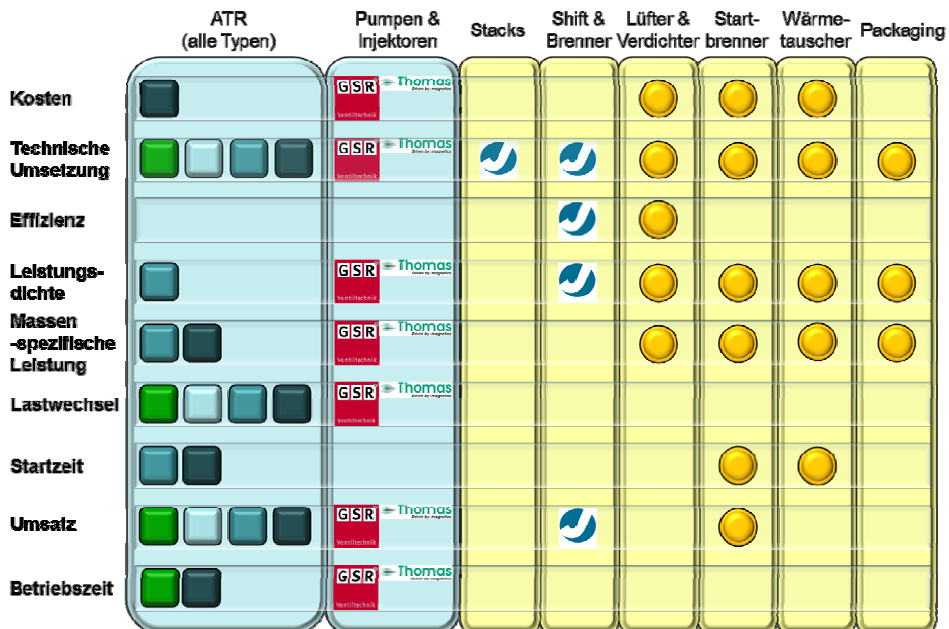


Abb. 133: Schwerpunktthemen, die im Rahmen der Systemuntersuchungen in Adelheid für verschiedene Reformertypen, für periphere Komponenten, für Stacks und andere Reaktoren der Brenngaserzeugung bearbeitet wurden.

Das Brenngaserzeugungssystem für das ADELHEID-Projekt besteht aus drei Hauptapparaten. Diese sind der Reformer (ATR), der Wasser-Gas-Shift-Reaktor (WGS) und der Katalytbrenner (CAB). Alle drei Apparate wurden in den letzten Jahren am Forschungszentrum Jülich in verschiedenen Leistungsklassen entwickelt und einzeln getestet. Für das Projekt ADELHEID wird vorgesehen, die Apparate ATR 9.1 (18 kW_{th}), WGS 3 (13 kW_{th}) und CAB 2 (18 kW_{th}) zu verwenden. Daneben werden bereits Apparate für eine Leistungsklasse von 28 kW_{th} entwickelt, was bei den aktuellen Systemwirkungsgraden 10 kW_{el} entspricht. In dem Projekt ADELHEID wurden zum ersten Mal alle drei Hauptapparate verschaltet und im System getestet. Mit dem in der Vergangenheit erworbenen Know-How wurden stationäre und dynamische Modelle für das Gesamtsystem aus Brenngaserzeugung und Brennstoffzelle entwickelt.

Bei der Systementwicklung werden analog zum Aufbau von verfahrenstechnischen und chemischen Produktionsanlagen folgende Schritte durchlaufen:

- Machbarkeitsstudien, Verfahrensanalysen und –design;
- Basic Engineering;
- Detailed Engineering;
- Beschaffung;
- Montage;
- Inbetriebnahme.

Machbarkeitsstudien und Verfahrensanalysen beinhalten in Teilen schon Arbeitspakete des Basic Engineering: Massen- und Energiebilanzen und Verfahrensfließbilder wie sie im unter dem Arbeitspaket Theoretische Vorstudie – Systemkonzept bearbeitet wurden. Beim Basic Engineering kommt die Festlegung der wesentlichen Apparatebaugrößen wie Wärmetauscherflächen und Pump- bzw. Verdichterleistungen hinzu. Im Detailed Engineering werden das R+I Fließbild, MSR- und Armaturenspezifikationen, Fertigungszeichnungen, dreidimensionale Verrohrungspläne und ein Aufstellungsplan erarbeitet. Additiv werden eine FMEA und eine CE-Zertifizierung durchgeführt und entsprechend dokumentiert. Die Beschaffung der notwendigen Materialien wird nach entsprechender Vorbereitung durch technische Mitarbeiter von zentraler Stelle durchgeführt. Dies beinhaltet Anfrage, Vergabe, Termin- und Kostenkontrolle. Die Abnahme erfolgt in der Fachabteilung. Die Montage erfolgt nach Aufstellungsplänen. Die Inbetriebnahme der Versuchsanlage wird im Rahmen der Betriebssicherheitsverordnung durchgeführt und erfolgt als überwachungspflichtige Anlage unter Aufsicht einer dazu autorisierten Institution.

4.1 Systemstudien

4.1.1 Theoretische Vorstudien zum Systemkonzept

Die Systemstudien im Projekt ADELHEID sind auf die Anwendungen im Bereich LkW/Transportkälte und Luftfahrt fokussiert. Tab. 16 zeigt wichtige Merkmale für die Simulationen mit dem Programmpaket MATLAB/ SIMULINK. Im Leistungsbereich 5 – 15 kW_e konnten die Laborergebnisse für die in ADELHEID entwickelten Komponenten und Apparate eng mit den Simulationsberechnungen verknüpft werden. Es konnte auf einige Simulationsmodelle zurückgegriffen werden, die am Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen in den vergangenen Jahren entwickelt worden sind [41]. Neue Aspekte in ADELHEID waren die Analyse von reaktionskinetischen Modellen, die Einbindung von Nebenreaktionen wie die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen und die Bewertung vorhandener Start-up Einrichtungen von industriellen Zulieferfirmen und Partnern und deren Optimierung.

Airbus möchte für luftfahrttechnische Anwendungen neben der effizienten und emissions-armen Stromerzeugung das Produktwasser der Brennstoffzelle und die Abgase des Systems zur Tankinertisierung nutzen. Um die Wassermengen abzuschätzen, wurden bisher Flugmissionsprofile, Wetterdaten an den Flughäfen der gewählten Routen und die entsprechenden Leistungsprofilen in EXCEL-Charts verwendet [41, 191]. Dynamische Simulationen in SIMULINK standen aus, wurden bis dato aber noch nicht veröffentlicht. SIMULINK-Modelle wurden aktuell für die Verwendung von BtL-Kraftstoffen (Bio-to-Liquid) verwendet. Schwerpunkt der Berechnungen war neben dem Nutzen dieser Kraftstoffe die Potentialabschätzung für die langfristige Nutzung von Brennstoffzellen-Systemen in Flugzeugen. Der Schwerpunkt der SIMULINK-Berechnungen in ADELHEID war der Einfluß der aktuellen „Hardware“ auf den Mehr/ Minderverbrauch an JET A-1 für verschiedene Missionen und die Erfassung der Rahmenbedingungen für den Scale-up von 10 kW_e auf 100 kW_e, der mittelfristig durchgeführt werden muss.

4.1.1.1 Stationärer Betrieb

Kernkomponenten der Brenngaserzeugung

Der erste Hauptapparat des BGS ist der autotherme Reformer. Der Reformer lässt sich in drei Teile, Mischkammer, Monolith = Reaktionsraum und Wärmetauscher unterteilen. In der Mischkammer wird flüssiges Kerosin mit überhitztem Dampf und Luft gemischt. Das patentierte Design der Mischkammer sorgt für eine komplette Verdampfung des Kerosins ohne Rußablagerung sowie eine vollständige Durchmischung. Das Gasgemisch gelangt dann in den Reaktionsraum, der aus einer katalytisch beschichteten porösen Keramik, dem Monolithen, besteht. Im Reaktionsraum laufen die Reformierungsreaktionen wie oben beschrieben ab und das entstandene Reformat verlässt den Monolithen mit einer Temperatur von ca. 750 °C. In dem integrierten Wärmetauscher wird das Reformat auf ca. 400 °C gegen Nassdampf aus dem Katalytbrenner gekühlt. Der Nassdampf wird dabei vollständig verdampft, auf 480 °C überhitzt und in die Mischkammer geleitet. Im Wasser-Gas-Shift-Reaktor wird die CO-Konzentration im Reformat von ca. 10 Vol.% am Reformeraustritt auf die in der HT-PEFC zulässige Konzentration von 1 Vol.% gesenkt. Die Entwicklung hin zu optimalen Betriebsparametern für die Eingangstemperatur und die Raumgeschwindigkeit wurde in [192, 193] veröffentlicht. Die HTS-Stufe wird adiabatisch bei

400 °C bis 440 °C betrieben, die LTS-Stufe ebenfalls adiabatisch bei 300 – 320 °C. Die Abkühlung zwischen der Hochtemperaturstufe (HTS) und der Niedertemperaturstufe (LTS) wird durch Einspritzung von Wasser erreicht. Nach der LTS-Stufe wird das Reformat auf 160 °C, der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle, abgekühlt und als Anodengas der Brennstoffzelle zugeführt. Die der Kathode zugeführte Luft enthält den zur Reaktion notwendigen Sauerstoff. Das Anodenabgas mit ca. 7 Vol.% Wasserstoff und 180 °C wird nach der Brennstoffzelle dem Katalytbrenner zugeführt, wo es verbrannt wird und Wärme entsteht, die zur Verdampfung von Wasser genutzt wird. Der Verdampfer ist baulich in den Katalytbrenner integriert. Nach der Reaktion hat das Gasgemisch eine Temperatur zwischen 650 – 700 °C, nach Abgabe der Wärme zur Wasserverdampfung noch 430 °C.

Kernkomponente Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle wurde am IEF-3 in der Abteilung HT-PEFC entwickelt und zur Verfügung gestellt. Eine ausführliche Beschreibung der Entwicklung der HT-PEFC und ihrer einzelnen Komponenten ist in der Dissertation [195] zu finden. Eine einzelne Brennstoffzelle ist in ihrer Spannung und Leistung physikalisch und technisch begrenzt. Um eine gewünschte Spannung und Leistung zu erhalten, werden mehrere Einzelzellen in einem Brennstoffzellenstapel (englisch: Stack) in Reihe geschaltet. Eine Einzelzelle besteht aus einer Anodenbipolarplatte, einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) und einer Kathodenbipolarplatte. Über die Bipolarplatte werden die Anode und Kathode benachbarter Zellen elektrisch kontaktiert. Außerdem werden über Kanäle, die ein sogenanntes Flowfield bilden, die Reaktionsmedien zur MEA geleitet. In die Kathodenbipolarplatte ist in dem Design vom IEF-3 auf der Rückseite des Kathodenflowfields Kühlkanäle integriert. Der Stack besteht wie in Abb. 134 aus Einzelzellen (Anode, MEA, Kathode mit Kühlflowfield), Stromabnehmerplatten, elektrischer Isolierung und Endplatten. Eine Verschaltung von weniger als 10 Einzelzellen in Reihe wird auch als Shortstack bezeichnet.

Der eingesetzte Stack besteht aus sechs Shortstacks à 10 Zellen. Dieses Konzept im Vergleich zu einer Reihenschaltung von 60 Einzelzellen hat den Vorteil, dass bei Ausfall einer Einzelzelle der entsprechende Shortstack ausgetauscht werden kann, andernfalls der ganze Stack unbrauchbar wird. In Tab. 17 sind die Gewichte, Wärmekapazitäten und Wärmeleitfähigkeiten der Stack-Komponenten dargestellt. Diese Angaben sind erforderlich, um das Aufheizen des Stacks modellieren zu können. Aktuell wird der Stack separat aufgeheizt, indem das im Normalbetrieb zur Kühlung verwendete Wärmeträgeröl elektrisch erwärmt wird. Langfristig soll aber das Aufheizen von Brenngaserzeugungssystem und Brennstoffzelle gemeinsam erfolgen.

Dabei stammen die Angaben aus ¹Schätzung aus cP Graphit und Phenolharz [196, 197, 198], ²Mittelwert bei 20-200 °C [199], ³Mittelwert bei 20-200 °C [200], ⁴[201], ⁵bei 160 °C [199]. Das Gewicht der MEA und der Dichtungen wurden vernachlässigt.

Pro Shortstack gibt es zwei Stromabnehmerplatten und Shortstack-Endplatten. Die Shortstack-Endplatten sind für die Zu- und Abführung der Medien von den Anschlüssen über die sogenannten Manifolds zu den Flowfields zuständig.

	Anwendung Transportkälte		Anwendung Luftfahrt	
				
Nutzen	Hohe Effizienz Niedrige Emissionen Geringe Geräuschentwicklung		Hohe Effizienz Niedrige Emissionen Geringe Geräuschentwicklung Geringe Wartungskosten Nebenprodukt Wasser Nebenprodukt Inertgas Nebenprodukt Wärme	
Datenlage	Nutzungsprofil Strom 5 – 15 kW _e		Nutzungsprofil Strom Missionsprofil Wetterdaten Variable Leistungsauslegung inklusive Hybridisierung	
Basic Engineering	Statische Verfahrensanalysen mit PRO-II	[191]	EXCEL-Charts zur Bestimmung der Wasserproduktion während einer Mission	[41]
Simulink-Basis	Vorhandene Modelle inklusive Wärmetausch und Start-up Einrichtungen	[194]	Entwicklungstools für Brennstoffzellen-Systeme für BtL-Kraftstoffe	
Schwerpunkt ADELHEID	Charakteristische Daten für die in ADELHEID entwickelten Komponenten Analyse von Kinetiken/ Nebenreaktionen Regelungsgrößen Bewertung vorhandener Start-up Einrichtungen und Optimierung		Einfluß der aktuellen "Hardware" auf den Mehr/ Minderverbrauch an JET A1 für verschiedene Missionen Rahmenbedingungen für den Scale-up von 10 kW _e auf 100 kW _e	

Tab. 16: Ausrichtung der verschiedenen Rechnungen zur Systemmodellierung

Die Stack-Endplatten dienen der Stabilisierung des Stacks und enthalten die Verspannvorrichtung, mit der die Shortstacks verbunden werden. Das aktuelle Konzept sieht aus praktischen Gründen, die im Teststand-Design liegen, eine Verschaltung von zwei Stacks à drei Shortstacks vor. Das Gewicht beläuft sich demnach auf knapp 160 kg. Das Gewicht dieser Verschaltung wirkt sich merklich negativ auf die spezifische elektrische Leistung pro kg und auf die Aufheizzeit aus. In späteren Entwicklungsstadien wird daher ein anderes Verschaltungskonzept angestrebt. Die in ADELHEID verwendeten Stackkomponenten sind auch noch in keinsten Weise gewichtsoptimiert. In [195, S. 148f] werden gewichtsreduzierte Endplatten aus Magnesiumgusslegierungen und Rippenstruktur sowie Bipolarplatten mit reduzierter Dicke und minimierter Fläche vorgestellt, die aktuell auch schon als einzelne Komponenten vorliegen, aber noch nicht in komplette Stacks verbaut sind. Die Verbesserungen führen zu Gewichtsreduktion von 30 % bei den Endplatten und > 40% für die Kathoden-Bipolarplatte.

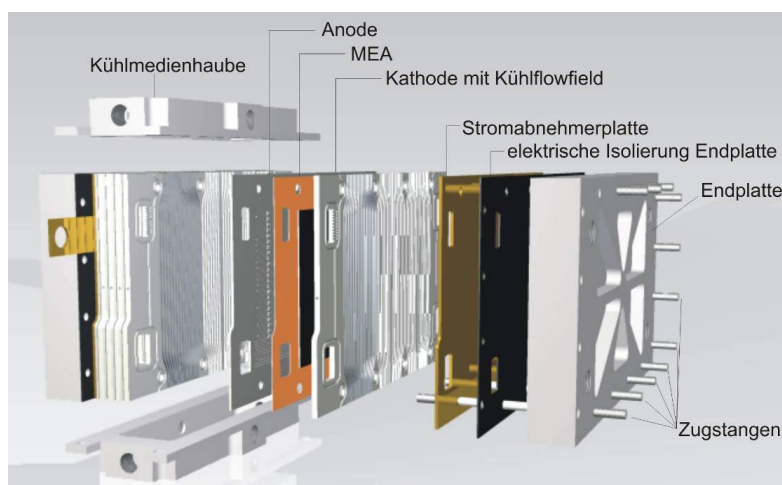


Abb. 134: Explosionszeichnung eines HT-PEFC-Stacks vom IEF-3 [195]

			Material	Gewicht [kg]	Wärme- kapazität [J/kg/K]	Wärmeleit- fähigkeit [W/m/K]
Bipolarplatte Kathode	1x/Einzel.		Graphitkomposit	0,37	0,95 ¹	20 ⁴
Bipolarplatte Anode	1x/Einzel.		mit Phenolharz	0,20	0,95	20
Stromabnehmerplatte	2x/Shortst.		Edelstahl, 1.4571	0,98	500 ²	16 ⁵
Shortstack-Endplatte 1	1x/Shortst.		AlMg3	5,49	0,91 ³	150 ³
Shortstack-Endplatte 2	1x/Shortst.		AlMg3	5,23	0,91	150
Ölhauben oben/unten	2x/Shortst.		AlMg3	8,48	0,91	150
Stack-Endplatte	2x/Stack		Edelstahl, 1.4571	1,10	500	16
Shortstack				20,56		
Stack 2 x 3 Shortstacks				157,30		

Tab. 17: Aufbau des verwendeten 5 kW_{el}-Stacks

4.1.1.2 Anfahrstrategien für das Brenngaserzeugungssystem in ADELHEID

Es gibt sehr viele Strategien zum Anfahren eines Reformers oder eines Gesamtsystems, die allerdings nicht immer übertragbar sind. Eine Möglichkeit, die mehrfach genannt wurde, ist das Anfahren des Reformers ohne Dampf [203, 204] in POX-Fahrweise, was aber bei Mitteldestillaten wegen Entstehung von Kohlenstoff nicht sinnvoll ist [202]. Bei totaler Oxidation (TOX) kann die Rußbildung zwar unterdrückt werden [205], bleibt aber nicht ganz aus, wie die Ergebnisse im selben Artikel zeigen. Dort werden außerdem für die Totaloxidation Luftmengen entsprechend eines O₂/C-Verhältnis $\gg 1$ verwendet, also deutlich mehr als für die ATR-Fahrweise, bei der das O₂/C-Verhältnis in dem hier vorliegenden Reformer $< 0,47$ beträgt [76]. Für die Totaloxidation müssten somit sowohl der Luftverdichter als auch die Rohrleitungen größer ausfallen als für den Normalbetrieb. Da der ATR-Reaktor vom IEK-3 eine hervorragende Langzeitstabilität aufweist [72], soll diese nicht durch ein Anfahren in POX- oder TOX-Fahrweise gefährdet werden. Auch in Hinsicht auf den integrierten Wärmeaustausch sind der ATR und der Katalytbrenner optimiert, so dass

Strategien, die einen dieser beide Apparate stark verändern, um sie mit einem Startbrenner zu kombinieren wie bei [206-210], nicht weiter verfolgt werden. Eine Kondensation von Dampf auf den Monolithen ist unerwünscht. Eine Strategie mit Direktwasserverdampfung wie in [211] fällt daher aus. Die Direktbeheizung der Monolithen ist für das System am IEF-3 vorteilhaft [194]. Komponenten hierfür sind jedoch nicht kommerziell erhältlich. Gespräche mit dem Hersteller E.G.O. [212] hatten ergeben, dass zusätzliche Entwicklungsarbeit notwendig wäre, da die von E.G.O. produzierten Dickschicht-Heizelemente bisher nicht bei den vorliegenden Temperaturen (z.B. WGS-Reaktor 450 °C) eingesetzt werden können.

4.1.2 Simulation von Brennstoffzellenbasierten APU's in Flugzeugen

Die Simulationen von Brennstoffzellenbasierten APU's in Flugzeugen im Projekt ADELHEID dienten dazu die Rahmenbedingungen für den Scale-up von 10 kW_e auf 100 kW_e zu definieren und den Einfluß der aktuellen „*Hardware*“ auf den Mehr/ Minderverbrauch an JET A-1 für verschiedene Missionen zu bestimmen. Als Basismodell diente ein Entwicklungstool in SIMULINK, dass speziell für den Einsatz von Biokraftstoffen (BtL) entwickelt wurde. Diese Modellberechnungen waren darauf ausgerichtet die Potentiale für zukünftige Brennstoffzellensysteme zu erkennen, Einflussgrößen zu optimieren und letztendlich möglichst vollständig auszuschöpfen. Daher wurden als Eingangsdaten Brennstoffzellen-Kennlinien mit hohen Wirkungsgraden und hocheffiziente periphere Komponenten verwendet. Es war im Rahmen des „*Scale-up*“-Prozesses zu klären, ob die in ADELHEID entwickelten Komponenten prinzipiell für die Anwendung in Leistungsbereich > 100 kW_e geeignet sind und in welchen Schritten eine Skalierung sinnvoll darstellbar ist.

Abb. 135 zeigt den Gesamtüberblick des in SIMULINK programmierten APU-Modells für luftfahrttechnische Anwendungen. Es beinhaltet Module für die Flugkontrolle mit Missionsdaten und angeforderten Leistungen („*Flight Control*“), gemittelte Wetterdaten („Umgebungsluft“), die Bilanzierung der Kabinenluft („Klima Kabine“), die Brennstoffzellen APU („APU“) und die konventionelle Bordstromversorgung („*Jet engine*“). Die produzierte Wassermenge nimmt den Einfluß auf das Wassermanagement im Flugzeug („*Wasser on-board*“). Die Kerosin- und Wassermengen nehmen Einfluß auf das Flugzeuggewicht und und dieses wiederum auf den Kerosinverbrauch während der Mission. Diese Rückkopplung wird durch die Module „Kerosintank“, „Gewicht Flugzeug“ und „*Jet engine*“ berücksichtigt.

Die Einbindung der Wetterdaten am Boden – hier am Beispiel der Flughäfen Riad und Kairo – und die während der Mission erfolgt in einem untergeordneten Programmmodul, welches in Abb. 136 dargestellt ist.

Als Ergebnis solcher Simulationen ergibt sich der zeitliche Verlauf von Brutto- und Netto-Brennstoffzellenleistung, siehe Abb. 137. Die Netto-Leistung wird durch das Modul „*Flight control*“ vorgegeben. Abb. 137 zeigt in einem Ausschnitt für die ersten neun Betriebsstunden einen hohen Eigenverbrauch des Systems als Differenz zwischen Brutto- und Nettoleistung. Dies ist im hier gewählten Betriebsdruck des Systems von 2 bar begründet. Dieser führt zu hohen Verdichterleistungen, um die Kabinenluft von 0,8 auf 2 bar zu verdichten. Bei hohen Drücken ist der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle wiederum höher, woraus sich nach entsprechender Parametervariation ein optimaler Betriebsdruck erwarten lässt.

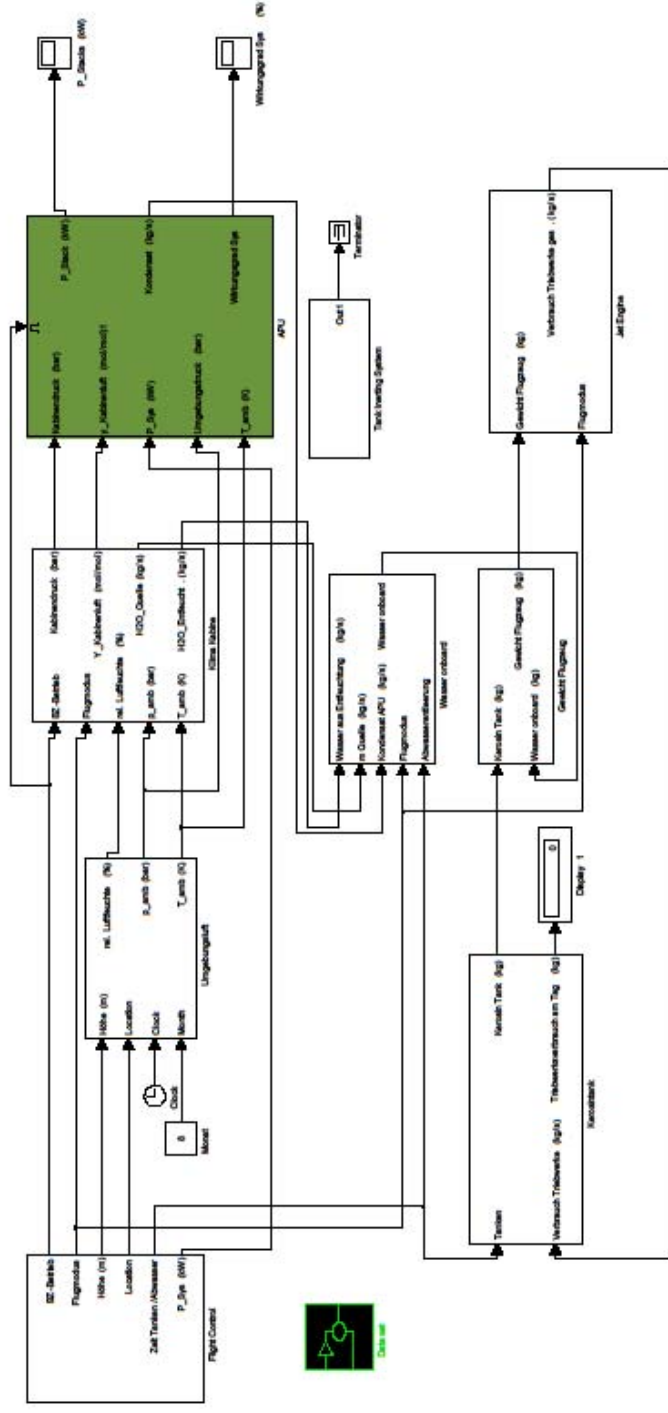


Abb. 135: Gesamtüberblick des in SIMULINK programmierten APU-Modells für luffahrttechnische Anwendungen.

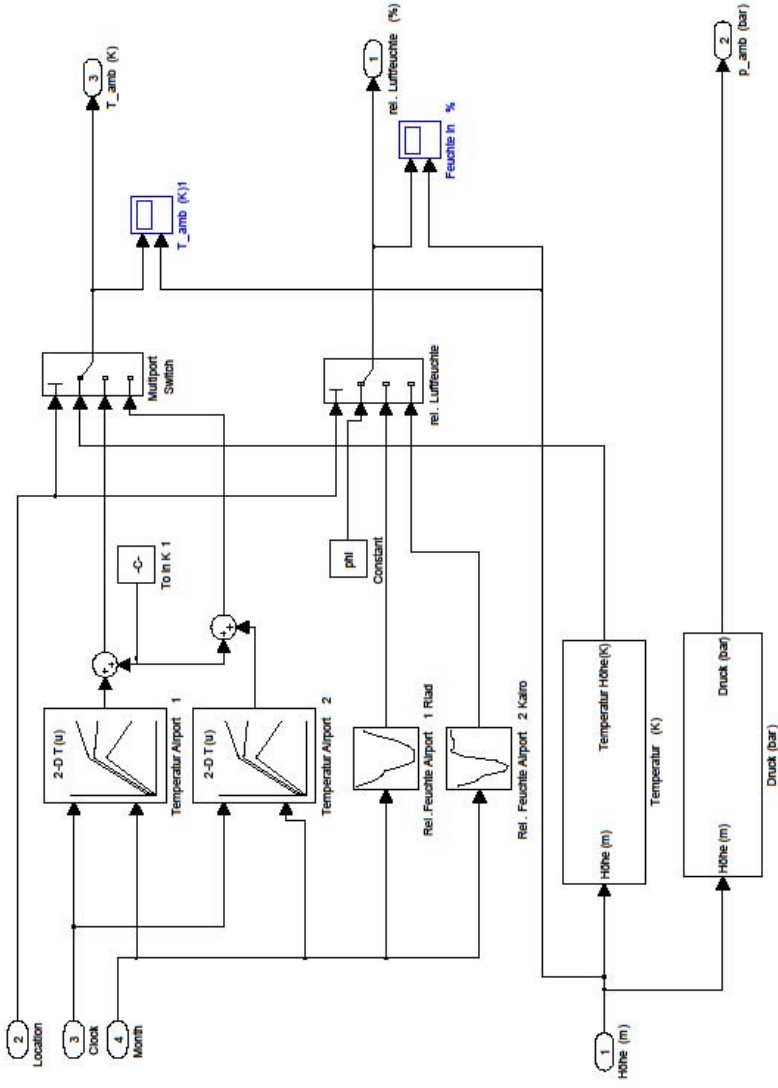


Abb. 136: Simulink-Modell zur Einbindung der Wetterdaten am Beispiel der Standorte Kairo und Riad.

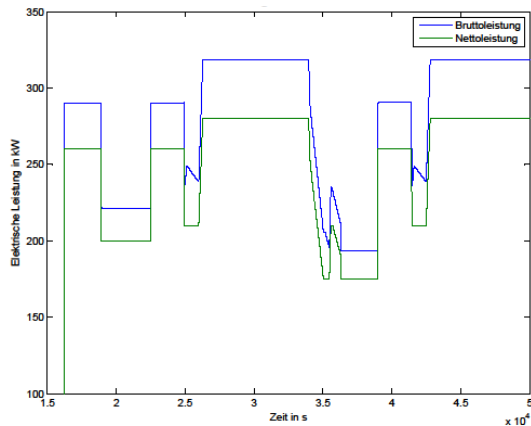


Abb. 137: Zeitlicher Verlauf der APU-Leistung zwischen APU-Start und 9 Betriebsstunden.

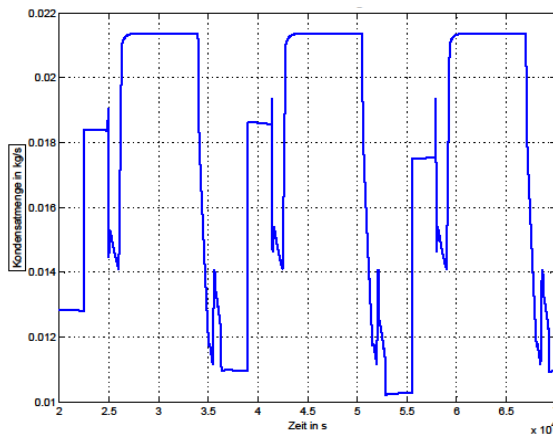


Abb. 138: Zeitlicher Verlauf der gewonnenen Kondensatmengen während eines Tages mit 3 Kurzstrecken-Missionen von Riad nach Kairo.

Zudem ist die auskondensierbare Menge an Wasser bei hohen Systemdrücken größer. Abb. 138 zeigt den Wassermengenstrom für drei Missionen zwischen Riad und Kairo. Dieser beträgt ca. 0,0215 kg/s maximal während des Fluges. Dies entspricht einem spezifischen Wert von ca. 24 cl / (kW_e h) bezogen auf die Bruttoleistung der Zelle. Dieser Wert entspricht auch weiteren Angaben zur produzierten Wassermenge [41, 191]. Auf Basis verschiedener Einflußgrößen wie Aussentemperatur, Luftfeuchte und Lastprofil ändern sich die produzierten Wassermengen am Boden sehr deutlich als Funktion der Zeit. In Abb. 138 ist dies zum Beispiel in den Zeitabschnitten 36000 – 38000 s und 53000 – 56000 s gut zu erkennen.

Dieser Fachbericht berichtet zunächst über eine Literaturrecherche über Brenngaserzeugungssysteme. Da das bestehende BGS schon mehrere Entwicklungsstufen durchlaufen hat, wurde die Literaturrecherche nicht auf Grundlagen, sondern auf Fragen nach dem dynamischen Verhalten des Brenngaserzeugungssystems und der

Systemverschaltung ausgerichtet. Bei dem dynamischen Verhalten geht es dabei insbesondere um geeignete Anfahrstrategien. Darauf folgend sind die Ergebnisse der Patentrecherche zur Konstruktion und Verwendung von Startbrennern dargestellt. Die Ergebnisse dieser Recherche dienen als Basis für die Arbeiten am Forschungszentrum Jülich für die Entwicklung von HT-PEFC-Systemen wie sie zum Beispiel in den Abschnitten 4.1.1.1 und 4.1.1.2 beschrieben wurden.

4.1.3 Stand der Technik

Verschiedene Firmen und Institutionen arbeiteten und arbeiten an der Entwicklung von kompletten mobilen Brenngaserzeugungssystemen für verschiedene Anwendungen. Die Kombination von Diesel oder Kerosin als Brennstoff mit HT-PEFC für APU-Anwendungen ist dabei nur eine unter vielen. Andere Ausgangsstoffe sind Benzin, Erdgas, Methanol, Flüssiggas und weitere, die kombiniert werden mit Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) oder HT-PEFC. Es wurden in erster Linie Veröffentlichungen berücksichtigt, die als Gesamtsystem möglichst ähnlich sind. Gelegentlich gibt es aber auch Ergebnisse von sehr unterschiedlichen Systemen, die übertragbar sein können, wie zum Beispiel die Verwendung eines Heizbandes in einem System Kerosin/SOFC in stationären Anwendungen wie in [205]. Einen weitgefassten Überblick über Brenngaserzeugung für Brennstoffzellen gibt Kolb [213] in einem Buch mit dem Titel „Fuel Processing for Fuel Cells“, welches 2008 erschienen ist.

4.1.3.1 APUs mit Diesel oder Kerosin und HT-PEFC

In diesem Abschnitt werden Forschungsprojekte vorgestellt, die ebenfalls Brenngaserzeugungssysteme für APUs mit den gleichen Ausgangsstoffen Diesel oder Kerosin in Verbindung mit HT-PEFC entwickelt haben bzw. entwickeln.

	2008 Status	2012	2015	2020
Elektrischer Wirkungsgrad	25 %	30 %	35 %	40 %
Leistungsdichte	17 W/L	30 W/L	35 W/L	40 W/L
Spezifische Leistung	20 W/kg	35 W/kg	40 W/kg	45 W/kg
Produktionskosten	\$750/kW	\$700/kW	\$600/kW	\$500/kW
Lastwechselzeit (von 10% auf 90% Last)		4 min	3 min	2 min
Anfahrzeit	50 min	30 min	10 min	5 min
Leistungseinbußen	2,6%/1000 h	2,6%/1000 h	2,6%/1000 h	2,6%/1000 h
Langzeitstabilität	3000 h	10000 h	15000 h	20000 h
Verfügbarkeit	97 %	97,5 %	98 %	99 %

Tab. 18: Technische Ziele für Brennstoffzellen-APU's im Leistungsbereich 1-10 kW_{el}, auf Basis von U.S. „Standard Ultra-Low Sulphur Diesel Fuel“ [214]

Das US Department of Energy (DoE) veröffentlicht regelmäßig Zielvorgaben für die Entwicklung von Brennstoffzellen und Brenngaserzeugungssystemen für APU-Anwendungen. An diesen Vorgaben, die in Tab. 18 zu sehen sind, richtet sich auch das Forschungszentrums Jülich und das hier beschriebene Projekt ADELHEID.

PowerCell

In Schweden arbeitet die Firma PowerCell an einer kommerziell erhältlichen 5 kW_{el}-APU mit Diesel/PEFC⁵. Laut Angaben auf der Homepage [215] sollte die Brennstoffzelle „FuelCell 2010“ und die Kombination von Brenngaserzeugung und Brennstoffzelle („PowerPac“) 2012 auf dem Markt erhältlich sein. Anwendungsgebiete sollen LKWs und Freizeityachten sein. In 2014 befindet sich das System noch im Entwicklungsstadium.

Im Bereich der Reformerentwicklung arbeitet PowerCell mit der Volvo Technology Corporation und KTH - Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology zusammen [91, 93]. Entwickelt wird ein ATR-Reformer mit katalytisch beschichteten Monolithen für eine APU in Lastkraftwagen [91]. Zum Anfahren wird ein mit Diesel betriebener Startbrenner eingesetzt, dessen heiße Abgase einen Luftstrom aufheizen, der wiederum den Reformer erwärmt. Falls das heiße Abgas direkt genutzt werden würde, könnte es zu Partikelablagerungen im Reformer kommen. Nach 6 Minuten hat der ATR-Reaktor in der Mischzone eine Temperatur von etwas über 400 °C erreicht, so dass die ATR-Reaktion im ATR gestartet werden und der Startbrenner abgeschaltet werden kann.

GAPPAC

In Frankreich existiert seit 2007 ein Gemeinschaftsprojekt namens „GAPPAC“ [218] von NGHY, NEXTER Systems, AIRBUS, LMFA und Armines, in dem eine APU mit Diesel/HT-PEFC entwickelt wird. Erste Ergebnisse wurden beim Fuel Cell Seminar veröffentlicht [219]. In diesem Projekt wird ein nichtkatalytischer Hochtemperatur-Reformer verwendet. Als Anwendung stehen hier APUs für Heavy vehicles im Vordergrund, aber es wird auch eine Spezifikation von Flugzeug-APUs von AIRBUS mit einbezogen. Bisher wurde eine Machbarkeitsstudie durchgeführt und ein 1 kW_{el} Mock-up-Teststand aufgebaut. Bis 2010 soll eine 5 kW_{el}-Demonstrationsanlage folgen. Als Langzeitziel wird ein elektrischer Wirkungsgrad von 34 % angestrebt, aktuell erreicht werden 16,5 %. Weitere Ergebnisse sind nicht bekannt.

Altex

Die Firma Altex Technologies entwickelt 1 – 10 kW_{el} APUs mit HT-PEFC für die militärische Anwendung [220, 221]. Ausgangsstoffe für „CORE-Power: Compact, Reliable and Robust Reformer“ sind je nach Anwendungen Kerosin JP-5 und JP-8, Biodiesel und Diesel. Es werden Ergebnisse des Reformerbetriebs über 300 h mit verschiedenen Lastwechseln gezeigt. Der nächste Schritt ist eine 10 kW_{el}-Demonstrationsanlage für 1000 h-Versuch mit der Integration von CORE-Reformer und einem Brennstoffzellen-Stack für das U.S. Army Tank-Automotive Research, Development, and Engineering Center (TARDEC).

⁵In diesem Bericht wird ein System nach dem Schema „Brennstoff/Brennstoffzellentyp“ charakterisiert.

4.1.3.2 Anfahrstrategien

Eine möglichst kurze Anfahrzeit ist ein wichtiges Kriterium für den Einsatz einer Brennstoffzellen-APU und wird auch bei den Zielvorgaben vom DoE [214] aufgeführt. Die verschiedenen Reaktoren in einem Brenngaserzeugungssystem müssen auf Temperaturen gebracht werden, bei denen die erwünschten Reaktionen ablaufen bzw. unerwünschte Nebenreaktionen vermieden werden können.

Es gibt zwei häufig genannte Wege zum Aufheizen, entweder elektrisch über Heizpatronen [202] oder Heizbänder [205] oder mit einem Brenner. Hierzu wird teilweise der Reformer oder der in den meisten Gesamtsystemen notwendige Nachbrenner [98] genutzt oder ein separater Startbrenner [93, 97] eingesetzt.

BIOFEAT

In dem mittlerweile abgeschlossenen europäischen Projekt BIOFEAT haben das niederländische Forschungszentrum ECN, italienische Forschungszentren und Johnson Matthey und weitere zusammen an einer Fahrzeug-APU mit Biodiesel und PEFC [98, 222] gearbeitet. Beim Anfahren wird eine externe Wasserstoffzufuhr genutzt, um den Nachbrenner zu betreiben und mit dem entstehenden Abgasstrom das System aufzuwärmen.

Argonne National Laboratory

Am Argonne National Laboratory in den USA wurden in einer Studie namens „*FASTER: Feasibility of Acceptable Start Time Experimental Reformer*“ verschiedene Anfahrstrategien für ein Fahrzeugantrieb mit PEFC und BGS aus Benzin vorgeschlagen [203]. Eine Möglichkeit ist die Verwendung eines Anfahrbrenners, dessen heißen Abgase mit kalter Luft auf das gewünschte Temperaturniveau gemischt und zum parallelen Aufheizen genutzt werden. Diese Strategie wurde jedoch verworfen, da ein zusätzliches Luftgebläse mit höherer Kapazität als für den Normalbetrieb notwendig benötigt wird.

Ein elektrisches Aufheizen wurde nicht in Betracht gezogen, weil zum einen eine große Batterie zur Speicherung benötigt wird und zum anderen, weil die Gesamtenergie zum Aufheizen durch den Wirkungsgrad der Konversion von Brennstoff zu Strom steigt. Gewählt wurde daher eine dritte Strategie: Anfahren mit Brennstoff und Luft ohne Dampfzufuhr, das heißt in POX-Fahrweise. Die Reaktion wird dabei durch einen geringen Stromfluss gezündet. Wenn der Monolith mehrere hundert Grad warm ist, wird durch Einspeisung von flüssigen Wasser auf ATR-Fahrweise umgestellt. Das entstehende Gas enthält Wasserstoff und Kohlenmonoxid, das in den nachfolgenden Reaktoren durch entsprechende Luftzufuhr kontrolliert oxidiert wird und somit diese Bereiche aufheizt. Dieser Ansatz verhindert Verzögerungen beim Erhitzen der nachgeschalteten Reaktoren, wie es beim sequentiellen Aufheizen geschieht.

Daimler

Bei Daimler gab es bis 2004 ein Programm, bei dem, teilweise in Zusammenarbeit mit der Universität Stuttgart, ein BGS mit Benzin und PEFC zur Anwendung im Antrieb und als APU entwickelt wurde [204, 223, 224]. Es wurden dynamische Berechnungen zum Anfahren und

zum Lastwechsel durchgeführt. In [204] wird der Anfahrvorgang einer Benzinreforming-Unit bestehend aus ATR-Reaktor, Wärmetauscher und WGS-Reaktor für PEFC-Systeme simuliert. Dabei wurde festgestellt, dass die Anfahrzeit in erster Linie durch die Zeit bestimmt wird, die benötigt wird, um Dampf für die ATR-Reaktion zur Verfügung zu stellen. Um die Anfahrzeit zu verkürzen, wird daher kurzzeitig ohne Dampf angefahren: In der ersten Phase wird der ATR durch einen elektrisch beheizbaren Monolithen bis zur Zündtemperatur der katalytischen Oxidation erhitzt. In der zweiten Phase werden Benzin und Luft zugegeben, so dass die partielle oder totale Oxidation ohne Dampfzugabe zündet und den Reaktor weiter aufheizt. Außerdem wird durch die entstehenden heißen Reaktionsabgase Wasser verdampft, das dann in der dritten Phase als Dampf in den ATR-Reaktor geleitet wird und somit der Normalbetrieb in ATR-Fahrweise stattfinden kann.

General Motors

Goebel [211, 97] beschreibt das Brenngaserzeugungssystem von General Motors, das auf Benzin basiert und mit einer PEFC betrieben wird. Hier wurden zwei Startbrenner eingesetzt, um das Brenngaserzeugungssystem sektionsweise aufzuheizen.

In beiden Brennern findet eine Direktverdampfung des Wassers statt, da sonst während des Anfahrprozesses kein Dampf zur Verfügung stünde, der im Normalbetrieb hinter der zweiten WGS-Stufe und den PrOx-Reaktoren erzeugt wird, die beim Anfahren für die Aufgabe noch nicht heiß genug sind. Beim schnellen Aufheizen wird dabei die höhere Wärmekapazität von Dampf gegenüber Luft genutzt. Für die Entzündung der Reaktion im ATR wird zusätzlich Wasserstoff zugegeben. Alternativ wurde vorgeschlagen, den Katalysator im ATR elektrisch zu beheizen.

FEV und RWTH Aachen

Von FEV Motorentchnik und der RWTH Aachen, Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen wurde ein Brenngaserzeugungssystem mit Benzin und PEFC mit 3 kW_{el} für APU-Anwendung in Autos entwickelt [225]. Hierbei wurde der Reformer mit heißer Luft erhitzt, wobei nicht darauf eingegangen wurde, wie die Luft erhitzt wird. Wenn der Reformer die Zündtemperatur für die katalytische Oxidation erreicht hat, wird die Benzinzufuhr gestartet und mit dem heißen Reformerabgas werden die restlichen Apparate aufgeheizt. Wenn diese Apparate heiß genug sind, kann mit der Wasserzufuhr begonnen werden und das System zur Normalfahrweise überführt werden. Die Aufheizzeit soll 30 Minuten betragen haben, die durch Reduzierung der thermischen Masse auf 10 Minuten gekürzt werden sollte. Dasselbe System wurde auch in [226] beschrieben. Hier wird neben der APU-Anwendung auch die Anwendung für den Antrieb in Betracht gezogen. Beim Antrieb ist eine deutlich schnellere Antwort auf Lastwechsel und beim Anfahren notwendig, so dass hier die Notwendigkeit einer elektrischen Speichermöglichkeit gesehen wird. Weitere Informationen zu dem System sind nicht bekannt bzw. veröffentlicht worden.

Korea Advanced Institute of Science and Technology

Am Korea Advanced Institute of Science and Technology wurde ein elektrisches Heizband zur Unterstützung des Aufheizens eingesetzt [205]. Das dortige System war für Kerosin/SOFC in stationärer Anwendung ausgelegt.

Am oberen Abschnitt des Monolithen befindet sich ein Heizband zwischen Monolith und der Rohrschlange, in der Wasser verdampft wird. Das Heizband wird dazu genutzt, den Katalysator in diesem Bereich auf 200 – 250 °C zu erwärmen und damit die Totaloxidation, die Wärme für das weitere Aufheizen liefert, zu entzünden. Nach 3 - 5 Minuten werden die Massenströme auf ATR-Bedingungen umgestellt. Bei dem Test des 2 kW_{el} Systems mit ATR ging der Reformierwirkungsgrad nach 250 h von 65 % auf 55 % zurück, was die Autoren auf Kohlenstoffablagerungen zurückführen.

4.1.4 Patentrecherche

Die Patentrecherche fasst Ergebnisse zum Aufheizen von Brenngaserzeugungssystemen sowie zur Verbrennung von Diesel zusammen.

4.1.4.1 Aufheizen von Brenngaserzeugungssystemen

Aufheizen eines Brennstoffzellen-Aggregats

Das Patent US 2005/0227129 namens „Fuel Cell Power Plant Warm Up“ [227] beschreibt den Aufheizvorgang eines Brenngaserzeugungssystems mit Brennstoffzelle für die Automobilanwendung. Als Kraftstoff wird als Beispiel Benzin oder Ethanol genannt.

Die Art der Brennstoffzelle wird nicht genannt, die Verwendung eines PrOx-Reaktors deutet jedoch daraufhin, dass eine PEFC eingesetzt wird. Das Aufheizen geschieht mit einem Startbrenner, dessen heiße Abgase die Reaktoren simultan aufheizen, was eine deutliche Verkürzung der Aufheizzeit im Vergleich zum sequentiellen Aufheizen mit sich bringt. Das Verhältnis der heißen Mengenströme zu den verschiedenen Reaktoren wird variiert (z.B. 4:1:1 für ATR/ WGS/ PrOx), um in gleicher Zeit unterschiedliche Wärmemengen einbringen zu können. Somit wird kein Reaktor unnötig lange mit heißem Gas versorgt und die zum Aufheizen eingesetzte Brennstoffmenge kann minimiert werden. Die Verbrennung wird überstöchiometrisch betrieben, da das Abgas in die Atmosphäre entlassen wird und dementsprechend frei von Kohlenmonoxid sein muss. Während des Anfahrens wird keine zusätzliche Luft zu den Reaktoren geleitet, außer zur Temperaturbegrenzung in Notfällen. Das Brennerabgas wird mit den abgekühlten Abgasen aus den vorgeschalteten Reaktoren gemischt. Eine weitere Strategie wird partielles Aufheizen genannt: Falls zusätzlich zur Brennstoffzelle eine Batterie vorhanden ist, muss nicht direkt nach dem Start 100% der elektrische Leistung erbracht werden. Bei geringerer Last muss nicht der komplette Reaktor warm sein, sondern es reicht, die jeweils vorderen Teile der Reaktoren zu erhitzen.

Das Patent deckt folgende Ansprüche ab:

1. Eine Aufheizvorrichtung für einen katalytischen Reaktor innerhalb eines Brennstoffzellen-Aggregats, das mehrere katalytische Reaktoren enthält. Die Aufheizvorrichtung enthält einen Brenner und Verbindungsleitung für die heißen Verbrennungsabgase zu den Reaktoren.
2. Die Aufheizvorrichtung enthält einen Brenner für eine überstöchiometrische Verbrennung.

3. Die unter 1 genannte Aufheizvorrichtung, wobei die Aktivierungstemperatur eines Katalysators in einem Reaktor unterschiedlich von der Aktivierungstemperatur eines Katalysators in einem anderen Reaktor ist.
4. Die unter 3 genannte Aufheizvorrichtung, wobei eine Möglichkeit zur Anpassung der Wärmemengenbereitstellung gegeben ist, um die Reaktoren möglichst gleichzeitig zu ihrer jeweiligen Aktivierungstemperatur zu bringen.
5. Die unter 1 genannte Aufheizvorrichtung, wobei das System einen Reformer, einen Shift-Reaktor und einen PrOx-Reaktor enthält.
6. Die unter 1 genannte Aufheizvorrichtung, wobei beim Start die Last kleiner ist als die Last im Normalbetrieb und wobei die Reaktoren partiell aufgeheizt werden.
7. Weitere Ansprüche betreffen ein Ventil in der Verbindungsleitung für die heißen Verbrennungsabgase sowie eine Sensor-/Reglereinheit für die Regelung der zugeführten Wärmemenge.

Direktverdampfung für Anfahr- und Übergangsvorgänge in BGS

In dem Patent US 2006/0112640 [211] von General Motors Corporation wird ein Brenner mit gegenüberliegender Wassereindüsung beschrieben. Die Vorteile dieses Brenners werden bereits in Abschnitt 5 erläutert.

Als mögliche Brennstoffe werden Benzin und Methanol genannt. In dem Brenngaserzeugungssystem ist ein Kreislauf eines Wärmeträgeröls vorgesehen, das zum Auftauen und Erwärmen des Wassertanks genutzt wird. Außerdem wird empfohlen, dass es Abflussmöglichkeiten für das Wasser geben sollte, das beim Aufheizen als Dampf das System durchfließt und dabei kondensiert. Das Patent erstreckt sich auf ein Verfahren zur Direktverdampfung und Abgabe des Dampfes an einen Reformer und an nachgeschaltete Gasreinigungsreaktoren.

Verwendung einer Brennvorrichtung in einem Brennstoffzellensystem

Die Firma Webasto lässt sich unter Patent EP 1923946 die „Verwendung einer Brennvorrichtung in einem Brennstoffzellensystem“ patentieren [206]. Hier wird der Katalytbrenner auch als Startbrenner genutzt, indem das der Brennvorrichtung zugeführte Verbrennungsgemisch auch in Abwesenheit einer Zuführung von Anodenabgas verbrannt wird. Dabei wird der Reformer in der Startphase ohne Dampf als Totaloxidation betrieben. Für die Anwendung im Fahrzeugbereich mit den Ausgangsstoffen Benzin und Diesel wird eine Möglichkeit vorgesehen, die Brennstoffe dem Reformer und dem Startbrenner flüssig zuzuführen. Der Brenner wird als Porenbrenner ausgeführt und muss für flüssige Brennstoffe eine Verdampfungszone aufweisen, wobei hierbei die Verwendung eines metallischen Vlieses favorisiert wird.

Weitere

Im Patent US 7578669 von Texaco mit dem Titel „Hybrid combustor for fuel processing applications“ [207] wird der Katalytbrenner mit einem Flammenbrenner kombiniert und soll so als Startbrenner zum Aufheizen eines Brenngaserzeugungssystems dienen. Das Patent wird

für Erdgas beschrieben, soll aber auch für andere Brennstoffe inklusive Diesel gültig sein, wobei gleichzeitig die Forderung gestellt wird, dass der Kraftstoff verdampft werden kann.

Auch im Patent WO 03/071188 „*Steam Generator for a PEM fuel cell power plant*“ von UTC Fuel Cells wird der Startbrenner mit dem Katalytbrenner kombiniert [208].

IDATECH LLC lässt sich im Patent US 2007/012288 „*Hydrogen-producing fuel processing assemblies, heating assemblies and methods of operating the same*“ [209] verschiedene Anfahr-Equipment für Brenngaserzeugungssysteme patentieren. Als Brennstoff können Kohlenwasserstoffe und Alkohole eingesetzt werden. Diesel und Kerosin werden als Brennstoffe explizit genannt, später wird als Einschränkung jedoch erwähnt, dass der Brennstoff verdampft werden können muss. Zum Aufheizen werden elektrisches Equipment, externer Wasserstoff und andere Brennstoffe eingesetzt. Es wird ein Brenner für gasförmige Brennstoffe sowie ein Reformersdesign patentiert, bei dem eine Heizpatrone integriert ist.

Nuvera Fuel Cells hat sich unter WO 2005/113125 [210] einen Startbrenner patentieren lassen, der auf den ATR-Reaktor aufgesetzt ist und dessen heißen Abgase den Monolithen ringförmig umfließen und aufheizen. Es werden keine Angaben zu Brennstoffen, dem restlichen BGS und der Brennstoffzelle gemacht.

Das Patent US 7527884 von Nissan mit dem Titel „*Fuel processing system and its shutdown procedure*“ beschreibt eine unterstöchiometrische Verbrennung in einem Anfahrbrenner [228]. Diese Fahrweise ist möglich, da nicht oxidiert Brennstoff in den Reaktoren nach dem Startbrenner mit Luft gemischt werden und dort oxidiert werden. Der Vorteil liegt in der Vereinfachung und damit Verkürzung des Anfahrvorgangs, da nach dem Aufheizen nicht von magerer auf fette Verbrennung umgestellt werden muss. Das Patent bezieht sich auf ein BGS mit PEFC für Fahrzeuganwendung. Als Ausgangsstoffe werden Benzin, Methanol, Diesel und Naphta genannt.

4.1.4.2 Dieselpartikelfilter

In der Automobilindustrie werden Dieselpartikelfilter in Dieselpartikelfiltern zur Regeneration des Katalysators eingesetzt [229]. Die Menge des eingesetzten Kraftstoffs ist dabei in der gleichen Größenordnung ($< 10 \text{ l/h}$) wie es für den Startbrenner angestrebt wird. Dieselpartikelfilter für andere Anwendungen z.B. im Kraftwerk sind dagegen für ein Vielfaches des Durchsatzes konzipiert und daher nicht vergleichbar. Produkte für den Automobilbereich haben außerdem den Vorteil, dass sie als Massenprodukt vergleichsweise günstig sind und platzsparend im Design sind.

Dieselpartikelfilter für Dieselemissionskontrollsysteme

Das Patent US 7032376 vom Southwest Research Institute mit dem Titel „*Diesel Fuel Burner for Diesel Emissions control system*“ patentiert einen Dieselpartikelfilter [230].

Für eine bessere Zerstäubung des Diesels wird komprimierte Luft durch Schlitze in einer Luftverteilerhaube geleitet, bevor sie mit dem Brennstoff in Kontakt kommt und sich entzündet. Der Brenner besitzt einen Flammenstabilisator in Form eines Keramikschaumes aus SiC, der am Ende der Brennkammer angebracht ist. Der Flammenstabilisator dient

neben der Stabilisierung der Flamme zum Zurückhalten der Flamme. Ein geeignetes Einspritzventil wird K-Jetronic von Bosch genannt, wobei zur Regelung eine angepasste Einspritzfrequenz benutzt wird. Die Kraftstoffeindüse ist mit einem Schnellschlussventil ausgestattet. Das Einspritzventil hat ein Sitzventil, welches tendenziell weniger hitzeempfindlich ist als ein Nadelhub-Einspritzventil. Die Primärluft hat nur geringen Druck, die Sekundärluft benötigt höheren Druck, etwa 1,38 bar. Das Patent deckt folgende Ansprüche ab:

- einen Brenner in einem Nachverbrennungsemissionssystem eines Verbrennungsmotors;
- mit einem Brennerkopf, der ein röhrenförmiges Gehäuse hat, das eine Luftverteilerhaube enthält, eine Kraftstoffdüse, eine Hilfsfluthülse und ein Elektrodenpaar, das den Kraftstoff entzünden kann;
- mit einem keramischen Flammenstabilisator in der Brennkammer;
- mit einer Einspritzdüse mit Sitzventil;
- der mit Diesel betrieben wird.

Weitere Spezifikationen zum Einbauort und zur Geometrie der Luftverteilung sind enthalten.

- Verschiedene Emissionssysteme für Dieselmotoren inklusive eines Brenners;
- Methoden zur Reduzierung von Emissionen von Verbrennungsmotoren.

Brenner zur Regeneration von Dieselmotorenpartikelfiltern

Das Korea Institute of Machinery hat zwei ähnliche Patente für Brenner in Dieselmotorenpartikelfiltern veröffentlicht: WO 2006/137695 [231] and WO 2007/011113 [232].

Das Ziel des Brenners ist eine Entkoppelung von Filter und Regeneration. Bei transienten Zuständen ist ein konventioneller Filter nicht stabil, die Flamme kann abreißen etc. Mit dieser Art von Brenner kann der Dieselpartikelfilter auch während der Fahrt betrieben werden.

Durch den gezielten Einsatz von Leitblechen können die Strömungsverteilung beeinflusst und Rußablagerungen vermieden werden. Der hier vorgestellte Brenner kann sofort Flammen in der Brennkammer anzünden und löschen, da die Brennkammer aus porösem Material mit einer Vielzahl von Flammlöchern besteht. Er kann eine stabile Flamme trotz schwankender Menge und Druck im Abgasstrom halten. Die Brennkammer hat eine kegelförmige, zylindrische oder quaderförmige Form mit vergrößerter Oberfläche und ist mit einer Wärmeauskleidung versehen, um die Temperatur zu vereinheitlichen. Luft und Brennstoff werden durch das heiße Dieselmotorenabgas vorgeheizt. Die Alternative [232] verwendet einen *inner flame burner*. Hierbei gibt es ebenso eine poröse Struktur, aber Gas geht von außen nach innen statt umgekehrt.

4.2 Systemmodellierung und Optimierung

In diesem Abschnitt wird das MATLAB/Simulink-Modell vorgestellt, das unter anderem dazu genutzt wurde, dynamische Vorgänge wie Aufheizen, Lastwechsel und Abkühlen zu berechnen. In vorangegangenen Veröffentlichungen wurde immer der Aufheizvorgang eines

Brenngaserzeugungssystem (BGS) ohne Brennstoffzelle untersucht [244-240]. Im Zuge der hier vorgestellten Arbeiten wurde das Aufheizen eines Systems inklusive Brennstoffzelle dargestellt. Die Modellierung des BGS-Modell wird ausführlich von Samsun beschrieben [244]. Im folgenden Abschnitt wird zunächst allgemein die Methodik der Simulation dargestellt. Anschließend wird der Stack beschrieben und darauf basierend folgt die Beschreibung des Stackmodells in Simulink.

4.2.1 Methodik der Simulation

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

$$\frac{dy_i}{dt} = \frac{M_{mix0}\dot{n}_0 y_{i0} - M_{mix1}\dot{n}_1 y_{i1}}{V_r \rho_r} + \frac{M_i \sum_j v_{ij} r_j}{\rho_r} \quad (13)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\sum \dot{n}_i (h_{i0} - h_i) - k A (T - T_w) - \sum r_j (\Delta H_r) V_r}{C_w + \sum n_i c_{pi}} \quad (14)$$

In der Stoff- (13) und der Energiebilanz (14) sind y_i die Molkonzentration der Komponente i , M die molare Masse, $\dot{n}$ der Molenstrom, V das Volumen des Reaktionsraumes, ρ die Dichte, v_{ij} der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i in der Reaktion j und r_j die Reaktionsrate, T die Temperatur, h die Enthalpie, k der Wärmedurchgangskoeffizient, A die Wärmeaustauschfläche, (ΔH_r) die Reaktionsenthalpie, C_w die Wärmekapazität des Reaktors, n Molmenge im Reaktor und c_p die Wärmekapazität. Die Indices bedeuten i für Komponente i , j für Reaktion j , mix für die Mischung, 0 für Werte im Eintrittsstrom und 1 für Werte im Austrittsstrom.

4.2.1.1 Stack

Im ersten Zwischenbericht [241, S. 42] wurde die verwendete Brennstoffzelle bereits vorgestellt. Dort wird ein 5-kW_{el}-Stack bestehend aus 2 Blöcken mit je drei Modulen beschrieben. Das entwickelte BGS-System ist allerdings für ca. 10 kW_{el} ausgelegt. Dafür sind dementsprechend vier Blöcke à drei Module, wie sie in Abb. 139 zu sehen sind, notwendig, was 120 Einzelzellen entspricht. Die Brennstoffzelle wird durch ein Wärmeträgeröl aufgeheizt. Das Wärmeträgeröl wird in der aktuellen Teststandsumgebung durch ein Thermostat elektrisch geheizt. Zukünftig soll die Erwärmung des Öls durch die heißen Abgase eines Startbrenners erfolgen. Es gilt zu beachten, dass der Druckverlust des Öls unter 200 mbar bleiben muss. Beim Aufheizen muss das Öl mindestens 60 °C warm sein, damit es dünnflüssig genug ist, um durch den Stack gepumpt zu werden (siehe auch Viskositätsdaten in [233]). Die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle hat entscheidenden Einfluss auf die CO-Verträglichkeit. Nach Bendzulla [234, S. 27] beträgt die CO-

Verträglichkeit bei 140 °C 1 % und bei 160 °C 2,5 %. Im ersten Teilbericht wird – wie dort in Abb. 35 gezeigt – die Überlegenheit eines Startbrenners gegenüber einer elektrischen Aufheizvorrichtung deutlich. Die Verwendung eines Startbrenners kann die Aufheizzeit verkürzen und ist gleichzeitig noch energieeffizienter, da keine Umwandlung von thermischer Energie in elektrische Energie und zurück in thermische Energie stattfinden muss. Alle Medien fließen von oben nach unten durch den Stack. Die Reaktanden können als sogenannte Z-Strömung oder U-Strömung, wie in Abb. 139 skizziert, fließen. Der seitens der Abteilung Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (HPB) des IEK-3 gelieferte Stack lässt beide Optionen zu. In [235] wird ein IEK-3 Stack mit ähnlicher Bauart untersucht. Dort zeigt sich, dass die U- oder Z-Strömungsführung im Reformatbetrieb kaum Einfluss auf die Leistungsdichten und -verluste hat. Bei der Verschaltung mit dem BGS wird eine U-Strömungsführung verwendet, da dabei alle Versorgungsanschlüsse auf der gleichen Seite liegen und diese Variante einfacher im Teststand-Design zu realisieren ist. Alle Zellen werden von allen drei Medien Reformat, Kathodenluft und Wärmeträgeröl parallel versorgt, wobei Reformat und Kathodenluft im Gleichstrom von der Seite zugeführt werden und das Wärmeträgeröl durch die in Abb. 139 blau eingefärbten Ölhauben geführt, dort verteilt und in den unteren Ölwannen wieder gesammelt wird.

a)



b)

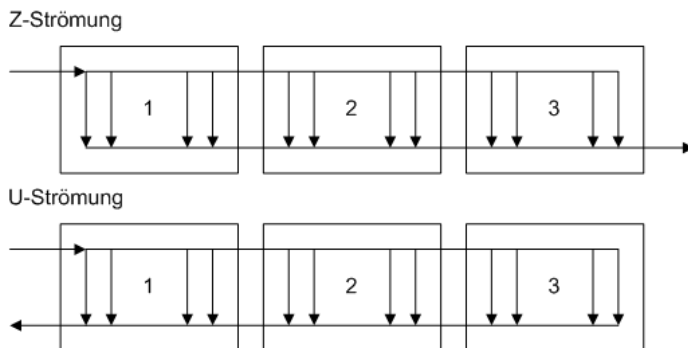


Abb. 139: a) Foto des Stacks: drei Module à 10 Zellen, b) mögliche Verschaltungen

4.2.1.2 Stack-Modell

In jeder Zelle finden die elektrochemische Reaktion und der Wärmeaustausch statt. Die Einzelzellen lassen sich in 5 Typen unterteilen: mittlere Zellen (jeweils Zelle 2-9 eines Moduls), innere Endzellen 1 und 2, die rechts und links an einem Modul-Ende sitzen und

äußere Endzellen 1 und 2, die rechts oder links am Stack-Ende sitzen. Abb. 140 verdeutlicht diese Einteilung.

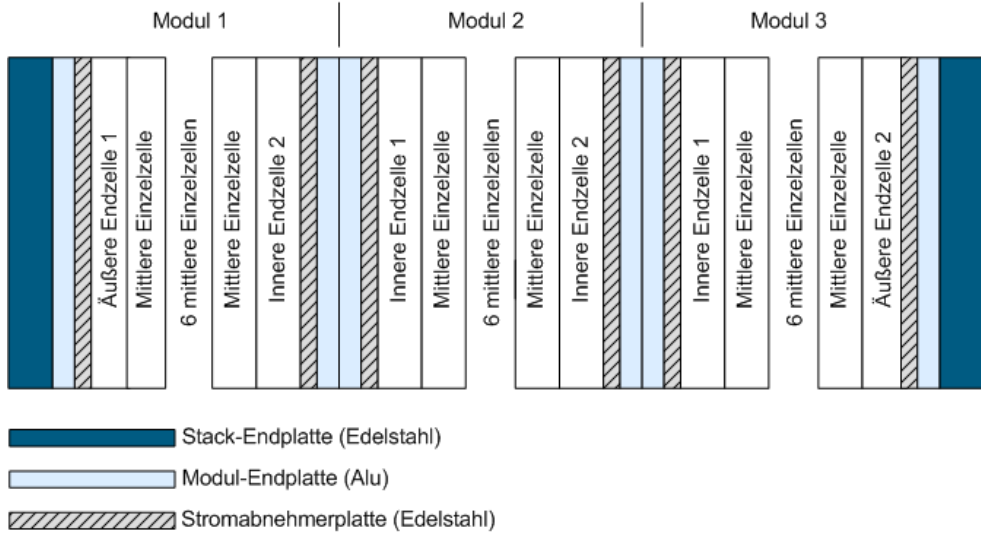


Abb. 140: Stack mit 3 Modulen à 10 Zellen

Zur Modellierung des Wärmeaustausches in Simulink wird jede Einzelzelle in Anodenflowfield, Kathodenflowfield, Anodengas, Kathodenluft und Wärmeträgeröl unterteilt. Hierbei bilden Anodenflowfield und Kathodenflowfield die unbeweglichen Bauteile des Stacks ab, die mit den drei Medien Anodengas, Kathodenluft und Wärmeträgeröl in Kontakt stehen. Für alle fünf Bereiche wird die Temperatur anhand der folgenden Energiebilanzen berechnet.

$$\frac{dT_1}{dt} = \frac{M_{A0} \dot{n}_{A0} h_{A0} - M_{A1} \dot{n}_{A1} h_{A1} + \frac{\dot{Q}_r - P}{2} + \dot{Q}_{loss1} - \dot{Q}_{loss2}}{\frac{V_{Ak} c_{pA1}}{v_m}} \quad \text{Anodengas} \quad (15)$$

$$\frac{dT_2}{dt} = \frac{M_{K0} \dot{n}_{K0} h_{K0} - M_{K1} \dot{n}_{K1} h_{K1} + \frac{\dot{Q}_r - P}{2} + \dot{Q}_{loss2} - \dot{Q}_{loss3}}{\frac{V_{KK} c_{pK1}}{v_m}} \quad \text{Kathodenluft} \quad (16)$$

$$\frac{dT_3}{dt} = \frac{\dot{V}_{Ol} c_{pOl} \rho_{Ol} (T_{Ol0} - T_{Ol1}) + \dot{Q}_{loss4} - \dot{Q}_{loss5}}{V_{Ok} c_{pOl} \rho_{Ol}} \quad \text{Wärmeträgeröl} \quad (17)$$

$$\frac{dT_4}{dt} = \frac{\dot{Q}_{loss 5} - \dot{Q}_{loss 1} - \dot{Q}_{loss 6} - \dot{Q}_{loss 7} - \dot{Q}_{loss 10}}{m_{Af} c_{pAf} + m_{Oh} c_{pOh} \cdot 35\%} \quad \text{Anoden-flowfield} \quad (18)$$

$$\frac{dT_5}{dt} = \frac{\dot{Q}_{loss 3} - \dot{Q}_{loss 4} - \dot{Q}_{loss 8} - \dot{Q}_{loss 9} - \dot{Q}_{loss 11}}{m_{Kf} c_{pKf} + m_{Oh} c_{pOh} \cdot 65\%} \quad \text{Kathoden-flowfield} \quad (19)$$

In den Energiebilanzen (15)-(19) sind M die molare Masse, $\dot{n}$ der Molenstrom, V das Volumen, ρ die Dichte, T die Temperatur, h die Enthalpie, c_p die Wärmekapazität. $\dot{Q}_r$ ist die Reaktionsenthalpie pro Sekunde, P die elektrische Leistung, $\dot{Q}_{loss 1-5}$ sind Wärmeströme innerhalb der Einzelzelle, $\dot{Q}_{loss 6-11}$ sind Wärmeverluste an die Umgebung, v_m das molare Volumen eines idealen Gases. Die Indices bedeuten A für das Medium Anodengas, Ak Anodenkanal, Af Anodenflowfield, K für Kathodenluft, Kk Kathodenkanal, Kf Kathodenflowfield, Öl Wärmeträgeröl, Ök Ölkanal, Öh Ölhaube, 0 für Werte im Eintrittsstrom und 1 für Werte im Austrittsstrom. Details zur Berechnung der Wärmeströme sowie die Zuordnung der Verlustwärmeströme auf die verschiedenen wärmeübetragenden Oberflächen sind im nächsten Unterkapitel ab S. 201 zu finden.

Die elektrochemischen Reaktionen finden in unmittelbarer Nähe der Dreiphasengrenzen von Anode und Kathode statt. Hier treffen der Katalysator und der Träger, das Membranmaterial und die Gase zusammen. Die bei den Reaktionen entstehenden Stoffe werden neben inerten und noch nicht reagierenden Gasbestandteilen mit dem Anodengas und mit der Kathodenluft abtransportiert. Es wird angenommen, dass die bei der Reaktion entstehende Wärme gleichmäßig von beiden Medien aufgenommen wird. Die Ölhauben und -wannen bilden keinen eigenen Bilanzraum, die zugehörigen thermische Massen werden entsprechend dem Anteil der Flowfielddicke (und damit der Kontaktfläche) dem Anodenflowfield und dem Kathodenflowfield zugeschlagen. In den ersten Modellen wurde jede Zelle mit einer eigenen S-Funktion berechnet, d.h. es wurden 120 S-Funktionen parallel gelöst. Die Ergebnisse zeigten, dass die Temperaturdifferenz eines Mediums zwischen Zellen gleichen Typs an verschiedenen Einbauorten weniger als ein Kelvin beträgt (zum Beispiel Anodengastemperatur Modul 1 Zelle 2 im Vergleich mit Anodengastemperatur Modul 2 Zelle 8). Zur Vereinfachung des Modells und zur Verminderung der Rechenzeit wurden daher die Flächen, Gewichte und Volumina der einzelnen Zelltypen zusammengefasst und mit fünf statt mit 120 S-Funktionen berechnet. Die 120 Zellen teilen sich dabei auf 96 mittlere Zellen, je acht innere Endzellen 1 und 2, und je vier äußere Endzellen 1 und 2 auf.

Von Supra [236] (Diplomarbeit HPB/ IEK-3) wurde ein Kühlkonzept eines vergleichbaren Stacks ortsaufgelöst strömungsdynamisch und thermodynamisch mit der Software ANSYS FLUENT modelliert und die Ergebnisse experimentell validiert. Der in [236] betrachtete Stack ist ein HT-PEFC-Stack mit fünf Einzelzellen à 200 cm² aktiver Zellfläche. In Tab. 19 sind die Oberflächen, die dazugehörigen Wärmeströme und die Wärmestromdichten des hier erarbeiteten Modells sowie des Referenzmodells aus [236] angegeben.

	Modell	Endplatte	Seite	Ölhaube/-wanne
Fläche [m ²]		0,584	0,477	0,473
Wärmestrom [W]	Simulink	662,8	1150,4	532,2
Wärmestromdichte [W/m ²]		1134,4	2412,0	1124,5
Fläche [m ²] Referenz		0,058	0,012	0,017
Wärmestrom [W] Ref.	[236]	66,0	29,8	18,8
Wärmestromdichte [W/m ²]		1140,4	2499,0	1076,0
Abweichung der Wärmestromdichte [%]		-0,5	-3,6	4,3

Tab. 19: Vergleich der Simulationsergebnisse

Die Abweichung zwischen den Wärmestromdichten der beiden Modelle liegen alle unter 5 %. So kann man davon ausgehen, dass das Modell trotz starker Vereinfachung realistische Ergebnisse liefert.

4.2.1.3 Wärmeübertragung im Stack

In Tab. 20 sind die berücksichtigten Wärmeströme innerhalb des Stacks und die Wärmeverluste an die Umgebung skizziert und benannt. Eine graphische Darstellung⁶ ist von Wiethage et al. [237] veröffentlicht worden. Die Verluste an den Seitenwänden $\dot{Q}_{\text{loss } 10 / 11}$ sowie die Verluste über die Stackendplatten $\dot{Q}_{\text{loss } 14 / 15}$ für die äußeren Endzellen sind in hier nicht dargestellt. Die Wärmeverluste an die Umgebung treten über das Anoden- und das Kathodenflowfield auf. Die Breiten sind nicht maßstabsgetreu wiedergegeben.

Es werden einige stark vereinfachende Annahmen getroffen:

- Die Temperatur eines Flowfields ändert sich nicht von oben nach unten.
- Die Geometrie des Stacks wird vereinfacht beschrieben.
- Für den Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{loss } 2}$ wird angenommen, dass die Membranelektrodeneinheit keinen Widerstand darstellt, α also unendlich groß ist.
- Für den Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{loss } 5}$ wird die Annahme getroffen, dass statt der Anodenflowfield-Temperatur $T_{4, n+1}$ der rechts benachbarten Zelle n+1 die Temperatur $T_{4, n}$ der gleichen, also n-ten Zelle zur Berechnung verwendet werden kann

Gl. (20) zeigt die Berechnung der internen Wärmeströme am Beispiel des Wärmestroms von Anodengas zu Kathodenluft unter Verwendung der mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz bei Gleichstrom. Gl. (21) stellt ein Beispiel für die Berechnung der Wärmeverluste an die Umgebung durch freie Konvektion und Abstrahlung dar.

⁶ Die Graphik kann in diesem Bericht leider nicht reproduziert werden, da die Rechte an der Darstellung beim Verlag liegen und ein Rückkauf nicht erfolgt ist.

$$\dot{Q}_{\text{loss } 2} = \alpha_2 A_2 \frac{(T_{\text{in } 1} - T_{\text{in } 2}) - (T_1 - T_2)}{\log \frac{T_{\text{in } 1} - T_2}{T_1 - T_2}} \quad (20)$$

$$\dot{Q}_{\text{loss } 6} = \alpha_6 A_6 (T_4 - T_U) + \sigma \varepsilon_{\text{Alu}} (T_4^4 - T_U^4) \quad (21)$$

Hierbei sind α der Wärmeübergangskoeffizient, A die Wärmeaustauschfläche, σ die Stefan-Boltzmann-Konstante, ε das Emissionsverhältnis [238, S. Ka4f], in diesem Fall von Aluminium und T_U die Umgebungstemperatur. Die Berechnung von α in $\dot{Q}_{\text{loss } 1, 3-5}$ erfolgt über die Nusselt-Zahl für nichtrunde Rohre bei konstanter Oberflächentemperatur [239, S. 449f]:

$$\alpha = \frac{\lambda Nu_D}{D_h} \quad \text{mit } Nu_D = 2,98 \text{ und } \lambda = \sum \lambda_i x_i \quad (22)$$

Bezeichnung	Erläuterung
$\dot{Q}_{\text{loss } 1}$	Anodenflowfield/Anodengas
$\dot{Q}_{\text{loss } 2}$	Anodengas/Kathodenluft
$\dot{Q}_{\text{loss } 3}$	Kathodenluft/Kathodenflowfield
$\dot{Q}_{\text{loss } 4}$	Kathodenflowfield/Öl
$\dot{Q}_{\text{loss } 5}$	Öl/Anodenflowfield
$\dot{Q}_{\text{loss } 6}$	Anodenflowfield/Umgebung via obere Ölhaube
$\dot{Q}_{\text{loss } 7}$	Anodenflowfield/Umgebung via untere Ölhaube
$\dot{Q}_{\text{loss } 8}$	Kathodenflowfield/Umgebung via obere Ölhaube
$\dot{Q}_{\text{loss } 9}$	Kathodenflowfield/Umgebung via untere Ölhaube
$\dot{Q}_{\text{loss } 10}$	Anodenflowfield/Umgebung via Seitenfläche
$\dot{Q}_{\text{loss } 11}$	Kathodenflowfield/Umgebung via Seitenfläche
$\dot{Q}_{\text{loss } 14}$	Stackendplatte 1/Umgebung
$\dot{Q}_{\text{loss } 15}$	Stackendplatte 2/Umgebung

Tab. 20: Zuordnung der Wärmeverluste

Die Wärmeleitfähigkeit λ für Reformat wird durch die Leitfähigkeiten der einzelnen Komponenten bestimmt, die in [239, S. 839f] tabelliert sind. Die Wärmeleitfähigkeit des Wärmeträgeröls ist im Datenblatt [233] angegeben. Zur Bestimmung von α in $\dot{Q}_{\text{loss } 6-9}$ wird die freie Konvektion an horizontalen ebenen Flächen betrachtet, für $\dot{Q}_{\text{loss } 10-15}$ die freie Konvektion an vertikalen ebenen Wänden. Die dafür notwendigen Formeln sind in [238, S.

Fa2-4] zu finden, die notwendigen Stoffwerte für Luft in [238, S. Dbb2]. Die detaillierte Vorgehensweise wird in [236, S. 72f] beschrieben.

4.2.1.4 Analyse des Aufheizvorganges

Zunächst wurden die einzelnen Anfahrvorgänge von BGS und Brennstoffzelle untersucht, bevor beide Modelle miteinander verknüpft wurden. In Abb. 141 ist das Simulationsergebnis des Aufheizvorganges des Brennstoffzellensystems inklusive Stack zu sehen. Hauptziel dieser Simulation war eine möglichst kurze Anfahrzeit des Brenngaserzeugungssystem.

Als Grundlage diente ein Modell von Lücke [240], bei dem ein Startbrenner genutzt wurde, der mit 2,025 kg/h Kerosin betrieben wurde (siehe 1. Zwischenbericht [241], Abb. 35, Punkt Startbrenner 75%). Für das Projekt ADELHEID wurde das Modell um die Brennstoffzelle erweitert. Zudem wurde in diesem Modell der Verbrauch von Kerosin, Luft und Wasser dynamisch erfasst. Bei dem zeitoptimierten Anfahren traten Spitzen im Luftbedarf auf, die etwa 60 % höher liegen als im Normalbetrieb (siehe Abb. Abb. 60 zwischen 400-600 s). In einem weiteren Modell wurde daher als weitere Bedingung der Luftverbrauch beim Anfahren auf den Luftbedarf im Normalbetrieb für 10 kW_{el} beschränkt.

Wie aus Abb. 60 ersichtlich, geht ein Großteil der Luft beim Anfahren zum Startbrenner. Daher muss die Leistung des Startbrenners reduziert werden, wodurch sich wiederum die Startzeit verlängert. Die Brennstoffzelle benötigt insgesamt mehr Zeit zum Erwärmen bis zum Betriebspunkt als das BGS. Es ist nicht sinnvoll, das BGS von Anfang an mit voller Leistung zu erwärmen. Daher wird zu Beginn nur ein Teil des Luftstroms durch das BGS geführt. Dadurch wird zum einen Luft gespart, zum anderen verhindert, dass das BGS nach Erreichen der Betriebstemperatur unnötig warm gehalten werden muss bis die Brennstoffzelle ihre Betriebstemperatur erreicht hat. Unter diesen neuen Randbedingungen ergibt sich eine Aufheizkurve wie sie Abb. 143 zeigt.

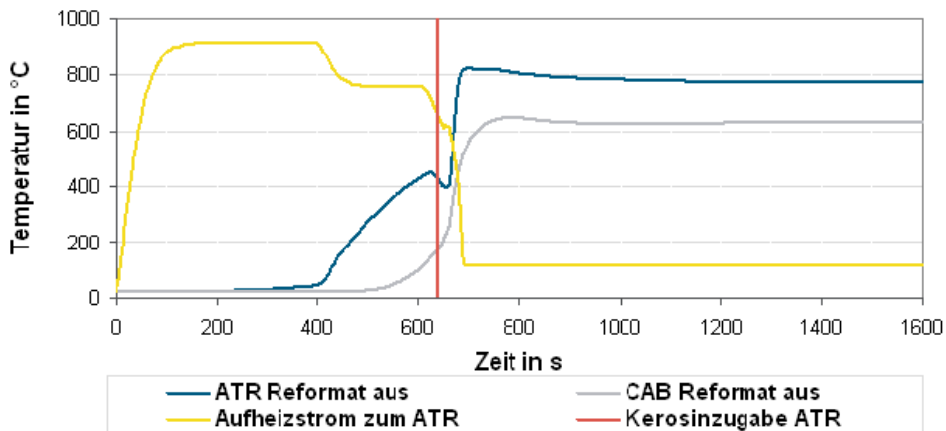


Abb. 141: Aufheizkurve BGS mit Brennstoffzelle – zeitoptimiert

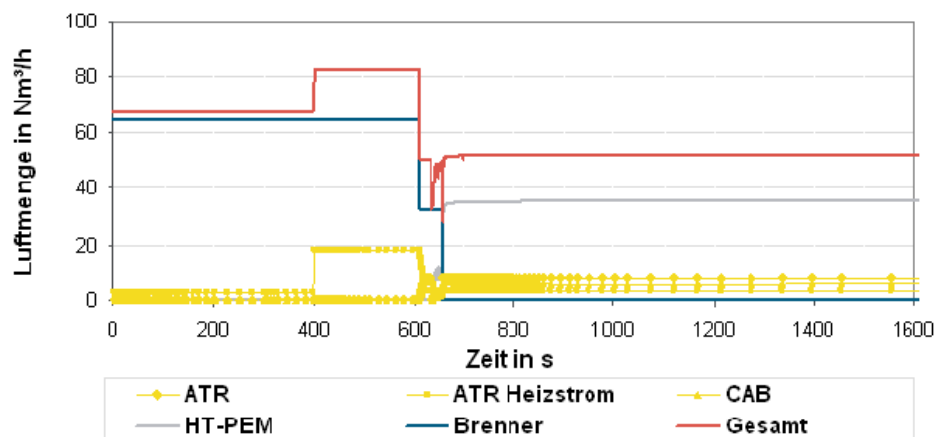


Abb. 142: Luftbedarf bei zeitoptimiertem Anfahren

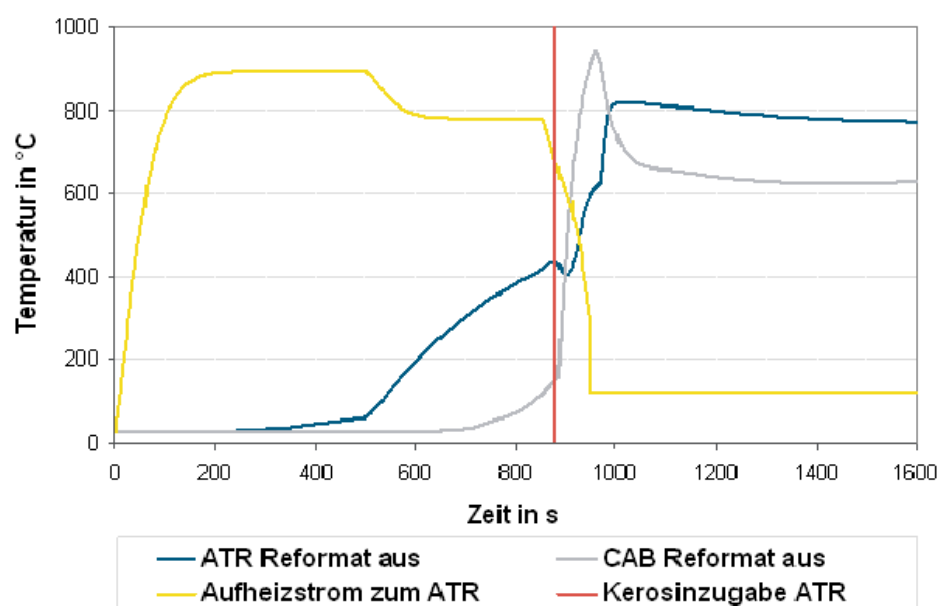


Abb. 143: Aufheizkurve BGS mit Brennstoffzelle – Luftbedarf optimiert

4.2.1.5 Startbrenner

Der Startbrenner sollte je nach Anwendungsfall als Diesel- oder Kerosinbrenner ausgelegt werden. Nach den durchgeführten Recherchen war ein derartiger Apparat nicht auf dem Markt verfügbar. Auf dem Markt erhältliche Brenner waren entweder für deutlich höhere Brennstoff-Durchsätze ausgelegt oder es gibt andere Randbedingungen, die bei einem

Einsatz in Brenngaserzeugungssystemen nicht erfüllt werden konnten. Ein Beispiel für derartige Randbedingungen ist bei Nachbrennern für Dieselpartikelfilter zu finden, die aktuell entwickelt werden (z.B. von Tenneco [242]). Diese werden unterstöchiometrisch betrieben, was zu einer sehr hohen Verbrennungstemperatur führt. Danach wird das Brennerabgas mit dem Motorenabgas, das im Pkw zur Verfügung steht, gemischt. In der BGS-Anwendung treten keine vergleichbaren Gasmengen auf. Daher ist das Konzept nicht direkt übertragbar. Im Fall von Tenneco ist außerdem die kleinste Baugröße für 84 kW ausgelegt und damit zu groß [243].

Bei einer eigenen Entwicklung eines Startbrenners am IEK-3 wurde angestrebt, ein Design ähnlich dem des Katalytbrenners zu wählen. Aus den hier verwendeten Materialien ergibt sich eine maximal zulässige Temperatur von 950 °C und daraus resultierend ein Luftüberschuss von $\lambda = 2,8$. In der zeitoptimierten Aufheizweise, wie in Abb. 141 dargestellt, beträgt die Leistung des Startbrenners 24 kW_{th}. Bei höheren Leistungen könnte die zusätzliche Leistung nicht genutzt werden, da es sonst stellenweise zu einer Überhitzung kommen kann. Bei einer dem Luftbedarf angepassten Fahrweise (siehe Abb. 143) beträgt die Brennerleistung 13 kW_{th}.

4.2.2 Systemmodellierung AH1

Die Arbeiten zum Systemmodellierung AH 1 waren auf die Planung der Versuche mit Package 1 ausgerichtet. In diesem Subsystem ist der Katalytbrenner nicht als Druckbehälter ausgelegt. Im Versuchsbetrieb konnten nicht alle Funktionen des späteren Systems getestet werden. Die Simulationsmodelle dienten außerdem als Basis für die verfahrenstechnischen Studien zum Einsatz von multifunktionalen Brennstoffzellen-Systemen in luftfahrttechnischen Anwendungen.

Die Experimente mit Modul A brachten einige neue Erkenntnisse, die in die dynamischen Modelle eingearbeitet werden konnten. Starke Abweichungen zwischen Simulation und Experiment gab es bei den CO-Austrittswerten und im Temperaturprofil der HTS-Stufe. Tab. 21 listet die Unterschiede zwischen dem bestehenden Modell und den experimentellen Daten mit WGS 3 und HC-Kerosin auf. Das alte Modell errechnete einen viel zu geringen Umsatz, was zu einer zu kleinen Temperaturerhöhung und zu hohen CO-Austrittswerten führt. Die alten Modelle wurden durch Experimente mit einer deutlich geringeren Raumgeschwindigkeit und viel kleineren Reaktoren verifiziert [244, S. 79]. Die Übertragung auf die größeren Reaktoren WGS 3 und WGS 4 (Upscale) war daher nicht mehr ohne Parameteranpassung möglich. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird berechnet über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K . Diese setzt sich zusammen aus dem Stoßfaktor K_0 und der Aktivierungsenergie E_a , die experimentell bestimmt werden:

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

In diesem Fall wurde die Aktivierungsenergie E_a sowohl für die HTS-Stufe als auch für die LTS-Stufe angepasst. Tab. 21 zeigt eine Gegenüberstellung der alten und der neuen Parameter. Die CO-Austrittswerte und die Temperaturdifferenz werden durch die neuen Parameter sehr viel besser wiedergegeben.

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

Tab. 21: Ergebnis der Parameteranpassung bei 390 °C Eintrittstemperatur

In Abb. 144 ist ein Vergleich der Temperaturprofile zwischen Simulation und Experiment zu sehen. Gerade im Bereich HTS zeigen Experiment und Simulation eine sehr gute Übereinstimmung. Während des Detail Engineerings für Package 2 wurden die maximal zulässigen Betriebstemperaturen für die einzelnen Apparate und Reaktoren festgelegt. Die Betriebstemperaturen resultieren aus den ausgewählten Materialien der Rohrleitungen und der Art der Verbindung. Ein beschränkender Faktor sind dabei die Verschraubungen, die im Bereich Dampfleitung zum ATR vorgesehen sind. Hier liegt die maximal zulässige Temperatur bei 600 °C. Diese Temperaturen dürfen auch beim Anfahren nicht überschritten werden. Die Aufheizstrategie wird daher abgeändert und es wird mit geringeren Lasten angefahren. Abb. 145 zeigt die Aufheizkurve, die sich aus diesen neuen Randbedingungen ergibt.

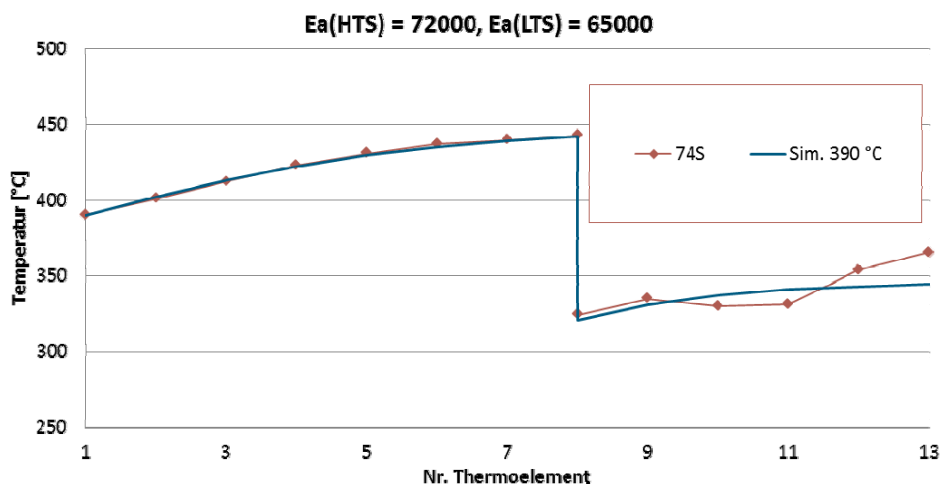


Abb. 144: Simuliertes Temperaturprofil mit neuen Parametern im Vergleich zum Experiment

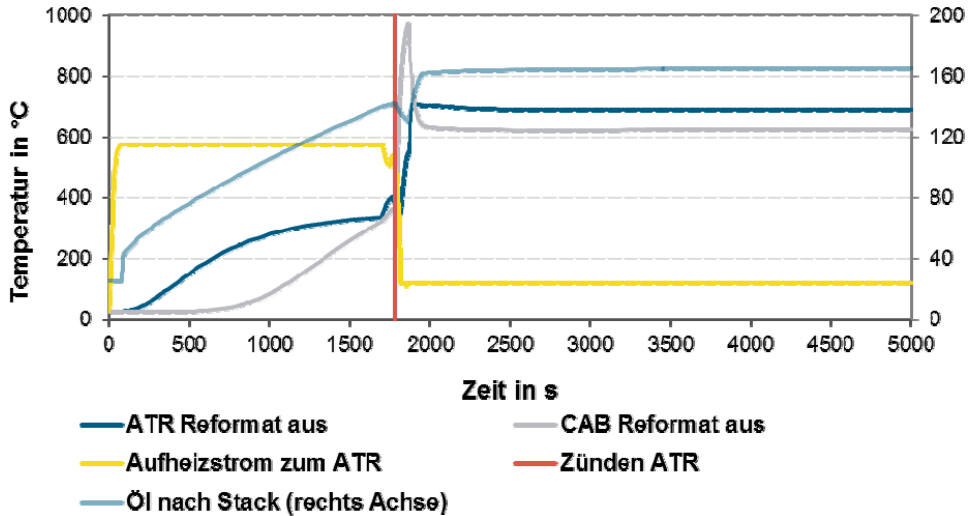


Abb. 145: Aufheizkurve Brenngaserzeugungssystem mit neuen Maximaltemperaturen

4.2.3 Systemmodellierung AH2

Die Systemrechnungen für das System AH 2 waren vor allem auf die Einbindung der Startbrenner in Brennstoffzellen-System mit Dieselreformierung fokussiert. Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen mit dem kommerziell erhältlichen Startbrenner wurde eine Aufheizstrategie entwickelt. Ein Startbrenner produziert heiße Abgase, deren Energie in zwei Wärmetauschern an ein Aufheizmedium für das Brenngaserzeugungssystem und an das Wärmeträgeröl für die Brennstoffzelle abgegeben wird. Ein direktes Durchleiten von Startbrennerabgasen durch das Brenngaserzeugungssystem wird nicht angewendet, da Russpartikel im Abgas enthalten sein können, die sich im Reformerkatalysator absetzen könnten.

Abb. 146 zeigt eine Prinzipskizze mit verschiedenen hier berechneten Fällen. Die Fälle unterscheiden sich in der Anzahl und Leistung der Brenner sowie der Anzahl und Verschaltung der Wärmetauscher, die die Wärme vom Startbrenner auf das Brennstoffzellensystem übertragen. Die wichtigsten Kenndaten dieser Fälle wie Brennerleistung und maximale Abgastemperatur sind außerdem in Tab. 22 dargestellt. Auch die Ergebnisse sind dort zu finden, das heißt, die Zeit, die bis zur Zündung des Reformers bzw. bis zur Stromerzeugung notwendig ist. BZ 1: Brennstoffzellenstack gemäß dem aktuellen Jülich Stack III. BZ 2 entspricht einem weiterentwickelten Stack mit einer geringeren thermischen Masse.

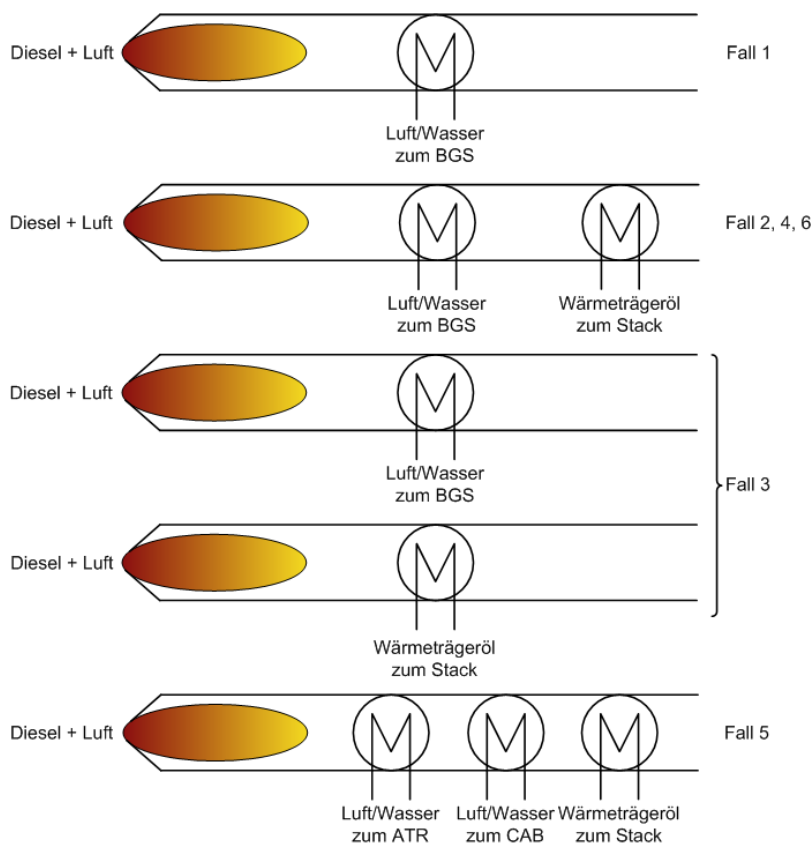


Abb. 146: Prinzip Startbrenner, BGS: Brenngaserzeugungssystem

Temperaturgrenzen

Die maximale Temperatur, die in Tab. 22 aufgelistet ist, bezieht sich auf die Austrittstemperatur des Startbrennerabgases. Sie ist durch verschiedene Randbedingungen beschränkt: In Fall 2 und 3 liegt die maximale Temperatur bei 800 °C, da dieses die vom Hersteller voreingestellte Temperaturgrenze des Startbrenners in der Basisversion ist. In den anderen Fällen wird die maximale Temperatur durch die verwendeten Werkstoffe bestimmt, deren Auswahl im Folgenden kurz erläutert wird. Mit dem weiterentwickelten Brenner konnte gezeigt werden, dass eine Abgastemperatur von 1050 °C realisierbar ist (siehe Abb. 156).

Die Komponenten des Brenngaserzeugungssystems sind als Druckgeräte ausgeführt und somit gelten die maximalen Betriebstemperaturen nach der Druckgeräterichtlinie, die ihrerseits auf die VdTÜV-Werkstoffblätter verweist. Im Hochtemperaturbereich wird am IEK-3 aktuell der Werkstoff 1.4958 (auch bekannt als 1.4876H) verwendet. Dieser hat eine maximal zulässige Betriebstemperatur von 950 °C [245]. Die höchste zulässige Betriebstemperatur aller Werkstoffe im Bereich Druckgeräterichtlinie weist mit 1150 °C der Werkstoff 2.4633 auf. Dieser Werkstoff versprödet jedoch im Temperaturbereich von 500 ... 650 °C [246]. Er ist damit nur für den stationären Betrieb bei Temperaturen > 650 °C geeignet, nicht jedoch für ein mobiles Brennstoffzellensystem, das täglich an- und abgefahren wird. Als Alternative

bleibt noch die Nickelbasislegierung 2.4663 mit einer maximalen Betriebstemperatur von 1050 °C [247]. Dieser Werkstoff ist aufgrund seiner hohen Anteile an Nickel, Chrom und Cobalt deutlich teurer als der Werkstoff 1.4958. Da diese hohen Temperaturen jedoch nicht im kompletten Brenngaserzeugungssystem auftreten, sondern nur in einzelnen Bereichen, muss eine Abwägung zwischen Kosten und verkürzter Startzeit erfolgen.

Eine weitere potentielle Einschränkung beim schnellstmöglichen Anfahren kann die Einhaltung der maximal zulässigen Filmtemperatur des Wärmeträgeröls darstellen. Die Filmtemperatur ist definiert als die Wandtemperatur auf der Wärmeträgerseite eines Wärmetauschers, in diesem Fall des Wärmetauschers zwischen Startbrennerabgas und Wärmeträgeröl. Bei gekühlten oder beheizten Wänden weicht die Filmtemperatur erheblich von der Wärmeträgertemperatur ab. Die maximal zulässige Filmtemperatur von Wärmeträgerölen wird vom Hersteller im Datenblatt angegeben. Vorschriften für die Berechnung von Wärmetauschern mit organischen Wärmeträgern finden sich in [248, 249]. Die Berechnungsmethode und die verwendeten Annahmen sind in [250] beschrieben. Für die Aufheizszenarien mit einer Abgastemperatur von 1050 °C, die im weiteren Verlauf des Kapitels beschrieben werden, ergibt sich mittels dieser Methode eine maximale Filmtemperatur von 203 °C, was unterhalb der maximal zulässigen Filmtemperatur für das hier verwendete Wärmeträgeröl Ucotherm S15 A von 215 °C liegt. Somit stellt die Filmtemperatur keine Einschränkung dar und es gelten die durch den Werkstoff bedingten 1050 °C als Obergrenze für das Startbrennerabgas.

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

Tab. 22: Wichtigste Parameter und Ergebnisse der Startfälle.

Fall 1

Als Grundlage dient ein Modell aus [251], bei dem ein Kerosin-Startbrenner mit einer Leistung von 23,9 kW genutzt wurde, um ein Brenngaserzeugungssystem ohne Brennstoffzelle aufzuheizen. Dieser Fall wurde zum Vergleich herangezogen, weil die verwendete Strategie einen guten Kompromiss aus kurzer Aufheizzeit und geringem

Energiebedarf darstellt. Das Prinzip ist Abb. 146 dargestellt. Zunächst wird Wärme vom Startbrennerabgas auf einen Luftstrom übertragen. Die heiße Luft wird durch den Dampfweg des ATR-Wärmetauschers in das System gegeben. Von dort aus fließt sie durch den Dampfeintritt in den Reaktionsraum des ATR weiter zum Wassergas-Shiftreaktor und von dort zum Katalytbrenner (CAB). Wenn die Monolithen in allen Reaktoren Temperaturen erreicht haben, die oberhalb der Kondensationstemperatur von Wasser liegen, kann mit der Zugabe von Wasser begonnen werden, welches im Startbrenner-Wärmetauscher verdampft und überhitzt wird (aus $p_{\max} = 2$ bar folgt eine Mindesttemperatur von 120 °C). Limitierend ist dabei die Temperatur des Monolithen im Katalytbrenner, da dieser am langsamsten erwärmt wird. Die Temperaturen sind in Abb. 147 oben zu sehen, wobei die Temperatur des Katalytbrenner-Monolithen grau dargestellt ist. In diesem Fall wird eine Temperatur von 120 °C nach 307 s erreicht.

Die gelbe Kurve stellt die Temperatur am Dampfeintritt in den ATR-Wärmetauscher dar. Während der ersten Phase des Aufheizens geht durch diesen Weg ein reiner Luftstrom. Erst ab 310 s erfolgt die Wasserzugabe. Zu diesem Zeitpunkt fällt die Temperatur stark, weil der größte Teil der Energie des Startbrennerabgases für die Verdampfung des Wassers genutzt wird. Ab 380 s und später im stationären Betrieb liegt sie bei 120 °C, weil am Dampfeintritt in den ATR-Wärmetauscher Sattedampfbedingungen vorliegen (siehe auch Abschnitt 2.2).

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

Fall 2

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

Zum Aufheizen wird im Fall 2 angenommen, dass die experimentell getestete Basisversion des Startbrenners ohne Änderungen verwendet wird, das heißt mit 6,5 kW und 800 °C Abgastemperatur. Es ergeben sich Temperaturverläufe wie sie in der Abb. 147 mittig zu sehen sind. Zusätzlich zu den Temperaturen, die auch im Szenario von [251] eine Rolle spielen, kommt hier noch die Öltemperatur am Stackaustritt hinzu. Diese ist gestrichelt dargestellt und auf die rechte y-Achse bezogen. Für den Betrieb mit 1 % CO muss der Stack mindestens 140 °C warm sein [234, Seite 27]. Es wird angenommen, dass diese Bedingung erfüllt ist, wenn das Öl am Stackaustritt ebenfalls wärmer als 140 °C ist.

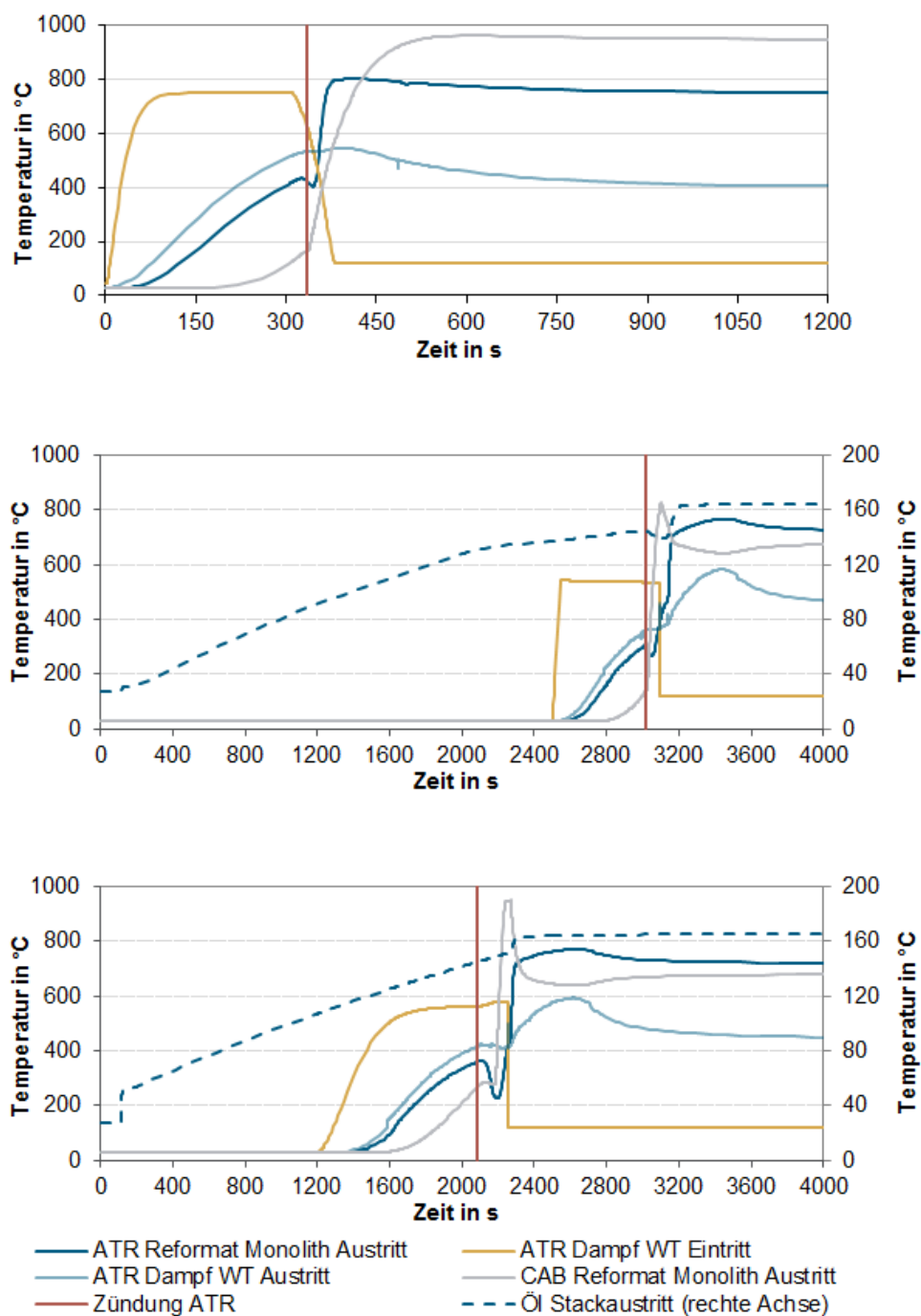


Abb. 147: Aufheizkurven, oben: Fall 1 aus [251]; Mitte: Fall 2; unten: Fall 3, WT:

Durch den Stack wird die thermische Masse des Brennstoffzellensystems deutlich erhöht. Gleichzeitig wird die Leistung der Aufheizkomponente von 23,9 auf 6,5 kW reduziert. In Folge dessen dauert es nun 3020 s bis zur Zündung des ATRs. Nach der Zündung wird das Reformat 80 s im Bypass um die Brennstoffzelle direkt zum Katalytbrenner geleitet. In dieser Zeit können sich im Reformer und den Wassergas-Shiftreaktoren stationäre Bedingungen ausbilden.

Der CO-Wert, dargestellt in Abb. 148, bleibt dauerhaft $< 1\%$. In dieser Zeit wird der ATR mit der Minimallast von 20 % betrieben, um den Katalytbrenner nicht zu überlasten, da das Reformat nach den Shiftreaktoren einen höheren Brennwert hat als nach der Brennstoffzelle. Zeitgleich mit der Inbetriebnahme der Brennstoffzelle wird das System auf Volllast genommen.

Da der Stack eine höhere thermische Masse hat, wird er zuerst aufgeheizt. Die Verschaltung ist dabei wie in Abb. 146 dargestellt. In den ersten 2500 s wird keine Luft durch den ersten Wärmetauscher geleitet, so dass der komplette Wärmestrom des Startbrennerabgases dem Aufheizen des Öls zur Verfügung steht. Erst dann wird Luft zum Erwärmen des Brenngaserzeugungssystems zugegeben. Das Aufheizen des Brenngaserzeugungssystems erfolgt im Prinzip wie im ersten Fall, nur langsamer, da die Brennerleistung geringer ist.

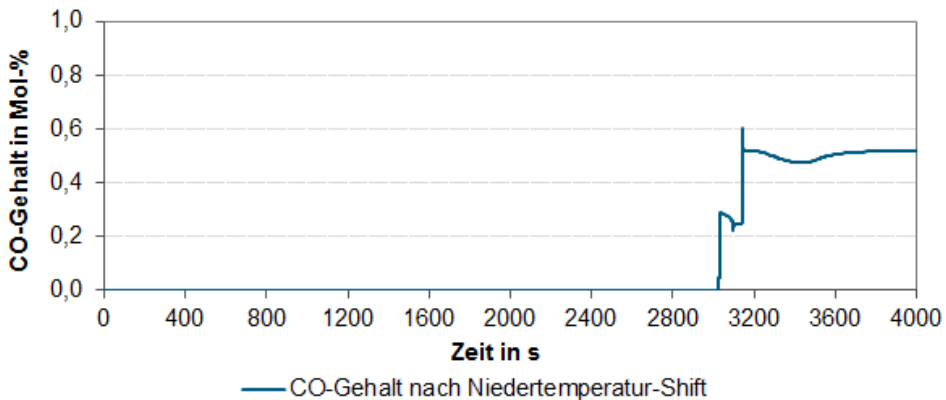


Abb. 148: CO-Wert während des Anfahrens in Fall 2

Fall 3

Da die Aufheizzeit im Fall 2 immer noch deutlich über 2700 s (DoE-Ziel für 2015, siehe Tab. 18) liegt, wurden im Fall 3 zwei Startbrenner à 6,5 kW eingesetzt. Dabei wird, wie in Abb. 146 dargestellt, ein Startbrenner für das Aufheizen des Stacks und ein Startbrenner für das Aufheizen des Brenngaserzeugungssystems eingesetzt. Der Stack benötigt ca. 2180 s für das Aufwärmen und damit deutlich länger als das Brenngaserzeugungssystem, das nach ca. 1000 s startbereit ist. Daher wurde der Startbrenner für das Brenngaserzeugungssystem erst nach 1200 s später als der Startbrenner für den Stack gestartet, so dass der Stack und das Brenngaserzeugungssystem nahezu zeitgleich auf Betriebstemperatur sind. Abb. 147

unten zeigt die resultierenden Temperaturprofile. Die Zündung des ATRs erfolgt nach 2180 s und die Stromerzeugung nach 2260 s. Der Knick in der Öltemperatur nach 100 s liegt darin begründet, dass das Öl erst bei einer Temperatur von 80 °C durch den Stack geleitet wird, da unterhalb dieser Temperatur die Viskosität des Öls deutlich zunimmt [233] und die Druckdifferenz über den Stack zu groß wäre. Vorher wird das Öl zwischen Wärmetauscher und Tank im Kreis gefahren und dabei aufgewärmt.

In diesem Szenario gilt der Temperatur im Katalytbrenner (grau gezeichnet) besondere Beachtung. Hier wird angenommen, dass nicht der teure Werkstoff 2.4663 mit 1050 °C maximaler Betriebstemperatur eingesetzt wird, sondern der Werkstoff 1.4958. Somit liegt die maximale Betriebstemperatur bei 950 °C. Während des Anfahrens wird im Katalytbrenner kurzzeitig Reformat verbrannt (hier zwischen 2080 s und 2160 s). Für eine adiabate Verbrennungstemperatur von 950 °C ist eine Luftzahl von 2,35 notwendig.

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

Fall 4

Die Vorgabe der Startzeiten vom DoE wurde in den vergangenen Jahren mehrfach angepasst. So hieß das Ziel bis 2010, im Jahr 2020 eine Aufheizzeit unter 600 Sekunden zu erreichen (siehe Tab. 18). Aus diesem Grund werden hier noch drei weitere Fälle vorgestellt, die erarbeitet wurden, um diese Vorgabe zu erfüllen.

Bei allen folgenden Fällen bleibt das Brenngaserzeugungssystem in gleicher Größe bestehen. Für die Brennstoffzelle wird jedoch eine Volumen- und Gewichtsoptimierung (siehe Tab. 18) angenommen. Der Startbrenner wird mit der Luftmenge von 24000 NI/h (maximale Drehzahl und Gegendruck 25 mbar, siehe auch Leistungsdaten in Abb. 155) betrieben. Als Werkstoff für die Wärmeübertrager Startbrenner/Brenngaserzeugungssystem und Startbrenner/Wärmeträgeröl wird die Nickelbasislegierung 2.4663 verwendet. Die maximal zulässige Abgastemperatur, in der Basisversion des Brenners durch die Brennersteuerung auf 800 °C begrenzt, erhöht sich dadurch auf 1050 °C. Die Startbrennerleistung beträgt in diesem Fall 10,2 kW. Abb. 149 oben zeigt die Temperaturprofile für Fall 4. Der Stack und das Brenngaserzeugungssystem werden gleichzeitig aufgeheizt. Nach 640 s kann der ATR gezündet werden und nach 720 s wird Strom erzeugt. Die Aufheizzeit kann durch diese Maßnahmen also sehr stark verkürzt werden, jedoch wird das Ziel, innerhalb von 600 s Strom zu erzeugen, nicht erreicht.

Fall 5

Im Fall 5 wird der Bypass um die Brennstoffzelle während des Anfahrens entfernt. Die Brennstoffzelle und die Startbrennerleistung sind identisch zu denen in Fall 4. Wie in Abb. 146 dargestellt, gibt es drei Wärmetauscher: Im ersten Wärmetauscher wird mit der Wärme des Startbrenner-Abgases Luft erhitzt, die für den ATR bestimmt ist. In einem zweiten Wärmetauscher wird Luft erwärmt, die zum Katalytbrenner geleitet wird. In einem dritten Wärmetauscher wird das Öl erwärmt. Diese Verschaltung hat folgende Vorteile:

- Es fallen die Ventile für den Bypass weg.

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

Die Temperaturprofile in Abb. 149 Mitte lassen erkennen, dass diese Aufheizstrategie jedoch keine zeitlichen Vorteile bietet. Zwar ist der Katalytbrenner bereits nach 505 s auf 120 °C aufgeheizt, aber der Stack ist nicht startbereit. Während in den anderen Fällen der Stack auch noch nach der Zündung des Reformers weiter aufgeheizt werden kann, ist das hier nicht möglich. Beim Starten nach dieser Strategie würde nach 640 s CO-haltiges Reformat auf einen Stack mit einer Temperatur von ca. 95 °C treffen. Bei dieser Temperatur ist zum einen die CO-Toleranz des Stacks deutlich schlechter. Außerdem könnte es passieren, dass im Reformat enthaltenes Wasser auskondensiert. Das Ausschlusskriterium für diese Strategie liegt jedoch in der Temperatur des Anodenfeeds begründet. Diese Temperatur ist als dunkelgrüne Kurve dargestellt. Diese Temperatur liegt kurzzeitig oberhalb von 290 °C, obwohl zu diesem Zeitpunkt bereits der Wärmetauscher zwischen Austritt der Wassergas-Shift und der Anode in Betrieb ist.

Diese Temperatur würde die Materialien der Membran-Elektroden-Einheit⁷ und der Bipolarplatte⁸ irreversibel schädigen. Somit wird diese Strategie nicht weiter verfolgt.

Fall 6

Da die bisherigen Maßnahmen nicht ausreichen, um auf eine Startzeit unter 600 s zu kommen, wird im sechsten Fall die Leistung des Startbrenners angepasst. Die notwendige Leistung wird wie folgt berechnet: In Fall 4 dauert es 640 s bis zum Reformerstart und 720 s bis zur Stromproduktion. Das heißt, es werden 80 s nach dem Start des Reformers benötigt, die Bypassfahrweise um den Stack zu beenden und das System auf Volllast zu nehmen. Diese Zeit kann auf 60 s gekürzt werden. Um nach 600 s auf Volllast zu sein, muss der Reformer bereits nach 540 s startbereit sein. Die neue Leistung berechnet sich daher zu $10,2 \text{ kW} \cdot 640 \text{ s} / 540 \text{ s} = 12,1 \text{ kW}$. Das entspricht einer Leistungssteigerung von weniger als 20 %. Die maximale Abgastemperatur liegt wie in den beiden vorherigen Fällen bei 1050 °C. Die Temperaturen sind in Abb. 149 unten dargestellt. Nach 463 s liegt die Katalytbrennertemperatur oberhalb von 120 °C und die Wasserzugabe kann gestartet werden. Die Brennstoffzelle ist in diesem Szenario bereits nach 355 s auf die minimale Betriebstemperatur von 140 °C aufgeheizt und stellt somit keine zeitliche Einschränkung dar. Der ATR wird in diesem Szenario nach 540 s gezündet und bereits nach 550 s auf Volllast genommen. Das System produziert nach 600 s Strom.

⁷Polybenzimidazol und Phosphorsäure, empfohlene Betriebstemperatur $\leq 180 \text{ °C}$ [252]

⁸Graphitkomposit mit Phenolharz, empfohlene Betriebstemperatur $\leq 180 \text{ °C}$ [253]

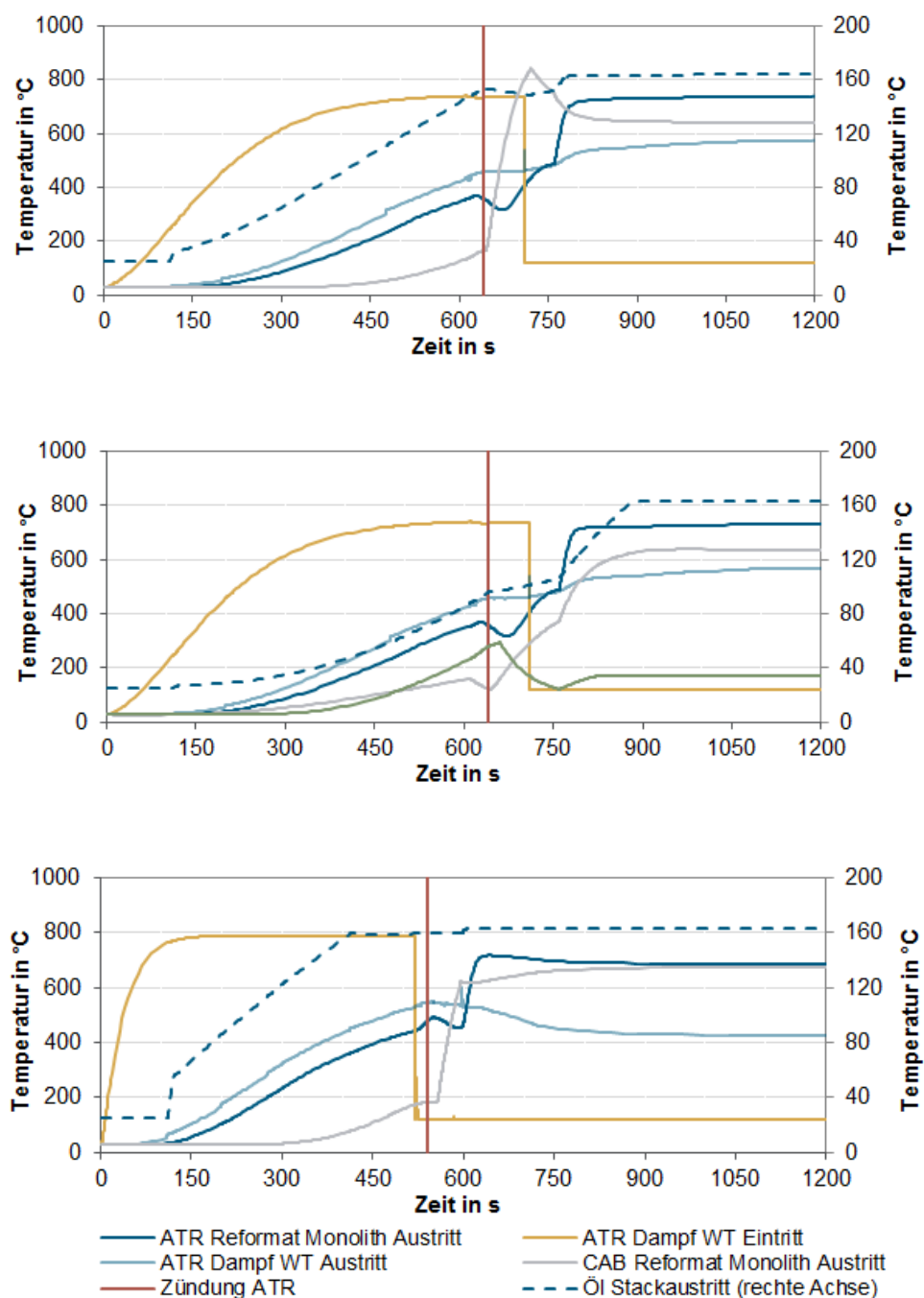


Abb. 149: Aufheizkurven, oben: Fall 4; Mitte: Fall 5 (dunkelgrün: Temperatur des Anodenfeeds); unten: Fall 6

Eine beliebige Erhöhung der Brennerleistung zur Verringerung der Aufheizzeit ist nicht sinnvoll. Zwar kann durch eine Erhöhung der Verbrennungsluftmenge und der Kraftstoffmenge mehr Abgas mit einer Temperatur von 1050 °C produziert werden. Diese Leistung könnte jedoch nicht vom System aufgenommen werden. Im Abgas/Luft-Wärmetauscher (siehe auch Abb. 146) können maximal 5,6 kW durch die Luft aufgenommen werden (maximale Luftmenge 12,5 m³/h, Temperaturerhöhung von 25 °C auf 1050 °C). Die restliche Wärme wird auf das Wärmeträgeröl übertragen, bis der Stack die Betriebstemperatur erreicht hat (hier bei 355 s). Danach geht die Leistung als ungenutztes heißes Abgas verloren.

Eine weitere Erhöhung der Brennerleistung hätte demnach nur einen höheren Verbrauch, aber keine geringere Aufheizzeit zur Folge. Für ein ausgereiftes System könnte noch die Aufheizstrategie soweit optimiert werden, dass der Stack und das Brenngaserzeugungssystem gleichzeitig die jeweiligen Betriebstemperaturen erreichen.

4.2.4 Systemmodellierung AH3

Die Systemrechnungen für das System AH 3 waren vor allem auf die Minimierung der Druckverluste gerichtet. Bei allen Modellen wurde der maximale Druckverlust berücksichtigt. Während des Anfahrens durfte der Druckverlust maximal so hoch wie im Normalbetrieb sein, damit kein zusätzlicher Luftverdichter für die Startphase benötigt wird. Abb. 150 zeigt als Beispiel die sich einstellenden Drücke während des Aufheizvorgangs in Fall 4. Zu sehen sind die Drücke in der ATR-Mischkammer, in der Niedertemperatur-Shiftstufe und am Austritt des Katalytbrenners, das heißt am Eintritt, in der Mitte und am Austritt des Brennstoffzellensystems. Der Druck wird bestimmt durch den Prozessluftkompressor, der hier einen Druck von 130000 Pa liefert. Der Austrittsdruck des Kompressors wird so gewählt, dass am Austritt des Brennstoffzellensystems gerade ein Druck von 101300 Pa herrscht. Aus der Abbildung geht hervor, dass der höchste Druckverlust wie beabsichtigt erst im stationären Betrieb auftritt.

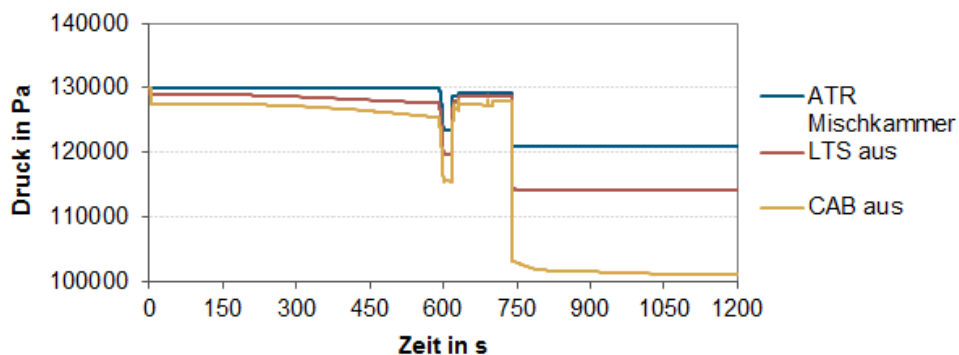


Abb. 150: Druckverluste während des Aufheizvorgangs in Fall 4

4.3 Bewertung peripherer Komponenten

Dieser Abschnitt erläutert zunächst Überlegungen zum Aufheizprozess. Danach werden experimentelle Ergebnisse vorgestellt, die mit einem kommerziell erhältlichen Brenner erreicht wurden. Im darauf folgenden Teil werden Aufheizstrategien passend zu diesem Brenner erläutert.

4.3.1 Anfahrvorrichtung

Die Funktion der Anfahrvorrichtung besteht im Aufheizen der Reaktoren auf Betriebstemperatur und der Bereitstellung von Wasserdampf zum Starten der autothermen Reformierung. Wie im ersten Zwischenbericht (S. 84-93) gezeigt wurde, gibt es in der Literatur eine Vielzahl an Aufheizstrategien. Eine optimale Strategie hat sich dabei noch nicht herauskristallisiert. Das Anfahren des Reformers ohne Dampf durch partielle Oxidation (POX) ist bei Benzin durchaus möglich, bei Mitteldestillaten wegen Entstehung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen aber nicht sinnvoll [254]. Bei totaler Oxidation (TOX) kann die Bildung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen zwar auch bei Kerosin gemindert werden, bleibt aber nicht ganz aus [255]. Außerdem ist für die TOX eine deutlich größere Luftmenge als im ATR-Betrieb notwendig. Je nach vorgesehener Kraftstoffmenge während des Anfahrens kann es sein, dass der Luftverdichter und auch die Rohrleitungen größer ausfallen müssen als für den Normalbetrieb notwendig. Gegen ein Anfahren in POX- oder TOX-Fahrweise spricht weiterhin, dass der ATR-Reaktor vom IEK-3 eine hervorragende Langzeitstabilität aufweist, die nicht durch kohlenstoffhaltige Ablagerungen gefährdet werden soll. Auch ein Aufsatz auf den Reformer wie bei [256] griffe zu stark in die ausgefeilte Strömungsführung des jetzigen ATRs ein und wird daher ausgeschlossen. Aufheizstrategien mit elektrischen Heizbändern wie bei [255, 257] wurden nicht weiterverfolgt, da elektrisches Aufheizen in einem autarken System energetisch ineffizient ist. Aus all diesen Argumenten ergibt sich ein Entwicklungsbedarf an einer Aufheizstrategie, die

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

Als beste Lösung erschien daher ein Startbrenner. Anhand der Simulationsergebnisse, die im Unterkapitel 4.1.1.2 vorgestellt werden, wurden die Anforderungen an einen Brenner bezüglich der Leistung und der maximalen Abgastemperatur formuliert. Dabei wurde ein passender Brenner gefunden, welcher dem Institut zu Testzwecken zur Verfügung gestellt wurde. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt erläutert.

4.3.1.1 Experimentelle Ergebnisse

Die Experimente mit dem Startbrenner dienten als Machbarkeitsnachweis für den Einsatz eines kommerziell erhältlichen Dieselsbrenners. Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe wurde die Basisversion des Brenners in marktüblicher Ausführung getestet. In der zweiten Versuchsreihe wurde ein weiterentwickeltes Modell getestet, das geringere Emissionen aufweist. Außerdem wurde die Steuerung für die zweite Testreihe angepasst.

Getestet wurden die Zusammensetzung und die Temperatur des Abgases. Als Kraftstoff wurde Aral Ultimate Diesel verwendet, wobei in den Berechnungen der Modellkraftstoff $C_{16}H_{34}$ verwendet wird. Fotos und ein R&I-Fließbild des Startbrenner-Teststands sind in Abbn. 151 und 152 zu sehen.

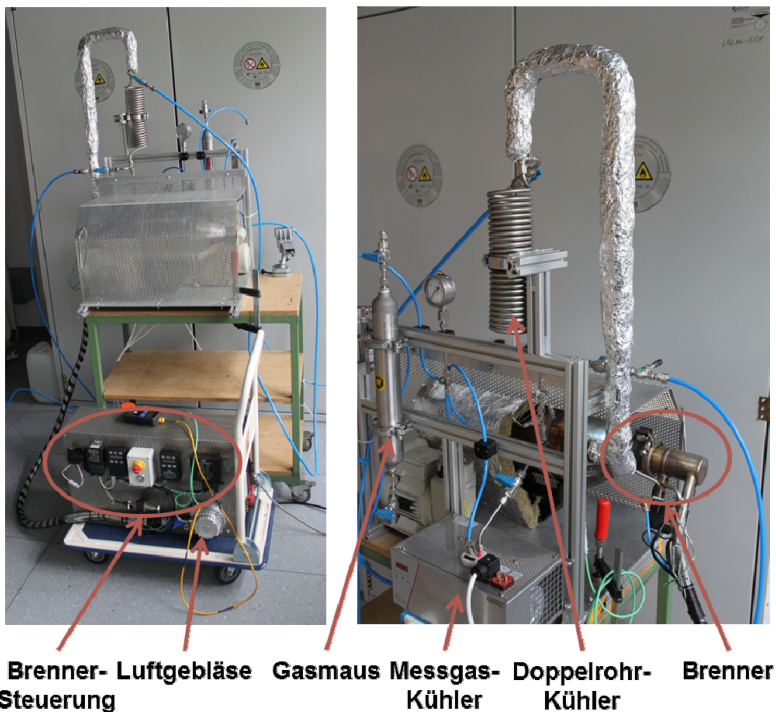


Abb. 151: Foto des Startbrenner-Teststands

Der verwendete Brenner hat zwei Luftzuführungen, wobei die Primärluft die geringere Menge darstellt. Bei den Versuchen wurden vier Temperaturen kontinuierlich gemessen. Die höchste Temperatur wird im Flammraum gemessen (in Abb. 152 als TI CT8K01 gekennzeichnet). Drei weitere Temperaturen werden hinter dem eigentlichen Brenner gemessen, wo im Abstand von ca. zehn und fünfzehn Zentimetern zwei Stutzen abgehen. Die Temperatur, die von einem Thermoelement im ersten Stutzen gemessen wird und als

Abgastemperatur bezeichnet wird (TI CT8K02), wird von der Brennersteuerung intern zur Regelung verwendet. Die Temperaturen TI CT8K03/04 sind für die Anwendung des Brenners zur Regeneration eines Dieselpartikelfilters relevant, nicht jedoch für den Brenner an sich und werden daher nicht ausgewertet.

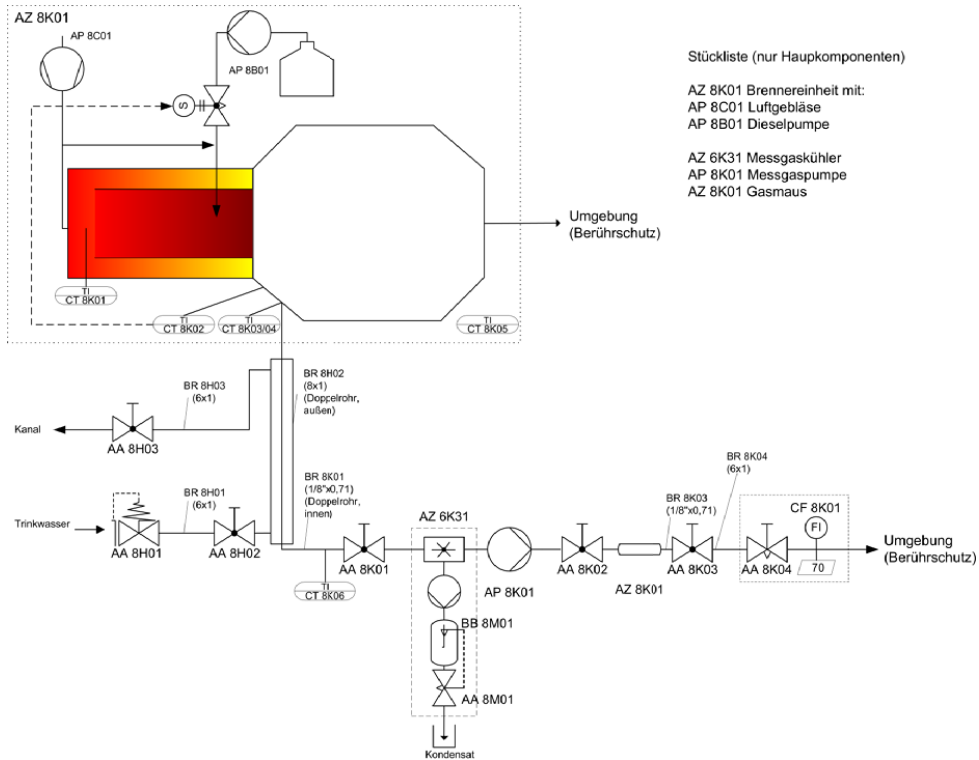


Abb. 152: R&I-Fließbild des Startbrenner-Teststands

Versuchsreihe 1

Die Leistung ist laut Hersteller zwischen 3 und 27 kW regelbar. In der ersten Versuchsreihe war die maximale Abgastemperatur jedoch herstellerseitig auf 800 °C begrenzt. Sobald die Abgastemperatur für mehr als 30 Sekunden oberhalb von 800 °C lag, schaltete der Brenner automatisch ab. Höhere Leistungen werden daher nur kurzzeitig beim Anfahren oder zur Regelung benutzt. Zur Temperaturregelung wird die Leistung des Brenners zwischen der vom Benutzer eingestellten Minimal- und Maximalleistung variiert. Dieses Regelverhalten wird in Abb. 153 verdeutlicht. In beiden Bildausschnitten beträgt die Solltemperatur des Abgases 800 °C. Im linken Bildausschnitt ist der Regelbereich auf 5 kW bis 7 kW eingestellt. In diesem Regelbereich ist es möglich, die Abgastemperatur innerhalb engen Grenzen von 791 °C bis 801 °C nahezu konstant zu halten. Im rechten Bildausschnitt ist der mögliche Regelbereich mit 4 kW bis 20 kW deutlich weiter gesteckt. Als Resultat folgt eine Abgastemperatur, die um mehr als 100 K zwischen 770 °C und 903 °C schwankt.

Abb. 154 zeigt links die Abgastemperaturen in Abhängigkeit der Leistung. Aufgenommen wurden die Temperaturen zwischen 3 kW und 7 kW in 1-kW-Schritten. Der Wert von 840 °C für 7 kW wurde nur kurzzeitig erzielt, bevor eine interne Abschaltung wegen zu hoher Abgastemperaturen erfolgte. Aus der Abbildung geht hervor, dass die maximal zulässige Abgastemperatur von 800 °C mit einer Leistung von 6,5 kW beziehungsweise einer Regelung zwischen 6 kW und 7 kW erzielt wird. Das entspricht 551 g/h Diesel bei einem Brennwert von 42,6 MJ/kg [258, S. 32] und einer Luftmenge von 21700 NI/h. Die Luftmenge konnte experimentell bestätigt werden. Die Leistungsdaten des Verdichters für die Berechnung sind in Abb. 155 zu finden.

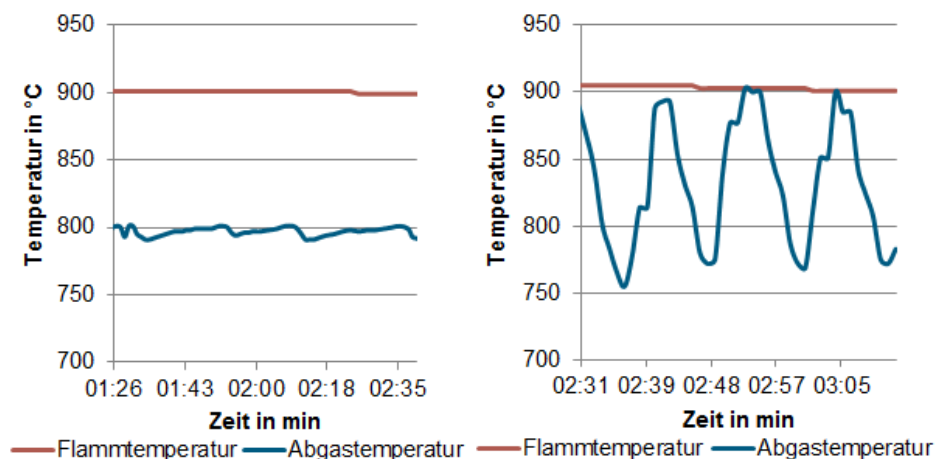


Abb. 153: Betriebsverhalten des Startbrenners. Temperaturen des Startbrenners bei Regelung der Abgastemperatur auf 800 °C. Links: Regelung zwischen 5 und 7 kW. Rechts: Regelung zwischen 4 und 20 kW

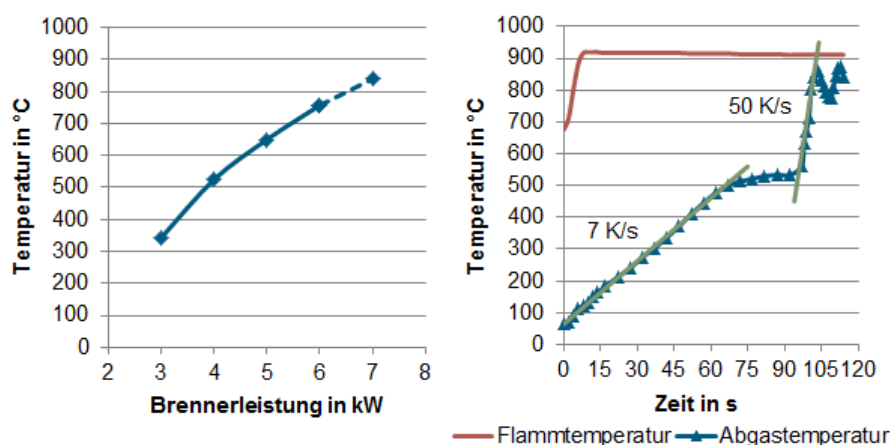


Abb. 154: Betriebsverhalten des Startbrenners. Links: Abgastemperaturen des Startbrenners in Abhängigkeit der Leistung. Rechts: Aufheizen des Startbrenners bei einer maximalen Last von 20 kW

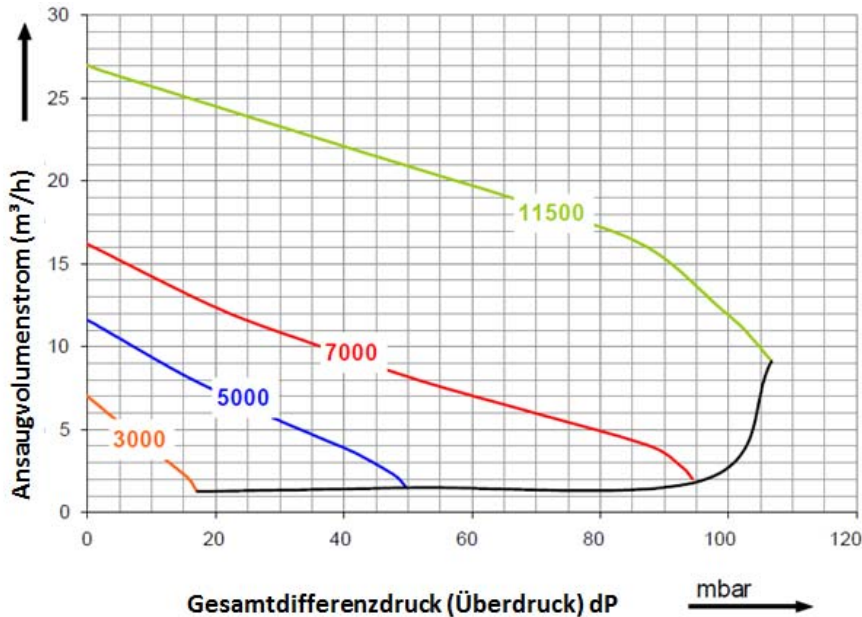


Abb. 155: Leistungsdaten des Verdichters [259]

Der Aufheizvorgang ist in Abb. 154 rechts dargestellt. Das Anfahr-Programm des Brenners ist fest vom Hersteller vorgegeben. Bis zum Erreichen einer Abgastemperatur von ca. 500 °C wird der Brenner in Teillast betrieben. Der Temperaturanstieg beträgt circa 7 K/s. Erst danach wird die voreingestellte maximale Leistung erreicht, was einen rapiden Anstieg der Abgastemperatur von 50 K/s zur Folge hat. Die gewünschte Abgastemperatur von 800 °C wird nach 100 s erreicht. Durch den Vergleich der Steigungen während der ersten Phase bis 60 s und der zweiten Phase von 97 s bis 102 s kann die Leistung abgeschätzt werden. In der zweiten Phase betrug die Leistung 20 kW (voreingestellter Wert), wodurch eine Aufheizrate von 50 K/s erzielt wird. In der ersten Phase betrug die Aufheizrate 7 K/s, was dementsprechend eine Leistung von 3 kW bedeutet.

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

Qualität des Verbrennungsprozesses

Neben den erreichbaren Abgastemperaturen wurde auch die Qualität des Verbrennungsprozesses untersucht. Dafür wurden sechs Gasproben gezogen und im GC-MS-Gerät untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 23 dargestellt. Die ersten beiden Proben wurden bei typischen Betriebsbedingungen entnommen. Diese Betriebspunkte entsprechen einem Teillastbetrieb für den Brenner. Da die Abgastemperatur aber auf 800 °C begrenzt ist, was, wie oben gezeigt, mit 7 kW möglich ist, entsprechen diese Bedingungen dem Designfall

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

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

Tab. 23: GC-MS-Analyse der Startbrenner-Abgase

Für eine Einordnung der Abgasqualität wird die Norm EURO VI für Busse und LKW herangezogen [260]. Da es sich hier um die Bewertung eines Startvorgangs handelt, wird der Grenzwert für instationäre Vorgänge (European transient cycle, ETC) verwendet. Bei Dieselfahrzeugen gilt hier ein Höchstwert von 160 mg/kWh Kohlenwasserstoffen (total organic carbon, TOC). Der European transient cycle setzt sich aus Stadt-, Überland- und Autobahnfahrten mit entsprechenden Beschleunigungs- und Bremsvorgängen zusammen [261]. Ein solches Szenario kann nicht unmittelbar auf den Startbrenner übertragen werden. Alternativ wird beim Startbrenner ein Zyklus aus Kaltstart und Regelvorgängen betrachtet.

Der so entstandene 1-kWh-Zyklus sieht wie folgt aus:

- Phase 1: 87 s Aufheizen mit 3 kW
- Phase 2: 10 s Aufheizen mit 20 kW. Das entspricht Probe 3 laut Tab. 23. Die Summe der Kohlenwasserstoffe beträgt 229 mg/m³
- Phase 3: 157 s mit 20 kW im quasistationären Zustand (Probe 4 mit 60 mg/m³)

Die Phasen 1 und 2 entsprechen dem Aufheizvorgang wie in Abb. 154 rechts dargestellt. Phase 3 entspricht dem rechten Ausschnitt von Abb. 153. Für die erste Phase liegt keine Gasprobe vor. Hier wird als ungünstigstes Szenario angenommen, dass die Abgasqualität so schlecht ist wie in Phase 3 (60 mg/m³). Dadurch ergibt sich Emissionen von 127 mg/kWh

Kohlenwasserstoffen. Der Brenner bleibt also auch in der Startphase deutlich unter dem geforderten Grenzwert. Die Berechnung ist in Tab. 24 verdeutlicht.

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

Tab. 24: Vergleichszyklus Startbrenner

Versuchsreihe 2

In der zweiten Versuchsreihe wurde ein weiterentwickelter Brenner verwendet. Die Weiterentwicklung betrifft in erster Linie eine Verringerung der Emissionen. Außerdem wurde die Begrenzung auf 800 °C durch den Hersteller aus der Steuerung entfernt. Diese Begrenzung ist nur in der ursprünglichen Verwendung notwendig. Im Einsatz als Startbrenner gelten höhere Temperaturgrenzen, die im nächsten Abschnitt erläutert werden. Durch die geänderte Geometrie hat sich das Flambild und damit der Ort der höchsten Temperatur verschoben. Daher wurden hier die Werte von TI CT8K03 zur Auswertung herangezogen, die in Abb. 156 dargestellt sind. In den ersten 90 Sekunden betrug die maximale Last 20 kW bei einer Luftmenge von 21700 NI/h. Die Sollwerttemperatur des Abgases betrug in dieser Phase 800 °C. Danach wurde die Sollwerttemperatur auf 1050 °C erhöht. Diese Temperatur konnte auch erreicht und gehalten werden (ab 105 Sekunden bis Ende der Messreihe). Damit ist der Nachweis erzielt, dass dieser Brenner für die gewünschte Startstrategie, die im nächsten Abschnitt erläutert wird, geeignet ist. Ein Vergleich der Emissionen von Probe 3 (alter Brenner) und Probe 6 (neuer Brenner) in Tab. 23 zeigt, dass die Emissionen mit dem neuen Brennerdesign deutlich geringer sind als mit dem Basisdesign. Während in der Anfahrphase mit dem Basisdesign noch Ethen, Propen, Butene, Pentene und Benzol nachgewiesen wurden, wird bei dem neuen Design nur noch Propen gefunden. Die hier beschriebenen Experimente zeigten, dass der Einsatz eines kommerziell erhältlichen Dieselmotors zum Aufheizen eines Brennstoffzellensystems möglich ist. Im folgenden Abschnitt wird beschrieben, welche Maßnahmen den Einsatz eines Startbrenners noch effektiver gestalten könnten.

4.3.2 Luftverdichter

Als wichtiger Bestandteil der Spezifikation eines zukünftigen Testsystems wurde die Definition des Luftverdichters identifiziert. In der Technikumsanlage wurden die erforderliche Prozessluft und Kühlluft aus dem Hausnetz für Druckluft entnommen. Für das zukünftige autarke 10 kW_{el} System müsste hingegen ein passender Luftverdichter gefunden werden. Die benötigte Luft kann grob unterschieden werden in Prozessluft (ca. 55 m³/h mit ca. 200 mbar Überdruck) und Kühlluft (Größenordnung 1000 m³/h, <50 mbar Überdruck). Nur wenige Hersteller bieten Geräte in diesen Leistungsklassen an. Im Automobilbereich gibt es möglicherweise Hersteller, die ihre Geräte nicht auf dem freien Markt anbieten, sondern die von den Zulieferern direkt an die Automobilhersteller gehen. Luftverdichter von Herstellern,

die nicht im Automobilbereich tätig sind, sind meist erheblich schwerer, was einen deutlichen Nachteil in der mobilen Anwendung bedeutet. Tab. 25 zeigt einen Überblick über verschiedene Hersteller von Luftverdichtern im Leistungsbereich.

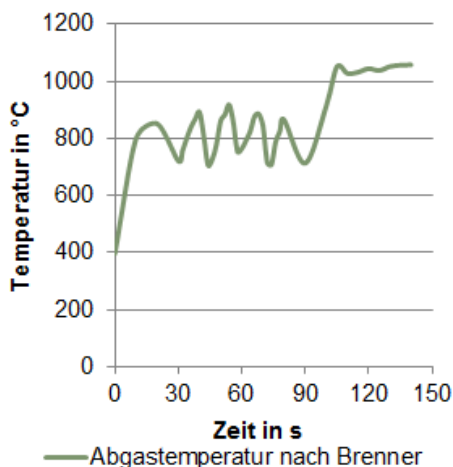


Abb. 156: Abgastemperatur in Versuchsreihe 2

Hersteller	Produkt	Volumenstrom in [m³/h]	ΔP max	Output max	Gewicht	Quelle
Elmo-Rietschle	Serie G-BH1 3 AC 2BH1 310	20-90	240 mbar	0,7 kW	14 kg	[262]
Elmo-Rietschle	Serie G-BH1 Einphasen 2BH1 410	60-150	290 mbar	1,5 kW	26 kg	[262]
Elmo-Rietschle	Serie G-SAH 95	0-90	300 mbar	1,1 kW	31 kg	[262]
Rotrex	C15-16 Supercharger	43-475	1500 mbar		3 kg	[263]
Rotrex	C30-64 Supercharger	130-1123	1500 mbar		5 kg	[263]
Becker	SV 5.250/2	40-130	400 mbar	2,0 kW	29 kg	[264]
Becker	SV 8.190/1	60-180	270 mbar	2,0 kW	30 kg	[264]
Becker	VariAir VASF 1.120	0-65	350 mbar	0,9 kW	24 kg	[264]
Becker	VariAir RV 1.3223/10	900-1800	55 mbar	4,0 kW	45 kg	[264]
GUT	Baureihe HS, 50 HS	50-210	250 mbar	2,2 kW	26 kg	[265]

Tab. 25: Kennzahlen verschiedener Luftverdichter

4.4 Systemtest

Um prinzipiell die Verschaltung der Komponenten der Brenngaserzeugung mit HT-PEFC-Stacks nachzuweisen, wurden Untersuchungen an den Modulen A und dem Stackmodul für die Sartorius-Stacks durchgeführt. Abb. 160 zeigt das vereinfachte Fließbild für ein solches Brassboard-System. Es wurden zunächst ein Reformer vom Typ ATR 8 V2 und ein Shiftreaktor vom Typ WGS 3 verwendet. Die Verschaltung mit den Stack der Fa. Sartorius Stedim Biotech erfolgte mit den Komponenten ATR 9.1 und WGS 4. Beide Reaktoren entsprechen einem System mit 10 kW_e. Der ATR 9.1 ist dem Reaktor vom Typ AH1 seitens der Konstruktionsmerkmale sehr ähnlich. Der Reaktor ATR 9.1 wurde im Forschungszentrum Jülich gefertigt, während der Typ AH1 aus der industriellen Fertigung im Presswerk Struthütten entstammt. In den folgenden Abschnitten sind experimentelle Untersuchungen mit den Reaktoren der Brenngaserzeugung, mit Brennstoffzellen in einer Parallelschaltung von 2 und 3 Stacks und mit einem einzelnen Stack dargestellt.

4.4.1 Spezifikation des Testsystems und Versuchsaufbau

4.4.1.1 Modulbaukonzept mit aufgabenorientierten Packages

Auf Basis der Definition der technischen Anforderungen für die in Betracht gezogenen Anwendungen musste zunächst ein Testsystem spezifiziert werden. In 2008 war geplant die Systemarbeiten in ADELHEID auf die Brenngaserzeugung zu konzentrieren. Dazu sollte ein sogenanntes Packagekonzept für die Komponenten der Brenngaserzeugung erstellt werden, welches nur diejenigen Komponenten enthält, die auch in der späteren Anwendung benötigt werden. Die Komponenten ATR AH1 – AH3 sollten somit zusammen mit den peripheren Komponenten der Firmen GSR Ventiltechnik und Thomas Magnete in ein solches Package eingebaut werden.

Die Systemerstellung erfolgt in der Regel zunächst an einem relativ voluminösen Laboraufbau, im englischen auch „Brassboard“ oder „Breadboard“-System genannt. Mit den Erfahrungen aus der Brassboard-Erstellung und den daran durchgeführten Experimenten lassen sich die Komponenten Reformer und Shiftstufen optimieren. Seit November 2007 verfügte das Forschungszentrum Jülich über 4 Stacks der Fa. Sartorius à 2,3 kW_e im H₂/Luftbetrieb. Der Test der vorhandenen Stacks sollte in einem sogenannten Brassboard-System erfolgen, welches aus zwei Modulen – einem der Brenngaserzeugung und einem des Brennstoffzellensystems erfolgen. Dieses Brassboard-System für die Stacks ist in Abb. 157 (linkes Foto) gezeigt. Im Brennstoffzellenmodul waren drei Stacks der Fa. Sartorius eingebaut. Das Brenngaserzeugungsmodul in Abb. 157 (rechtes Foto) enthielt nur die Komponenten autothermer Reformer (ATR 8.1) und Shiftreaktor (WGS 3). Die Funktion eines Katalytbrenners wurde durch einen externen Dampferzeuger vorgenommen. Das Modul A ist nicht geeignet Packages aufzunehmen.

Eine weiterentwickelte Konzeption für die Durchführung der Systemtests ist Abb. 158 schematisch dargestellt. In ADELHEID wurden bereits optimierte Komponenten zu „Packages“ zusammengestellt und systemtechnisch integriert. Das „Package“ enthielt nur Bauteile des späteren APU-Systems. Diejenigen Bauteile, die zum Test des Systems benötigt werden, waren in einem „Teststandsmodul“ zusammengefasst. „Package“ und „Teststandsmodul“ bildeten während der Versuche eine Einheit. Um Daten für den

Systembetrieb zu gewinnen, sollten vorhandene Stacks der Fa. Sartorius Stedim Biotech verwendet werden. Das Teststandsmodul für die Sartorius-Stacks war vorhanden. Es war aber speziell auf die Aufteilung $3 \times 2,3 \text{ kW}_e$, d.h. 3 Stacks à $2,3 \text{ kW}_e$, zugeschnitten.



Abb. 157: Stackmodul für die Aufnahme von Stacks der Fa. Sartorius Stedim Biotech (links) und Brenngaserzeugungsmodul (rechts) mit den Kernkomponenten ATR 8.1 und WGS 3.

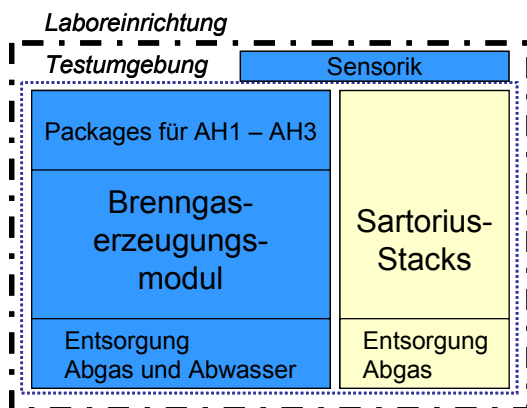


Abb. 158: Schematische Darstellung der Systemtests Stand Oktober 2008, blau: ADELHEID spezifische Beiträge; gelb: Eigenleistung Jülich

Ein Stack wurde in 2008 für Einzelmessungen verwendet. Es ergaben sich erhebliche Probleme mit der Dichtigkeit der eingelagerten Stacks bei der Wiederinbetriebnahme. Die Stacks waren im kalten Zustand völlig undicht. Die Stacks leckten in Form von Thermoöl und waren auch gasseitig undicht. Während der Inbetriebnahmephase wurde festgestellt, dass die Stacks beim Erreichen der Betriebstemperatur zwischen $140 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$ eine zunehmend bessere Dichtigkeit aufwiesen. Damit konnten erste Tests durchgeführt werden. Es ließ sich eine langsame Degradation feststellen. Es konnte bei dieser Stackkonstruktion nicht fest-

gestellt werden, ob das zur Kühlung verwendete Thermoöl auch in die elektrochemisch aktiven Bereiche der Brennstoffzelle eindringen kann. Die Membranen der Sartorius-Stacks waren nicht austauschbar, da die Stacks verklebt waren. In der Zwischenzeit hatte sich die Fa. Sartorius aus dem Arbeitsfeld zurückgezogen. Die Fa. Elcomax hat dann in der Folge (2009) einen Teil des Know-hows der Fa. Sartorius übernommen.

Die sich im Laufe des Jahres 2009 abzeichnende Lösung, die Stacks erst bei Temperaturen zwischen 140 °C – 160 °C in Betrieb zunehmen und dann nur langsam auskühlen zu lassen, erwies sich als nicht zweckmäßig. Es konnte nicht sichergestellt werden, dass die Stacks nach mehreren solcher Thermozyklen dicht sind und auch elektrochemisch unter gleichen Betriebsbedingungen stabil arbeiten. Genau dies waren und sind die Anforderungen des ADELHEID-Projektes. Es war auf Grund der am IEK-3 vorhandenen Expertise davon auszugehen, dass sich die Sartorius-Stacks in ADELHEID für die Systemverschaltung nicht eignen. Dies war aber zur Zeit der Antragsstellung nicht bekannt. Die Sartorius-Stacks waren elektrochemisch gut ausgelegt, hätten aber aus verfahrens- und ingenieurtechnischer Sicht komplett überarbeitet werden müssen. Kernpunkte der Änderungen wären das Dichtungskonzept und damit generell die mechanische Konstruktion des Stacks gewesen. Eine Demontage der Sartorius-Stacks hätte zu irreversiblen Schäden geführt. Da die Fa. Sartorius zu diesem Zeitpunkt weder Stacks noch MEA's mehr geliefert hätte, wurden die Stacks selber entwickelt und MEA's von der Fa. BASF bezogen. Die neu konstruierten HT-PEFC Stacks mit ihrer speziellen Dichtungstechnik waren eine Eigenkonstruktion. Es hatte sich herausgestellt, dass das Stackdesign von der Dicke der verwendeten MEA's, der Kühlung und dem Dichtungskonzept abhängt. Die neu konstruierten Stacks konnten mit ihren Abmaßen nicht im alten Teststand verwendet werden. Damit war die zum Zeitpunkt der Antragsstellung gültige Planung wie in Abb. 158 dargestellt nicht mehr umsetzbar.

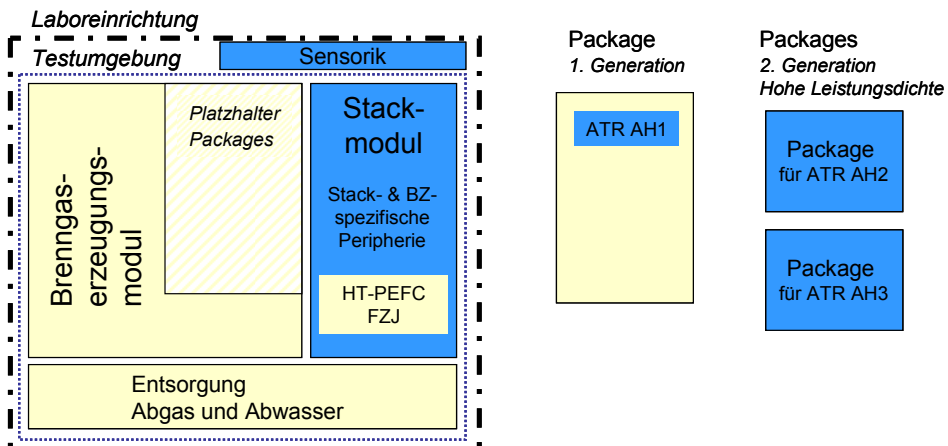


Abb. 159: Schematische Darstellung der Systemtest Stand Mai 2010, blau: ADELHEID spezifischer Beitrag; gelb: Eigenleistung Jülich

Abb. 159 zeigt die Umplanung der Einrichtung für die Durchführung der Systemtests. Es wurde eine Teststandsphilosophie weiterentwickelt, um die dargestellten Schwierigkeiten zu überwinden. Das IEK-3 verfolgt beim Test von Komponenten und Systemen ein Konzept,

das den Test in so genannten Modulen vorsieht. Dieses Konzept wurde erst im Nachgang zur Projekt-Antragstellung entwickelt und ausgearbeitet. Komponenten, die für eine spätere Anwendung benötigt werden, werden in so genannten Packages zusammengefasst. Bauteile und Messinstrumente, die dem Laborbetrieb zuzuordnen sind, werden in den Modulen verbaut. Daraus ergibt sich eine klarere Sichtbarkeit der Komponenten, die für den Systembetrieb unerlässlich sind. Zudem kann die Entwicklung einer kompakten Bauweise losgelöst von der Laborumgebung vorangetrieben werden. Periphere Komponenten sind wiederum im eigentlichen Brenngaserzeugungsmodul eingebaut. Grundsätzlich sind solche Module universeller einsetzbar und können wiederverwendet werden. Daher war es möglich ein solches Modul durch das IEK-3 für Tests im Rahmen von ADELHEID bereitzustellen. Anfallende Investitionskosten für dieses Modul wurden nicht abgerechnet. Gleiches gilt für die Entsorgung des Abgases und der Abwässer. Die Module halten einen Einbauraum vor in dem projektspezifische *Packages* eingebaut werden können. Diese Vorgehensweise ließ sich beim Stackmodul nicht anwenden. Für die Systemtests in ADELHEID musste ein separates HT-PEFC Systemmodul aufgebaut werden. Des Weiteren fielen projektbezogene Kosten für die Erstellung der Kompaktmodule für die ATR-Versionen AH2 und AH3 an. Der Reaktor ATR AH1 sollte in einem nicht kompaktierten System getestet werden.

4.4.1.2 Modulplanung und Systementwicklung

Die Planung eines Moduls für den Test von Komponenten und Packages erfordert einen hohen zeitlichen und finanziellen Aufwand. Zwischen den ersten Schritten im „*Basic Engineering*“ (über „*Detailed Engineering*“, Beschaffung, Montage, Komponenten bzw. Packageintegration, Probetrieb) bis zur Inbetriebnahmeprüfung bedarf es einem Zeitraum von ca. 12 Monaten. Aus diesem Grund wurden die Testbedingungen für die Reformer-Versionen AH2 und AH3 schon im Vorfeld festgelegt. Demnach sollten entsprechende Packages zur Aufnahme und dem Test der Reaktoren vom Typ AH2 und AH3 aufgebaut werden. Diese hätten dann in Modul B im Brenngaserzeugungssystem und in Verbindung mit bis zu zwei HT-PEFC Stacks in Modul E getestet werden können.

Am Ende des „*Basic Engineering*“ wird in der Regel ein vereinfachtes Verfahrensfließbild des Moduls in der Versuchsanlage erstellt. Solche Verfahrensfließbilder sind in Abb. 160 - Abb. 162 dargestellt. Diese spiegeln die Systementwicklung aus verfahrenstechnischer Sicht.

Abb. 160 stellt das erste HT-PEFC System mit den Komponenten Reformer, Shiftreaktor und Brennstoffzelle dar wie sie im Brassboard-System miteinander verschaltet sind, siehe Foto in Abb. 157. Auf dem Foto nicht zu erkennen, ist der Umstand, dass die Teilsysteme Brenngaserzeugung und Brennstoffzelle nicht direkt miteinander verbunden sind. Hinter dem Shiftreaktor wird das Reformat nicht auf ca. 180 °C – wie für die direkte Kopplung mit der HT-PEFC erforderlich – sondern auf Temperaturen um 7 °C abgekühlt. Das überschüssige Wasser wird somit auskondensiert und die HT-PEFC sieht nach erneuter Erwärmung auf 160 – 180 °C ein trockenes Reformat. Zudem würden langerkettige organische Restkohlenwasserstoffe ebenfalls auskondensieren und nicht die Elektrochemie der Brennstoffzelle beeinflussen.

Abb. 161 zeigt ein Fließbild wie es sich nach heutigem Planungsstand für die Schaltung der Module B und E ergeben hat. Zum Aufheizen wurden elektrische Heizpatronen verwendet. Über ein Wärmeaustauschernetz bestehend aus drei Wärmeaustauschern und ein

Temperiergerät für die Brennstoffzellenkühlung wurden die Komponenten der Brenngaserzeugung und der Stack aufgeheizt werden.

In Abb. 162 ist ein vereinfachtes Fließbild für integriertes System (II) zu sehen, bei dem das Temperiergerät und die elektrischen Heizpatronen durch einen Startbrenner zum Aufheizen und einen konventionellen Fahrzeugkühler aus dem Automobilbereich zur Kühlung der Brennstoffzelle Verwendung finden. Ein solches System wird am Ende des Adelheid-Projektes konzeptionell erarbeitet. Für die technische Realisierung muss jedoch ein Startbrenner zur Verfügung stehen. Die Entwicklung eines solchen Brenners war nicht im Projekt vorgesehen. Um diese Lücke zu füllen, wurden in den vorangegangenen Monaten kommerzielle Brennersysteme aus dem Automobilbau zum Aufheizen des Drei-Wege Abgaskatalysators bewertet. Es stellte sich heraus, dass viele der kommerziell verfügbaren Brenner mit deutlich höheren Leistungen arbeiten. Zudem wird für die in der Abgaskatalyse eingesetzten Startsysteme eine hohe Luftmenge benötigt, die den gesamten Luftbedarf von $52 \text{ m}^3/\text{h}$ im 10 kW_e APU-System überschreitet. Der benötigte Luftkompressor wird außerdem über einen mechanischen Antrieb mit dem Verbrennungsmotor gekoppelt. Die Kopplung mit einem Elektromotor ist in solchen Systemen nicht üblich. Derzeit wird der Test eines Brenners, der für die Regeneration von Abgaskatalysesystemen in Baufahrzeugen entwickelt wurde, vorbereitet. Der Brenner weist eine Maximalleistung von 27 kW_{th} auf und der Kompressor wird über einen kompakten Elektromotor angetrieben.

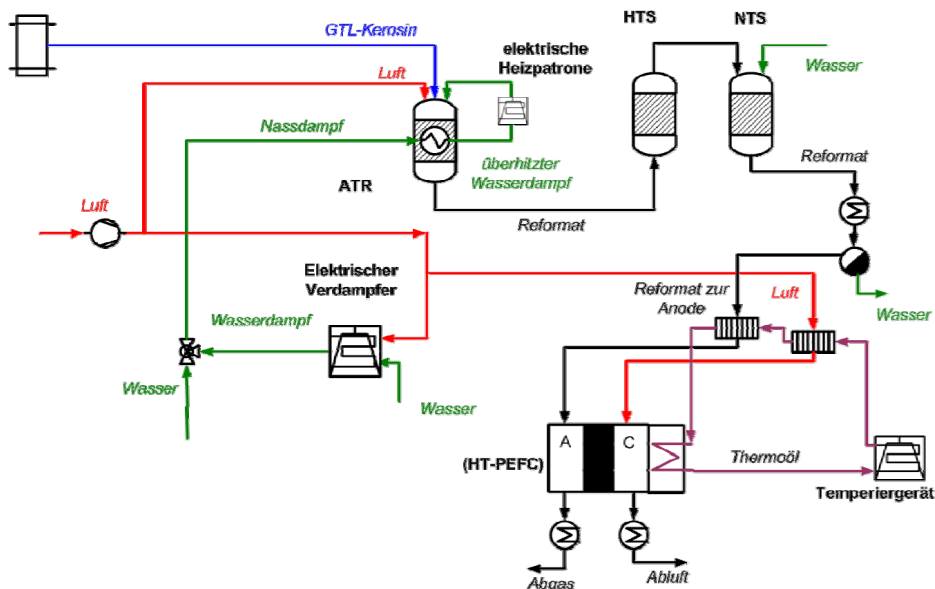


Abb. 160: Vereinfachtes Fließbild eines HT-PEFC Systems mit den Komponenten Reformer, Shiftreaktor und Brennstoffzelle wie sie im Brassboard-System miteinander verschaltet sind.

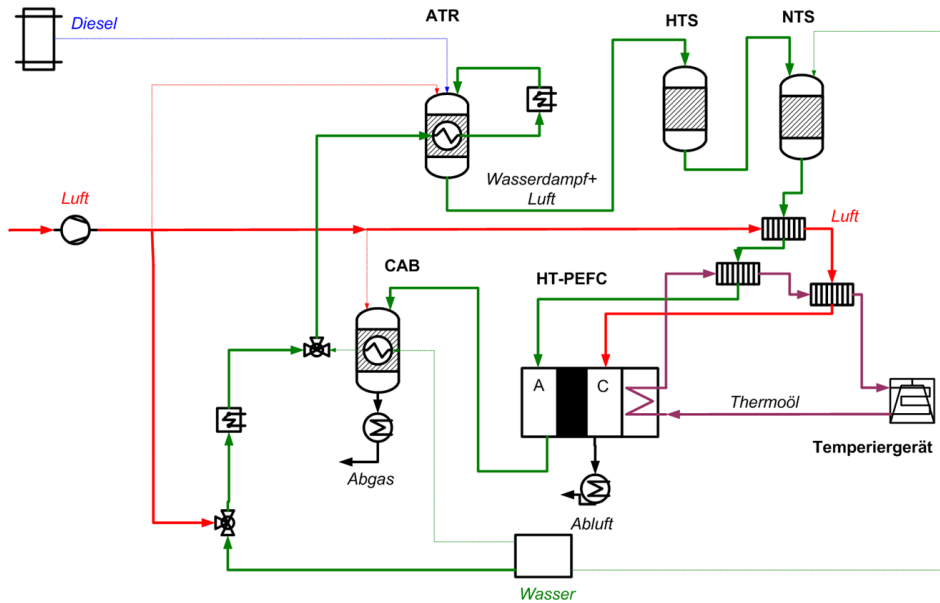


Abb. 161: Fließbild für das geplante System zum Test von AH 1 am Ende der Start-up Phase vor dem Zünden.

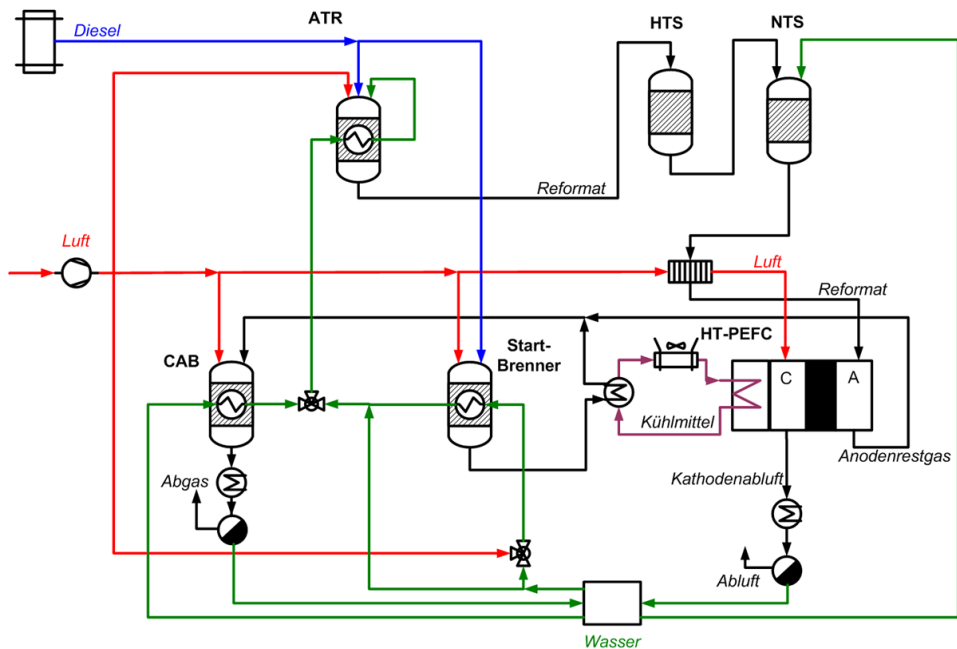


Abb. 162: Vereinfachtes Fließbild für ein integriertes System II.

4.4.1.3 Mess- und Regelungstechnik

Neben der Teststandsphilosophie spielt die Einbindung der Mess- und Regelungstechnik eine wichtige Rolle. Dies soll an einem Beispiel, den Messungen in Modul A erläutert werden, siehe Abb. 157. Im Modul A können Komponenten bis 18 kW_{th} getestet werden, d.h. auch die ADELHEID-Reaktoren AH1 und AH2. Die Kernkomponenten sind ein autothermer Reformer (ATR) und ein Wassergas-Shiftreaktor (WGS) mit zwei Shiftstufen. Bei den hier beschriebenen Versuchen wird ein Reformer der Generation ATR 8 V2 und ein Shiftreaktor der Generation WGS 3 eingesetzt. Abb. 163 zeigt die Bedienoberfläche für den ATR.

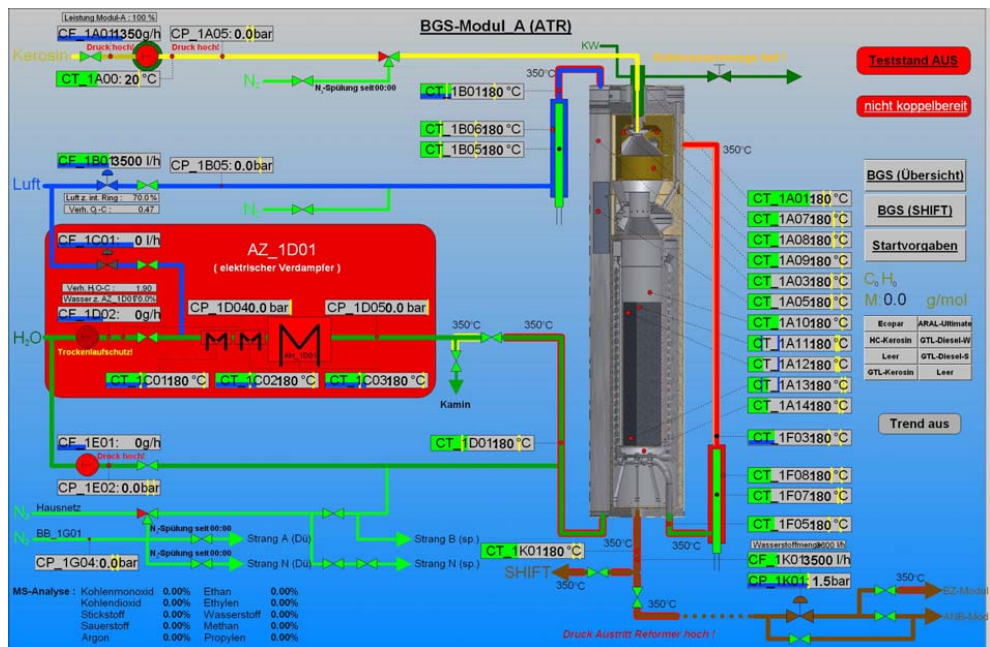


Abb. 163: Bedienoberfläche für den ATR-Reaktor im BGS-Modul A

Oben links sind die Kraftstoffpumpe und die gelbe Kraftstoffrohrleitung dargestellt. Unterhalb davon ist der Luftstrang in Blau zu sehen. Die Luftmenge ergibt sich durch das molare Sauerstoff-zu-Kohlenstoffverhältnis O_2/C . Die Luft kann auf dem Weg zum ATR mit einer elektrischen Heizpatrone erwärmt werden. Ein Teil der Luft kann durch den elektrischen Verdampfer geleitet werden. Die Aufgabe des Verdampfers ist die Bereitstellung von Wasserdampf, da die Abwärme des ATRs nicht ausreicht, um das für die ATR-Reaktion notwendige Wasser vollständig zu verdampfen und zu überhitzen. In einem vollständigen Brenngaserzeugungssystem würde statt eines elektrischen Verdampfers ein Katalytbrenner eingesetzt werden (siehe auch ADELHEID Zwischenbericht 1, Abb. 34). Die Gesamtwassermenge für die Reformierung wird bestimmt durch das Wasser-zu-Kohlenstoffverhältnis H_2O/C . Das Wasser (dunkelgrüne Leitungen) wird aufgeteilt in zwei

Stränge. Der eine Strang führt durch den Verdampfer, wo das Wasser verdampft und leicht überhitzt wird. Der Wasserdampf wird nach dem Verdampfer mit dem kalten, flüssigen Wasser gemischt. Es entsteht ein Nassdampf, der der Dampfseite des ATR-Wärmetauschers zugeführt wird. Die Dampfseite des Wärmetauschers besteht aus zwei Rohrwindeln, die in einem Spalt liegen, der von heißem Reformat umströmt wird. Der Nassdampf wird im Wärmetauscher vollständig verdampft und überhitzt. Nach dem internen Wärmetauscher gibt es eine weitere elektrische Heizpatrone, die den Dampf weiter überhitzen kann, bevor er in die Mischkammer des ATRs geleitet wird. In der Mischkammer wird der flüssige Kraftstoff mit dem überhitzten Dampf und der Luft vermischt und verdampft. Danach gelangt die gasförmige Mischung zum katalytisch beschichteten Monolithen (in Abb. 163 dunkelgrau darstellt), wo die ATR-Reaktion stattfindet. Das dabei entstehende Reformat wird nach oben umgelenkt und durchströmt von oben nach unten die Dampfrohrwendel, wobei es abgekühlt wird. Am Reformerausgang kann es entweder zum Abgasnachbehandlungsmodul (ANB) oder zum Shiftreaktor geleitet werden.

Die hellgrün dargestellten Leitungen sind Stickstoffleitungen, die zum Spülen benötigt werden. Rote Ränder an den Rohrleitungen stellen Begleitheizungen dar. Diese sind notwendig, da in diesem Modul noch keine Package-Bauweise angewendet wurde. Daher wurden längere Verbindungsleitungen zwischen den Reaktoren eingebaut, deren Wärmeverluste durch die Begleitheizungen ausgeglichen werden sollen.

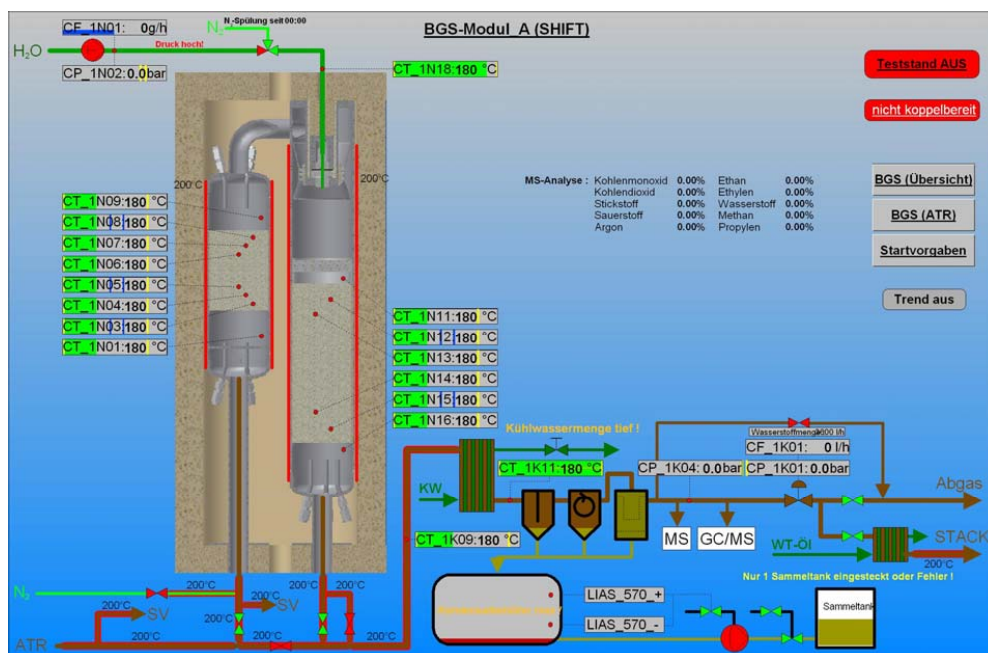


Abb. 164: Bedienoberfläche für den Shift-Reaktor im BGS-Modul A

In Abb. 164 ist die Bedienoberfläche für den Shiftreaktor zu sehen. Die Reformatleitung ist unten links im Bild dargestellt. Falls der Shiftreaktor nicht in Betrieb ist, strömt das Gas direkt weiter zu einem Kühlwasserwärmetauscher. Dort wird es auf ca. 7 °C gekühlt und das dabei kondensierende Wasser in drei Abscheidern abgeschieden.

Das trockene und kalte Gas wird in einem Massenspektrometer (Prima 600 S, VG Gas) analysiert. Die Ergebnisse der Analyse (CO , CO_2 , N_2 , O_2 , Ar , H_2 , CH_4) sind sowohl auf der Bedienoberfläche des ATRs als auch des Shiftreaktors zu sehen.

Wenn der Shiftreaktor in Betrieb ist, strömt das Reformat von unten nach oben durch den Monolithen der Hochtemperaturshiftstufe (HTS). Danach wird es umgelenkt, mit dem Quenchwasser vermischt und dadurch abgekühlt, bevor es die Niedertemperaturshiftstufe (NTS) von oben nach unten durchströmt. Die Monolithen beider Shiftstufen können beim Anfahren durch elektrische Heizbänder beheizt werden. Die Heizbänder sind in Abb. 164 rot dargestellt. Im Normalbetrieb wird der Sollwert der Temperatur auf einen Wert knapp unterhalb der Betriebstemperatur geregelt. Somit erfolgt kein Energieeintrag im Normalbetrieb. Falls der Shiftreaktor ausfallen und somit abkühlen sollte, wird die elektrische Heizung angeschaltet. Dadurch wird verhindert, dass der Reaktor unter die Taupunkttemperatur von Wasser fällt und somit kein Wasser kondensieren kann.

4.4.1.4 Stackmodul

Abb. 165 zeigt das mit Projektmitteln aufgebaute Testmodul zur Aufnahme der IEK-3 eigenen HT-PEFC Stacks. Diese hatten eine aktive Zellfläche von 350 cm². Der Stack bestand aus drei Shortstacks mit jeweils 10 Zellen leisteten bei 160 °C 5 kW_e im Wasserstoffbetrieb und 2,5 kW_e im Betrieb mit Reformat. Betriebstemperaturen von 180 °C erhöhten zwar die Leistungsfähigkeit, beschleunigten aber Degradationsvorgänge.

Im Rahmen des Detailed Engineering ist das R+I-Diagramm die wichtigste Planungs-Plattform. Abb. 166 zeigt das erarbeitete R+I-Diagramm für das Stackmodul zur Aufnahme der eigenen HT-PEFC Stacks.

Der Teststand war für einen 60-zelligen Stack mit einer Leistung von 5 kW_{el.} ausgelegt. In dieser Versuchsreihe wurde jedoch nur ein 20-zelliger Stack getestet. Dementsprechend mussten die Durchflüsse verringert werden, was aufgrund von Minstdurchflussmengen nicht immer möglich war. Als Konsequenz wurde bei geringen Stromdichten nicht die angegebene Stöchiometrie eingehalten, sondern es wurden Betriebsparameter mit höherer Stöchiometrie eingestellt. Eine weitere Einschränkung gab es bezüglich der sich einstellenden Drücke. Die Druckdifferenz zwischen Anodenraum und Kathodenraum durfte laut Betriebsanleitung maximal 200 mbar betragen, da sonst die Gefahr von internen Undichtigkeiten zu hoch wird.



Abb. 165: Versuchsaufbau (Modul E, Abbildung links) zum Test von IEK-eigenen HT-Stacks (Abbildung rechts)

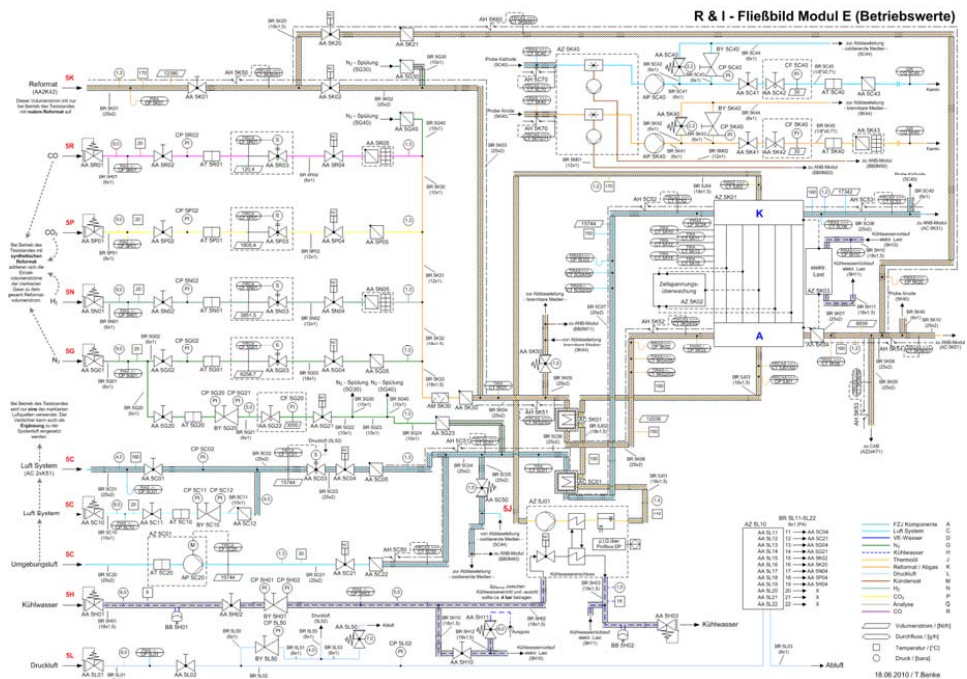


Abb. 166: R+I-Diagramm für das Stackmodul.

4.4.1.5 Brenngaserzeugungsmodul

Abb. 167 zeigt das Package 1 mit den Komponenten Reformer ATR 9.1, Shiftreaktor WGS 3 und Katalytbrenner CAB 2.2 in der 5 kW_e Klasse und das Modul B (rechtes Foto) zum Test von Brennstoffzellen-Packages. Der Reformer vom Typ ATR 9.1 weist eine thermische Leistung von 18 kW_{th} auf und kann durch einen Reaktor vom Typ AH1 ersetzt werden. In einer weiteren Ausbaustufe (ab ATR AH2) ist es möglich die Packages in Modul B mit HT-PEFC Stacks in Modul E zu verschalten (siehe Abb. 165). Modul B wurde nicht mit finanziellen Mitteln des Adelheid-Projektes aufgebaut, kann aber für Tests zur Verfügung gestellt werden.

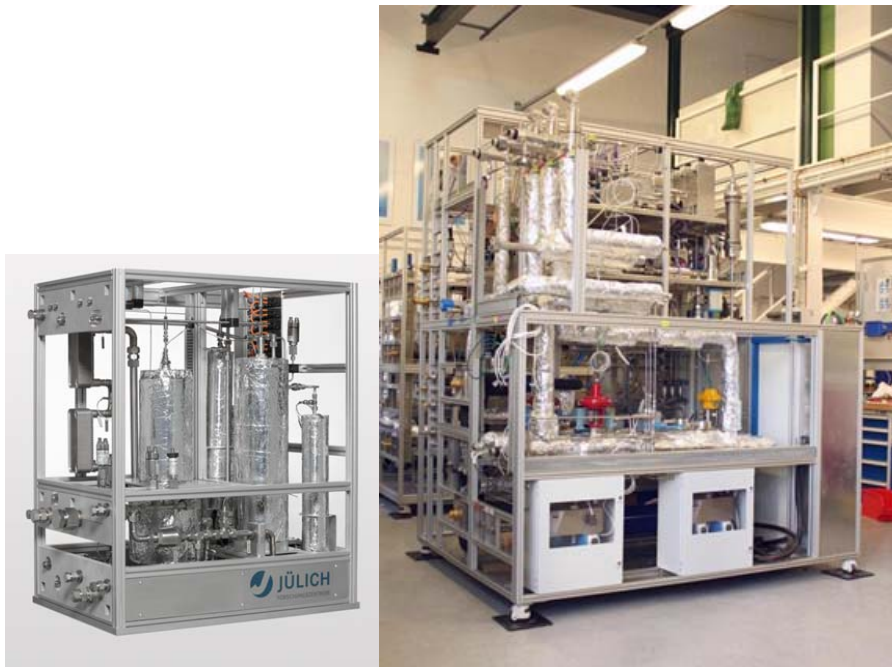


Abb. 167: Package 1 mit den Komponenten Reformer ATR 9.1, Shiftreaktor WGS 3 und Katalytbrenner CAB 2.2 in der 5 kW_e Klasse (links) und Modul B (rechtes Foto) zum Test von Brennstoffzellen-Packages.

4.4.1.6 Integrierte Systeme

Im Rahmen eines anderen Projektes wurde ein integriertes System für ein 5 kW_e System geplant und bis Ende 2012 aufgebaut. Die gewonnenen Erfahrungen flossen in die nächste Systemgeneration ein. Abb. 168 zeigt das integrierte System 1. Es enthält die Brenngaserzeugung mit den Komponenten Reformer ATR 9.2, Shiftreaktor WGS 4 und Katalytbrenner CAB 3 in der 10 kW_e Klasse (links) und zwei HT-PEFC Stacks (Typ IV) (rechtes Foto) mit insgesamt 5 kW_e Strom im Reformatbetrieb.

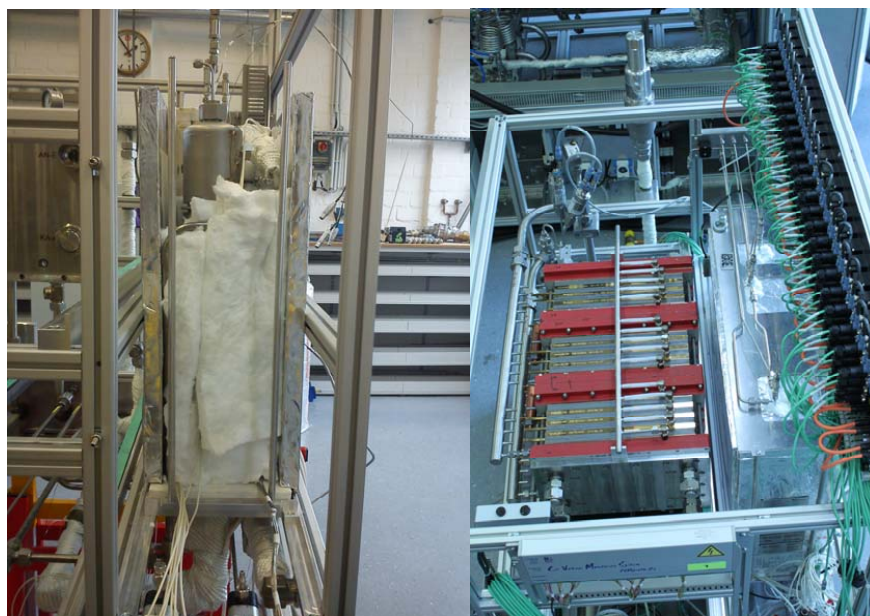


Abb. 168: Integriertes System 1 mit den Komponenten Reformer ATR 9.2, Shiftreaktor WGS 4 und Katalytbrenner CAB 3 in der 10 kW_e Klasse (links) und HT-PEFC Stacks (Typ IV) (rechtes Foto) mit 5 kW_e Klasse im Reformatbetrieb.

Abb. 169 zeigt das Ergebnis einer Designstudie zum Aufbau eines integrierten Systems II in der 10 kW_e-Klasse. Es besteht aus einer kompaktierten 10 kW_e Brenngaserzeugungseinheit und vier 2,5 kW_e Stacks. Bei entsprechendem Entwicklungsfortschritt kann diese Modifikation auf drei Stacks verändert werden.

4.4.2 Methodik der Systemuntersuchungen

Anhand der Untersuchungen zur wärmetechnischen Charakterisierung des autothermen Reformers soll in diesem Abschnitt die angewandte Methodik bei den Systemuntersuchungen erläutert werden.

Im Projekt ADELHEID sollten in erster Linie Systemparameter getestet werden. Das sind Parameter, die in erster Linie Einfluss auf das ganze System und nicht nur auf einen einzelnen Reaktor haben.

4.4.2.1 Reformierung

Optimale Werte für das O₂/C- und das H₂O/C-Verhältnis des Reformers wurden bereits in vergangenen Jahren ermittelt [244, 266, 267,]. Die besten Ergebnisse wurden mit einem O₂/C-Verhältnis von 0,47 und einem H₂O/C-Verhältnis von 1,9 erreicht. Diese O₂/C- und H₂O/C-Verhältnisse wurden daher in der folgenden Versuchsreihe beibehalten. Im Rahmen des Projekts ADELHEID wurden die Reaktoren ATR 8.2 und WGS 3 mit Hydrocracker-Kerosin (HC-Kerosin) betrieben. HC-Kerosin entspricht weitgehend dem Flugzeugkraftstoff JET A-1 ohne Additive.

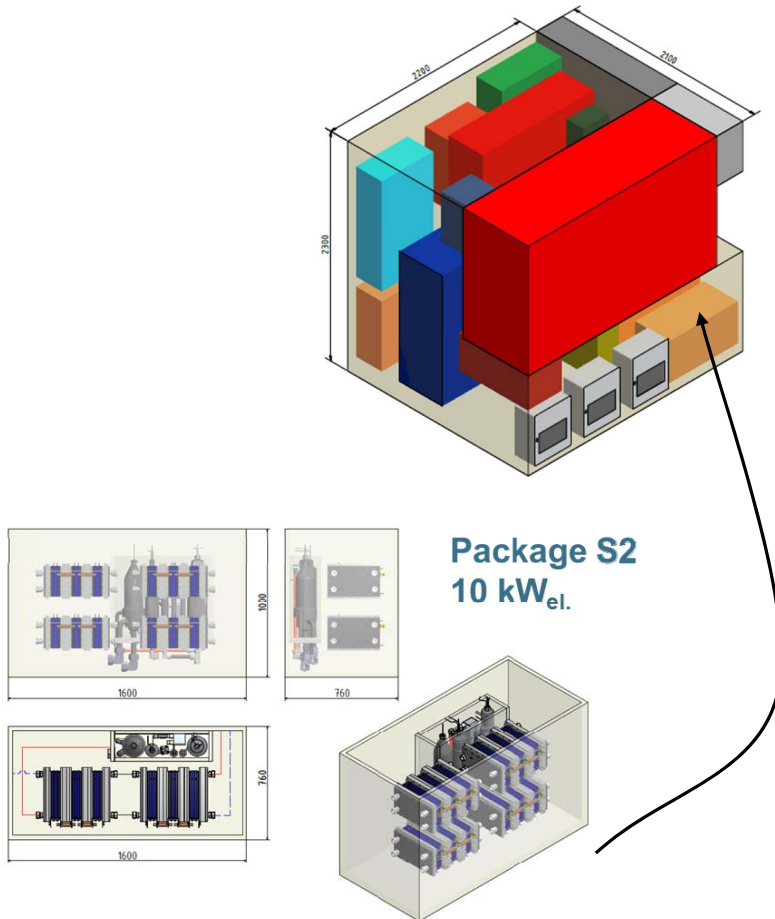


Abb. 169: Designstudie zum Aufbau eines integrierten Systems II in der 10 kW_e-Klasse.

Variiert wurden die Last, die Luftaufteilung und die Wasseraufteilung. Dabei wurde ein 2³-Versuchsplan mit Mittelpunkt, wie links in Tab. 26 skizziert, angewendet. Es handelt sich um einen vollfaktoriellen Versuchsplan, bei dem drei Parameter auf zwei verschiedenen Stufen getestet werden. Die höhere Stufe wird mit „+1“ gekennzeichnet, die niedrigere Stufe mit „-1“. Diese Methode eignet sich bei linearen Abhängigkeiten. Die einzelnen Parameter werden wie folgt eingestellt:

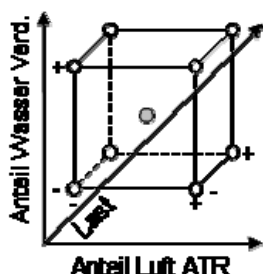
- Die Last wurde zwischen 80 % und 100 % variiert. Der 80%-Punkt wurde gewählt, um eine Vergleichsmöglichkeit mit einer älteren Versuchsreihe zu haben, die ebenfalls bei 80 % Last durchgeführt wurde. Für eine Versuchsreihe wurde im Rahmen eines anderen Projekts der gleiche Reformer mit Kerosin aus Erdgasvergasung und Fischer-Tropsch-Synthese (GtL-Kerosin) betrieben.
- Der Anteil der Luft direkt zum ATR wurde zwischen 70 und 100 % variiert. In den vorangegangenen ATR-Generationen war die Luft im Dampfweg als Trägergas

vorgesehen, um Oszillationen bei der Verdampfung zu vermeiden. Da im Gegensatz zu früheren ATR-Generationen kein kaltes Wasser, sondern Nassdampf zum ATR-Wärmetauscher geleitet wurde, war die Luft als Trägergas nicht mehr notwendig. Zu Beginn der Versuchsreihe war experimentell noch nicht bestätigt, ob ein Betrieb ohne Trägergas möglich ist. Daher wurde im Modul A die Möglichkeit eines Lufteintrags im Dampfweg vorgesehen. Ein weiterer Effekt der Luft im Dampfweg war der erhöhte Energieeintrag in die Mischkammer, wenn ein Teil der Luft im Verdampfer erhitzt wurde. Dieser Effekt wurde hier untersucht.

- Der Anteil des Wassers zum Verdampfer variierte zwischen 50 und 70 %.

Der Versuchsplan ist in Tab. 26 dargestellt. Die Mittelpunktversuche erfüllen verschiedene Zwecke: zum einen kann mit dem Mittelpunkt die Linearität geprüft werden. Wenn wie vorausgesetzt eine lineare Abhängigkeit besteht, liegt der Mittelpunkt genau auf der Ebene, die von den Eckpunkten aufgespannt wird. Zum anderen kann durch eine Wiederholung des Mittelpunktversuchs eine eventuelle Alterung des Katalysators erkannt und gegebenenfalls eine Alterungsrate errechnet werden.

Die wichtigste Zielgröße in der ATR-Charakterisierung sind die Konzentrationen von H_2 und von CH_4 im Reformat.



Last	Luftanteil zum ATR	Wasseranteil zum Verdampfer
0	0	0
+1	+1	+1
+1	+1	-1
+1	-1	+1
+1	-1	-1
0	0	0
-1	+1	+1
-1	+1	-1
-1	-1	+1
-1	-1	-1
0	0	0
+1 = 100 %	+1 = 100 %	+1 = 70 %
-1 = 80 %	-1 = 70 %	-1 = 50 %
0 = 90 %	0 = 85 %	0 = 60 %

Tab. 26: 2^3 -Versuchsplan für ATR 8.2 mit HC-Kerosin (Abbildung nach [268])

4.4.2.2 Gekoppelter Betrieb von Reformer mit Shiftreaktor

Zur Charakterisierung der Kopplung des Shiftreaktors WGS 3 mit dem Reformer ATR 8 V2 wurde ebenfalls ein Versuchsplan erstellt. Hier gab es nur zwei frei zu wählende Parameter: Die Eingangstemperatur in die Hochtemperaturstufe und die Wassermenge, die zwischen Hoch- und Niedertemperaturstufe eingespritzt wurde. Die Zielgrößen waren der CO-Umsatz und die CO-Konzentration am Austritt der Niedertemperaturstufe. Aus Vorversuchen war bekannt, dass der Einfluss der Parameter auf die Zielgrößen nichtlinear ist. Aufgrund dieser

Nichtlinearität war ein anderer Versuchsplan zu wählen, ein sogenannter *response surface plan*. In diesem Fall wird eine quadratische Regressionsgleichung in der Form $y = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_1 x_2 + a_4 x_1^2 + a_5 x_2^2 + a_6 x_1^2 x_2^2 + a_7$ angewendet. Hierbei sind y die Zielgröße CO-Umsatz oder CO-Konzentration, x_1 die Eingangstemperatur, x_2 die eingespritzte Wassermenge und a_1 bis a_7 die zu ermittelnden Koeffizienten der Regressionsgleichung. Zur Ermittlung der Parameter wurde ein zentral zusammengesetzter Versuchsplan (*central composite design*, CCD) aufgestellt. Abb. 170 verdeutlicht den Aufbau eines zentral zusammengesetzten Versuchsplans für zwei Faktoren. Die Versuchspunkte setzen sich aus den Stern- und Boxpunkten zusammen. Dabei stammen die Boxpunkte aus dem vollfaktoriellen Versuchsplan für zwei Faktoren. Für die Sternpunkte wird einer der beiden Faktoren beim Mittelwert festgehalten, während der andere Faktor die Distanz α zum Mittelpunkt aufweist. Die Distanz α sollte größer oder gleich eins sein. Idealerweise ist ein orthogonaler und rotierbarer Versuchsplan [269]. Das heißt, die Box- und Sternpunkte liegen auf einem Kreis bzw. $\alpha = \sqrt{2}$. Das ist im Fall der WGS-Versuche nicht möglich: Die mögliche Eintrittstemperatur liegt zwischen 365 und 395 °C. Die Temperatur kann ca. auf ± 2 °C eingestellt werden. Bei fünf statt drei Stufen lägen die Temperaturen so nahe zusammen, dass kaum noch ein messbarer Effekt eintreten würde. Ein Versuchsplan mit einer Distanz von 1 hat außerdem den Vorteil einer einfacheren Lösung der Matrix.

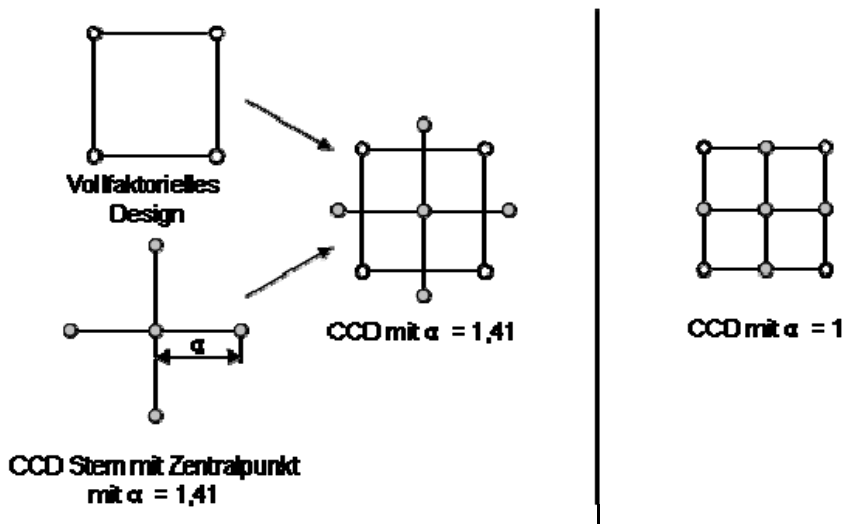


Abb. 170: Zentral zusammengesetzter Versuchsplan (CCD) für zwei Faktoren

Daher wird hier ein zentral zusammengesetzter Versuchsplan mit einer Distanz $\alpha = 1$ gewählt, wie in Abb. 170 im rechten Teil zu sehen ist. Die Eintrittstemperatur wird zwischen 365 und 395 °C variiert. Die Wassermenge wird bestimmt aus der Wassermenge, die je nach Eintrittstemperatur notwendig ist, um das Reformat nach der HTS-Stufe auf 300 °C zu kühlen. Bei der tiefsten HTS-Eintrittstemperatur sind 750 g/h Wasser zur Kühlung auf 300 °C notwendig, bei der höchsten HTS-Eintrittstemperatur 940 g/h. Die Last im ATR beträgt 100 %.

4.4.3 Wärmetechnischen Charakterisierung von autothermen Reformern

Die Charakterisierung des ATR-Reaktors in Bezug auf Kinetik, Katalysatorausswahl etc. war bereits in anderen Projekten erfolgt. Im Rahmen von ADELHEID stand daher der Einfluss von Systemparametern insbesondere auf die Wärmeübertragung und die Temperaturen im Mittelpunkt. Abb. 171 zeigt die Zusammensetzung des Reformats nach dem ATR in Abhängigkeit vom Luft- und Wasseranteil zum Verdampfer. Je mehr Luft und Wasser im Verdampfer erhitzt werden, desto höher ist der externe Energieeintrag in den ATR.

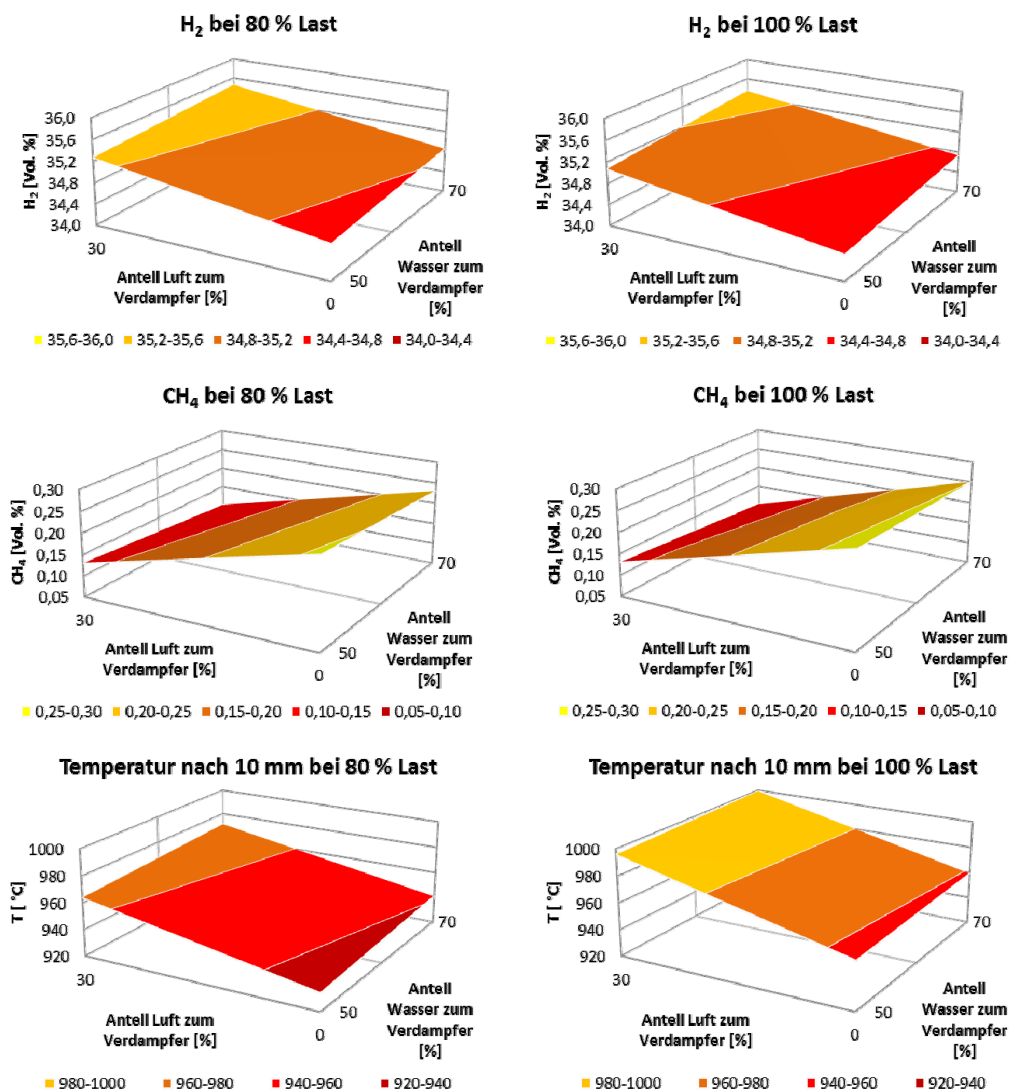


Abb. 171: Effekt der Wasser- und Luftaufteilung auf das Temperaturniveau und die Zusammensetzung des Reformats

Der H_2 -Anteil steigt mit höherem Energieeintrag leicht von 34,5 % auf 35,5 % an. Entscheidend für den Wasserstoffanteil ist aber nicht nur der ATR, da ein WGS-Reaktor folgt, in dem der H_2 -Anteil weiter erhöht wird. Ein wichtiges Ergebnis ist der Methananteil, der im Reformer erzeugt wird. Bei der Methanisierung wird Produktwasserstoff verbraucht und es muss im Katalytbrenner verbrannt werden. Der Methananteil soll daher möglichst gering gehalten werden. Es lässt sich klar erkennen, dass der Methananteil mit höherem Anteil von Luft zum Verdampfer sinkt. Der Einfluss vom Wasseranteil zum Verdampfer ist geringer. Auch hier sinkt der Methananteil mit höherem Wasseranteil zum Verdampfer. Diese Abhängigkeit zwischen steigendem Energieeintrag und steigendem Methangehalt im Reformat ist zu erwarten. Es ist bekannt, dass höhere Temperaturen im Reformer die Methanisierung unterdrücken: Das thermodynamische Gleichgewicht der exothermen Methanisierung verschiebt sich bei höheren Temperaturen in Richtung der Edukte [267]. In Bezug auf die Reformatzusammensetzung ist ein möglichst großer externer Energieeintrag von Vorteil. Dabei steigt aber die elektrische Verdampferleistung. Die Leistung des Verdampfers wurde nicht höher gewählt, als es einem Katalytbrenner entsprechen würde. Dennoch können erst Versuche mit dem Gesamtsystem zukünftig klären, wie hoch der Anteil der extern eingebrachten Energie sein kann.

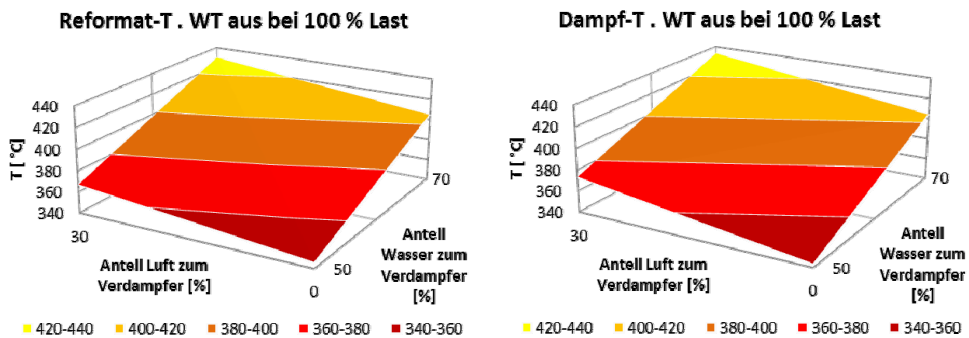


Abb. 172: Austrittstemperatur von Reformat und Dampf bei 100 % Last

Der Dampfgehalt nach Mischung von Dampf aus dem Verdampfer ($T_{\text{Verdampfer}} = 200\text{ }^\circ C$) und flüssigen Wasser liegt zwischen 0,48 und 0,73. Die experimentellen Ergebnisse in Abb. 172 zeigen, dass es möglich ist, Dampf mit $400\text{ }^\circ C$ zu erzeugen und gleichzeitig das Reformat auf den gewünschten Wert von ca. $400\text{ }^\circ C$ abzukühlen. Die Effizienz des ATR internen Wärmetauschers liegt zwischen 72 und 93 %. Dieser Wert wird ermittelt als Quotient aus der aufgenommenen Enthalpie des Dampfes und der abgegebenen Enthalpie des Reformats. Die Austrittstemperaturen der beiden Medien liegen sehr eng beieinander, bei den meisten Versuchen beträgt die Differenz weniger als 5 K. Diese Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, den Reformer mit dem im System überhitzten Wasserdampf ohne Einsatz einer zusätzlichen elektrischen Heizpatrone zu betreiben. Die konstruktive Gestaltung des Reaktors ATR 8V2 erlaubt es jedoch nicht, die Zieltemperatur von Wasserdampf vor Reformereingang (ca. $460\text{ }^\circ C$) gleichzeitig mit der Zieltemperatur von Reformat vor der Shiftstufe (ca. $400\text{ }^\circ C$) zu erreichen.

4.4.4 Kopplung Reformierung -Shiftreaktion

Im Wassergas-Shiftreaktor soll die CO-Konzentration auf unter 1 Vol. % (feucht) gesenkt werden. Das Design sieht eine Eintrittstemperatur von 400 °C in der HTS-Stufe und von 300 °C in der NTS-Stufe vor. Aufgrund der starken Abkühlung zwischen ATR-Austritt und Shifteintritt liegt die maximale Eintrittstemperatur in die HTS-Stufe bei 395 °C. Die Abbildungen 173 und 174 zeigen den CO-Umsatz und die CO-Konzentration am Austritt der Niedertemperaturshift in Abhängigkeit von der Eintrittstemperatur und der Quenchwassermenge. Der Zielwert von < 1 % kann mit zahlreichen Parameterpaaren erreicht werden. Die besten Werte werden mit hohen Eintrittstemperaturen und niedrigen Quenchwassermengen erzielt. Deutlich über 1 % wird erreicht, wenn die Eintrittstemperatur sehr gering und gleichzeitig die Wassermenge sehr hoch ist: Zusätzlich zu der niedrigen Eintrittstemperatur läuft die Reaktion weniger stark ab, da die Kinetik bei niedrigen Temperaturen schlechter wird. Die Temperaturerhöhung durch exotherme Reaktion fällt entsprechend geringer aus. In diesem Fall führt eine hohe Wassermenge zu einer NTS-Eintrittstemperatur, die deutlich unter dem Designwert von 300 °C liegt. Die tiefste Eintrittstemperatur liegt bei ca. 290°C. Es zeigt sich, dass Abweichungen der NTS-Eintrittstemperatur nach oben einen deutlich geringeren Effekt auf die CO-Austrittskonzentration zeigen.

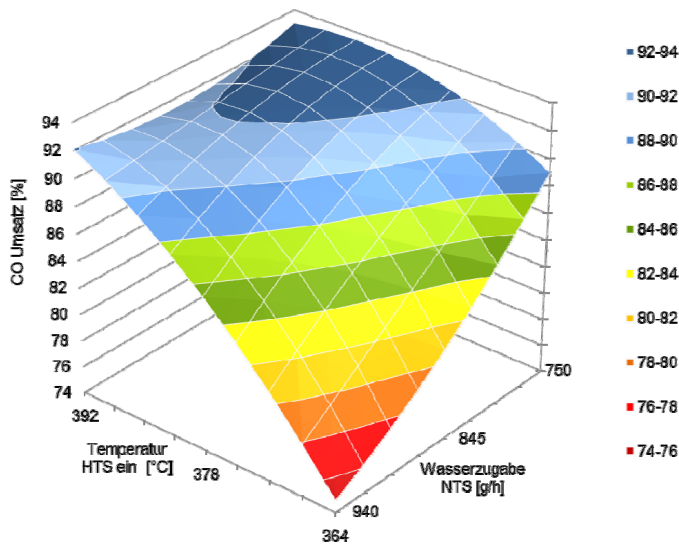


Abb. 173: CO Umsatz in Abhängigkeit von Eingangstemperatur und Wasserzugabe

Die zu den Regressionsoberflächen gehörenden Gleichungen lauten:

$$\text{CO-Umsatz [\%]} = 5,3 T_{\text{HTS,ein}} - 3,75 m_{\text{Wasser}} + 3,3 T_{\text{HTS,ein}} m_{\text{Wasser}} - 4,8 T_{\text{HTS,ein}}^2 - 1,65 m_{\text{Wasser}}^2 + 2,9 T_{\text{HTS,ein}}^2 m_{\text{Wasser}}^2 + 90,8$$

$$\text{CO-Konzentration}_{\text{feucht}} [\%] = -0,45 T_{\text{HTS,ein}} + 0,31 m_{\text{Wasser}} - 0,28 T_{\text{HTS,ein}} m_{\text{Wasser}} + 0,41 T_{\text{HTS,ein}}^2 + 0,13 m_{\text{Wasser}}^2 - 0,23 T_{\text{HTS,ein}}^2 m_{\text{Wasser}}^2 + 0,75$$

Dabei werden die Temperatur in °C und die Wassermenge in g/h eingesetzt.

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

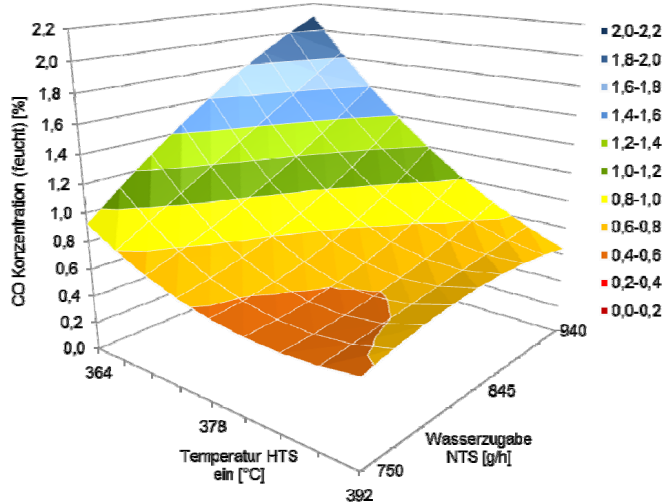


Abb. 174: CO Konzentration am Ausgang der WGS in Abhängigkeit von Eingangstemperatur und Wassermenge. Die beiden horizontalen Achsen sind vertauscht im Vergleich zu Abb. 173.

4.4.5 Stacktest

4.4.5.1 Systemtest mit Sartorius-Stacks

Für die Systemtests wurde ein Stack-Typ der Fa. Sartorius eingeplant, der in 2008 für Einzelmessungen verwendet wurde. Es ergaben sich erhebliche Probleme mit der Dichtigkeit der eingelagerten Stacks bei der Wiederinbetriebnahme. Die Stacks waren im kalten Zustand völlig undicht. Die Stacks leckten in Form von Thermoöl und waren auch gaseitig undicht. Während der Inbetriebnahmephase wurde festgestellt, dass die Stacks beim Erreichen der Betriebstemperatur zwischen 140 - 160° eine zunehmend bessere Dichtigkeit aufwiesen. Die Dichtungstechnik wurde Ende 2008 nochmals von der Fa. Sartorius Stedim Biotech überarbeitet.

In 2011 wurden drei Stacks in einer Parallelschaltung kurzzeitig in Betrieb genommen. Während des gesamten Betriebs waren die Stacks nach außen hin dicht. Es trat kein Thermoöl mehr aus. Es konnte aber festgestellt werden, dass bei Druckdifferenzen zwischen Anoden- und Kathodenraum im Bereich von 100-200 mbar Undichtigkeiten auftraten, die zu einem Einbruch der elektrischen Spannung in einzelnen Zellen führten. Dies führte dazu, dass die Stacks nur eingeschränkt eingesetzt werden konnten. Die drei Stacks hatten eine Nominalleistung von 6,9 kW_e. Im bestehenden Versuchsaufbau konnten aber nur 2,3 kW_e erreicht werden. Da der verwendete Reformer nur mit einer Mindestlast von 60 % betrieben werden konnte, wurde der Eingangsmolenstrom an Wasserstoff mit 0,069 mol/s konstant gehalten. Damit ließ sich nur ein H₂-Nutzungsgrad von maximal 47,6 % erreichen. Für eine Stromdichte größer als 0,2 A/cm² konnte die Luftzahl der Kathode mit $\lambda = 2$ konstant gehalten werden. Für kleine Stromdichten (< 0,2 A/cm²) konnten nur variable Luftzahlen zwischen 2,3 und 13,6 eingestellt werden. Die Luftzahlen wurden durch die Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode determiniert, die sich aus unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten ergibt. Bei einer Betriebstemperatur von 180°C und einer Stromdichte von 150 mA/cm² lässt sich aus Abb. 160 eine Zellspannung von ca. 500 mV ablesen. Bei 160°C betrugen die Messdaten 150 mA/cm² und 420 mV.

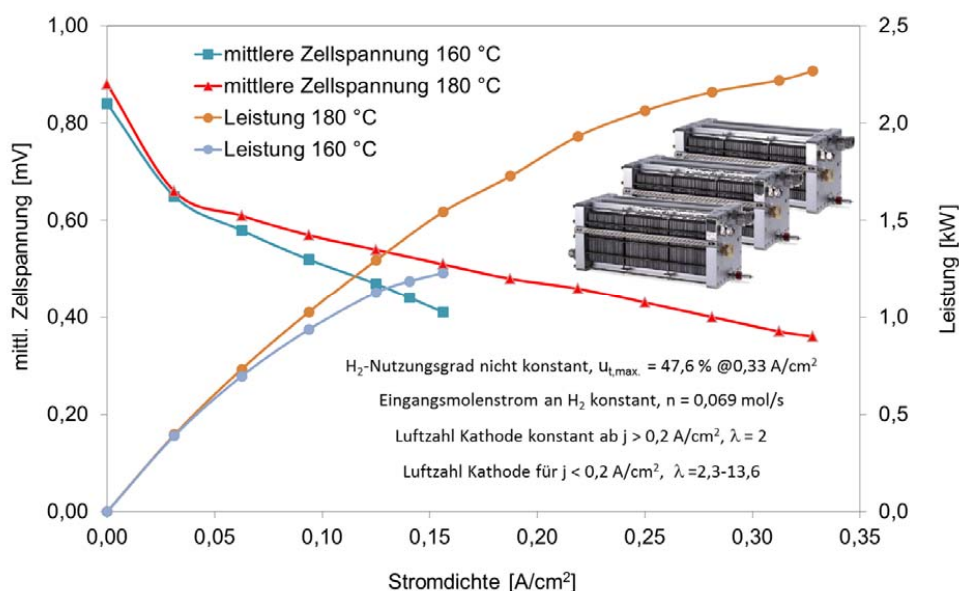


Abb. 175: Strom-Spannungskennlinien für drei Stacks der Fa. Sartorius Stedim Biotech in Parallelschaltung im Reformbetrieb.

Im Vergleich zu den Messdaten im Lieferzustand 2007 waren die Stacks nach ca. dreijähriger Lagerzeit deutlich gealtert. Bei 160°C und 150 mA/cm² betrugen die Zellspannungen 630 mV für Wasserstoff und 600 mV für synthetisches Reformat (30 % H₂, 0 % CO). Die Luftzahlen variierten zwischen 2 bis 2,5. Der Wasserstoffnutzungsgrad betrug 67 % im Wasserstoffbetrieb und 80 % für synthetisches Reformat. Höhere Leistungen

Abweichungen in der Zellspannung zum einen nach unten, zum anderen in der Nachbarzelle nach oben auf, so ist dies auf eine schlechte Kontaktierung zurückzuführen. Insgesamt zeigt Abb. 175, dass die Stacks #1 und #2 eine in etwa gleiche Zellspannungsverteilung bei 0.1 A/cm² aufwiesen, während Stack #3 deutlich nach unten abweicht.

Beim Betrieb von zwei parallel geschalteten Stacks (Stack #1, #2) musste festgestellt werden, dass in Stack #1 einzelne Zellen stark altern und zu einer Abschaltung bei 300 mV führen. Abb. 177 zeigt neben den Stackkennlinien die Verteilung der Einzelzellspannungen bei einem mittleren, konstanten Lastpunkt beider Stacks von ca. 150 mA/cm². Durch die Parallelverschaltung von zwei Stacks mit jeweils 60 in Reihe geschalteten Zellen arbeiten die Stacks bei einer anfänglichen, mittleren Zellspannungen von 500 mV bei 140 mA/cm² bzw. 170 mA/cm². Die mittlere Zellspannung fällt aufgrund der Degradation bei konstantem Strom. Stack #1 zeigte aber, dass einzelnen Zellen mit der Zeit stärker altern. Schließlich führte eine Zelle nach 10,5 Stunden zu einer Abschaltung, die zum Ausfall von Stack #2 führte.

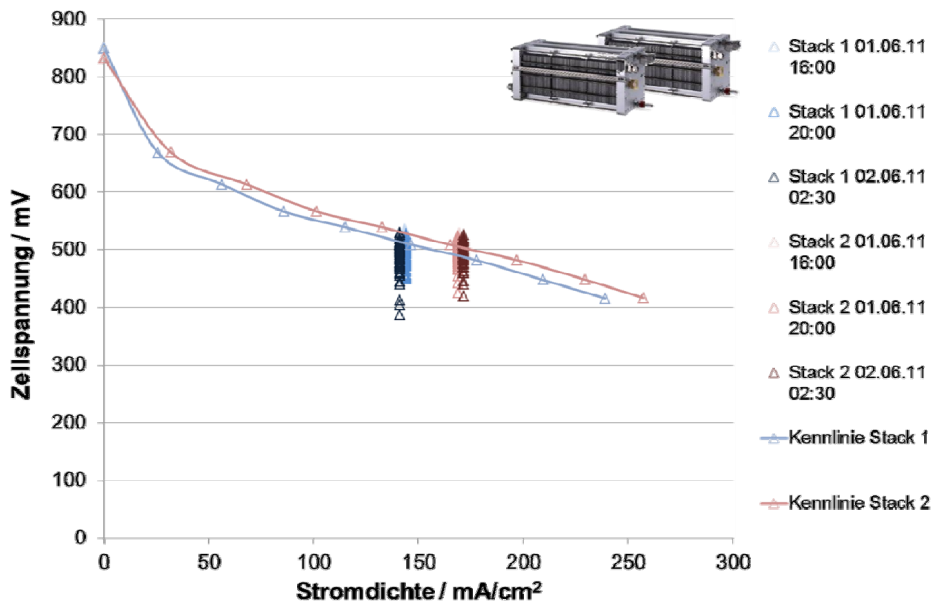


Abb. 177: Betriebsverhalten von 2 Stacks à 60 Zellen im Parallelbetrieb in einem Betriebszeitraum von 10,5 Stunden.

Abb. 178 zeigt den Betriebstest eines HT-PEFC Stacks (#1) mit trockenem Reformat über eine Versuchsdauer von 100 h. Da die Reformerleistung nicht weiter reduziert werden konnte, betrug der Wasserstoffnutzungsgrad nur 14,3 %. Der Luftmassenstrom auf der Kathodenseite musste aufgrund der nur geringen erlaubten Druckdifferenzen zwischen Anode und Kathode sehr hoch gewählt werden. Dies führt zu einer hohen Luftzahl von 6,3. Ausgehend von einer mittleren Zellspannung von 480 mV konnte eine geringe Alterung von 0,26 mV/h festgestellt werden. Damit würde sich bis zur einer Abschaltung bei 300 mV eine Dauer des Experiments von 684 Stunden ergeben. Der Betrieb wurde aber immer wieder durch Abschaltungen unterbrochen. Die Abschaltungen wurden durch einzelne Zellen

verursacht. Eine detaillierte Analyse zeigte, dass kleine Druckschwankungen von 400 mbar ausgehend vom Thermoölkühlkreislauf, von der Brenngas- und von der Kathodenluftversorgung sich auch in den anderen Stoffkreisläufen übertragen. Dies zeigt, dass über die mechanische Verspannung des Stacks und eine gewisse Elastizität in der Einzelzelle die Druckschwankungen übertragen werden können. Als Folge solcher Druckverläufe wurden Einbrüche in den gemessenen Zellspannungen bis hin zur Abschaltung beobachtet. Eine Undichtigkeit, zum Beispiel durch Rissbildung in der Membran, kann zum Übertritt von Kathodengas in den Anodenraum und umgekehrt führen. Dann reduziert sich das elektrische Potential an den Elektroden. Da auch der stationäre Betrieb durch die Druckdifferenzen beschränkt war, kann davon ausgegangen werden, dass die MEA'S nach drei Jahren Lagerung Schaden genommen haben.

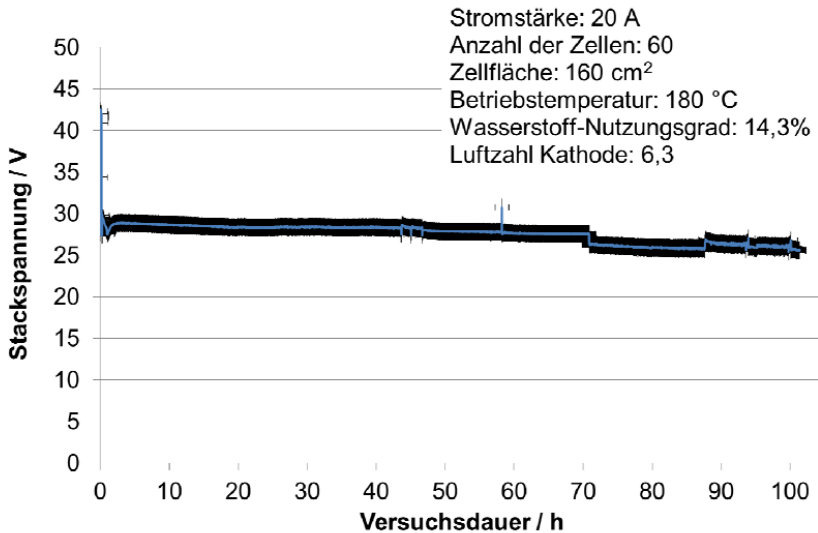


Abb. 178: Betriebstest eines HT-PEFC Stack mit Reformat über eine Versuchsdauer von 100 h.

Die im ersten Zwischenbericht angezeigte Änderung der Versuchsplanung wurde durch diese Messungen untermauert. Es konnte aber gezeigt werden, dass prinzipiell eine Systemverschaltung von autothermer Reformierung und HT-PEFC funktioniert.

4.4.6 Systembetrieb mit HT-PEFC Stacks des IEK-3

Abb. 165 zeigt das mit Projektmitteln aufgebaute Testmodul zur Aufnahme der IEK-3 eigenen HT-PEFC Stacks. Der Stack bestand aus drei Shortstacks mit jeweils 10 Zellen leisteten bei 160 °C 5 kW_e im Wasserstoffbetrieb und 2,5 kW_e im Betrieb mit Reformat. Betriebstemperaturen von 180 °C erhöhten zwar die Leistungsfähigkeit, beschleunigten aber Degradationsvorgänge.

Der Teststand war für einen 60-zelligen Stack mit einer Leistung von 5 kW_{el.} ausgelegt. In dieser Versuchsreihe wurde jedoch nur ein 20-zelliger Stack getestet. Dementsprechend mussten die Durchflüsse verringert werden, was aufgrund von Minstdurchflussmengen nicht immer möglich war. Als Konsequenz wurde bei geringen Stromdichten nicht die angegebene Stöchiometrie eingehalten, sondern es wurden Betriebsparameter mit höherer Stöchiometrie eingestellt. Eine weitere Einschränkung gab es bezüglich der sich einstellenden Drücke. Die Druckdifferenz zwischen Anodenraum und Kathodenraum durfte laut Betriebsanleitung maximal 200 mbar betragen, da sonst die Gefahr von internen Undichtigkeiten zu hoch wird.

Die maximale Betriebstemperatur betrug 180 °C. Da bei dieser Temperatur bereits eine Abschaltung aktiv wurde, wurde in den Versuchsreihen eine maximale Temperatur von 175 °C gefahren. Die minimal zulässige Einzelzellspannung wurde auf 100 mV festgesetzt.

Folgende Versuchsreihen wurden durchgeführt:

- Kennlinien mit reinem Wasserstoff, Temperatur 160 ... 175 °C, λ_{Luft} 2 ... 2,5
- Langzeittest mit Wasserstoff
- Kennlinien mit synthetischem Reformat, Temperatur 160 ... 175 °C, λ_{Luft} 2,5 ... 5
- Kennlinien mit synthetischem Reformat, Zielparamester 83 % H₂-Nutzung (entspricht $\lambda_{\text{Wasserstoff}} = 1,2$)
- Variation CO-Anteil zwischen 0 ... 2,5 %
- Langzeittest mit synthetischem Reformat

4.4.6.1 Kennlinien mit reinem Wasserstoff

In Abb. 179 sind die Kennlinien zu sehen, die mit reinem Wasserstoff aufgenommen wurden. Die Spannung stellt immer den Durchschnitt aller 20 Einzelzellspannungen dar. Die Einzelzellspannungen lagen teilweise deutlich niedriger (siehe auch Abb. 14). Die beiden oberen Kennlinien sind bei 160 °C aufgenommen, die untere Kennlinie bei 175 °C. Bei allen drei Kennlinien wurde ein Wasserstoffnutzungsgrad von 50 % verwendet ($\lambda_{\text{Wasserstoff}} = 2$). Die Luftzahl wurde zwischen 2 und 2,5 variiert. Die genannten Stöchiometriewerte konnten erst bei höheren Stromdichten (220 bzw. 275 mA/cm²) erreicht werden. Bei kleineren Stromdichten wurden die Durchflussraten, die für 220 bzw. 275 mA/cm² errechnet wurden, konstant gehalten.

Die offene Klemmspannung lag bei allen drei Versuchen mit reinem Wasserstoff zwischen 908 und 913 mV. Bei 160 °C und $\lambda_{\text{Luft}} = 2$ wird als höchste Stromdichte 350 mA/cm² eingestellt. Dabei werden eine Spannung von 530 mV und eine Leistung von 1188 W erreicht. Bei 160 °C und $\lambda_{\text{Luft}} = 2,5$ ergibt sich ein sehr ähnliches Bild, bei 350 mA/cm² werden hier 535 mV und 1198 W erreicht. Der Einfluss des Luftüberschusses ist in diesem Stöchiometriebereich somit vernachlässigbar. Im Betrieb mit reinem Wasserstoff ist auch der Einfluss der Betriebstemperatur im getesteten Bereich der Stromdichten gering. Im Vergleich beider linken Kennlinien in Abb. 179 erkennt man einen sehr ähnlichen Verlauf. Bei 175 °C und $\lambda_{\text{Luft}} = 2$ wird eine Stromdichte von 325 mA/cm² mit einer Spannung von 556 mV und einer Leistung von 1157 W erreicht.

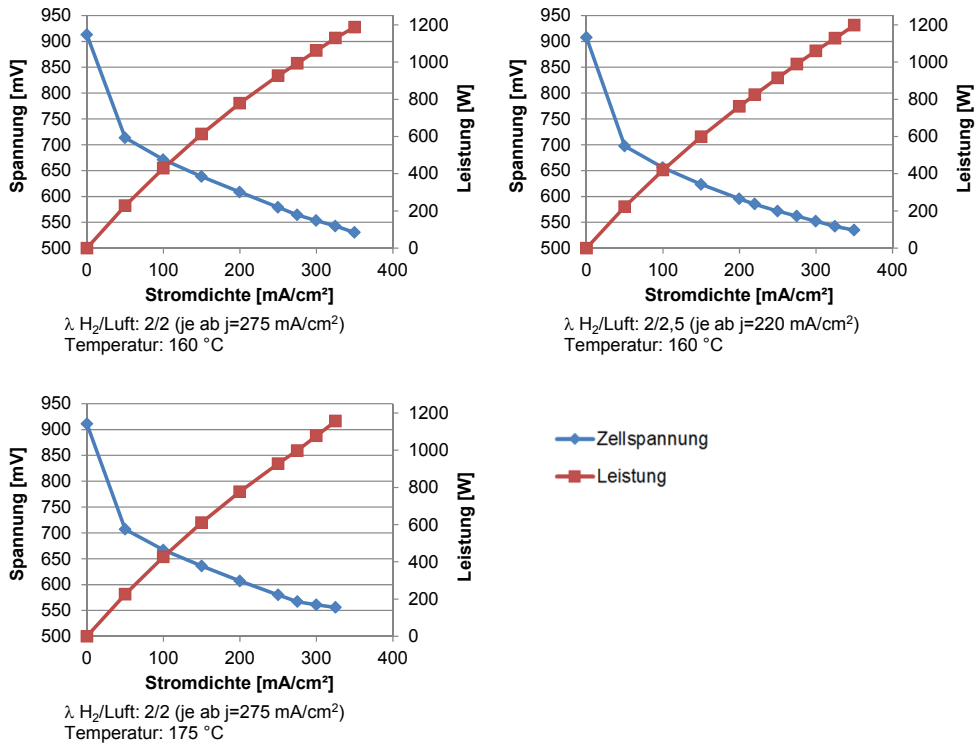


Abb. 179: Kennlinien mit Wasserstoff, HPB-Stack III, 20 Zellen à 320 cm^2 aktiver Fläche

4.4.6.2 Langzeitversuch mit reinem Wasserstoff

Nach der Aufnahme der Kennlinien wurde der Stack in einem Langzeitversuch 67 h bei 160°C , 50 % Wasserstoffnutzung, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,5$ und einer Stromdichte von 220 mA/cm^2 betrieben. Die Ergebnisse sind in Abb. 180 zu sehen. Während dieser Zeit sank die mittlere Zellspannung sehr gering von 588 mV auf 586 mV, es resultierte eine Stackleistung von 821 W zu Beginn bzw. 818 W gegen Ende des Langzeitversuchs.

4.4.6.3 Kennlinien mit synthetischem Reformat

Das synthetische Reformat setzt sich wie folgt zusammen: 1 % CO , 32,8 % H_2 , 14,8 % CO_2 und 51,4 % N_2 . Die Anteile von CO , H_2 und CO_2 entsprechen der Zusammensetzung, wie sie bei Kerosin- oder Dieselreformierung im autothermen Reformer und nachgeschaltetem Wassergas-Shiftreaktor vom IEK-3 erreicht wird. Die Anteile an Wasserdampf und Argon werden in dieser Versuchsreihe durch Stickstoff ersetzt, wobei sich Wasserdampf anstelle von Argon positiv auf die Stackleistung auswirken würde.

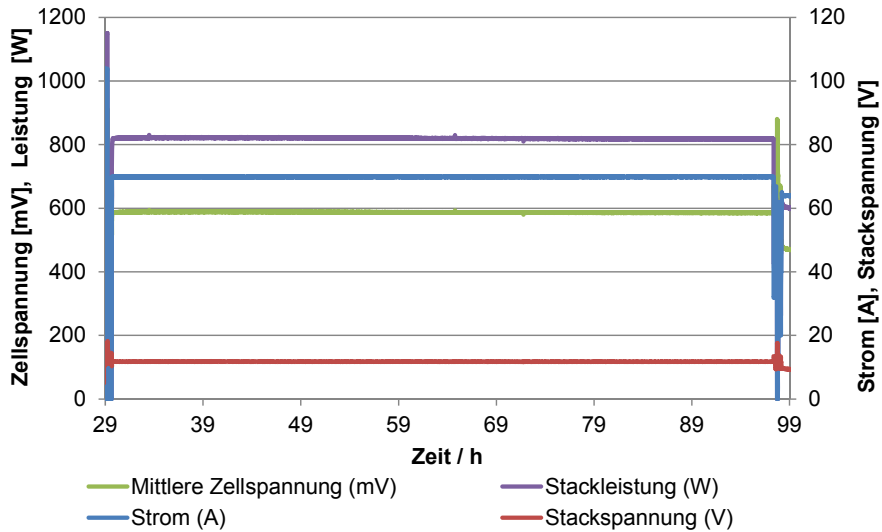


Abb. 180: Konstanter Lastpunkt (220 mA/cm²) mit reinem Wasserstoff, 160 °C, 50 % Wasserstoffnutzung, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,5$

Abb. 181 zeigt die Kennlinien für den synthetischen Reformatbetrieb. Die beiden Kennlinien auf der linken Seite sind bei einer Wasserstoffnutzung von 20 % (entspricht $\lambda_{\text{Wasserstoff}} = 5$) und einer Luftzahl $\lambda_{\text{Luft}} = 5$ bei 160 °C und 175 °C aufgenommen worden. Der Betrieb mit den angegebenen Stöchiometriewerten war ab 200 mA/cm² möglich. Die offene Zellspannung liegt in beiden Fällen bei 915 mV. Bei höheren Stromdichten zeigt sich ganz klar ein positiver Einfluss einer höheren Betriebstemperatur auf die Spannung und die Leistung. Bei 160 °C kann maximal eine Stromdichte von 250 mA/cm² eingestellt werden. Dabei ergeben sich eine mittlere Zellspannung von 454 mV und eine Leistung von 727 W. Bei 175 °C kann die Kennlinie bis 300 mA/cm² aufgenommen werden. An diesem Punkt werden 486 mV und 933 W erreicht. Höhere Betriebstemperaturen wirken sich jedoch nachteilig auf die Lebensdauer des Stacks aus.

Für einen Vergleich der Kennlinien mit Wasserstoff und Reformat wurde die Kennlinie oben rechts aufgenommen. Hierbei wurde eine Betriebstemperatur von 175 °C und eine Wasserstoffnutzung von 50 % sowie eine Luftzahl λ_{Luft} von 2,5 eingestellt. Bei der Kennlinie in Abb. 179 unten links, die mit reinem Wasserstoff aufgenommen ist, wurde zwar ein λ_{Luft} von 2 verwendet. Jedoch wurde gezeigt, dass kein Unterschied zwischen $\lambda_{\text{Luft}} = 2$ oder 2,5 auftritt. Daher ist ein Vergleich der beiden Kennlinien mit unterschiedlicher Luftzahl zulässig. Im Reformatbetrieb zeigt sich eine deutlich geringere offene Klemmspannung von 879 mV (mit H₂ 911 mV). Bei höheren Stromdichten werden die Unterschiede in Spannung und Leistung noch größer. Während bei Wasserstoffbetrieb eine Stromdichte von 325 mA/cm² erreicht werden konnte, war der Stack im Reformatbetrieb auf 275 mA/cm² limitiert. Im Reformatbetrieb lag die höchste Leistung bei 831 W im Vergleich zu 1157 W im Wasserstoffbetrieb. Bei 275 mA/cm² lag die Leistung im Reformatbetrieb aufgrund der Verdünnungseffekte und der reversiblen Katalysatorvergiftung durch Kohlenmonoxid 17 % niedriger als bei Wasserstoff.

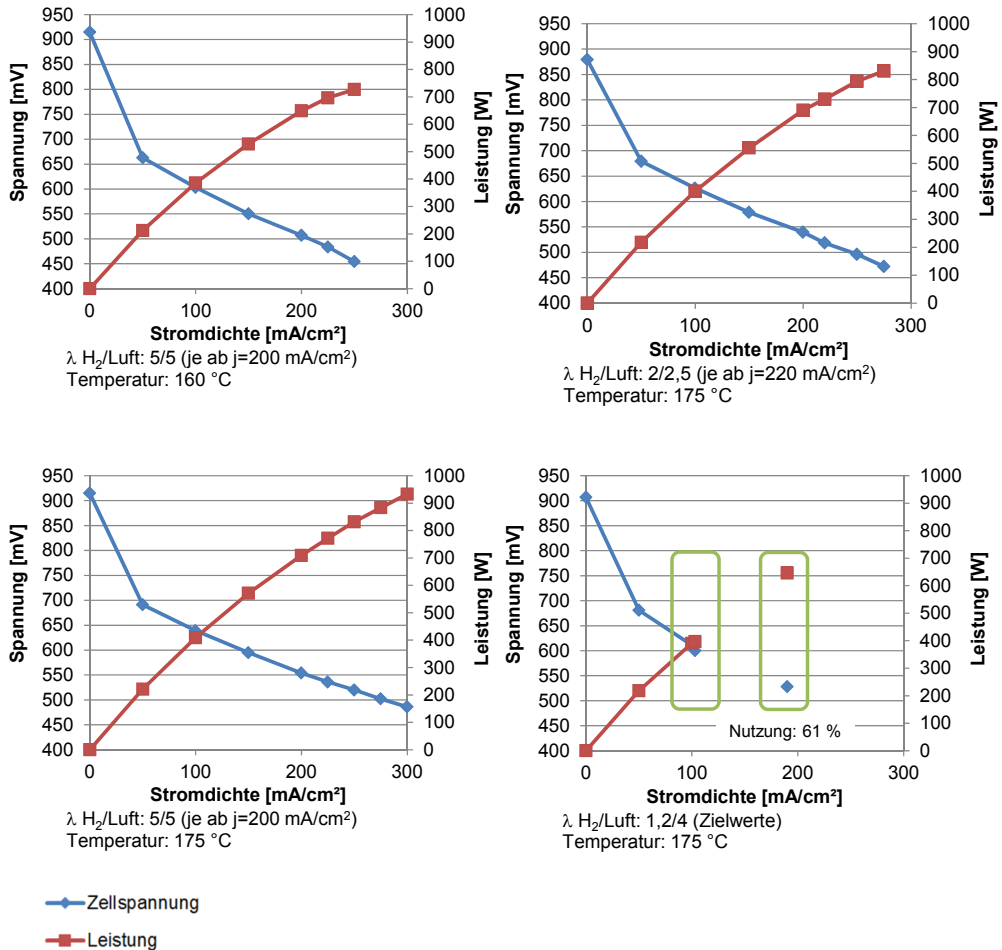


Abb. 181: Kennlinien mit synthetischem Reformat, HPB-Stack III, 20 Zellen à 320 cm^2 aktiver Fläche

Das Ziel der vierten Kennlinie im Reformatbetrieb (Abb. 181 unten rechts) war ein Betrieb möglichst nah an dem Betriebspunkt, der für das zukünftige Brennstoffzellensystem vorgesehen ist. Dieser zukünftige Betriebspunkt sieht eine Wasserstoffnutzung von 83 % ($\lambda_{\text{Wasserstoff}} = 1,2$) vor. Bei diesem Experiment wurden die Durchflüsse für einen Betriebspunkt bei 140 mA/cm^2 , $\lambda_{\text{Luft}} = 4$ und 83 % Wasserstoffnutzung berechnet. Unterhalb von 140 mA/cm^2 ergeben sich demnach höhere Stöchiometriewerte. Nach Einstellung der berechneten Durchflüsse wurde die Stromdichte ausgehend von einer offenen Klemmspannung erhöht. Jedoch musste der Versuch bei 103 mA/cm^2 abgebrochen werden, da bei der ersten Einzelzelle eine zu geringe Spannung auftrat (143 mV , Gefahr einer Abschaltung bei 100 mV). Bei 103 mA/cm^2 ergab sich eine Wasserstoffnutzung von 56 %.

In einem zweiten Anlauf sollte das Experiment mit einer Stromdichte von 280 mA/cm² wiederholt werden. Durch die Verdopplung der Volumenströme sollte eine eventuelle Unterversorgung im Stack vermieden werden. Auch dieser Versuch musste vorzeitig beendet werden. Als maximale Stromdichte wurden 190 mA/cm² erreicht, die resultierende Wasserstoffnutzung betrug 61 %.

4.4.6.4 Variation des CO-Anteils im Reformat

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der CO-Konzentration und der Temperatur auf die Spannung und die Leistung untersucht. Die CO-Konzentration wurde in 0,5 %-Schritten zwischen 0 und 2,5 % erhöht. Die Temperatur wurde in 7,5 K-Schritten zwischen 160 °C und 175 °C variiert. Folgende Parameter wurden konstant gehalten: Wasserstoffnutzung = 40 %, $\lambda_{\text{Luft}} = 3,14$ und Stromdichte = 175 mA/cm². Für die Variation des CO-Anteils wurde die Reformatzusammensetzung in dem Maße geändert, wie es der Verbesserung oder Verschlechterung der Shiftaktivität entspricht. Die Gleichung der Wassergas-Shiftreaktion lautet: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$. Bei einem höheren CO-Anteil verringert sich der H₂- und CO₂-Anteil und erhöht sich der Wasseranteil, der hier durch Stickstoff ersetzt wird. Die resultierenden Reformatzusammensetzungen sind in Tab. 27 wiedergegeben. Für den Fall mit 0% CO wurden die Stoffströme an H₂, CO₂ und N₂ konstant bei den Werten wie im Fall mit 1,0% CO gehalten.

CO	0,5%	1,0%	1,5%	2,0%	2,5%
H ₂	33,3%	32,8%	32,3%	31,8%	31,3%
CO ₂	15,3%	14,8%	14,3%	13,8%	13,3%
N ₂	50,9%	51,4%	51,9%	52,4%	52,9%

Tab. 27: Reformatzusammensetzung bei Variation des CO-Gehalts

Abb. 182 zeigt die Ergebnisse der Versuchsreihe. Die mittlere Zellspannung und die Leistung steigen erwartungsgemäß mit höherer Temperatur und sinkendem CO-Gehalt. Bei 160 °C konnte der CO-Gehalt in 0,5% Schritten bis 1,5 % erhöht werden. Bei höheren CO-Konzentrationen hätte die niedrigste Einzelzellspannung bei unter 100 mV gelegen, was zu einer Teststandabschaltung geführt hätte. Höhere Temperaturen führten zu einer größeren CO-Toleranz, so dass bei 167,5 °C der Stack mit einem CO-Gehalt von 2 % betrieben werden konnte und bei 175 °C mit 2,5 %. Als Betriebsstrategie sollte man demnach die Temperatur auf 175 °C erhöhen, falls die CO-Gehalte kurzfristig höher als 1 % liegen sollten. Da sich hohe Betriebstemperaturen negativ auf die Langzeitstabilität (Dichtheit, Katalysatoralterung etc.) des Stacks auswirken, sollte die Temperatur wieder auf 160 °C zurückgenommen werden, wenn der CO-Gehalt wieder gesunken ist.

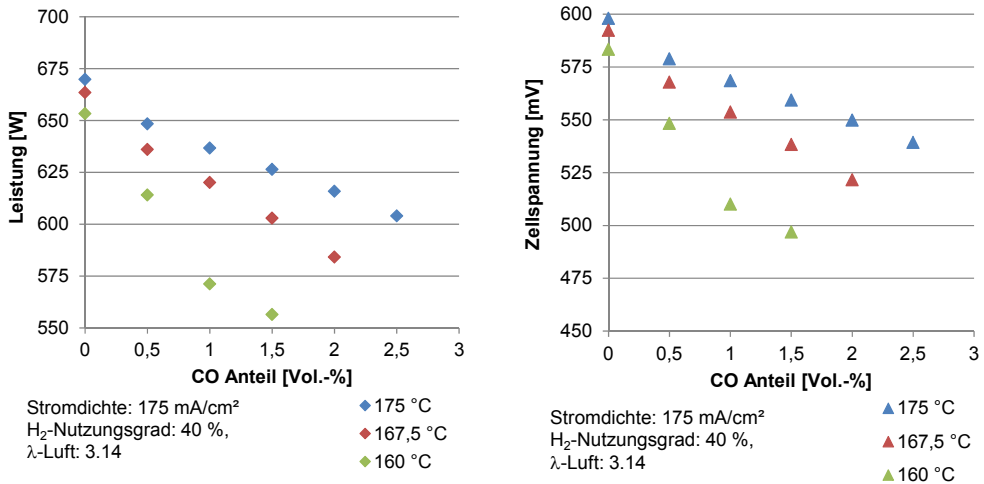


Abb. 182: Variation des CO-Anteils im Reformat

4.4.6.5 Langzeitversuch mit synthetischem Reformat

Nach Aufnahme der Kennlinien im Reformatbetrieb wurde der Stack 70 h konstant bei 175 °C, 50 % Wasserstoffnutzung, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,5$ und einer Stromdichte von 220 mA/cm² betrieben. Der Verlauf von mittleren Zellspannung und Leistung ist in Abb. 183 zu sehen. Die mittlere Zellspannung sank von 515 auf 508 mV, woraus sich eine Leistung von 723 bzw. 712 W ergab.

4.4.6.6 Verlauf der Einzelzellspannungen

In Abb. 184 ist der Verlauf der Einzelzellspannungen über alle Versuchsreihen zu sehen. Zwischen 105 h und 121 h wurde die automatische Speicherung der einzelnen Zellspannungen unterbrochen. Für diesen Zeitraum wurden Werte für drei Zellen, die eine deutlich niedrigere Einzelzellspannung aufweisen manuell gespeichert. Dieses sind die Zellen 1 (türkis gekennzeichnet), 2 (orange) und 11 (dunkelbau). Bei 100 mV Einzelzellspannung ist eine Abschaltung aktiv, die die Last abschaltet. Somit waren zu Beginn Zelle 1, später Zelle 11 die limitierenden Faktoren für den Stackbetrieb bei hohen Stromdichten. Zunächst bestand die Vermutung einer Unterversorgung dieser drei Zellen. Eine Erhöhung des Durchflusses brachte jedoch keine wesentliche Verbesserung (siehe auch Seite 252). Eine Unterversorgung wurde daher ausgeschlossen. +

4.4.6.7 Übersicht über die Versuchsreihen

Abb. 185 zeigt eine Übersicht über alle Versuchsreihen mit Wasserstoff und Reformat. Hier erkennt man deutlich die Leistungseinbußen im Reformatbetrieb. Im Vergleich zu anderen HT-PEFC-Stacks im Reformatbetrieb ist jedoch auch dieser Stack konkurrenzfähig.

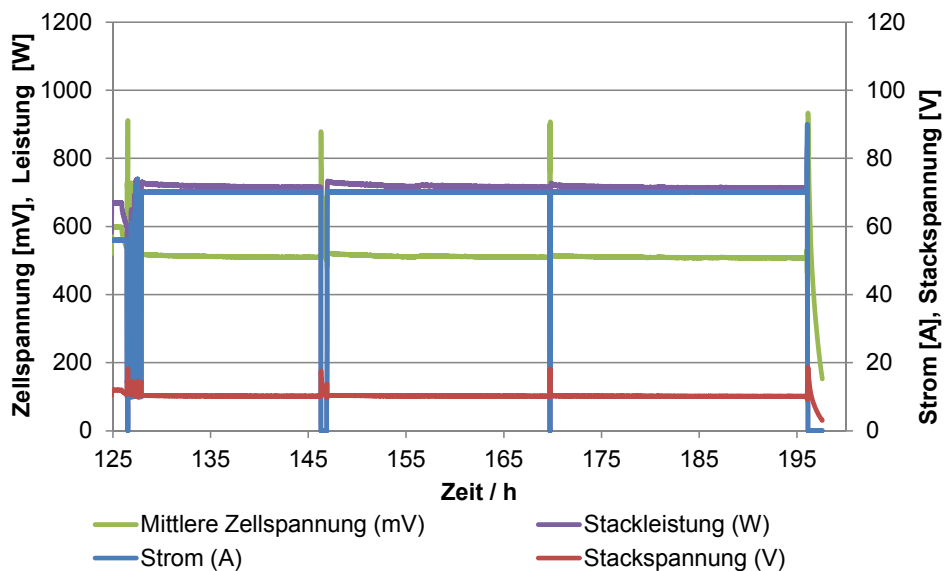


Abb. 183: Konstanter Lastpunkt (220 mA/cm^2) mit Reformat, 175°C , 50 % Wasserstoffnutzung, $\lambda_{\text{Luft}}=2,5$

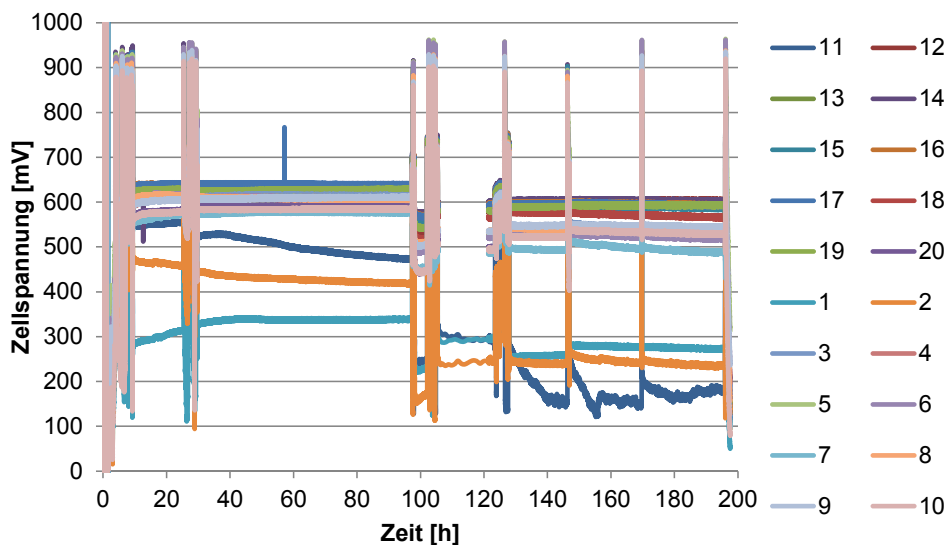


Abb. 184: Einzelzellspannungen über alle Versuchsreihen

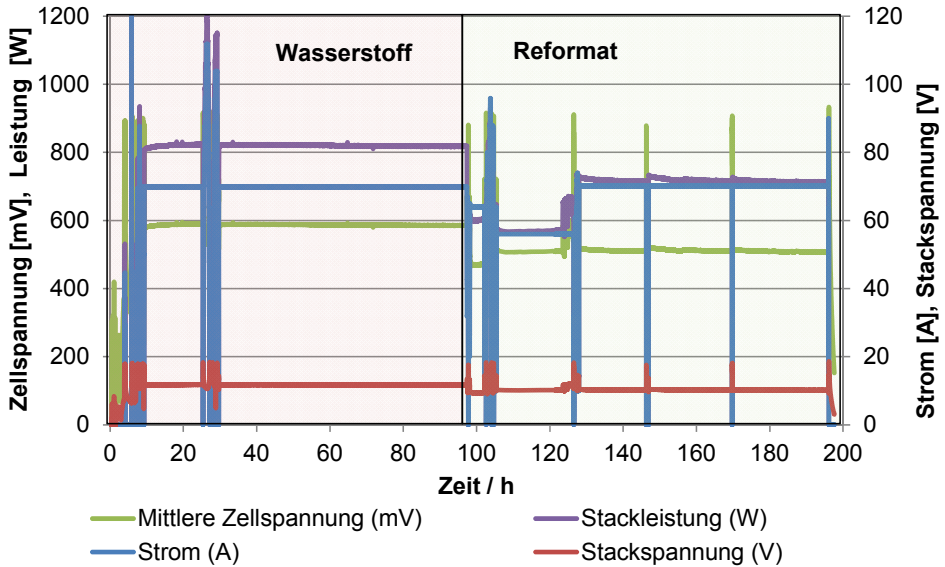


Abb. 185: Vergleich zwischen Wasserstoff- und Reformatbetrieb, konstanter Lastpunkt (220 mA/cm^2), 50 % Wasserstoffnutzung, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,5$, Wasserstoff 160°C , Reformat 175°C

In Abb. 186 ist die mittlere Zellspannung des hier untersuchten Stacks zusammen mit weiteren Strom-Spannungskurven anderer HT-PEFC-Stacks dargestellt. Die Spannungskurve des hier vermessenen Stacks ist dunkelblau aufgetragen. Alle Stacks wurden bei ähnlichen Bedingungen untersucht: Die Wasserstoffnutzung lag zwischen 50 und 55 %, die Luftzahl betrug 2 ... 2,5 und die Betriebstemperatur lag zwischen 175°C und 180°C . Der Stack der Fa. Sartorius wurde mit trockenem realen Reformat (ca. 40 % H_2) betrieben, der Stack III mit trockenem synthetischen Reformat (ca. 32 % H_2) und Stack IV mit trockenem synthetischen Reformat (ca. 40 % H_2). Auch wenn mit dem hier getesteten Stack III nicht die gewünschten Stromdichten im Bereich von 500 mV erreicht werden konnten, weist dieser Stack eine bessere Betriebscharakteristik auf als der zugekaufte Stack von Sartorius (grüne Kurve). Deutlich bessere Werte erreicht der Stack IV der Abteilung HPB (lila Kurve), mit dem bei einer Stromdichte von 550 mA/cm^2 eine mittlere Zellspannung von 480 mV erzielt wurde. Ein Stack dieser Generation wird bald der Abteilung BGS für Experimente zur Verfügung gestellt werden.

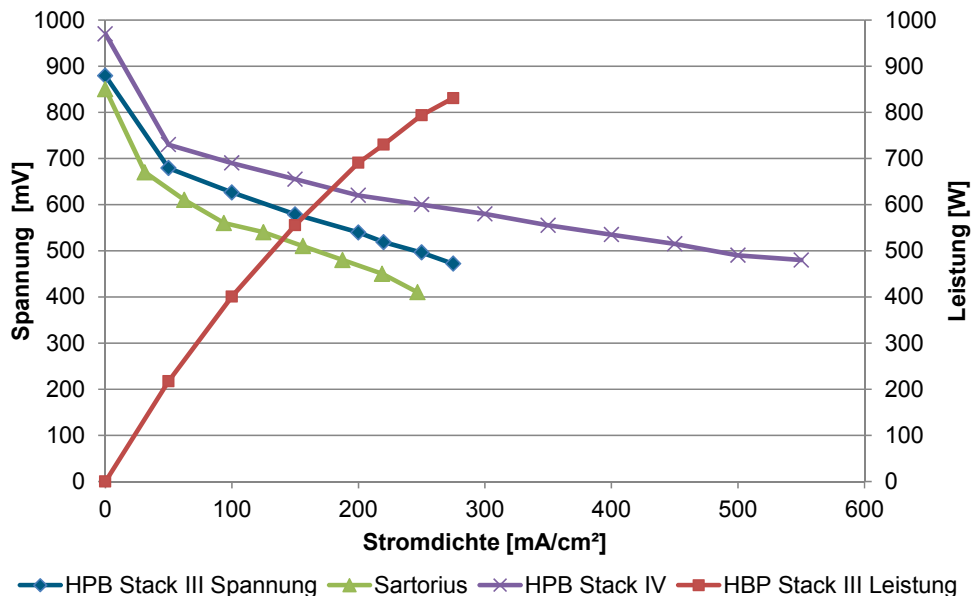


Abb. 186: Vergleich verschiedener Stacks vom Typ HT-PEM im Reformatbetrieb; Sartorius max. 55 % H₂-Nutzungsgrad, $\lambda_{\text{Luft}} = 2$ und 180 °C; HPB Stack III 50 % H₂-Nutzungsgrad, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,5$ und 175 °C; HPB Stack IV 50 % H₂-Nutzungsgrad, $\lambda_{\text{Luft}} = 2$ und 180 °C

4.4.7 Systemtest ATR AH 1-AH3

Bei der Systementwicklung wurden in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte beim Packaging erzielt. In Package 1, in welches auch der Reaktortyp AH 1 integriert wurde, sind die Komponenten weiträumig angeordnet. Es können auch Reaktoren eingebaut werden, die nicht speziell auf das Package abgestimmt wurden. Die Leistungsklasse des Package ist aber auf 12 – 18 kW_{th} limitiert. Die Packageversionen P2 und P3 wurden für andere Arbeiten des IEK-3 entwickelt, konstruiert und aufgebaut. Die Leistungsklasse beträgt für alle Komponenten durchgängig 28 kW_{th}. Die Anordnung der Komponenten im Package ist eng, um eine hohe Leistungsdichte zu erzielen. Ein Austausch von Komponenten im Package ist zwar möglich, ist aber mit erheblichem Aufwand verbunden. In Package AH2 wurde im nächsten Schritt Komponenten miteinander verschweißt, so dass diese drucktechnisch als eine Komponente gelten. Ein Austausch ist nicht möglich. Schweißtechnische Verbindungen wurden zum Beispiel zwischen dem Reformer und dem Shiftreaktor realisiert. Der Aufbau eines Packages mit dem Reaktortyp AH 3 wurde aus der Planung genommen, da die wissenschaftlich-technischen Aussagen mit dem Package um AH 2 erzielt werden konnten.

4.4.7.1 Systemtest ATR AH 1

Der Reaktor vom Typ AH1 wurde vom Presswerk Struthütten gefertigt und in das bestehende Package 1/ AH1 für Betriebstests integriert. Das Package AH1 enthält neben dem Reformer vom Typ AH1 einen Shiftreaktor (WGS 3) und einen Katalytbrenner (CAB 2.3). Nach abgeschlossener Integration in das Testmodul B wurde mit der experimentellen Erprobung begonnen.

In den ersten Versuchen wurde das System mit BTL-Diesel (NExBTL-Diesel) der Fa. Neste Oil betrieben. Abb. 187 zeigt Ergebnisse aus einem Versuch, bei dem das Package AH 1 für ca. 22 h in Betrieb war. Der Reformer wurde mit einem molaren $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis von 1,9 und einem molaren O_2/C -Verhältnis von 0,47 betrieben. Die Konzentrationen der Hauptprodukte im trockenen Produktgas nach dem Shiftreaktor wurden in Abb. 187 dargestellt. Diese Analyse wurde mittels eines Massenspektrometers durchgeführt. Am Anfang des Versuchs (50-140 min) wurde das System mit einem Dieseldurchfluss von 1013 g/h betrieben. In diesem Versuchsteil wurde zur Kühlung zwischen der Shiftstufen 600 g/h Wasser zugegeben. Die CO Konzentration nach dem Shiftreaktor konnte dabei auf 1,0 Vol.-% reduziert werden. Diese Betriebsphase konnte jedoch nicht fortgeführt werden, weil die Wasserpumpe nicht stabil lief. Aus diesem Grund wurde die Wassermenge auf 1000 g/h erhöht, um einen stabilen Betrieb der Pumpe über die Nacht zu gewährleisten. Als direkter Konsequenz dieser Maßnahme sank die Eintrittstemperatur in die NTS Stufe von ca. 300 °C auf ca. 230 °C. Dieses niedrige Temperaturniveau führte zu einer Erhöhung der CO Konzentration im Produktgas aufgrund einer schlechteren Reaktionskinetik. Als Gegenmaßnahme wurde der Massenstrom an Diesel auf 1350 g/h erhöht. Dieser Wert entspricht dem Auslegungspunkt des Packages AH 1. Die Wassermenge für die NTS-Stufe wurde dabei konstant gehalten.

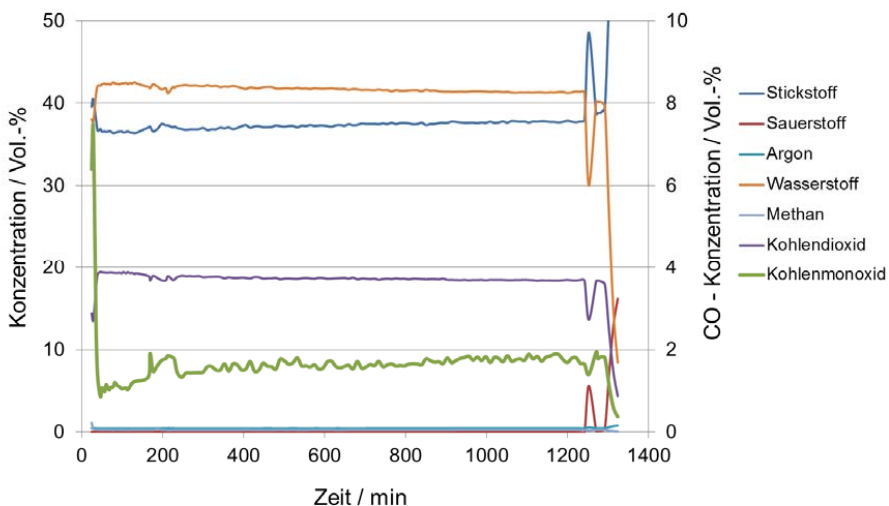


Abb. 187: Konzentrationen der Hauptprodukte im trockenen Produktgas nach dem Shiftreaktor beim Betrieb von Package AH 1 mit BTL-Diesel. Analyse mittels Massenspektrometrie.

Als Ergebnis stieg die Eintrittstemperatur in die NTS-Stufe nur auf 264 °C. Diese Temperatur ist weiterhin niedriger als die Auslegungstemperatur von 300 °C. Der Betrieb des Shiftreaktors an seinem Auslegungspunkt (GHSV: 30,000 h⁻¹) bei dieser Temperatur führte zu einer CO-Konzentration von ca. 1,8 Vol.-% am Austritt des Reaktors. Nach einem stabilen Betrieb des Systems über die Nacht (ca. 18 h) wurde die Menge an Quenchwasser in 50 g/h-Schritten auf 700 g/h reduziert. In dieser Phase konnten sinkende CO- und steigende CO₂ und H₂-Konzentrationen (siehe Abb. 218, ab 1260 min) beobachtet werden. Bei einer Wassermenge von 700 g/h stieg die Eintrittstemperatur in die NTS-Stufe auf den Auslegungswert von 300 °C.

In dieser Periode wurden die Konzentrationen von CO und CO₂ nach dem Shiftreaktor mittels FTIR-Spektroskopie mit einer Frequenz von 1 s analysiert. Damit konnte der Einfluss der Wassermenge bzw. die Eintrittstemperatur in die NTS-Stufe auf den CO-Umsatz im Shiftreaktor dynamisch untersucht werden. Abb. 57 zeigt wie die CO-Konzentration in der Periode zwischen 1260 min und 1290 min kontinuierlich gesunken ist und nach dem Erreichen einer Wassermenge von 700 g/h bis Ende des Versuchs bei 1,0 Vol.-% im trockenen Produktgas konstant geblieben war. Damit konnte nachgewiesen werden, dass das Package AH 1 beim Einsatz von BTL-Diesel am Auslegungspunkt des Packages den Zielwert von 1,0 Vol.-% im feuchten Produktgas erreichen und sogar unterschreiten konnte. Dabei waren die Konzentrationen der höheren Kohlenwasserstoffe nach dem Reformier und nach dem Shiftreaktor in der Gasphase an der Detektionsgrenze des Analysegerätes.

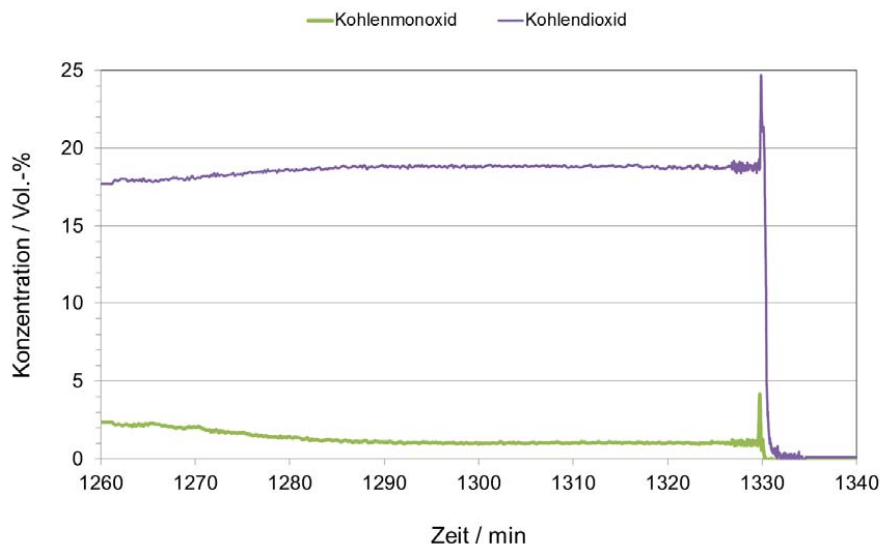


Abb. 57: Konzentrationen von CO und CO₂ im trockenen Produktgas nach dem Shiftreaktor beim Betrieb von Package AH 1 mit BTL-Diesel. Analyse mittels FTIR.

Neben der Analyse des Systems im stationären Zustand wurden die Nebenprodukte nach dem Shiftreaktor auch beim Anfahren und Abfahren des Systems mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Beim Anfahren wurde eine maximale Benzol-Konzentration von 909 ppm

beobachtet, wobei die maximalen Konzentrationen von Ethen (45 ppm), Ethan (238 ppm) und Propen (60 ppm) geringer waren. Beim Abfahren des Systems waren die maximalen Konzentrationen von Ethan (2974 ppm) und Benzol (1168 ppm) relativ hoch, wobei die maximalen Konzentrationen von Ethen (11 ppm) und Propen (18 ppm) deutlich geringer waren. Der Einfluss dieser Nebenprodukte auf die Langzeitstabilität der Systemkomponente wird derzeit näher untersucht.

In weiteren Versuchen wurde die Langzeitstabilität des Reformers ATR AH1 im Systembetrieb mit unterschiedlichen Diesel- und Kerosin-Kraftstoffen untersucht. In allen Versuchen wurde der Reformer mit einem Kraftstoffdurchfluss von 1350 g/h mit molaren O_2/C - und H_2O -Verhältnissen von 0,47 bzw. 1,9 betrieben. Abb. 58 zeigt den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen der Hauptprodukte im trockenen Produktgas nach dem Reformer ATR AH1 während eines Versuchs mit BTL-Diesel (NExBTL Diesel) für eine Dauer von 100 h. Es ist dabei zu beachten, dass alle Konzentrationen nahezu konstant blieben. Trends zu einer möglichen Desaktivierung im Reformer sind nicht zu beobachten. Der Reformer produzierte in diesem Zeitraum sehr niedrige Nebenprodukte, deren Konzentrationen an der Detektionsgrenze des Analysegeräts lagen. Des Weiteren zeigt Abb. 59 die Konzentrationen der Hauptprodukte im trockenen Produktgas nach dem Shiftreaktor. Die CO-Konzentrationen lagen zwischen 1,0 Vol.-% und 1,5 Vol.-% in diesem Versuch. Es wurden zwar kurzzeitig höhere CO-Konzentrationen von bis zu 1,9 Vol.-% im Produktgas gemessen, jedoch konnte die CO-Konzentration mit Hilfe von Gegenmaßnahmen im System zurück in den Bereich zwischen 1,0 Vol.-% und 1,5 Vol.-% reduziert werden. Die Gegenmaßnahmen waren die Anpassung der Heizpatronenleistung sowie der Wasserquenchemenge. Der Anstieg der CO-Konzentration am Ende des Versuchs auf ca. 1,5 Vol.-% kann durch Probleme bei der Wasserförderung zur Kühlung vor dem Niedertemperatur-Shiftreaktor erklärt werden.

Die Nebenprodukte der Reformierung wurden mittels FTIR-Spektroskopie ermittelt. Tab. 29 zeigt die Konzentrationen von Ethen, Ethan, Propen und Benzol im Reformat gemittelt über die Versuchsdauer für den Betrieb mit unterschiedlichen Kraftstoffen. Während der Versuche mit den Kraftstoffen NExBTL-Diesel, Ecopar-Diesel und HC-Kerosin lagen die Konzentrationen der Nebenprodukte auf einem sehr niedrigen Niveau an der Detektionsgrenze des Analysegeräts. Beim Betrieb mit dem Kraftstoff Ultimate-Diesel stiegen die Konzentrationen an Nebenprodukten leicht zu weiterhin unkritischen Werten.

Wie bereits im vorderen Bereich des Abschnittes erwähnt, wurden während des Anfahrens und des Herunterfahrens deutlich höhere Konzentrationen an Nebenprodukten gemessen. Am Ende der Versuchsreihe wurden dynamische Versuche durchgeführt, um Strategien zu entwickeln wie das System mit tieferen Konzentrationen in und außer Betrieb genommen werden kann. Dabei wurde festgestellt, dass ein Start des Systems mit den beim Normalbetrieb des Systems ausgewählten molaren O_2/C - und H_2O -Verhältnissen in Verbindung mit einer Vorheizung von Reformierungsluft zu niedrigeren Konzentrationen an Nebenprodukten führt. Am Ende des Systembetriebs konnten nahezu keine Nebenprodukte gemessen werden, wenn beim Herunterfahren die Wassermenge zum Reformer zuerst erhöht und bei konstant bleibender Luftmenge die Kraftstoffversorgung gestoppt wird. Damit konnten vielversprechende Betriebsstrategien identifiziert werden, die in künftigen Projekten weiter optimiert werden müssen.

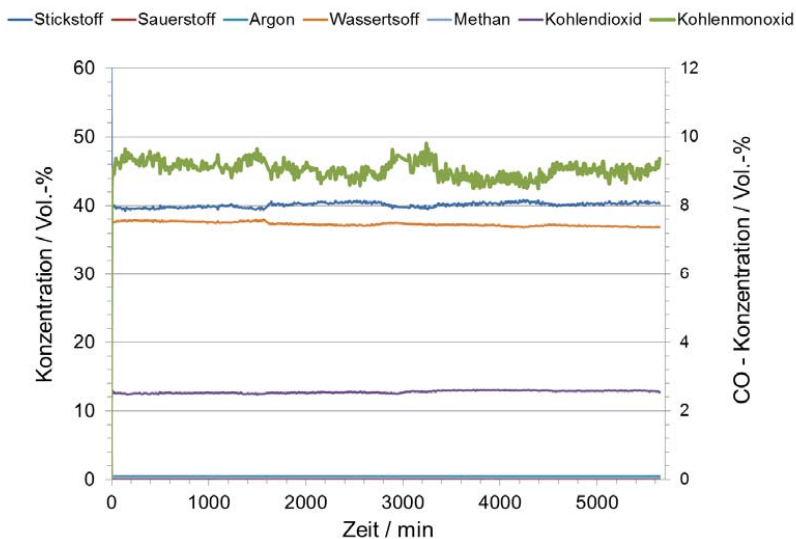


Abb. 58: Konzentrationen der Hauptprodukte im trockenen Produktgas nach dem Reformer beim Betrieb von Package AH 1 mit BTL-Diesel für eine Versuchsdauer von 100 h. Analyse mittels Massenspektrometrie

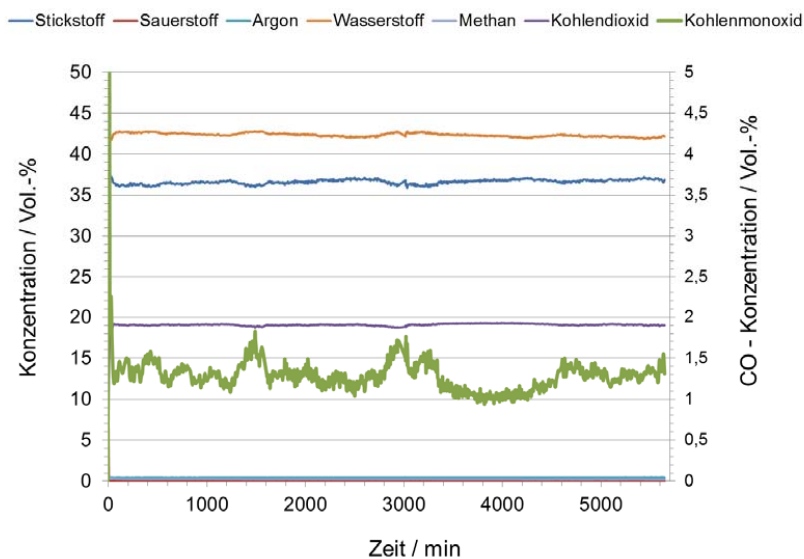


Abb. 59: Konzentrationen der Hauptprodukte im trockenen Produktgas nach dem Shiftreaktor beim Betrieb von Package AH 1 mit BTL-Diesel für eine Versuchsdauer von 100 h. Analyse mittels Massenspektrometrie

Kraftstoff	Versuchsdauer	x(H ₂)	x(CO)	x(CO ₂)	x(CH ₄)	x(Ar)	x(N ₂)
	h	Vol.-%					
NExBTL-Diesel	120	37,0	9,0	12,9	0,2	0,5	40
Ecopar-Diesel	120	37,0	9,4	12,6	0,2	0,5	40
HC-Kerosin	136	35,7	10,0	12,4	0,2	0,5	41
Ultimate-Diesel	13	34,9	11,1	11,6	0,3	0,5	42

Tab. 28: Untersuchung der Langzeitstabilität des Reformers ATR AH 1 im Systembetrieb mit unterschiedlichen Diesel- und Kerosinqualitäten. Konzentrationen der Hauptprodukte der Reformierung im trockenen Reformat gemessen mittels Massenspektrometrie.

Kraftstoff	Versuchsdauer	x(C ₂ H ₄)	x(C ₂ H ₆)	x(C ₃ H ₆)	x(C ₆ H ₆)
	h	ppmv			
NExBTL-Diesel	120	7	4	3	13
Ecopar-Diesel	120	6	4	3	14
HC-Kerosin	136	6	0	0	8
Ultimate-Diesel	13	6	29	2	35

Tab. 29: Untersuchung der Langzeitstabilität des Reformers ATR AH 1 im Systembetrieb mit unterschiedlichen Diesel- und Kerosinqualitäten. Konzentrationen der Nebenprodukte der Reformierung im trockenen Reformat gemessen mittels FTIR.

4.4.7.2 Systemtest ATR AH 2

Der Reaktor vom Typ AH2 wurde vom Presswerk Struthütten gefertigt und in ein neu ausgelegtes Package AH2 integriert. Das Package 4 enthält neben dem Reformer vom Typ AH2 einen Shiftreaktor (WGS 4) und einen Katalytbrenner (CAB 3). Alle Reaktoren sind auf die Leistungsklasse von 10 kW_e abgestimmt worden. Nach abgeschlossener Vermessung des Reaktors AH1 in Package 1 und erfolgter Integration des Package 4 in das Testmodul B wird das Teilsystem in verschiedenen Testreihen experimentell erprobt. Folgende Schwerpunktthemen werden durch die Messreihen abgedeckt:

- Test des Reaktors AH 2 mit einer herkömmlichen Einspritzung; Betriebstests mit verschiedenen Kraftstoffen wie ARAL Diesel Ultimate, HC Kerosin, BTL- und GTL Diesel-Qualitäten.
- Langzeituntersuchung unter Einbeziehung einer zur Zeit favorisierten Regenerationsmethodik

In Bezug auf die Betriebstests werden Untersuchungen der Produktgasqualität durch Bestimmung von Nebenprodukten in der Gasphase mittels GC/MS-Kopplung, in der flüssigen Phase durch TOC-Messungen bestimmt. Die gasförmigen Hauptkomponenten CO, CO₂, H₂, N₂ und CH₄ werden durch eine Massenspektrometer / FTIR-Kopplung bestimmt. Es

sollen sowohl stationäre Betriebstests durchgeführt als auch Messungen zum Anfahrvorgang und zu dynamischen Vorgängen experimentell vorgenommen werden.

Aufgrund der Verzögerungen bei der Lieferung des Reaktors ATR AH 2 konnte der Einbau des Reformers in das System erst zu einem späteren Zeitpunkt als ursprünglich geplant im Projekt realisiert werden. Des Weiteren haben die neuen Erkenntnisse aus dem Systemtest ATR AH 1 dazu geführt, dass die experimentelle Erprobungsphase verlängert werden musste. Beispielsweise wurden am Ende der Versuchsreihe dynamische Versuche durchgeführt, um Strategien zu entwickeln wie das System mit tieferen Konzentrationen in und außer Betrieb genommen werden kann. Da die neu entwickelten Strategien mit dem System ATR AH 1 zu einer optimierten Betriebsweise des Nachfolgersystems ATR AH 2 führen sollte, wurde entschieden, diese Strategien mit dem bereits eingesetzten Vorgängersystem auszutesten. Ein Ausfall des Systems ATR AH 2 während der Phase der Strategieentwicklung würde es verhindern, dieses System umfangreich zu charakterisieren. Mit der Verzögerung der Versuche mit dem System ATR AH 2 bestand nun die Möglichkeit, die neu entwickelten Anfahr- und Abfahrstrategien bereits mit dem frischen, nicht gealterten System zu testen. Es war zu erwarten, dass dieses System eine sehr gute Langzeitstabilität unter den neuen, im letzten Abschnitt diskutierten Betriebsbedingungen erzielen kann. Zum Zeitpunkt der Erstellung des Abschlußberichts wurden die Versuche mit dem System AH 2 nicht abgeschlossen. Die Versuchsergebnisse werden in diesem Zusatz zum Abschlussbericht diskutiert.



Abb. 60: Systempackages ATR AH 1 und ATR AH 2

Die Versuche mit dem Package AH2 wurden in zwei Phasen durchgeführt. In der ersten Phase lag der Fokus auf dem Reaktor ATR AH2 als Systemkomponente. In der zweiten Phase wurde das Package AH2 als System charakterisiert.

Phase 1: ATR AH2 als Systemkomponente

Das Ziel der Versuche in dieser Phase war es, die systemtechnischen Eigenschaften des Reaktors ATR AH2 zu untersuchen. Das System wurde mit dem BTL-Diesel der Fa. Neste Oil mit dem kommerziellen Namen NExBTL betrieben. Ein Teil des Reformierungswassers, der sonst im integrierten Wärmeüberträger des Katalytbrenners verdampft und überhitzt wird, wurde in einer ersten Heizpatrone verdampft. Ein Teil der Reformierungsluft wurde dem Reformer ebenfalls durch die erste Heizpatrone zugeführt. Der restliche Teil der Luft strömte durch eine zweite Heizpatrone vor dem Eingang in den Reformer. Der restliche Teil des Wassers wurde dem Reformer kalt zugegeben und vor dem Eingang in den Reformer mit dem überhitzten Anteil vermischt. In dieser Phase strömte das im Reformer produzierte Reformat ebenfalls durch den zweistufigen Wasser-Gas-Shift-Reaktor WGS 4. Nach einer Abkühlung im sogenannten Kathodenluft/Reformat-Wärmeübertrager wurde das Reformat dem Katalytbrenner geleitet. Es fand allerdings keine Luftzugabe zum Katalytbrenner statt. Daher wurde keine Reaktion im Katalytbrenner beobachtet. Aus diesem Grund konnte der Katalytbrenner seine Aufgabe als Verdampfer nicht erfüllen. Wie oben erwähnt, wurde diese Aufgabe von der ersten Heizpatrone übernommen. In der ersten Phase wurde das System für eine Gesamtdauer von mehr als 75 h ohne Unterbrechung betrieben. Tab. 2 zeigt die einzelnen Versuche als Bestandteil dieser Phase. In dieser Phase wurden folgende Parameter variiert, um eine erste Orientierung über das Verhalten des Systems, mit dem Fokus auf den Betrieb des ATR AH2 zu gewinnen:

- Die Kraftstoffmenge wurde zwischen 1350 g/h und 2430 g/h variiert. Diese Werte entsprechen einer Leistung des Systems zwischen 50 % und 90 %. Mit der ausgewählten Düse war es nicht möglich, den Reformer bei Volllast zu betreiben. Der maximal erlaubte Kraftstoffdruck von 50 bar wurde bereits bei 90 %-Leistung beim Einsatz des Kraftstoffes NExBTL erreicht.
- Der Anteil des überhitzten Wassers für den Reformer wurde zwischen 60 % und 70 % variiert.
- Die Temperatur der restlichen Luftmenge für den Reformer, die dem Reformer nach einer Durchströmung durch die erste Heizpatrone durch den Luftkranz zugeführt wird, wurde variiert. Die Variation erfolgte über die Leistung der zweiten Heizpatrone.
- Das molare Verhältnis zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff ($n(\text{O}_2)/n(\text{C})$) wurde zwischen 0,43 und 0,49 variiert.
- Bei allen Versuchen wurde die Menge an Quenchwasser, die vor der Niedertemperatur-Stufe (NTS) des WGS-Reaktors zugegeben wird, so angepasst, dass ein optimales Umsatzverhalten im WGS-Reaktor erzielt wird.

Versuch	Diesel	Wasser NTS	Aufteilung Wasser (HP /Gesamt)	Aufteilung Luft (Dampfweg/ Gesamt)	$n(\text{O}_2)/n(\text{C})$	Leistung HP (1/2)	Temperatur nach HP (1/2)
	g/h	g/h	-	-	-	W	°C
V1	1350	1000	0,7	0,3	0,47	751 / 215	177 / 180
V2	2430	1400	0,7	0,3	0,47	1249 / 431	101 / 180
V3a	1350	1000	0,6	0,3	0,47	761 / 211	278 / 180
V3b	1350	850	0,6	0,3	0,47	775 / 215	340 / 180
V4	2430	1400	0,6	0,3	0,47	1245 / 431	242 / 180
V5a	1350	1000	0,7	0,3	0,47	750 / 217	177 / 180
V5b	1350	850	0,7	0,3	0,47	750 / 0	174 / 116
V6	1350	800	0,7	0,3	0,47	750 / 546	181 / 349
V7a	1350	800	0,7	0,3	0,48	825 / 0	265 / 120
V7b	1350	800	0,7	0,3	0,49	825 / 0	264 / 120
V7c	1350	800	0,7	0,3	0,45	825 / 0	266 / 123
V7d	1350	800	0,7	0,3	0,47	825 / 0	265 / 120
V8	1350	800	0,7	0,3	0,47	850 / 0	291 / 122
V9	1350	800	0,7	0,3	0,43	909 / 0	367 / 122
V10	2430	1250	0,7	0,3	0,47	1275 / 429	117 / 179

Tab. 2: Versuchsparmeter für die erste Phase ($n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})=1,9$)

Ausgewählte Temperaturen, die während der ersten Versuchsphase gemessen wurden, sind in Tab. 3 dargestellt. Die Dampftemperatur am Reformereingang zeigt die erreichte Temperatur des Wasserdampf/Luft-Gemisches vor dem Eingang in den integrierten Wärmeübertrager des Reformers. An dieser Stelle wurden die heißen und kalten Wasserströme bereits miteinander vermischt. Die Temperaturen liegen zwischen 167 °C und 334 °C. In allen Versuchen liegt das Gemisch bereits über der Siedelinie des Wassers und enthält damit Wasser zu 100 % in Form von Dampf.

Die Dampftemperatur am Eingang in die Mischkammer des Reformers ist die entscheidende Temperatur für die Reformierungsreaktion. Zum einen zeigt diese Temperatur die Effektivität der Wärmerückgewinnung im integrierten Wärmeübertrager des Reformers, zum anderen spielt diese Temperatur eine wichtige Rolle für die Vorbereitung eines homogenen Wasserdampf-/Luft-/Diesel-Gemisches vor Beginn der Reformierung. Die erreichten Dampftemperaturen lagen zwischen 472 °C und 545 °C und waren damit ausreichend hoch

für die Reformierung. Die Temperaturen des Reformats am Ausgang aus dem Reformer, welche die andere Seite des integrierten Wärmeübertragers im Reformer präsentieren, lagen zwischen 396 °C und 452 °C. Diese Ergebnisse zeigen zum einen, dass die Auslegung des Wärmeübertragers im ATR AH2 ideal für den Systembetrieb ist, da die Reformatseite kälter ist als die Wasserdampfseite. Zum anderen sind die Reformattertemperaturen am Ausgang ideal zur direkten Kopplung mit dem WGS-Reaktor. Die ATR-Temperaturen gemessen nach 5 mm nach dem Eingang in den Monolithen sowie am Ausgang aus dem Monolithen zeigen die üblichen, bereits in anderen Reaktoren beobachteten Trends auf.

Nach einer leichten Abkühlung in der Rohrleitung zwischen dem Ausgang aus dem Reformer und dem Eingang in den Shiftreaktor stiegen die Temperaturen bis zum Ausgang aus der Hochtemperatur-Stufe (HTS) des WGS-Reaktors auf Werte zwischen 420 °C bis 461 °C, als Hinweis für exothermische WGS-Reaktion. Nach dem Wasserquench zwischen den HTS- und NTS-Stufen wurde die Reformattertemperatur am Eingang in die NTS-Stufe auf Werte zwischen 274 °C und 343 °C reduziert. Am Ausgang aus der NTS-Stufe wurden Temperaturen zwischen 278 °C und 346 °C gemessen. Dennoch ist in einigen Versuchen sogar eine Temperatursenkung zwischen Eingang und Ausgang zu beobachten. Aus diesem Grund, wird das Umsatz-Verhalten im WGS-Reaktor im Folgenden mit Hilfe der FTIR-Messungen ausgewertet. Eine Nachuntersuchung der Position der Thermoelemente in der NTS-Stufe hat gezeigt, dass die Thermoelemente nicht wie vorgesehen positioniert waren.

Versuch	ATR, Dampf Reformer ein	ATR, Dampf MK ein	ATR, MK unten	ATR, Mon 5 mm	ATR, Mon aus	ATR, Reformat aus	HTS ein	HTS aus	NTS ein	NTS aus
	°C									
V1	170	510	569	785	706	406	376	448	298	284
V2	183	482	542	853	712	411	387	451	342	336
V3a	274	512	566	798	704	396	376	443	293	288
V3b	334	517	568	801	704	408	375	439	312	300
V4	242	472	534	852	704	406	385	438	323	331
V5a	172	505	560	796	695	412	376	432	274	278
V5b	167	491	540	792	684	403	374	426	292	286
V6	174	545	615	833	721	434	392	451	333	318
V7a	264	524	573	821	708	442	396	451	335	318
V7b	263	532	582	832	724	452	403	461	343	323
V7c	265	515	563	784	673	429	393	445	333	320
V7d	264	515	565	805	691	432	389	440	324	312
V8	290	521	573	809	693	440	396	446	331	317
V9	361	491	539	756	640	420	381	420	294	292
V10	189	490	567	860	704	421	395	436	342	346

Tab. 3: Temperaturen während der ersten Phase der experimentellen Untersuchungen

Die Auswertung der Temperaturen zeigt neben den oben genannten allgemeinen Trends die folgenden Erkenntnisse:

- Beim Betrieb des Reformers mit 60 % Wasser durch die erste Heizpatrone (Versuche 3 und 4) statt 70 % (Versuche 1 und 2, sowie die restlichen Versuche) hat sich gezeigt, dass es ebenfalls möglich ist das System mit dieser Aufteilung zu betreiben.
- In Versuch 5b wurde beobachtet, dass es sogar mit abgeschalteter Heizpatrone (HP 2) möglich ist, dem Reformer durch die Luftkranz zugeführten Luftanteil über indirekte Wärmerückgewinnung im System auf 116 °C aufzuheizen.
- Die Änderung des molaren Verhältnisses zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff hat eine direkte Auswirkung auf die Temperaturen im Reformer. Eine Erhöhung dieses Verhältnisses führt zu einer Steigung der Temperaturen im Monolith.

Des Weiteren wurden die Konzentrationen im trockenen Produktgas nach dem Reformer (Tab. 4) und nach dem WGS-Reaktor (Tab. 5) gemessen und für die einzelnen Versuche gemittelt. Die Konzentrationen der Hauptprodukte (CO_2 , CO , H_2 und CH_4) nach dem Reformer sind bei allen Versuchen nahezu konstant. Die H_2 -Konzentration erreicht ihren tiefsten Wert beim Betrieb mit dem höchsten $n(\text{O}_2)/n(\text{C})$ -Verhältnis von 0,49 in Versuch 7b aufgrund der Stöchiometrie. Bei diesem Verhältnis steigt der Anteil der partiellen Oxidation im Verhältnis zur Dampfreformierung. Die höchste H_2 -Konzentration wird in Versuch 9 bei einem $n(\text{O}_2)/n(\text{C})$ -Verhältnis von 0,43 und der tiefsten Austrittstemperatur aus dem Monolith zusammen mit der höchsten CH_4 -Konzentration erreicht.

Tab. 4 zeigt ebenfalls die Konzentrationen der höheren Kohlenwasserstoffe im Produktgas nach dem Reformer. Die Konzentrationen der höheren Kohlenwasserstoffe im Produktgas des Reaktors ATR AH2 sind von Anfang an auf einem etwas höheren Niveau im Vergleich zu anderen Reformer-Generationen. Die Gesamtkonzentration an höheren Kohlenwasserstoffen (kurz NMHC: *non-methane hydrocarbons*) lag zwischen 219 ppmv und 355 ppmv. Die geringsten Konzentrationen sind in Versuchen 4, 5b und 10 erreicht worden. Versuche 4 und 10 sind Versuche bei Volllast, mit Luftvorheizung auf 180 °C. Beim Versuch 5b wurde der Reformer bei 50 %-Leistung ohne Luftvorheizung betrieben. Die höchste Konzentration wurde beim ersten Versuch gemessen. Eine Vorheizung der Luft auf 350 °C (Versuch 6) führte zu einem Betrieb mit relativ hoher Konzentration an NMHC von 353 ppmv. Aus diesem Grund wurde die Luftvorheizung in weiteren Versuchen komplett eingestellt, mit der Ausnahme des letzten Versuchs. Dort wurde eine Luftvorheizung auf 180 °C wieder realisiert, um einen direkten Vergleich mit Versuch 2 am Ende der Testphase zu ermöglichen. Während der Variation des molaren Verhältnisses zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff wurde die geringste Konzentration beim Betrieb mit dem Verhältnis 0,43 erzielt, gefolgt von 0,47. Trotz aller Variationen war es nicht möglich, die NMHC-Konzentrationen nach dem Reformer stärker zu reduzieren.

Versuch	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₆ H ₆
	Vol.-%				ppmv				
V1	40,7	11,5	10,0	36,9	1780	220	0	132	3
V2	40,5	11,4	10,2	37,2	1680	170	0	107	4
V3a	40,6	11,5	10,1	37,1	1769	199	0	121	7
V3b	40,5	11,5	10,1	37,2	1781	187	0	114	5
V4	40,7	11,5	10,2	36,9	2146	125	0	82	12
V5a	40,9	11,7	9,9	36,7	2272	154	0	95	15
V5b	40,7	11,9	9,7	36,9	2988	132	0	86	11
V6	42,1	11,4	10,5	37,0	1375	230	0	122	1
V7a	41,2	11,7	10,1	36,5	1600	197	0	107	5
V7b	41,8	11,4	10,3	35,8	1084	221	2	117	0
V7c	39,6	12,0	9,8	37,9	4071	182	4	104	14
V7d	40,0	12,1	9,7	37,5	3727	167	1	98	14
V8	40,6	11,8	10,0	37,0	2346	190	0	102	10
V9	38,5	12,6	9,1	38,8	9254	137	8	86	24
V10	40,4	11,8	10,0	37,2	2251	146	0	84	10

Tab. 4: Konzentrationen nach dem Reformer in der ersten Phase

Die Konzentrationen nach dem Shiftreaktor wurden in Tab. 5 dargestellt. Der Shiftreaktor hat die Aufgabe, die CO-Konzentration nach dem Shiftreaktor zu einem Wert auf 1,0 Vol.-% im feuchten Produktgas beziehungsweise ca. 1,25 Vol.-% im trockenen Produktgas zu reduzieren. Am Anfang der Versuchsreihe wurde das Ziel sowohl bei 50 % als auch bei 90 % Leistung des Reformers erreicht. Die höchsten Konzentrationen wurden in den Versuchen 5a (1,7 Vol.-%), 5b (2,0 Vol.-%) und 9 (1,7 Vol.-%) erzielt. In Versuchen 5a und 5b waren die Temperaturen am Eingang in die NTS-Stufe beziehungsweise in die HTS-Stufe am niedrigsten. In Versuch 9 produzierte der Reformer ein Reformat mit der geringsten CO-Konzentration. Bei den Versuchen V4 und V10 mit 90 %-Leistung des Systems war die CO-Konzentration leicht höher mit 1,5 Vol.-% statt 1,2 Vol.-% bezogen auf Versuch 2 bei der gleichen Leistung. Bei 50 %-Leistung ist kaum eine Verschlechterung der Aktivität zu erkennen, wenn die CO-Konzentration in Versuch 1 (1,0 Vol.-%) mit der im V8 (1,1 Vol.-%) verglichen wird. Während des Versuchs 7 wurden keine Konzentrationen nach dem Shiftreaktor gemessen, weil in dieser Periode die Konzentrationen nach dem Reformer kontinuierlich gemessen wurden. Die Konzentrationen der höheren Kohlenwasserstoffe nach dem Shiftreaktor zeigen, dass die Alkene im Shiftreaktor in Alkane umgesetzt werden.

Versuch	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₆ H ₆
	Vol.-%				ppmv				
V1	38,5	18,8	1,0	41,2	1858	4	212	11	0
V2	38,2	18,6	1,2	41,4	1678	2	178	0	0
V3a	38,3	18,8	1,0	41,4	1825	3	194	12	0
V3b	38,2	18,7	1,2	41,4	1801	3	186	8	0
V4	38,5	18,5	1,5	41,0	2131	3	130	5	0
V5a	38,9	18,3	1,7	40,6	2245	5	158	24	0
V5b	38,8	18,0	2,0	40,5	2913	5	138	19	0
V6	38,3	18,7	1,3	41,2	1454	3	224	4	0
V8	38,2	18,8	1,1	41,3	2308	2	188	1	0
V9	36,9	18,4	1,7	42,1	8069	5	146	13	12
V10	38,1	18,5	1,5	41,4	2056	2	163	2	0

Tab. 5: Konzentrationen nach dem Shiftreaktor in der ersten Phase

Der zeitliche Verlauf der Versuche in der ersten Phase wird in Abb. 116 und Abb. 62 für das Reformat aus dem Reformer bzw. aus dem Shiftreaktor dargestellt. In beiden Abbildungen ist ein stabiler Verlauf der Konzentrationen der Hauptprodukte Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff zu sehen. Die Änderungen zwischen den einzelnen Versuchen sind auf die Variation der Betriebsparameter zurückzuführen.

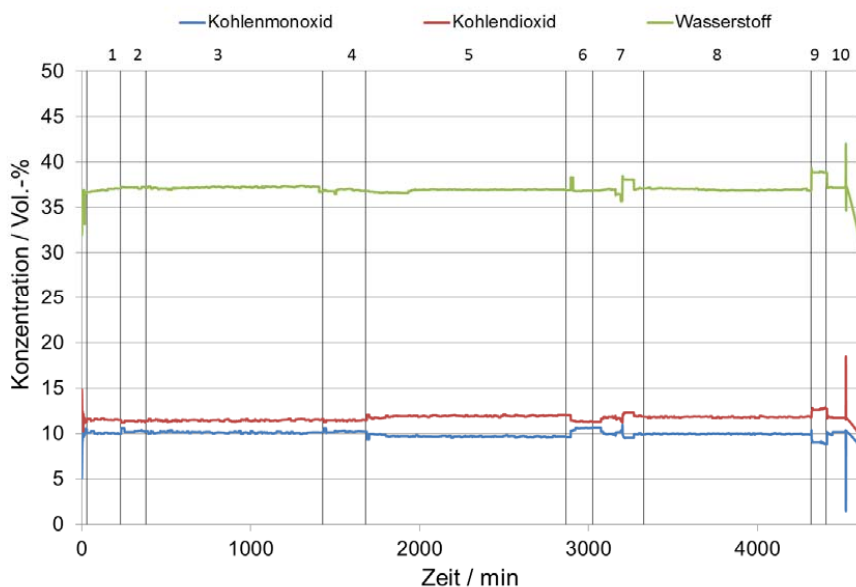


Abb. 192: Zeitlicher Verlauf der Kohlenmonoxid-, Kohlendioxid- und Wasserstoff-Konzentrationen nach dem ATR in der ersten Versuchsphase

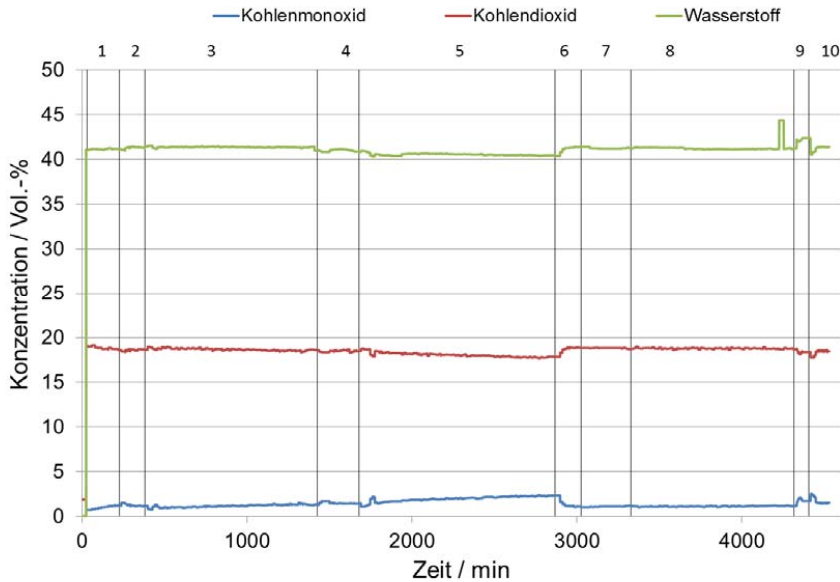


Abb. 62: Zeitlicher Verlauf der Kohlenmonoxid-, Kohlendioxid- und Wasserstoff-Konzentrationen nach dem WGS-Reaktor in der ersten Versuchsphase

Phase 2: Systempackage AH2

In der zweiten Versuchsphase wurde das Packagebetrieb mit dem Einsatz des Katalytbrenners erweitert. Zudem wurden weitere Kraftstoffe im Systembetrieb eingesetzt. Diese bestehen aus NExBTL (BTL-Diesel), Aral Ultimate Diesel (Premium-Diesel verfügbar in deutschen Tankstellen), EcoPar (GTL-Diesel) und HC-Kerosin (Jet A-1, entschwefelt). Anders als in der ersten Phase wurde das System mehrmals gestartet und abgefahren. Die Gesamtdauer der Versuche in dieser Phase betrug mehr als 205 h. Es wurden mit allen Kraftstoffen mindestens zwei Versuche durchgeführt, die eine Leistung von 50 %- und 90 %-Leistung aufweisen. Mit EcoPar wurde ebenfalls eine 70 %-Leistung getestet, um das Verhalten des WGS-Reaktors in diesem Bereich zu untersuchen. Am Ende der Versuchsreihe wurden mehrere Versuche mit NExBTL durchgeführt. Diese Versuche hatten zwei Ziele: zum einen wurden Erfahrungen mit längeren Betriebsphasen gesammelt, zum anderen wurde das Umsatzverhalten des WGS-Reaktors unter extremen Bedingungen getestet. Die Versuchsparameter für die zweite Versuchsphase sind in Tab. 6 zusammengefasst worden. Die Menge an Quenchwasser zwischen den Shiftstufen wurde mit dem Ziel definiert, die geringsten CO-Konzentrationen im Shiftreaktor zu erreichen. Die Luftmenge für den Katalytbrenner wurde so definiert, dass die Verdampfungsfunktion der Katalytbrenners während des Gesamtsystem-Betriebs nachgebildet werden kann. Aus diesem Grund wurde der Katalytbrenner immer unterstöchiometrisch betrieben. Ein weiterer Parameter zur Steuerung der Wärmebilanz im System war die Aufteilung des Reformierungswassers zwischen dem Katalytbrenner und dem kalten Wasserstrang. In allen Versuchen wurden 30 % der Reformierungsluft zusammen mit dem kalten Wasseranteil dem integrierten Reformer zugeführt. Als Unterschied zu den Versuchen in der ersten Phase, bei

denen dieser Luftanteil als Trägergas durch die erste Heizpatrone durchströmte, wurde dieser Luftanteil vor dem Eingang in den Reformer nicht aufgewärmt. Da das Gemisch aus überhitztem Wasseranteil aus dem Katalytbrenner, dem kalten Wasseranteil und dem kleinen Luftanteil im integrierten Wärmeübertrager des Reformers weiter aufgeheizt wurden, wurde dieser Luftanteil auch in dieser Phase aufgewärmt. Die maximale Kraftstoffmenge beim Einsatz von HC-Kerosin war auf 2160 g/h begrenzt, weil der maximal zulässige Düsendruck bereits bei dieser Menge erreicht wurde.

Versuch	Kraftstoff	Massendurchfluss	Wasser NTS	Luft CAB	Aufteilung Wasser (CAB /Gesamt)
		g/h	g/h	l/h	-
V11	NExBTL	1350	850	3500	0,7
V12	NExBTL	1350	800	4000	0,7
V13	NExBTL	2430	1050	6300	0,7
V15	Ultimate	1350	800	4000	0,7
V16	Ultimate	2430	1000	6300	0,7
V18	EcoPar	1350	800	3800	0,7
V19	EcoPar	2430	900	6300	0,7
V20	EcoPar	1890	850	5100	0,75
V21	HC-Kerosin	1350	800	3800	0,7
V22	HC-Kerosin	2160	900	5500	0,7
V23	NExBTL	1350	0	3800	0,7
V24a	NExBTL	2430	0	4500	0,7
V24b	NExBTL	2430	800	4500	0,6
V24c	NExBTL	2430	600	6300	0,7
V24d	NExBTL	2430	600	6300	0,8
V24e	NExBTL	2430	0	5500	0,625
V25	NExBTL	2430	600	6300	0,7
V26	NExBTL	1350	500	3600	0,75

Tab. 6: Versuchsparameter für die zweite Phase ($n(\text{O}_2)/n(\text{C})=0,47$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})=1,9$ (Ausnahme: V24e mit 2,17), Aufteilung Luft (Dampfweg/Gesamt)=0,3)

Während der zweiten Phase wurden beide Heizpatronen im System ausgeschaltet. So erfolgte die Wasserdampfbereitstellung im Package mit intern produzierter Reaktionswärme. Die Temperaturen in der zweiten Phase sind in Tab. 7 dargestellt. Die Temperaturen des Wasserdampf/Luft-Gemisches am Eingang in die Mischkammer liegen zwischen 413 °C und 540 °C. Damit wurde die minimale Dampftemperatur von 400 °C in allen Versuchen erzielt. Die Temperatur der Mischkammer im unteren Bereich betrug mindestens 471 °C. Damit wird eine komplette Verdampfung des Kraftstoffes in allen Versuchen gewährleistet. Die Temperaturen im Reformer liegen im ähnlichen Bereich wie diese in der ersten Phase. Die höchste Temperatur am Eingang in den Monolith (5 mm) wurde beim Einsatz des

Kraftstoffes HC-Kerosin unter 90 %-Leistung gemessen. In früheren Versuchen mit anderen Kraftstoffen wurde bereits beobachtet, dass der Betrieb mit steigenden Leistungen im Reformier aufgrund der geringeren relativen Wärmeverluste zu höheren Temperaturen führt. Zudem wurde ebenfalls beobachtet, dass der Betrieb mit aromatenhaltigen Kraftstoffen aufgrund der höheren Bindungsenergie des Kraftstoffes zu höheren Temperaturen im Reformier führt. Die Austrittstemperaturen aus dem Reformier befanden sich im idealen Bereich für eine direkte Kopplung mit der HTS-Stufe.

Abweichend zu den Versuchen in der ersten Phase war in der HTS-Stufe lediglich eine Temperaturerhöhung von 20 K im Durchschnitt zu beobachten. Dies ist ein Hinweis für eine Desaktivierung in der HTS-Stufe. Grund dafür war eine starke, unerwünschte Temperaturerhöhung während des Abfahrens am Ende der ersten Versuchsphase. Dabei kam es zu einer Kondensation des Wassers im Wärmeübertrager nach dem WGS-Reaktor und einer sofortigen Abschaltung des Systems während eines planmäßigen Abfahrvorgangs. Dies hatte dazu geführt, dass die Temperaturen in der HTS-Stufe kurzzeitig auf ca. 1000 °C gestiegen sind. Diese Temperatur war deutlich höher als die maximal zulässigen Betriebstemperatur des Katalysators im WGS-Reaktor. Aufgrund der schlechteren Aktivität der HTS-Stufe in der zweiten Phase wurde die Menge an Quenchwasser zur NTS-Stufe stark reduziert um die NTS-Stufe bei höheren Temperaturen zu betreiben und die reduzierte Aktivität der HTS-Stufe zu kompensieren.

Der Katalytbrenner wurde bei Temperaturen zwischen 658 °C und 799 °C betrieben. Diese Temperaturen liegen im gleichen Bereich wie die Betriebstemperaturen dieses Reaktors im Gesamtsystem mit Anodenrestgas. Die Temperatur des im Katalytbrenner produzierten Dampfes betrug 137 °C bis 357 °C. In allen Versuchen konnte damit die erforderliche Wassermenge komplett verdampft werden.

Tab. 8 zeigt die Konzentrationen im trockenen Produktgas nach dem Reformier in der zweiten Phase. Bei den Versuchen mit Aromatenhaltigen, Erdölbasierten Kraftstoffen Ultimate Diesel (V15 und V16) und HC-Kerosin (V21 und V22) war die Wasserstoffkonzentration im Reformat wie erwartet mit Werten zwischen (35,3 - 36,3 Vol.-%) niedriger. Die höchste Wasserstoffkonzentration von 37,3 Vol.-% wurde beim Betrieb mit NExBTL Diesel bei 50 %-Leistung, $n(\text{O}_2)/n(\text{C})=0,47$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})=1,90$ und einer Aufteilung des Wassers (CAB/Gesamt) = 75 % in Versuch 26 am Ende der zweiten Versuchsphase erreicht. Genauso hoch war die Wasserstoffkonzentration in Versuch 24e bei 90 %-Leistung, $n(\text{O}_2)/n(\text{C})=0,47$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})=2,17$ und einer Aufteilung des Wassers (CAB/Gesamt) = 62,5 %. Eine nahezu identische Konzentration (37,2 Vol.-%) wurde in Versuch 11 am Anfang der zweiten Versuchsphase mit nahezu identischen Betriebsparametern wie in Versuch 26 erzielt.

Versuch	ATR, Dampf Ref. ein	ATR, Dampf MK ein	ATR, MK unten	ATR Mon 5 mm	ATR Mon aus	ATR, Ref. aus	HTS ein	HTS aus	NTS ein	NTS aus	CAB, Mon.	CAB, Dampf
	°C											
V11	206	507	571	796	704	417	378	403	268	309	731	242
V12	251	531	590	810	718	451	406	430	310	321	799	303
V13	195	485	558	831	703	431	404	425	369	363	747	230
V15	274	534	592	852	749	458	410	432	320	331	794	330
V16	168	492	545	875	742	436	409	428	355	371	761	190
V18	260	505	558	826	716	433	388	407	273	261	789	312
V19	193	460	495	889	713	424	399	428	356	371	734	219
V20	218	502	550	837	721	440	403	423	327	339	765	258
V21	256	497	530	857	739	442	397	427	301	307	772	299
V22	201	462	496	906	733	438	408	439	362	439	733	236
V23	252	499	556	808	708	426	385	404	404	403	795	299
V24a	187	455	520	833	701	388	380	400	401	420	661	203
V24b	173	445	507	829	697	380	377	395	314	326	658	199
V24c	200	471	533	835	704	426	400	420	363	382	755	236
V24d	193	496	555	838	714	459	422	442	359	378	760	219
V24e	164	413	471	884	686	364	374	396	391	407	698	137
V25	207	478	558	836	704	429	403	423	362	377	761	248
V26	290	540	618	819	721	462	413	433	347	362	744	357

Tab. 7: Temperaturen aus der zweiten Betriebsphase

Obwohl die Menge an höheren Kohlenwasserstoffen im Reformat beim Betrieb des Reformers ATR AH2 von Anfang an deutlich höher war als die mit anderen Reformergenerationen, konnte die Gesamtmenge an höheren Kohlenwasserstoffen bei den Versuchen 21 und 22 mit HC-Kerosin nahezu eliminiert werden (23-32 ppmv). Dieser Kraftstoff hat das niedrigste Siedeende von allen Kraftstoffen die im Packagebetrieb eingesetzt wurden. Mit dieser Eigenschaft eignet sich der Reformer ATR AH2 am besten für Flugturbinenkraftstoffe wie Jet A-1 oder synthetische Kerosinsorten wie GTL- und BTL-Kerosin. Beim Betrieb des Packages mit EcoPar war die Gesamtkonzentration an NMHCs mit 101 ppmv bei 90 %-Leistung und 80 ppmv bei 70 %-Leistung ebenso relativ gering. Der Betrieb des Reformers mit erhöhtem Wasser-zu-Kohlenstoffverhältnis von 2,17 statt 1,90 unter 90 %-Leistung mit NExBTL Diesel führte ebenfalls zu niedrigeren NMHCs von 97 ppmv. Die höchsten Gesamtkonzentrationen an NMHCs (321-331) wurden mit dem Kraftstoff NExBTL Diesel bei 50 %-Leistung in Versuchen 12 und 26 gemessen.

Versuch	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₆ H ₆
	Vol.-%				ppmv				
V11	40,4	12,1	9,7	37,2	3075	173	9	89	5
V12	40,6	11,9	10,0	36,9	2336	208	6	100	7
V13	40,9	11,8	10,0	36,6	3208	169	9	84	14
V15	41,6	11,8	10,7	35,3	1390	194	8	84	21
V16	41,4	11,6	11,0	35,3	1755	131	9	61	17
V18	40,4	11,9	10,0	37,1	2009	119	5	73	9
V19	40,7	11,8	10,2	36,5	2174	50	0	35	16
V20	40,8	11,8	10,1	36,4	2215	39	0	30	11
V21	40,5	11,9	10,7	36,3	928	20	0	12	0
V22	41,1	11,7	10,9	35,7	1106	13	0	7	3
V23	41,1	12,0	9,9	36,5	2214	115	0	64	1
V24a	41,2	11,5	10,3	36,3	2700	109	0	59	8
V24b	41,3	11,4	10,4	36,2	2871	108	0	58	11
V24c	41,1	11,7	10,1	36,4	2683	122	4	62	10
V24d	40,6	11,8	10,0	36,9	2855	124	9	62	17
V24e	40,4	12,6	9,0	37,3	3483	49	1	32	15
V25	40,6	11,8	10,1	36,9	2854	148	9	75	14
V26	40,1	11,8	10,0	37,3	2203	209	12	96	14

Tab. 8: Konzentrationen nach dem Reformier in der zweiten Betriebsphase

Es wurde bereits erwähnt, dass nach dem unerwünschten Temperaturanstieg in der HTS-Stufe am Ende der ersten Versuchsphase es nicht mehr möglich war, die anfänglich hohe Temperaturerhöhung in der HTS-Stufe aus der ersten Versuchsphase, in der zweiten Versuchsphase ebenfalls zu erreichen. In Übereinstimmung mit der Auswertung der Temperaturen in der HTS-Stufe in der zweiten Phase zeigt Tab. 9, dass die CO-Konzentrationen in der zweiten Phase höher waren als das Ziel von 1,25 Vol.-% CO im trockenen Produktgas. Im Vergleich zur ersten Phase, in der CO-Konzentrationen zwischen 1,0 und 2,0 Vol.-% erzielt wurden, betrug die niedrigste CO-Konzentration mit 2,4 Vol.-% nach dem WGS-Reaktor in der zweiten Phase.

In Versuch 11 (50 %, NExBTL Diesel) konnte eine CO-Konzentration von 3,0 Vol.-% erreicht werden. Eine leichte Anpassung der Quenchwassermenge (von 850 g/h auf 800 g/h) sowie die Erhöhung der Luftmenge im Katalytbrenner in Versuch 12 führte zu einer neuen Gleichgewichtslage mit höheren Eintrittstemperaturen in beiden Shiftstufen. Damit konnte eine CO-Konzentration von 2,4 Vol.-% erreicht werden. Die erreichte Konzentration ist höher als in Versuch 8 (1,1 Vol.-%) am Ende der ersten Versuchsphase unter nahezu identischen Bedingungen. Bei 90 %-Leistung konnte in Versuch 13 die niedrigste CO-Konzentration (ebenfalls 2,4 Vol.-%) nur mit einer stark reduzierten Menge an Quenchwasser erzielt werden. Am Ende der ersten Versuchsphase konnte in Versuch 10 bei 90 %-Leistung eine

CO-Konzentration von 1,5 Vol.-% erreicht werden. Die Ergebnisse der Versuche 12 und 13 zeigen eine leichte Desaktivierung des WGS-Reaktors.

In Versuch 12 wurde die NTS-Stufe durch die Anpassung der Quenchwassermenge mit einer relativ hohen Temperatur betrieben, um die sinkende Aktivität der HTS-Stufe zu kompensieren. In einigen Versuchen (V23, V24a, V24e) musste die Wassereindüsung zum Teil komplett eingestellt werden, weil sonst der minimale Betriebsdruck der Wasserdüse für Quenchwasser für einen stabilen Betrieb des Shiftreaktors unter 50 %-Leistung des Packages unterschritten wäre. In Versuch 18 mit EcoPar Diesel (50 %-Leistung) führte der Betrieb mit der Mindestmenge an Quenchwasser zu einer sehr niedrigen Temperatur von 273 °C am Eingang in die NTS-Stufe. Bei diesem Versuch konnte die CO-Konzentration lediglich auf ein relativ hohes Niveau von 6,9 Vol.-% reduziert werden. Aus dem gleichen Grund konnten bei den Versuchen mit höherer Leistung die Quenchwassermengen besser angepasst werden. So konnten in den Versuchen 22 (HC-Kerosin, 2,6 Vol.-% CO), 19 (EcoPar, 2,9 Vol.-% CO), 13 (NExBTL Diesel, 2,4 Vol.-%) und 15 (Ultimate Diesel, 3,0 Vol.-%) relativ niedrige CO-Konzentrationen nach dem Shiftreaktor erreicht werden.

Der Versuch 24 bestand aus 5 einzelnen Versuchen bei 90 %-Leistung, in denen der Betrieb des Shiftreaktors im System unter extremen Bedingungen untersucht wurde. Ziel dieser Versuche war es, die Shiftstufen unter Bedingungen zu betreiben, die außerhalb des typischen Betriebsbereiches liegen. Die Variationen und deren Ergebnisse wurden unten kurz zusammengefasst:

- V24a: HTS-Eingang 380 °C, NTS-Eingang 401 °C,
kein Wasser zur NTS → 4,1 Vol.-% CO
- V24b: HTS-Eingang 377 °C, NTS-Eingang 314 °C,
800 g/h Wasser zur NTS → 5,8 Vol.-% CO
- V24c: HTS-Eingang 400 °C, NTS-Eingang 363 °C,
600 g/h Wasser zur NTS → 3,9 Vol.-% CO
- V24d: HTS-Eingang 422 °C, NTS-Eingang 359 °C,
600 g/h Wasser zur NTS → 4,3 Vol.-% CO
- V24e: HTS-Eingang 374 °C, NTS-Eingang 391 °C,
kein Wasser zur NTS → 3,5 Vol.-% CO

Die niedrigste CO-Konzentration wurde beim letzten Versuch, V24e ohne Wasserquench zwischen den Shiftstufen erzielt. Abweichend zum V24a, bei dem die Shiftstufen bei nahezu gleichen Temperaturen und ebenfalls ohne Wasserquench betrieben wurden, wurde bei diesem Versuch das Wasser-zu-Kohlenstoff-Verhältnis im Reformier von 1,9 auf 2,17 erhöht, um die fehlende Wassermenge im Shiftreaktor zu kompensieren. Die relativ hohe Eingangstemperatur der NTS-Stufe zeigt, dass die NTS-Stufe bei diesem Versuch die fehlende Aktivität der HTS-Stufe kompensiert hat. Im Vergleich zum Versuch V24b, bei dem die HTS-Eingangstemperatur fast identisch war, konnte in Versuch 24e bei der höheren Betriebstemperatur der CO-Umsatz steigert werden. Obwohl die NTS-Eingangstemperatur in Versuch 24b sehr nahe am Auslegungspunkt lag, war die CO-Konzentration am Ausgang aus dem Shiftreaktor relativ hoch, weil die HTS-Stufe ihre Aufgabe nicht erfüllt hatte.

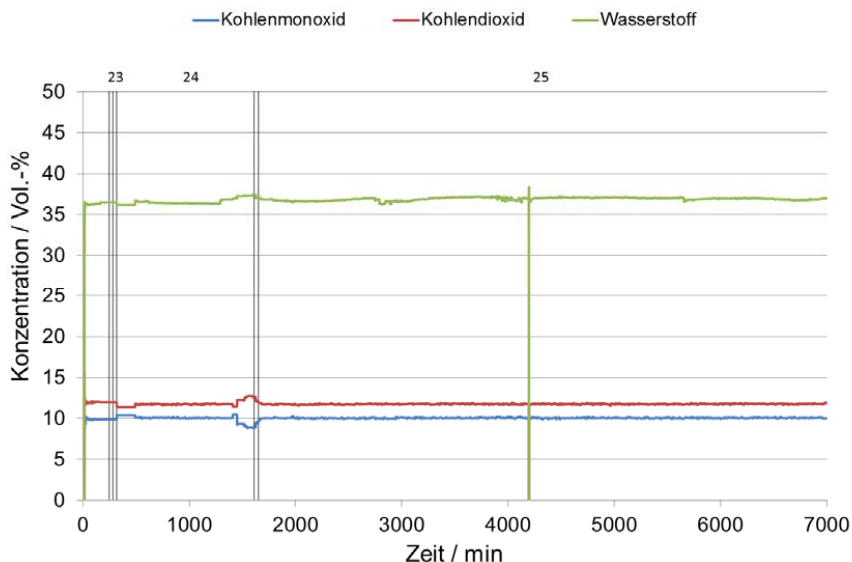
Es war jedoch nicht mehr möglich in Versuch 24e, die CO-Konzentration weiter zu senken, weil höhere Umsätze bei einer reduzierten Betriebstemperatur nicht möglich waren. Im Fall einer Desaktivierung der HTS-Stufe ist die NTS-Stufe zwar in der Lage, die fehlende Aktivität der HTS-Stufe zu kompensieren, wenn diese Stufe bei höheren Temperaturen betrieben wird. Allerdings ist es nicht mehr möglich, die gezielten CO-Konzentrationen aufgrund der thermodynamischen Limitierung durch das chemische Gleichgewicht zu erreichen.

Im Anschluss wurde das Package AH2 für einen relativ langen Zeitraum (Versuch 25, ca. 90 h) bei einer konstanten Leistung von 90 % mit NExBTL betrieben. Obwohl die anfängliche CO-Konzentration des Shiftreaktors unter diesem Lastpunkt (Versuch 2; 1,2 Vol.-% CO) nicht mehr erreicht werden konnte, wurde keine weitere, starke Desaktivierung des Shiftreaktors beobachtet. Die durchschnittliche CO-Konzentration betrug 4,9 Vol.-% in dieser Phase, mit einer sehr geringen Steigung über 90 h. Dieser Versuch wurde mit einer nicht-planmäßigen Abschaltung aufgrund einer Fehlfunktion der Infrastruktur unterbrochen. Nach einem Neustart konnte keine Verschlechterung der Aktivität festgestellt werden. In Versuch 26 wurde das Package für einen Zeitraum von ca. 8 h bei 50 %-Leistung betrieben. Die CO-Konzentration betrug konstant 2,8 Vol.-% und zeigt einen vergleichbaren Zustand wie am Ende der zweiten Versuchsreihe.

Versuch	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₆ H ₆
	Vol.-%				ppmv				
V11	38,6	17,4	3,0	40,4	2987	21	170	26	0
V12	38,5	17,9	2,4	40,7	2275	11	205	17	0
V13	38,8	17,8	2,4	40,4	3098	5	182	10	4
V15	39,9	17,7	3,2	38,7	1358	14	188	22	7
V16	39,3	17,8	3,0	39,3	1697	7	140	12	10
V18	39,8	14,3	6,9	38,4	1979	34	102	54	1
V19	39,0	17,6	2,9	40,0	2123	5	52	10	13
V20	38,9	17,0	3,7	39,9	1741	11	79	27	7
V21	38,8	17,3	3,7	39,7	912	3	0	2	0
V22	39,0	18,2	2,6	39,7	1180	2	0	0	1
V23	39,3	17,2	3,3	39,7	2478	5	150	12	2
V24a	39,7	16,5	4,1	39,2	3028	15	123	34	15
V24b	40,2	15,1	5,8	38,3	3000	28	84	37	4
V24c	39,6	16,7	3,9	39,3	2590	15	126	28	0
V24d	39,1	16,3	4,3	39,7	2236	20	148	35	4
V24e	39,2	16,9	3,5	39,8	3421	8	54	19	13
V25	39,3	15,9	4,9	39,4	2780	24	146	40	4
V26	38,4	17,6	2,8	40,6	2137	11	216	24	1

Tab. 9: Konzentrationen nach dem Shiftreaktor in der zweiten Phase

Ab. 194 zeigt den zeitlichen Verlauf der CO-, CO₂- und H₂-Konzentrationen im trockenen Produktgas des Reformers für einen Zeitraum von ca. 116 h bestehend aus den Versuchsabschnitten 23-25. Beim letzten Versuch (V25) wurde das System mit konstanten Parametern betrieben. Dabei zeigt der Reformer ATR AH2 ein sehr stabiles Betriebsverhalten. Die Konzentrationen von CO und CO₂ wurden mit FTIR gemessen, die über die Gesamtdauer des Versuchs konstant blieben. Die H₂-Konzentration, gemessen mit dem Massenspektrometer, zeigt zwar leichte Schwankungen aufgrund der Messunsicherheiten, jedoch konnte durch tägliches Kalibrieren des Messgeräts sichergestellt werden, dass die H₂-Konzentration konstant war.



Ab. 194: Zeitlicher Verlauf der Kohlenmonoxid-, Kohlendioxid- und Wasserstoff-Konzentrationen nach dem ATR für die Versuche 23, 24 und 25.

Des Weiteren zeigt Abb. 195 den zeitlichen Verlauf der CO, CO₂ und H₂-Konzentrationen während der Versuche 23-25. Wie oben erwähnt, ist lediglich eine leichte Verschlechterung beim CO-Umsatz in Versuch 25 über leicht steigende CO und leicht sinkende CO₂-Konzentrationen zu bemerken.

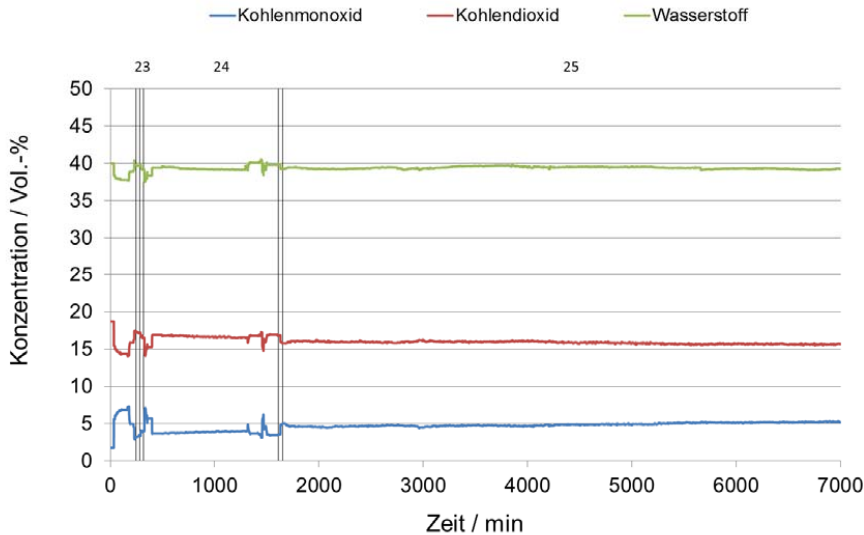


Abb. 195: Zeitlicher Verlauf der Kohlenmonoxid-, Kohlendioxid- und Wasserstoff-Konzentrationen nach dem WGS-Reaktor für die Versuche 23, 24 und 25.

Im normalen Betriebsmodus wird der Katalytbrenner in einem Brennstoffzellensystem mit Anodenrestgas betrieben. Der HT-PEFC-Stack wird im Auslegungspunkt mit einem H_2 -Nutzungsgrad von 83 % betrieben. Dadurch werden bereits 83 % der produzierten Wasserstoffmenge im Reformat in der Brennstoffzelle umgesetzt. Wenn ein Brenngaserzeugungspackage ohne direkte Kopplung mit einem Stack betrieben wird, steht kein Anodenrestgas zum Betrieb des Katalytbrenners zur Verfügung. Die Brenngaserzeugungspackages im ADELHEID-Projekt wurden jedoch für die spätere Integration in einem Gesamtsystem konzipiert. Dadurch enthält das Package ein integriertes Wasserbereitstellungssystem, um das Reformierungswasser mit Hilfe der Prozesswärme intern zu verdampfen und zu überhitzen. Aus diesem Grund wurde entschieden, das Reformat im Katalytbrenner zu oxidieren, um zumindest die sekundäre Funktion des Katalytbrenners als Wasserverdampfer zu realisieren und dadurch das thermische Verhalten des Packages zu charakterisieren. Das Reformat enthält jedoch 100 % des im System produzierten Wasserstoffes und produziert damit ungefähr die 5-fache Wärmemenge bei einer Verbrennung mit der stöchiometrischen ($\lambda=1$) Luftzahl. Eine Freisetzung dieser Wärmemenge im Katalytbrenner würde dazu führen, die Reaktionstemperatur im Katalytbrenner soweit zu erhöhen, dass die zulässige Betriebstemperatur des Reaktors überschritten wird. Zudem würde die Wasserdampftemperatur für den Reformer sehr stark steigen und den Auslegungswert übersteigen, was wiederum die Wärmebilanz des Gesamtsystems stören würde. Daher wurde entschieden den Katalytbrenner in der zweiten Phase mit unterstöchiometrischen Luftzahlen ($\lambda \ll 1$) zu betreiben. Die Konsequenz ist ein nicht vollständiger Umsatz von brennbaren Komponenten im Katalytbrenner.

Tab. 10 zeigt die Konzentrationen im trockenen Abgas nach dem Katalytbrenner in der zweiten Versuchsphase. Sauerstoff ist wie erwartet in allen Versuchen komplett verbraucht. Die Konzentration von Kohlenmonoxid liegt je nach Betriebspunkt zwischen 4,4 - 5,4 Vol.-%. Die Wasserstoff-Konzentration sinkt auf die Hälfte im Vergleich zum Reformat nach dem Shiftreaktor. Die Konzentration von Methan wurde stark reduziert und die Konzentrationen der höheren Kohlenwasserstoffe lagen unter der Detektionsgrenze des Messgeräts.

Eine Alternative zu dieser Betriebsweise wäre der Betrieb des Katalytbrenners bei einer Luftzahl, die deutlich höher als 1 liegt. So könnte die Reaktionstemperatur unter der zulässigen Materialgrenze gehalten werden. Um diese Betriebsweise realisieren zu können, müssen im Reaktor und System weitere Auslegungsmerkmale berücksichtigt werden. In künftigen Packages werden die Katalytbrenner mit dieser Option ausgelegt werden. Zudem muss die Luftversorgung für den Katalytbrenner für diese Betriebsweise angepasst werden.

Versuch	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₆ H ₆
	Vol.-%					ppmv				
V11	59,5	0,1	14,0	4,9	20,9	52	1	0	0	0
V12	62,1	0,1	13,9	4,7	18,5	24	1	0	0	0
V13	59,7	0,1	13,9	4,9	20,8	48	1	0	0	0
V15	60,4	0,1	14,4	4,7	19,7	41	1	0	0	0
V16	59,6	0,1	13,9	4,9	20,9	49	0	0	0	0
V18	61,2	0,1	14,3	4,4	19,5	26	1	0	0	0
V19	60,1	0,1	14,0	4,9	20,2	49	2	0	0	3
V20	57,6	0,1	14,0	5,4	22,6	72	2	0	0	2
V21	60,8	0,1	14,6	4,2	19,7	24	2	0	0	0
V22	60,7	0,1	14,4	4,6	19,6	38	2	0	0	0
V23	60,9	0,0	14,3	4,4	19,8	30	0	0	0	3
V24a	60,9	0,0	14,3	4,4	19,8	30	0	0	0	3
V24b	60,9	0,0	14,3	4,4	19,8	30	0	0	0	3
V24c	60,0	0,1	13,7	5,1	20,5	54	1	0	0	0
V24d	60,1	0,1	13,8	5,2	20,3	57	2	0	0	0
V24e	58,1	0,1	13,9	5,0	22,2	313	2	0	0	0
V25	60,1	0,1	13,6	5,4	20,3	58	1	0	0	0
V26	59,8	0,1	14,0	4,7	20,7	65	1	0	0	0

Tab. 10: Konzentrationen nach dem Katalytbrenner in der zweiten Phase

Zusammenfassung

Der Betrieb des Reformers ATR AH2 in einem dafür vorgesehenen Systempackage AH2 mit weiteren Systemkomponenten WGS 4 und CAB 3 konnte erfolgreich realisiert werden. In einer ersten Phase wurde der Reformer ATR AH2 als Systemkomponente charakterisiert. Anschließend wurde das Gesamtsystem der Brenngaserzeugung charakterisiert.

In der ersten Phase wurde das System mit NExBTL Diesel (BTL-Diesel) betrieben. Es wurde ein wasserstoffreiches Gas mit 1,0-1,2 Vol.-% CO am Anfang und 1,1-1,5 Vol.-% CO am Ende der Versuchsreihe im trockenen Produktgas für den angestrebten Betrieb einer HT-PEFC produziert. In dieser Phase wurde dem Katalytbrenner keine Luft zugegeben. Zur Eduktvorbereitung wurden zwei elektrische Heizpatronen eingesetzt.

In der zweiten Phase wurde das System neben dem Kraftstoff BTL-Diesel auch mit Premium-Diesel (Aral Ultimate Diesel), GTL-Diesel (EcoPar) und entschwefeltem Jet A-1 (HC-Kerosin) betrieben. Die elektrischen Heizpatronen wurden nur zum Systemstart eingesetzt. Im stationären Betrieb wurde die interne Wasserdampfbereitstellung mit Hilfe der Reaktionswärme realisiert. Der Reformer konnte mit Betriebsparametern an seinem Auslegungspunkt ($n(\text{O}_2)/n(\text{C})=0,47$; $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})=1,9$; Aufteilung Wasser (CAB/Gesamt)=0,7; Aufteilung Luft (Dampfweg/Gesamt)=0,3) betrieben werden. Es war ebenfalls möglich, den Reformer mit abweichenden Parametern zu betreiben. Mit allen eingesetzten Kraftstoffen konnte ein stabiles Betriebsverhalten des Systems demonstriert werden. Der Betrieb des Reformers mit HC-Kerosin war mit sehr niedrigen Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen im Reformat möglich.

Aufgrund einer nicht-planmäßigen Abschaltung am Ende der ersten Phase mit unerwünschten Temperaturverhältnissen in der HTS-Stufe wurde diese Stufe zum Teil deaktiviert. Daher waren die CO-Konzentrationen nach dem Shiftreaktor in der zweiten Phase höher als die in der ersten Phase. Am Ende des Versuchszeitraums von insgesamt mehr als 280 h lag die CO-Konzentration im trockenen Gas bei noch 4,9 Vol.-% und 90 %-Leistung und 2,8 Vol.-% bei 50 %-Leistung für NExBTL-Diesel.

Im Rahmen der Versuche außerhalb des ADELHEID-Projektes mit WGS-Katalysatoren konnten Probleme in Bezug auf die Stabilität des aktuell eingesetzten Katalysators identifiziert werden. Es wurde des Weiteren ein alternativer Katalysator identifiziert, der vielversprechende Ergebnisse bezüglich der Aktivität und Stabilität unter den Betriebsbedingungen eines Gesamtsystems geliefert hat. Daher wurde entschieden, in künftigen Systemen den alternativen Katalysator für den WGS-Reaktor einzusetzen.

4.4.7.3 Systemtest ATR AH3

Versuche außerhalb des ADELHEID-Projektes haben gezeigt, dass der neue Shiftkatalysator eine sehr gute Aktivität und Stabilität im Systembetrieb aufweist [270]. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde entschieden, die Raumgeschwindigkeit der Shiftstufen jeweils auf die Hälfte zu reduzieren. Die Systemtests ATR AH3 wurden daher mit einer konstanten Kraftstoffmenge von 1350 g/h durchgeführt. Der Reaktor ATR AH3 wurde zusammen mit dem Shiftreaktor WGS 4 und dem Katalytbrenner CAB3 zu einem Fuel Processor zusammengeschaltet. Weitere Highlights dieses Systems sind der Einsatz eines kommerziellen Dieselmotors als Startbrenner mit einem maßgeschneiderten Rohrbündelwärmeüberträger aus IEK-3 sowie eines Mikrostrukturwärmeüberträgers für Reformat/Luft aus KIT IMVT.

Mit diesem System konnte die Startstrategie eines integrierten Fuel Processors getestet werden. Durch die Ergänzung des Startbrenners durch eine Glühkerze als Startkomponente zum Aufheizen des Katalytbrenners, wurde die ursprüngliche thermische Startstrategie durch eine Hybridstrategie mit thermischen und elektrischen Komponenten optimiert.

Bei dem in der folgenden Abbildung dargestellten Startversuch wurde der Startbrenner mit einer konstanten thermischen Leistung von 8 kW betrieben. 12000 NI/h Luft wurde dem Reformer über den Rohrbündelwärmeüberträger des Startbrenners zugegeben. Die Wärme aus den heißen Abgasen der Verbrennung wird in diesem Wärmeüberträger auf Luft übertragen. Der Reformer ATR AH3 sowie die weiteren Systemkomponenten werden in dieser Phase durch diesen Luftstrom aufgewärmt. 12 min nach Start wurde die Glühkerze am Lufteingang des Katalytbrenners in Betrieb genommen. Gleichzeitig strömt eine weitere Luftmenge von 10000 NI/h durch die Glühkerze um den Katalytbrenner zusätzlich aufzuheizen. 18 min nach dem Start wurde die Temperatur im Katalytbrenner-Monolith als 105 °C gemessen. Zu diesem Zeitpunkt startete die Wasserzugabe zum Reformer über den gleichen Weg wie von Luft. Sobald die Verdampfung von Wasser erfolgte, wurden die Volumen- und Massenströme von Luft bzw. Wasser auf Werte reduziert, die ein Start mit 37% Leistung (1000 g/h Diesel, $n(\text{O}_2)/n(\text{C})=0,47$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})=1,9$, 30% der ATR-Luft durch den Dampfweg) ermöglichen. Die Glühkerze wurde ausgeschaltet. Nach der Dieselzugabe zündete der Reformer mit einem rasanten Temperaturanstieg auf 840 °C. 22 min nach dem Start wurde der Massenstrom an Diesel auf 1350 g/h erhöht. Damit wurde die maximale Leistung des Systems erreicht, die durch die neue Raumgeschwindigkeit der Shiftstufen festgesetzt wurde. 25 min nach dem Start wurde der Dieselmotor ausgeschaltet und nach 27 min haben die integrierten Wärmeüberträger im Reformer ATR AH3 und Katalytbrenner CAB 3 die interne Dampfbereitstellung komplett übernommen. Dadurch wurde der autarke Systembetrieb nach 27 min erzielt. 31 nach dem Start konnte die CO-Konzentration hinter dem Shiftreaktor auf 1,2 Vol.-% reduziert werden. Mit dieser CO-Konzentration kann das produzierte Reformat der HT-PEFC zugeführt werden. Die erreichte Startzeit ist in Übereinstimmung mit dem 2020-Ziel von U.S. DOE, in dem eine Startzeit von 30 min für Diesel-APUs mit Brennstoffzellentechnologie definiert wurde.

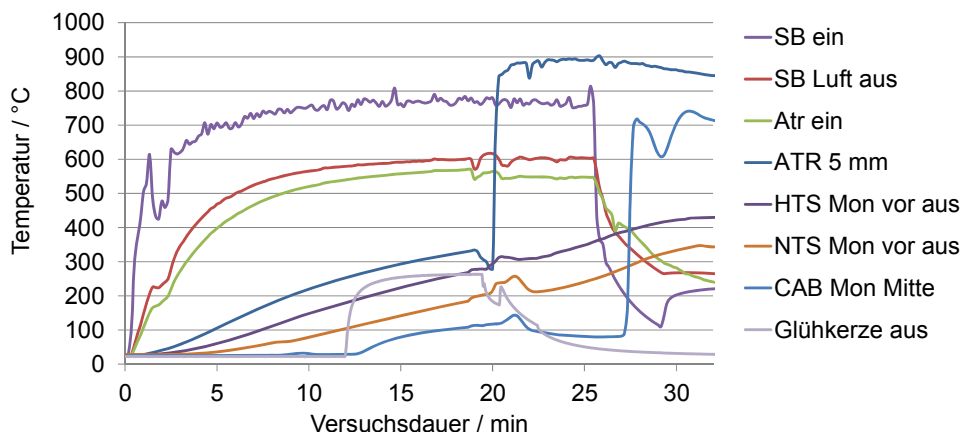


Abb. 196: Zeitlicher Verlauf der Temperaturen im System während eines Startversuchs mit dem System ATR AH 3.

Die Stabilität und Aktivität des Reformers und des Shiftreaktors im Systembetrieb wurden im Rahmen der Versuche mit einer Dauer von bis zu 24 h pro Versuch untersucht. Diese Periode entspricht der maximalen Betriebszeit einer Brennstoffzellen-APU nach Start und stellt den extremen Fall eines Tagesbetriebs mit voller Leistung dar. Das System wurde in allen Versuchen ohne externe Wärmezufuhr betrieben.

Der Verlauf der gemessenen Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Konzentrationen im trockenen Produktgas in der folgenden Abbildung zeigt einen stabilen Betrieb ohne erkennbare Leistungsverluste in den einzelnen Katalysatoren dar. In diesem Versuch wurde das System mit NExBTL Diesel mit einem molaren Wasser-zu-Kohlenstoff Verhältnis von 1,9 und Sauerstoff-zu-Kohlenstoff Verhältnis von 0,47 betrieben. 70% des Reformierungswassers wurde dem Reformer über den Katalytbrenner-Wärmeüberträger zugeführt. 70% der Reformierungsluft wurden dem Reformer durch den Luftkranz im kalten Zustand zugeführt. Die restliche Luftmenge wurde dem Reformer über den Dampfweg zugeführt. Die CO-Konzentration am Austritt der Niedertemperatur-Shiftstufe lag bei 1,0 Vol.-% in diesem Versuch. Dadurch wurde der Zielwert von 1,25 Vol.-% unterschritten.

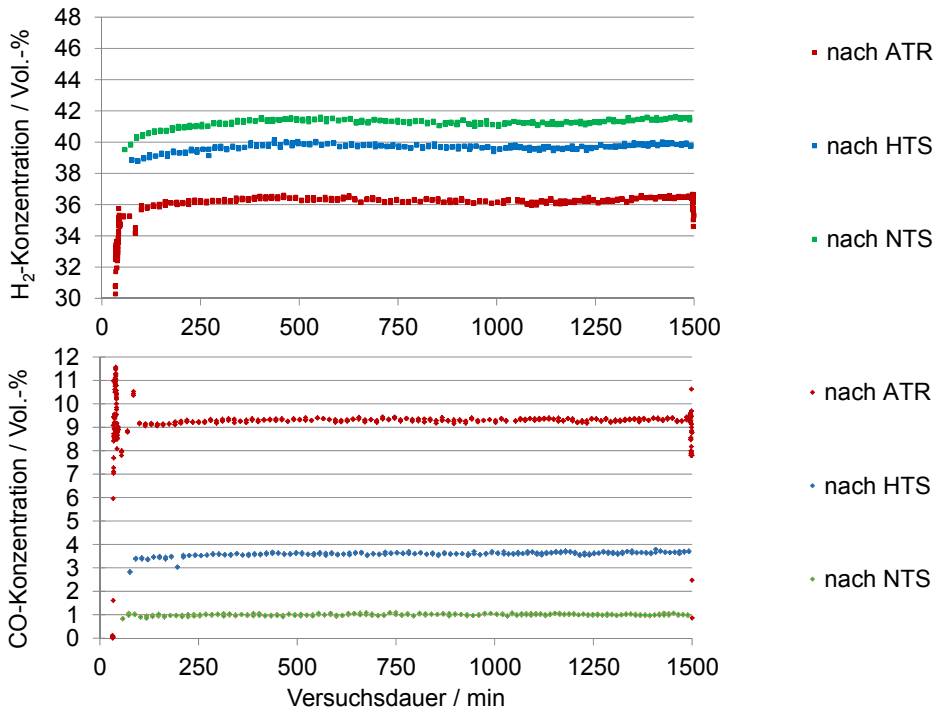


Abb. 197: Zeitliche Verläufe der Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Konzentrationen im trockenen Produktgas hinter dem Reformer (ATR) sowie den Hoch- und Niedertemperaturshiftstufen (HTS und NTS) während eines stationären 24-Versuchs mit dem System ATR AH 3. Kraftstoff: NExBTL Diesel.

Das Reformat am Austritt des Reformers enthielt 2 ppmv Ethen, 7 ppmv Ethan und 46 ppmv Benzol als unerwünschte Nebenprodukte. Eine Untersuchung der Messunsicherheit des

eingesetzten Analysegerätes (Kombination eines Massenspektrometers und einer FTIR-Spektrometrie von MKS Deutschland GmbH) zeigte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Messwerten und den Referenzwerten in der Gasflasche für Ethan, Ethen und Propen. Jedoch wurde bei Messungen für Benzol eine gewisse Nullwertabweichung beobachtet. Sogar in einer Gasmischung ohne Benzol wurde eine mittlere Konzentration von 27 ppmv mit einer mittleren absoluten Abweichung von ± 18 ppmv ermittelt. Für $5,02 \pm 0,25$ ppmv Benzol in der Referenzgasflasche, lieferte die Analytik $30,66 \pm 19,33$ ppmv. Daher muss die gemessene Benzolkonzentration unter Berücksichtigung dieser Analysen interpretiert werden.

Kraftstoff	ATR Wasser: CAB /Gesamt	ATR Luft: kalt /Gesamt	ATR O ₂ /C	ATR H ₂ O/C	Wasser NTS	CO nach NTS	C ₂ H ₄ nach ATR	C ₂ H ₆ nach ATR	C ₃ H ₆ nach ATR	C ₆ H ₆ nach ATR
	mol/mol				g/h	Vol.- %	ppmv			
NExBTL Diesel	0,7	0,7	0,47	1,9	700	1,00	2	7	-	46
HC Kerosin	0,6	0,7	0,49	1,9	800	1,07	1	13	-	47
Ultimate Diesel	0,75	0,0	0,49	2,2	850	0,83	3	53	1	52

Tab. 11: Ergebnisse aus ausgewählten Versuchen mit unterschiedlichen Kraftstoffen mit dem System ATR AH3. Versuchszeit: 23-24 h pro Kraftstoff, jeweils mit 1350 g h^{-1} Kraftstoff.

Des Weiteren wurde der Systembetrieb auch mit weiteren, Erdöl-basierten Kraftstoffen HC Kerosin und Ultimate Diesel untersucht. Beim Betrieb mit HC Kerosin musste das molare Sauerstoff-zu-Kohlenstoff Verhältnis auf 0,49 erhöht werden, um eine Vergleichbare, optimale Reformatqualität bei gleichzeitig niedrigen CO-Konzentrationen hinter dem Shiftreaktor zu erreichen. Die Aufteilung des Reformierungs-Wassers zwischen dem Reformer und dem Katalytbrenner sowie die Menge an Wasserzugabe zur Niedertemperaturshiftstufe mussten angepasst werden, um die optimalen Katalysatortemperaturen zu erreichen. Beim Betrieb mit Ultimate-Diesel mussten weitere Maßnahmen getroffen werden, um die Konzentrationen der unerwünschten Nebenprodukte zu minimieren und gleichzeitig die CO-Konzentration unter dem Zielwert von 1,25 Vol.-% zu halten. Der optimale Betriebspunkt erforderte ein Sauerstoff-zu-Kohlenstoff Verhältnis von 0,49, ein Wasser-zu-Kohlenstoff Verhältnis von 2,2, komplette Vorheizung der Reformierungsluft im integrierten Wärmeüberträger des Reformers sowie die Verdampfung

eines Anteils des Reformierungswassers von 75% bereits im Katalytbrenner-Wärmeüberträger. Durch diese Parameter konnte die CO-Konzentration nach dem Shiftreaktor auf 0,83 Vol.-% reduziert werden. Damit wurde eine noch niedrigere Konzentration erreicht als bei NExBTL Diesel und HC Kerosin. Die Konzentrationen von Ethen, Propen und Benzol waren vergleichbar mit denen mit anderen Kraftstoffen. Die Ethan-Konzentration war leicht höher. Wichtige Parameter und Ergebnisse mit allen drei Kraftstoffen sind in Tab. 11 zusammengefasst.

Zusammenfassung

Durch den erfolgreichen Betrieb des Reformers ATR AH3 in einem dafür vorgesehenen Fuel Processor System nach Ende der Projektlaufzeit wurden wichtige Erkenntnisse gesammelt:

1. *Thermische Startstrategie:* Basierend auf dynamischen Systemsimulationen sowie Vorversuchen mit einem kommerziellen Dieselmotor wurde der Startmotor in dieses System integriert. Dadurch konnten die maximale Leistung des Systems nach 22 min und der autarke Systembetrieb nach 27 min erreicht werden. Des Weiteren konnte nach 31 min die HT-PEFC-Qualität beim Reformat erreicht werden. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit dem U.S. DOE Ziel für den APU-Systemstart (30 min) fürs Jahr 2020.
2. *Produktgasqualität des Reformers ATR AH3 im Systembetrieb:* Trotz der reduzierten Flexibilität für die Auswahl der Betriebsparameter in einem integrierten Systembetrieb, konnten mit allen eingesetzten Kraftstoffen (NExBTL Diesel, HC Kerosin und Ultimate Diesel) eine sehr gute Reformatqualität mit sehr geringen Konzentrationen von unerwünschten Nebenprodukten erreicht werden. Mit der Vorgängerversion des Reformers ATR AH2 konnte lediglich beim Betrieb mit HC Kerosin eine vergleichbare Leistung erzielt werden. Dadurch war es möglich, mit dem industriell gefertigten ADELHEID-Reformer ATR AH3 einen idealen Reformerbetrieb zu gewährleisten.
3. *Stabilität des Wasser-Gas-Shiftreaktors:* Die neue Betriebsstrategie des Systems mit dem neuen Shiftkatalysator, den neuen Raumgeschwindigkeiten für die Shiftstufen, den optimierten Strategien zum An- und Abfahren des Systems sowie der neuen Regenerationsstrategie, konnte während der Systemtests ATR AH3 validiert werden. Die Ziel-Konzentration von 1,25 Vol.-% CO im trockenen Produktgas (1,0 Vol.-% im feuchten Produktgas) konnte mit allen Kraftstoffen unter relevanten Betriebsbedingungen für die spätere APU-Anwendung erzielt werden. Nach 17 Start/Betrieb/Stop/Regenerations-Zyklen wurde keine Desaktivierung des Shiftkatalysators beobachtet.

Zusammenfassend bringen die Ergebnisse der Systemtests ATR AH3 die Dieselreformierung näher zur APU-Anwendung.

4.4.8 Test integriertes System 5 kW mit GTL-Kerosin

Im Durchführungszeitraum des Projektes ADELHEID wurde das integrierte HT-PEFC-System, das im Rahmen des EFFESYS-Projektes (LUFO-IV) entwickelt wurde, mit GTL-Kerosin getestet. Im hier dargestellten Versuch wurde mit dem Gesamtsystem für eine Versuchsdauer von ca. 19 h aus GTL-Kerosin Strom produziert, siehe Abb. 198. Der autotherme Reformer wurde mit einer konstanten Kerosinmenge von 1680 g/h betrieben. Die molaren O_2/C und H_2O/C Verhältnisse wurden mit 0,47 bzw. 1,9 vorgegeben. Nach der Hochtemperatur-Shiftstufe wurde dem Reformat 1000 g/h kaltes Wasser zugegeben. Die Stackkühlung wurde durch 15 l/min Thermoöl bei einer Eintrittstemperatur von 160 °C realisiert. Der Volumenstrom der Kathodenluft betrug 21000 NI/h.

In der ersten Versuchsstunde wurde die Stromdichte in mehreren Schritten auf 200 mA/cm² erhöht. Für ca. 16 h wurde das System auf dieser konstanten Stromdichte betrieben. Dabei ist kein Leistungsverlust über die Versuchsdauer zu erkennen. Die Stackleistung betrug 2,73 kW_{el} bei einer mittleren Zellspannung von 613 mV.

Nach diesem Versuchsabschnitt wurde die Stromdichte in weiteren Schritten auf 475 mA/cm² erhöht. Auf diesem Punkt wurde eine Stackleistung 4,75 kW_{el} und eine mittlere Zellspannung von 445 mV gemessen.

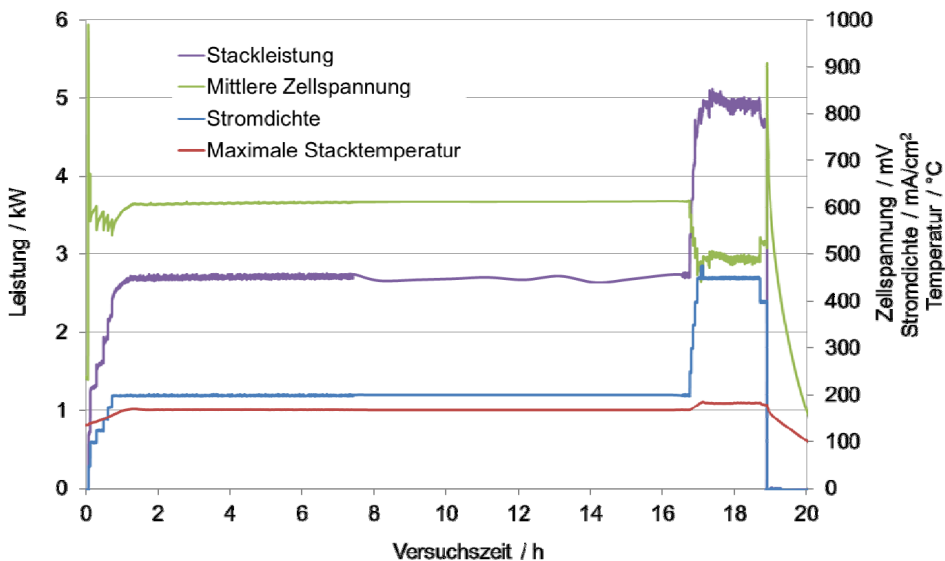


Abb. 198: Ergebnisse aus dem Systemtest mit dem integrierten System: Leistungsdaten der HT-PEFC-Stacks beim Betrieb mit GTL-Kerosin.

Im weiteren Versuchsabschnitt wurde die Stromdichte auf 450 mA/cm² reduziert. Dieser Versuchsabschnitt wird in Abb. 198 detailliert dargestellt. Bei einer mittleren Zellspannung von 488 mV wurde eine elektrische Leistung von ca. 4,9 kW_{el} erreicht. Der Stack wurde mit

einem relativ hohen Wasserstoff-Nutzungsgrad von 77% und einer Luftzahl von 2 betrieben. In diesem Versuchsabschnitt mit konstanten Betriebsbedingungen wurde zudem mit der Luftzugabe zum Katalytbrenner begonnen. Bis zu diesem Zeitpunkt strömte das Anodenrestgas ohne Luftzugabe durch den Katalytbrenner. Eine konstante Luftmenge von 4000 NI/h entsprechend einer Luftzahl von ca. 1,1 sorgte für eine komplette Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan im Anodenrestgas. Mit der im Katalytbrenner entstehenden Reaktionswärme wurden 61,3% des Wasserbedarfs für den Reformer komplett verdampft und auf 155 °C überhitzt. Die restliche Menge, 38,7% des Wasserbedarfs sowie 30% des Luftbedarfs für den Reformer wurden am Eingang des Reformer-Wärmetauschers mit dem im Katalytbrenner verdampften Wasseranteil gemischt und im integrierten Wärmetauscher des Reformers komplett verdampft und auf 415 °C überhitzt. Die Heizpatrone heizte dann das Gemisch mit minimalem Energieaufwand auf 420 °C auf. Mit einer Optimierung des im Katalytbrenner zu verdampfendem Anteils an Wasserdampf ist ein Betrieb ohne Heizpatronen möglich. Mit diesem Experiment wurde das integrierte System HT-PEFC mit allen Funktionen getestet.

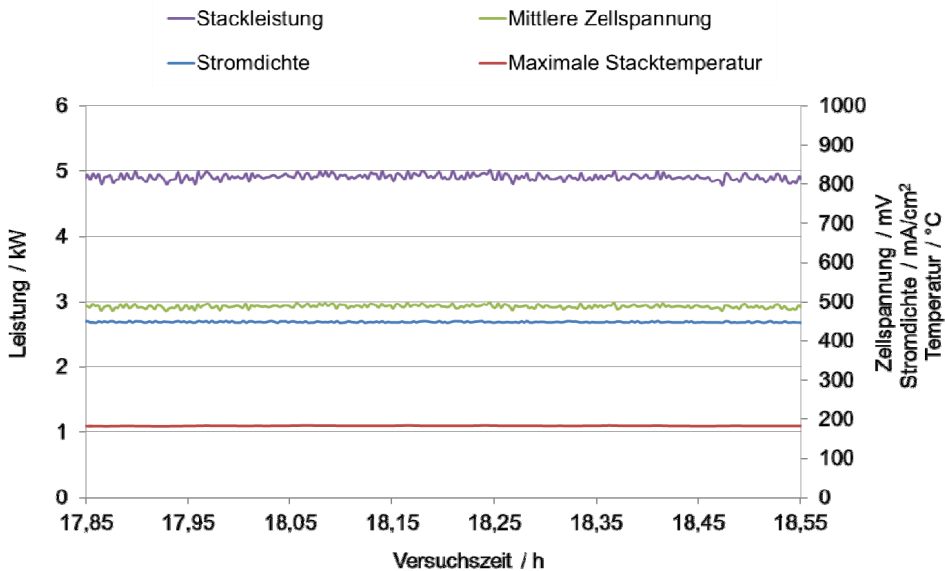


Abb. 199: Ergebnisse aus dem Systemtest mit dem integrierten System: Versuchsabschnitt mit einer Stromdichte von 450 mA/cm².

4.5 Packaging-Studie

4.5.1 Designstudie Package S2

Abb. 200 zeigt das Ergebnis einer Designstudie für das Modul S2. Das Modul S2 enthält 4 Stacks mit einer Gesamtleistung von 10 kW_e. Der „grüne“ Bereich entspricht den Vorgaben der Fa. FRIGOBLOCK und weist Abmaße von 1270 x 525 x 600 mm auf. Es ist leicht zu erkennen, dass dieser Einbauraum für vier 2,5 kW_e-Stacks nicht ausreicht.

Abb. 201 zeigt System-Package mit 10 kW_e Brenngaserzeugung bestehend aus Reformer ATR AH2, Shiftreaktor WGS 4, Katalytbrenner CAB 3, einem Verdampfer (5 kW_e), einem Wärmeaustauscher der Fa. AlfaLaval (Typ 14-50H) und einem HT-PEFC Stack. Der Stack umfasst hier 5 Module mit je 12 Zellen. Die Abmaße des Package: 1270 x 525 x 600 mm sind nach den Vorgaben der Fa. FRIGOBLOCK Großkopf ausgerichtet. Der bis dato verwendete Stack IV hat 35 Zellen pro Stack, also insgesamt 70 Zellen für 5 kW_e. Das Design in Abb. 201 sollte unter der Vorgabe einer moderaten Steigerung der Leistungsdichte maximal 5 kW_e erreichen. Höhere Leistungen sind auf dem aktuellen Entwicklungsstand mit der angenommenen Zellfläche nicht möglich. Eine weitere Herausforderung ist der Betrieb der Brenngaserzeugung im waagerechten Einbau der Komponenten. Dieser ist nicht erprobt.

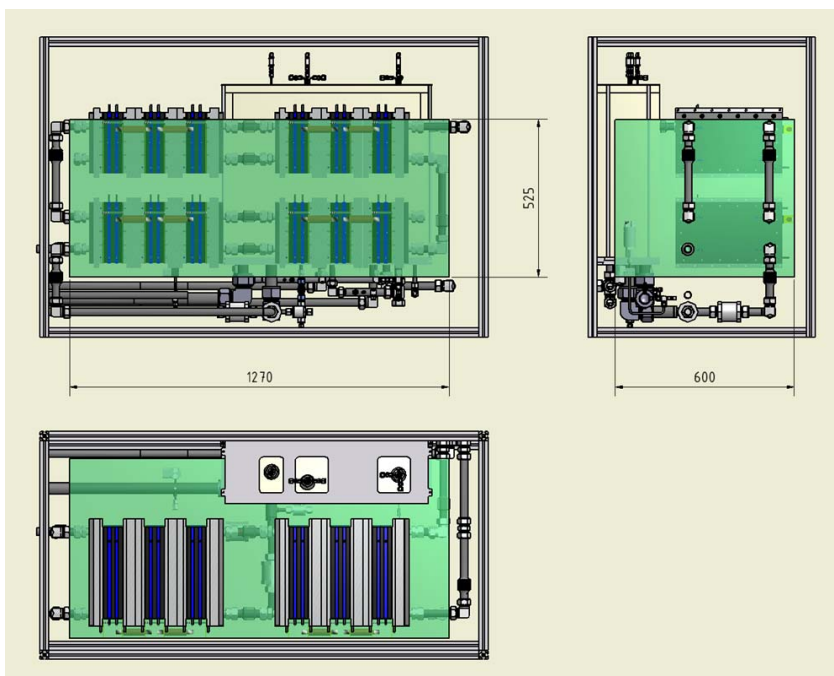


Abb. 200: Designstudie eines Moduls S2. Das Modul S2 enthält 4 Stacks mit einer Gesamtleistung von 10 kW_e. Der „grüne“ Bereich entspricht den Vorgaben der Fa. FRIGOBLOCK und weist Abmaße von 1270 x 525 x 600 mm auf.

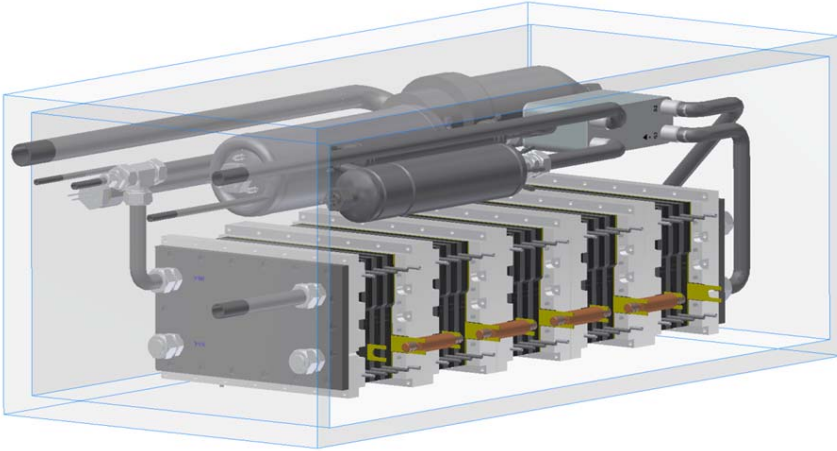


Abb. 201: System-Package mit 10 kW_e Brenngaserzeugung bestehend aus Reformer ATR AH2, Shiftreaktor WGS 4, Katalytbrenner CAB 3, einem Verdampfer (5 kW_e) und einem Wärmeaustauscher der Fa. AlfaLaval (Typ 14-50H). Der Stack umfasst hier 5 Module mit je 12 Zellen. Abmaße des Package: 1270 x 525 x 600 mm.

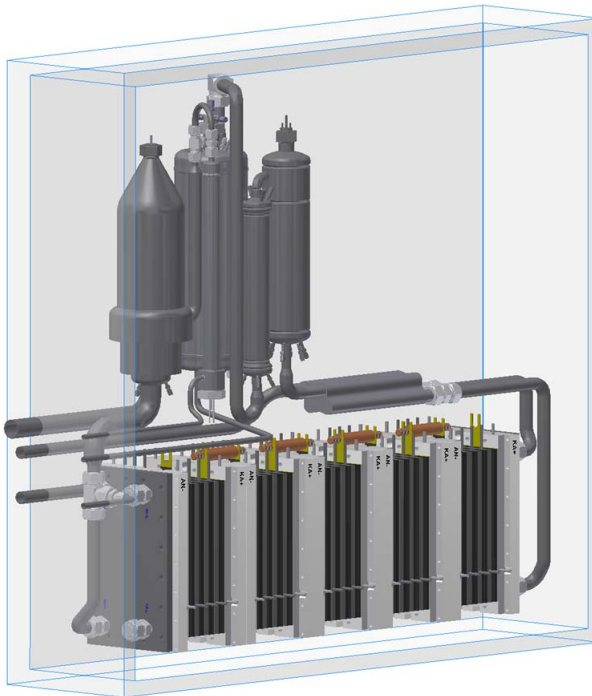


Abb. 202: System-Package mit 10 kW_e Brenngaserzeugung bestehend aus Reformer ATR AH2, Shiftreaktor WGS 4, Katalytbrenner CAB 3, einem Verdampfer (5 kW_e) und einem μ -Wärmeaustauscher des KIT (angefragt). Der Stack umfasst hier 5 Module (gedreht) mit je 12 Zellen. Abmaße des Package: 1250 x 1250 x 300 mm.

Abb. 201 zeigt System-Package mit 10 kW_e Brenngaserzeugung bestehend aus Reformer ATR AH2, Shiftreaktor WGS 4, Katalytbrenner CAB 3, einem Verdampfer (5 kW_e), einem Wärmeaustauscher der Fa. AlfaLaval (Typ 14-50H) und einem HT-PEFC Stack. Der Stack umfasst hier 5 Module mit je 12 Zellen. Die Abmaße des Package: 1270 x 525 x 600 mm sind nach den Vorgaben der Fa. FRIGOBLOCK Großkopf ausgerichtet. Der bis dato verwendete Stack IV hat 35 Zellen pro Stack, also insgesamt 70 Zellen für 5 kW_e. Das Design in Abb. 201 sollte unter der Vorgabe einer moderaten Steigerung der Leistungsdichte maximal 5 kW_e erreichen. Höhere Leistungen sind auf dem aktuellen Entwicklungsstand mit der angenommenen Zellfläche nicht möglich. Eine weitere Herausforderung ist der Betrieb der Brenngaserzeugung im waagerechten Einbau der Komponenten. Dieser ist nicht erprobt.

Alternativ zeigt Abb. 202 den senkrechten Einbau des Package. Das umbaute Volumen steigt von 400 l auf 468 l an. Im Leerraum neben der Brenngaserzeugung ließen sich noch notwendige Komponenten wie Pumpen und Verdichter unterbringen. Die Designvorschläge sind mit FRIGOBLOCK Großkopf zu diskutieren.

4.5.2 Designstudie Package „PX“ in „S2+“

Abb. 203 zeigt das Ergebnis einer Designstudie für das Package P3 in den Systemen S1 und S2. Das System S1 wurde bereits aufgebaut und getestet. Das System S2 enthält 4 Stacks mit einer Gesamtleistung von 10 kW_e. Wie bereits im 7. Zwischenbericht erörtert wurde reicht der Einbauraum für vier 2,5 kW_e-Stacks nicht aus. Aus diesem Grund wurden weitere Package-Studien vereinbart und eine Integration des Gesamtsystems ermöglichen zu können.

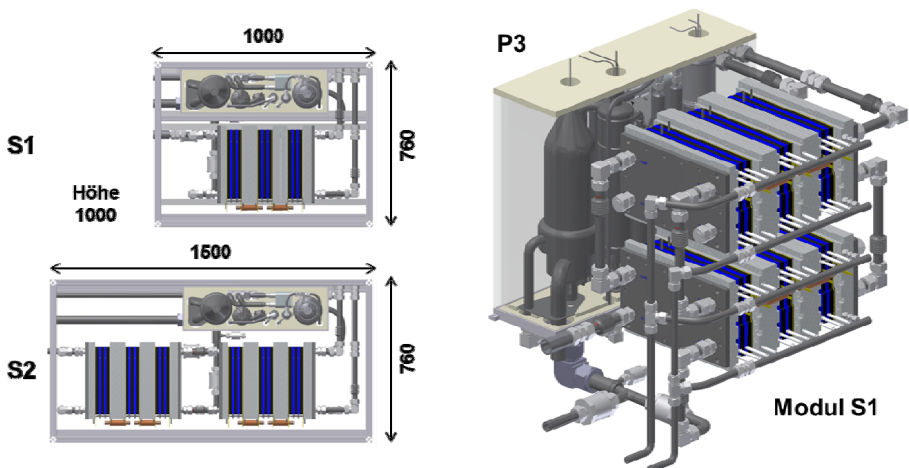


Abb. 203: Designstudie des Packages P3 in integrierten Systemen S1 und S2. Das System S2 enthält 4 Stacks mit einer Gesamtleistung von 10 kW_e. Das System 1 wurde bereits erfolgreich aufgebaut und getestet.

Abb. 204 zeigt die Einbaulage der Packageversionen A – H im Triebfahrzeug. Die senkrechte Einbaulage der Komponenten zur Brenngaserzeugung gibt dem Einbau hinter der Fahrerkabine gegenüber der Unterbaulage für die ersten Designstudien Vorzug. Ein waagerechter Einbau des Reformers wurde bisher nicht erprobt und birgt ein gewisses Risiko. Bei der Konstruktion des ATR AH2 wurden sowohl für die Kraftstoffseite als auch für die Wasserseite Dralldruckdüsen vorgesehen. Kraftstoff wird von unten, Wasser von oben zu gegeben. Dies muss zunächst experimentell verifiziert werden. Auf Basis einer ersten Einschätzung sollte der waagerechte Einbau des Reformers im stationären Betrieb zu realisieren sein. Es fehlen aber Erfahrungswerte für den Startvorgang und für die dynamische Fahrweise des Reaktors. Abb. 205 zeigt fasst die technischen Daten des integrierten Systems S1 zusammen. Das Modul S1 weist nur eine elektrische Produktion von 5,6 kW_e auf. Es werden für 10 kW_e-Systeme 4 Stackmodule mit insgesamt 144 Zellen benötigt. Für die weiteren Studien wird aber eine deutliche Steigerung der Leistungsdichte vorausgesetzt, um die erforderliche Anschlussleistung im vorgegebenen Bauraum realisieren zu können.

Version „A“

Einbau waagrecht
(Tankbereich)

Versionen „B“-„H“

Einbau senkrecht
(hintere Bordwand)

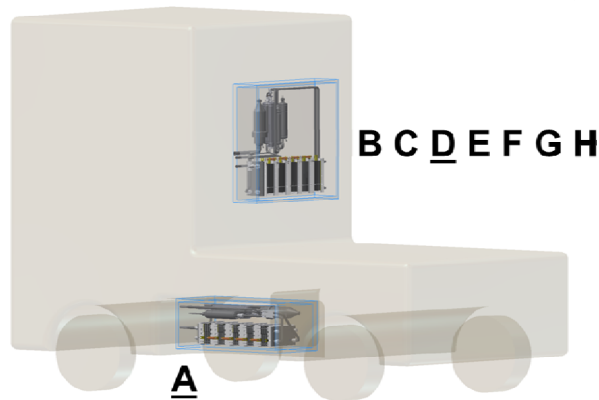


Abb. 204: Einbaulage der Packageversionen A – H im Triebfahrzeug. Die senkrechte Einbaulage der Komponenten zur Brenngaserzeugung gibt dem Einbau hinter der Fahrerkabine gegenüber der Unterbaulage für die ersten Designstudien Vorzug.

Abb. 206 stellt die Modulversion „A“ mit den 10 kW_e Brenngaserzeugungskomponenten Reformer ATR AH2, Shiftreaktor WGS 4, Katalytbrenner CAB 3, einem Verdampfer (5 kW_e) und einem Wärmeaustauscher der Fa. AlfaLaval (Typ 14-50H) in einer 3D-Ansicht dar. Der Stack umfasst 5 Module mit je 12 Zellen, insgesamt 60 Zellen. Die Abmaße des Package sind 1270 x 525 x 600 mm (Höhe; Breite; Tiefe) und entsprechen den seitens Frigoblock vorgebenden Maßen. Auf Grund der Risiken der waagerechten Einbaulage des Brenngaserzeugungspackages wurden die Konstruktionsarbeiten zunächst auf den Einbau hinter Fahrerkabine fokussiert. Alle wichtigen Weiterentwicklungen des Systemdesigns können aber auch für eine andere Einbaulage genutzt werden.

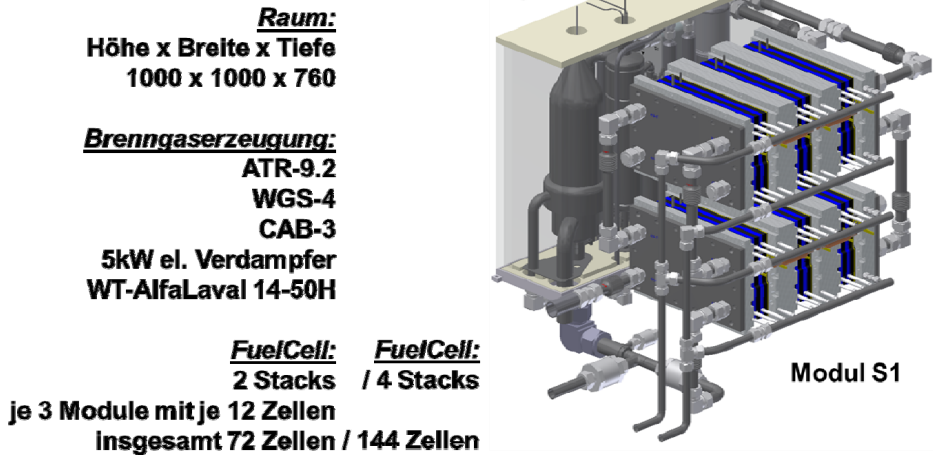


Abb. 205: Technische Daten zu den vorhandenen Systemen S1 und S2.

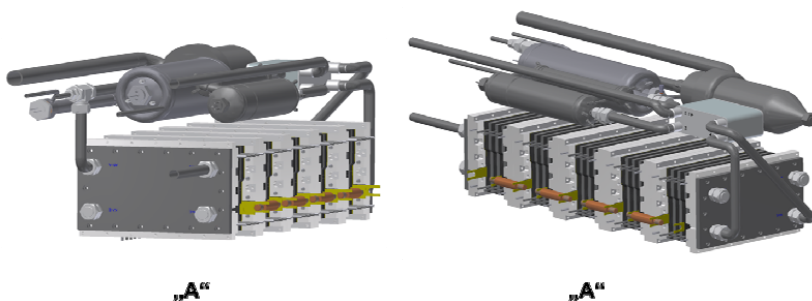


Abb. 206: Modulversion „A“ mit den 10 kW_e Brenngaserzeugungskomponenten Reformer ATR AH2, Shiftreaktor WGS 4, Katalytbrenner CAB 3, einem Verdampfer (5 kW_e) und einem Wärmeaustauscher der Fa. AlfaLaval (Typ 14-50H). Der Stack umfasst hier 5 Module mit je 12 Zellen, insgesamt 60 Zellen. Abmaße des Package: 1270 x 525 x 600 mm (Höhe; Breite; Tiefe).

Die Anzahl der benötigten Stacks wird zum Beispiel von zwei, in „B“, auf einen Stack in Variante „C“ reduziert, siehe Abb. 116. Dabei sinkt die Anzahl der Submodule von 6 auf 5. Dies würde bedeuten, dass mit 60 Zellen die gleiche Leistung gegenüber 72 Zellen erzielt werden muss. Dies entspricht einer Steigerung um 20 % auf Basis der ursprünglichen 5 kW_e-Variante. Kritisch ist der Ansatz aus den 60 Zellen eine Leistung von 10 kW_e, ~ +140 %, entnehmen zu wollen.

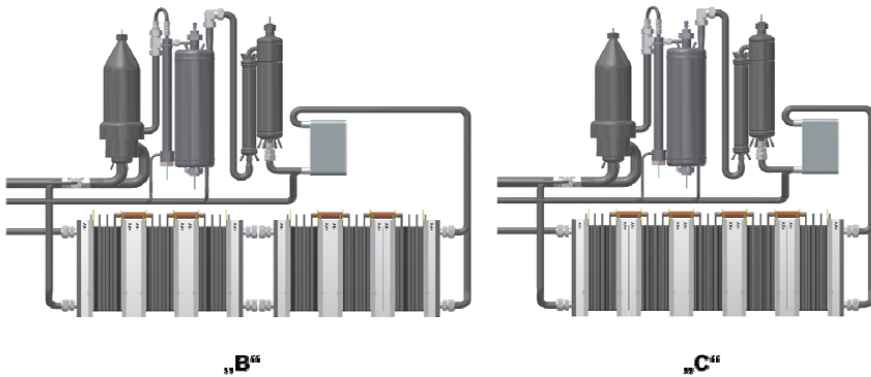


Abb. 207: Technische Weiterentwicklung der Modulversion „B“ mit zwei Stacks bestehend aus 6 Modulen hin zur Planungsversion „C“ mit einem Stack bestehend aus 5 Modulen.

Abb. 208 fasst die technischen Daten der Planungsversion „C“ zusammen. Die Abmaß betragen: 1250 x 1300 x 300 mm (Höhe x Breite x Tiefe). In Modulversion „D“ wird statt des relativ großen Plattenwärmetauschers der Fa. Alfa-Laval ein μ -Wärmetauscher des KIT verwendet, siehe Abb. 28. Details zum Wärmetauscher sind zusammen mit dem Reformerpaket „D“ in Abb. 209 dargestellt. Die Anschlüsse des Apparats sind beidseitig vorgesehen.

Version „C“

Raum:
Höhe x Breite x Tiefe
1250 x 1300 x 300

Brenngaserzeugung:
ATR-AH2
WGS-4
CAB-3
el. Verdampfer
WT-AlfaLaval 14-50H

FuelCell:
1 Stack / 90° gedreht
5 Module mit je 12 Zellen
insgesamt 60 Zellen

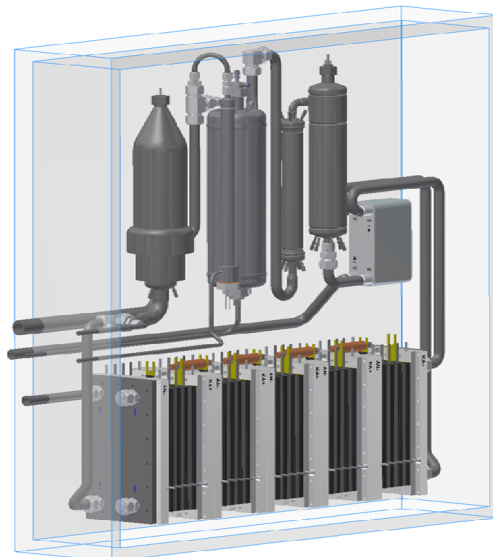


Abb. 208: Technische Daten zur Planungsversion „C“.

Die Integration des μ -Wärmetauschers führt wiederum zu einer Reihe weiteren Designvarianten, siehe Abb. 209 - Abb. 213. Ein einseitiger Anschluss des KIT-Wärmetauschers verkürzt die Rohrlängen deutlich für die senkrechte Variante. In Modelvariante „F“ wird der KIT-Wärmetauscher mit beidseitigen Anschlüssen hingegen waagrecht eingebaut.

Um die technischen Vorgaben hinsichtlich des Gewichts einhalten zu können, ist eine Reduktion des Stackgewichts unabdingbar. Ein wesentlicher Fortschritt wäre die Aufgabe des robusten Modulkonzepts beim Stack hin zu einem Stack mit 60 Zellen wie er mit Version „G“ in Abb. 214 dargestellt ist. Durch diese Maßnahme kann der Stack mit 72 Zellen bei gleichen äußeren Abmaßen realisiert werden. Die Abmaße betragen 1250 x 1050 x 300 mm. Würde das Ziel einer deutlichen Erhöhung der Stack-Leistungsdichte nicht erreicht, muss auf die 5 kW_e-Variante des Packages, dargestellt in Abb. 215 zurückgegriffen werden.

Die Einbaulage muss nach Diskussion mit dem Projektpartner FRIGOBLOCK unter die Zugmaschine zwischen den Achsen gelegt werden. Dies bedeutet für das Package, dass der Reformer liegend betrieben werden muss. Demnach müssen die Optimierungsschritte von Design „G“ auf das Design „A“ zurück übertragen werden.

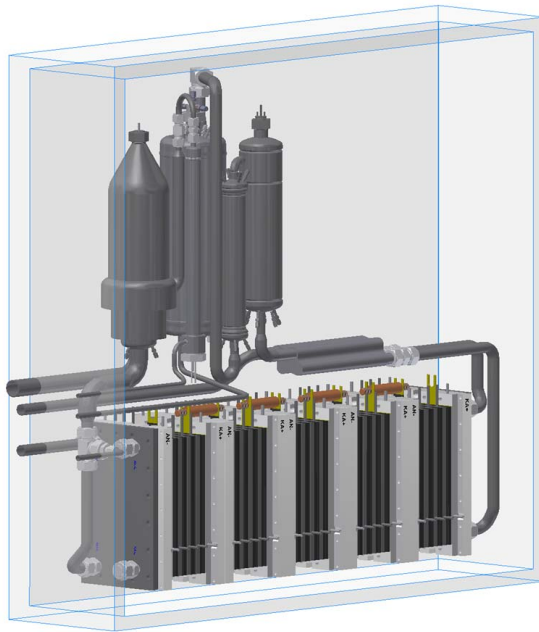


Abb. 209: Modulversion „D“ mit den 10 kW_e Brenngaserzeugungskomponenten Reformer ATR AH2, Shiftreaktor WGS 4, Katalytbrenner CAB 3, einem Verdampfer (5 kW_e) und einem Wärmeaustauscher des KIT (zweiseitige Anschlüsse, liegender Einbau). Der Stack umfasst hier 5 Module mit je 12 Zellen, insgesamt 60 Zellen. Abmaße des Packages: 1250 x 1250 x 300 mm (Höhe; Breite; Tiefe).

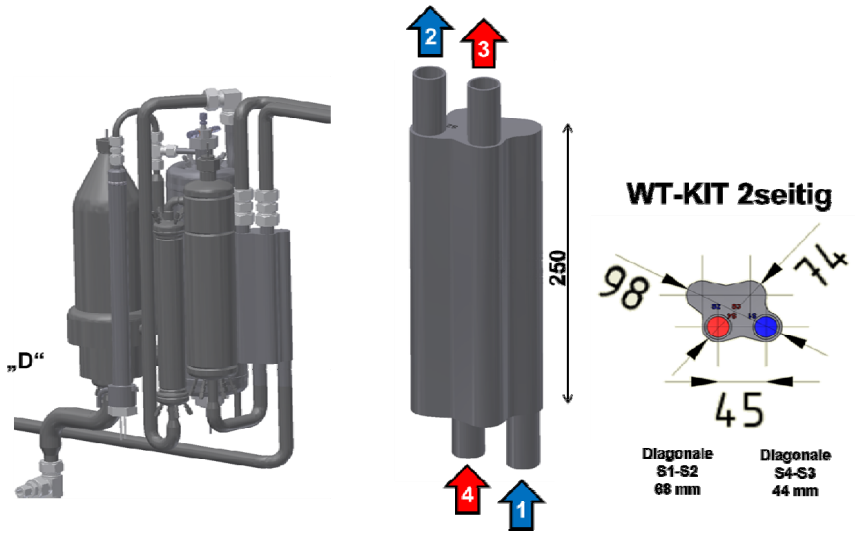


Abb. 210: Modulversion „D“ mit technischen Details zum Wärmeaustauscher des KIT (zweiseitige Anschlüsse).

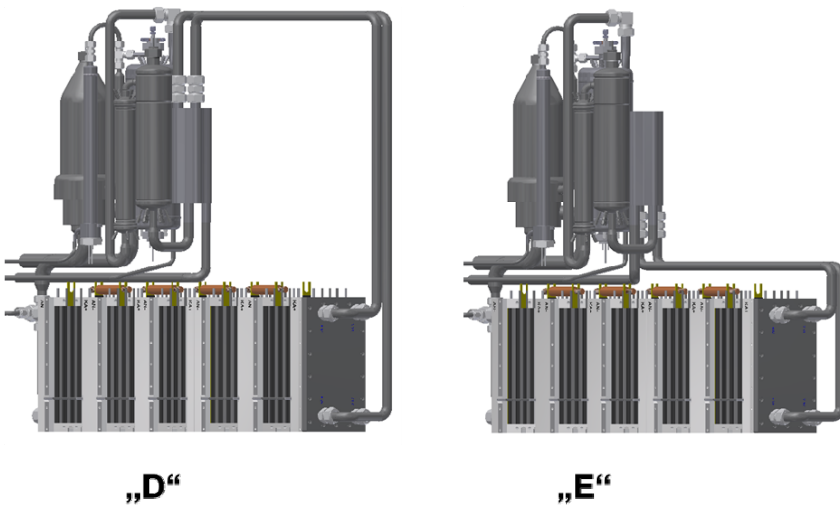


Abb. 211: Modulversion „E“ im Vergleich zur Planungsversion „D“ mit unterschiedlichen Anschlüssen des KIT-Wärmeaustauschers.

Version „E“

Raum:
Höhe x Breite x Tiefe
1250 x 1250 x 300

Brenngaserzeugung:
ATR-AH2
WGS-4
CAB-3
el. Verdampfer
WT-KIT 1seitig

FuelCell:
1 Stack / 90° gedreht
5 Module mit je 12 Zellen
insgesamt 60 Zellen

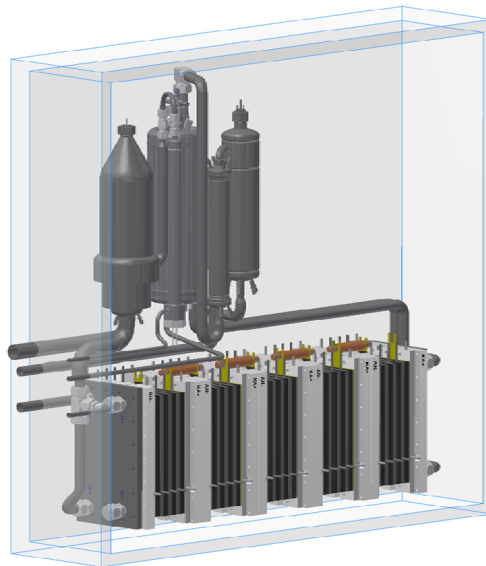


Abb. 212: Modulversion „E“ mit den 10 kW_e Brenngaserzeugungskomponenten Reformer ATR AH2, Shiftreaktor WGS 4, Katalytbrenner CAB 3, einem Verdampfer (5 kW_e) und einem Wärmeaustauscher des KIT (einseitiger Anschluss). Der Stack umfasst hier 5 Module mit je 12 Zellen, insgesamt 60 Zellen. Abmaße des Package: 1250 x 1250 x 300 mm (Höhe; Breite; Tiefe).

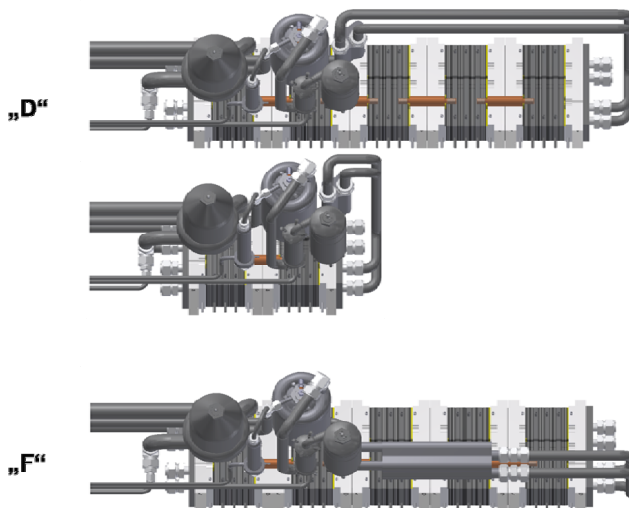


Abb. 213: Aufsicht auf die Modulversion „F“ im Vergleich zur Planungsversion „D“.

Version „G“

Raum:
Höhe x Breite x Tiefe
1250 x 1050 x 300

Brenngaserzeugung:
ATR-AH2
WGS-4
CAB-3
el. Verdampfer
WT-KIT 2seitig

FuelCell:
1 Stack / 90° gedreht
1 Modul mit 72 Zellen
insgesamt 72 Zellen

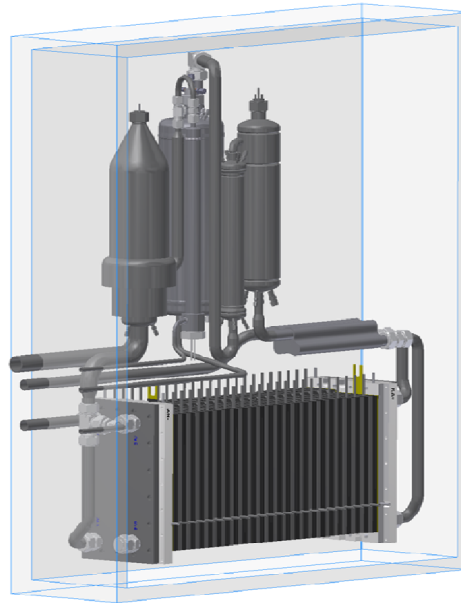


Abb. 214: Modulversion „G“ mit den 10 kW_e Brenngaserzeugungskomponenten Reformer ATR AH2, Shiftreaktor WGS 4, Katalytbrenner CAB 3, einem Verdampfer (5 kW_e) und einem Wärmeaustauscher des KIT (zweiseitiger Anschluss, liegend). Der Stack umfasst hier 1 Module mit je 72 Zellen. Abmaße des Package: 1250 x 1050 x 300 mm (Höhe; Breite; Tiefe).

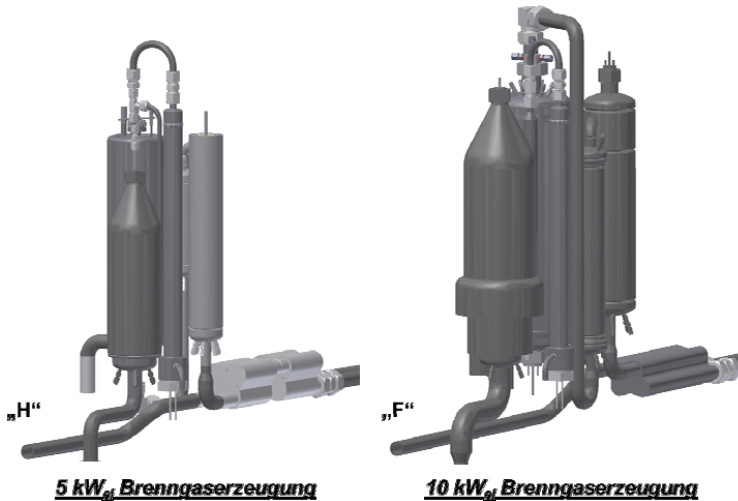


Abb. 215: Vergleich der für die Modulversionen „H“ und „F“ verwendeten 5 / 10 kW_e Brenngaserzeugungspackages.

Version „H“

Raum:
Höhe x Breite x Tiefe
1250 x 1250 x 300

5 kW_{el} Brenngaserzeugung:
 ATR-13
 WGS-3
 CAB-4
 el. Verdampfer
 WT-KIT 2seitig

FuelCell:
1 Stack / 90° gedreht
5 Module mit je 12 Zellen
insgesamt 60 Zellen

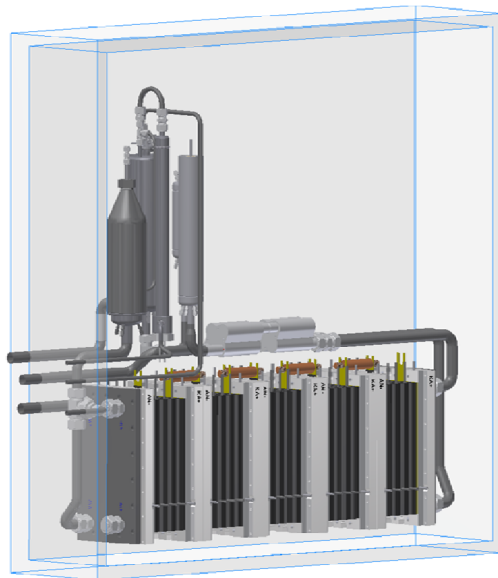


Abb. 216: Modulversion „H“ mit den 5 kW_e Brenngaserzeugungskomponenten Reformer ATR 13, Shiftreaktor WGS 3, Katalytbrenner CAB 4, einem Verdampfer (5 kW_e) und einem Wärmeaustauscher des KIT (zweiseitiger Anschluss, liegend). Der Stack umfasst hier 1 Module mit je 60 Zellen. Abmaße des Package: 1250 x 1250 x 300 mm (Höhe; Breite; Tiefe).

4.5.3 Designstudie Package „PX+“

Die Thematik der Systemauslegung und des Systemaufbaus wurde zwischen den Partnern Forschungszentrum Jülich und FRIGOBOCK Grosskopf intensiv diskutiert und weiterentwickelt. Eine gemeinsame Erarbeitung von Packages erfolgte in mehreren Schritten. Im 8. Zwischenbericht wurde dargestellt wie ein Aufbau bevorzugt an der Rückwand des LkW-Führerhauses aussehen könnte. Eine Systemintegration des bestehenden Stackdesign unterhalb des LkW-Aufbaus war in den vorgegebenen Dimensionen nicht möglich. Ein Aufbau an der Rückwand des LkW-Führerhauses ist aber auf Grund zukünftiger Entwicklungsschritte bei den Kühltransportfahrzeugen nicht sinnvoll bzw. nicht mehr möglich.

Daher wurde ein neues Stackdesign seitens des Forschungszentrums Jülich entwickelt, dass in naher Zukunft mit weiteren Industriepartnern auch technisch umgesetzt werden soll. Das Design sieht die Verwendung metallischer Bipolarplatten vor. Für die nächste Stufe der Designstudie wurden zunächst vier Stackgrößen mit unterschiedlichen Stackabmessungen und Zellenzahlen entworfen. Abb. 217 zeigt die Entwürfe A –D mit 35 bzw. 56 Zellen. In den Varianten A und B werden 4 Stacks, in Variante C 8 und in Variante D 16 Stacks für ein 10 kW_e-System benötigt.

Stack Variante	Ballenanzahl je Stack	Stachlänge L [Pm] = 1/2 (L _{SP} + L _{ME}) + EF [mm]	Stachlängenverzerrung T ₃ [mm]
A	95	20 (n _{sp}) 1,8 mm, 7,20-126,3	129,3 x 210 x 450
B	56	20 (n _{sp}) 1,8 mm, 7,20-181,3	181,3 x 175 x 330
C	56	20 (n _{sp}) 1,8 mm, 7,20-181,3	181,3 x 190 x 250
D	56	20 (n _{sp}) 1,8 mm, 7,20-181,3	181,3 x 90 x 210

System Variante	Anzahl Stück	objektive BIERZellfläche [cm ²]	Zellenanzahl je Stück [n]	Zellenanzahl gesamt [n]
A	4	320	55	140
B	4	200	55	224
C	8	100	55	440
D	16	50	55	885

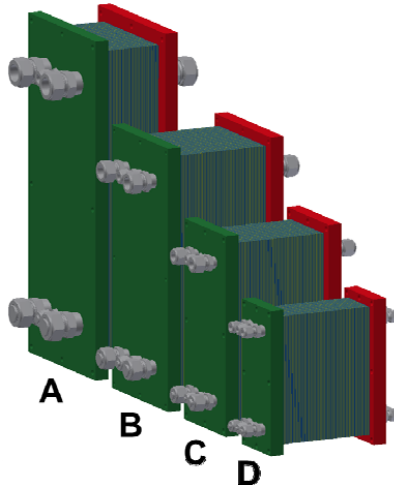


Abb. 217: Darstellung von zu entwickelnden Stacks mit ihren spezifischen Daten in vier verschiedenen Varianten.

Um die Systemintegration im vorgegebenen Bauraum zu ermöglichen, müssen die Komponenten der Brenngaserzeugung waagrecht eingebaut werden. Dies stellt ebenso eine Herausforderung an die Reaktorentwicklung dar. Abb. 218 zeigt den Entwurf der weiterverfolgt werden soll. Insgesamt lagen 4 Entwürfe (A-D) vor. Der Entwurf C wurde in 5 Varianten weiter untersucht.

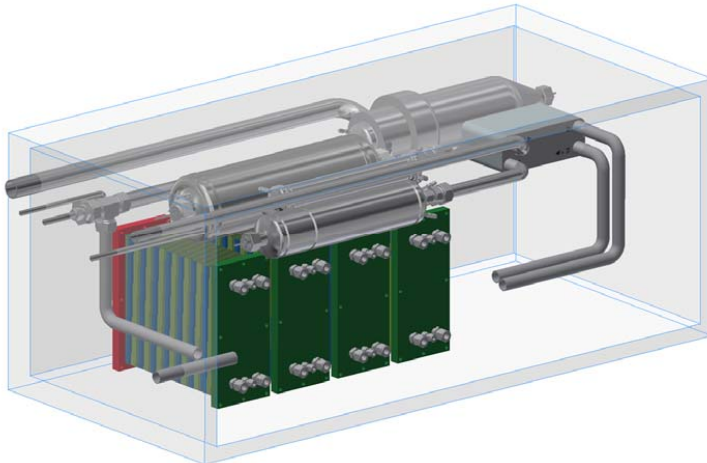


Abb. 218: Designstudie der Packageversion C4u für ein integriertes System S2. Das System S2 enthält 4 neu zu entwickelnde Stacks mit einer Gesamtleistung von 10 kW_e.

Auf Basis der ersten Skizze wurden weitere periphere Komponenten selektiert und für die Integration konstruktiv berücksichtigt. Zur Luftversorgung des Katalytbrenners wurde ein Gebläse der Firma Vairex (VRB 2) ausgewählt. Bei einer Anforderung von 8 kg/h bei 80 mbar sollte dieses Gebläse nach Firmenangaben ca. 60 W verbrauchen. Zur Luftversorgung für den Stack wurde ein Gebläse der Firma Domel (497.3.265-422) selektiert. Beispielweise wurde der Leistungsbedarf von diesem Gebläse als eine Funktion des Luftmassenstroms für unterschiedliche Druckverluste in Abb. 219 dargestellt.

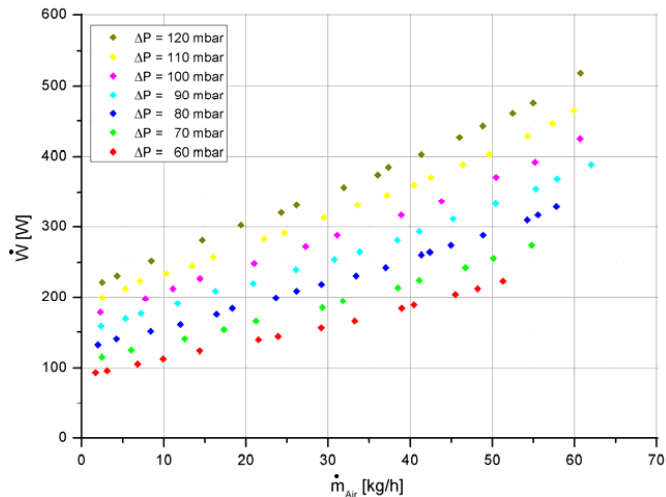


Abb. 219: Leistungsaufnahme des Gebläses der Firma Domel als eine Funktion des Luftmassenstroms für verschiedene Druckverluste. Quelle: IEK-3.

Der Stack benötigt ca. 57 kg/h Luft bei einem Überdruck von 100 mbar unter Nennlast. Nach Messergebnissen aus Abb. 219 beträgt die Leistungsaufnahme des Gebläses ca. 400 W. Die Luftversorgung für den Reformier kann mit einem Verdichter der Firma Air Squared (P16H36N3.25R) realisiert werden. Die Anforderungen sind 16 kg/h Massendurchfluss an Luft bei 400 mbar Überdruck unter Nennlast. Laut Firmenangaben beträgt die Leistungsaufnahme ca. 250 W für diesen Betriebspunkt. Die Kühlung des Stacks wird über einen Wärmeträgerflüssigkeit-Kreislauf realisiert. Dafür wurde ein Ölkühler aus dem Automobilbereich ausgewählt. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Stack und der Wärmeträgerflüssigkeit (Eingang) muss unter 10 K gehalten werden und die Betriebstemperatur des Stacks beträgt 433 K. Der ausgewählte Ölkühler der Firma ThinkAutomotive vom Typ Mocal OC 1 25 8-8 weist ein Gewicht von 0,8 kg bei einem Volumen von 1,9 L auf. Die spezifische Leistung des Kühlers beträgt 200 W/K. Die Kühlung wird mit Hilfe eines Lüfters realisiert, der am Auslegungspunkt 37 W Leistung aufnimmt. Zur Förderung von Wasser und Diesel werden die Pumpen P800 bzw. P1200 der Firma Thomas Magnete vorgesehen. Die Kühlung des Reformats mit frischer Kathodenluft wird mit einem Plattenwärmetauscher von Alfa Laval vom Typ Alfa Nova 14-50H realisiert. Die Wasserrückgewinnung aus der Kathodenabluft und dem Katalytbrennerabgas findet in einem Doppelkondensator mit getrennten Gasräumen statt. Abb. 220 zeigt das 10 kW_{el}-APU-Systemkonzept mit den ausgewählten peripheren Komponenten.

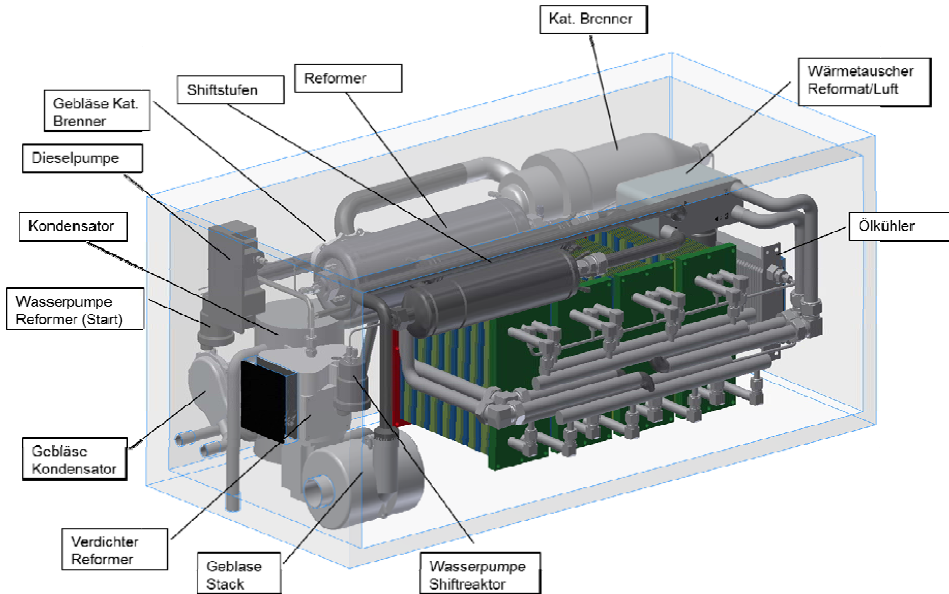


Abb. 220: Systemstudie für ein 10 kW_{el}-APU-Systemkonzept mit integrierten peripheren Komponenten.

4.6 Gesamtsystembetrachtung

In diesem Abschnitt werden alle Verbesserungen des Gesamtsystems systematisch vorgestellt, die im Rahmen der Arbeiten zur Systemspezifikation, zur Bewertung peripherer Komponenten, Systemstudien und ersten Systemuntersuchungen durchgeführt wurden. Die vorliegenden Verbesserungen ergeben sich zum einen aus Systemstudien, zum anderen aus Experimenten an Teil- und Gesamtsystemen. Detaillierte Ergebnisse sind in der Dissertation von C. Wiethage [189] zusammengefasst. Die erreichten technischen Spezifikationen werden anhand des Fließbilds beziehungsweise der Zielwerte erläutert. Die wichtigste Voraussetzung, um sich an den Zielvorgaben messen zu können, ist das Vorhandensein eines funktionierenden Gesamtsystems.

Abb. 221 zeigt das Fließbild mit allen aktuellen Verbesserungen. Sämtliche Hauptapparate, das heißt der autotherme Reformer, der Wassergas-Shiftreaktor, der Katalytbrenner und der Brennstoffzellenstack wurden in den Experimenten auf ihre Systemtauglichkeit getestet. Zur Systemtauglichkeit zählen die experimentelle Verifikation des Regelkonzepts der Dampferzeugung und die Einhaltung des Kohlenmonoxid-Grenzwerts am Austritt des Wassergas-Shiftreaktors. Es konnte letztendlich gezeigt werden, dass Wasserdampf den im Reformer integrierten Wärmetauscher ca. 60 K wärmer verlässt als das austretende Reformat. Da in den zukünftigen Systemen keine Heizpatronen oder Wärmequellen/-senken mehr vorgesehen sind, ist das synchrone Erreichen einer Dampftemperatur von 460 °C am Eintritt in die Reformermischkammer und einer Reformtemperatur von 400 °C am Eintritt in den Shiftreaktor eine wichtige Voraussetzung für die Systemfähigkeit. Gleichzeitig ist die beobachtete Flexibilität beim Betrieb des Shiftreaktors im Hinblick auf die Eintrittstemperatur

mit 30 K und auf die zugegebene Wassermenge mit $\pm 12 \%$ für den Systembetrieb von Vorteil.

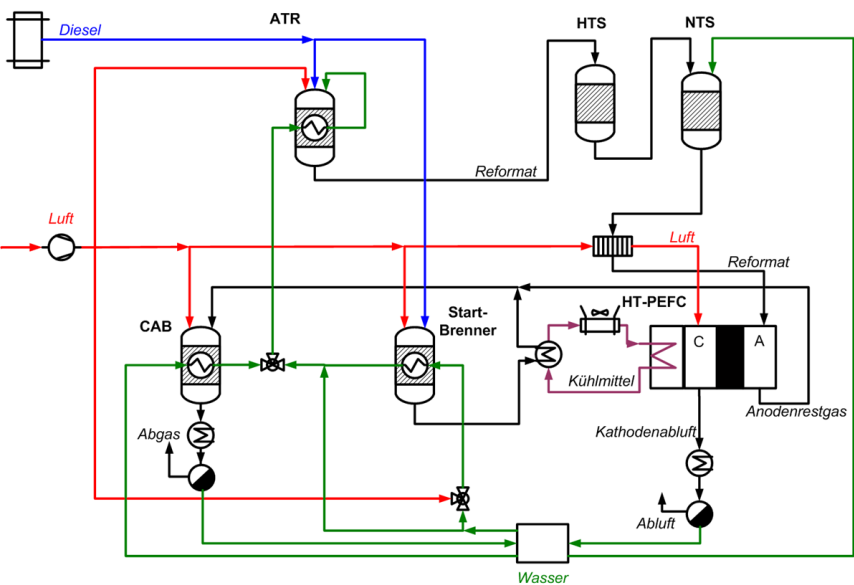


Abb. 221: Fließbild des integrierten Systems mit aktuellen Verbesserungsvorschlägen

Ziel / Kategorie	System	Komponenten	Partner	Andere Projekte
Elektrischer Wirkungsgrad	X			X
Leistungsdichte	X	X		X
Massenspezifische Leistung		X	X	
Anfahrzeit	X			
Betriebszeit		X		X
Systemverfügbarkeit		X	X	X
Herstellungskosten		X	X	
Lastwechselzeit		X	X	
Degradierung durch Zyklisieren		X		X
Lastbereich		X	X	
Emissionen		X		X

Tab. 30: Bearbeitung von technischen Zielen für Brennstoffzellen-APUs im Rahmen von ADELHEID. Die tatsächlichen Zielwerte sind in Wiethage ([189], Tab. 2.4) aufgeführt.

Die weiteren Verbesserungen werden anhand der veröffentlichten Ziele für Brennstoffzellensysteme beschrieben. Tab. 30 zeigt eine Auflistung von Eigenschaften, für die Zielwerte veröffentlicht wurden (Zahlenwerte sind in [189] zu finden). Diese Ziele werden kategorisiert in „System“, „Komponente“, „Partner“ und „Andere Projekte“. „System“ heißt, es handelt sich bei dieser Zielvorgabe um ein primäres Ziel, das aktiv im Rahmen der Systementwicklung des Projektes verbessert werden soll. Gleiche Aussagen gelten für die Reformerentwicklung im Forschungszentrum („Komponente“) und die Entwicklung der Komponenten Ventil und Pumpe bei den Partnern GSR Ventiltechnik und Thomas Magnete („Partner“).

4.6.1 Wirkungsgrad

Eines der wichtigsten Ziele ist der elektrische Wirkungsgrad des Systems. Zur Berechnung und Verbesserung des elektrischen Wirkungsgrads wurde ein stationäres Modell mit der Simulationssoftware ASPEN Plus erstellt. In diesem Modell wurde insbesondere Wert auf eine realistische Modellierung der peripheren Komponenten gelegt. Mittelfristig kann ein elektrischer Wirkungsgrad von 31,7% erzielt werden. Dafür muss die Brennstoffzelle mit einer Zellspannung von 650 mV betrieben werden. Auf Seiten der Brenngaserzeugung ist es wichtig, dass nicht die gesamte Prozessluft auf das maximal notwendige Druckniveau verdichtet wird. Sinnvoll ist hier eine Aufteilung auf drei Kompressoren [188, 189]. Durch die Optimierung der Effizienz der eingeplanten BoP-Komponenten sind Systemwirkungsgrade von 33 % möglich [271]. Abb. 222 visualisiert den Erkenntnisstand, der mit Abschluss der Systemstudien in ADELHEID vorliegt, im Verhältnis zu aktuellen Laborergebnissen von 23 % [271] und den Zielwerten des DOE für 2020 mit 38 %. Langfristig ist nach Samsun et al. [271] sogar ein Wirkungsgrad von über 40 % möglich. Dies verlangt aber ausgereifte HT-Stacks, die bei Betriebsparametern von 90 % Wasserstoffnutzung und einer Zellspannung von 750 mV betrieben werden können. Das wesentliche Verbesserungspotential ist demnach durch das Erreichen höherer Zellspannungen zu sehen. Für die technische Umsetzung im System ist letztendlich die Umsetzung des vorliegenden Luftversorgungskonzepts unter Minimierung des peripheren Leistungsaufwands wichtig.

4.6.2 Volumenspezifische Leistungsdichte

Die Erhöhung der Leistungsdichte (Leistung pro Volumen) wurde aktiv im Rahmen der Systementwicklung aktiv behandelt. Die spezifische Leistung (Leistung pro Gewicht) für das System wurde dabei indirekt behandelt, denn im Zuge der Volumenreduktion wurden auch Wanddicken verringert, woraus sich wiederum Gewichtseinsparungen ergaben. Im Rahmen der Komponentenentwicklung des Reformers ist die Gewichtsreduktion ein zentrales Entwicklungsziel in ADELHEID. Beim Packaging wurde ein CFD-Modell erstellt, um geometrisch aufgelöste Ergebnisse zu Wärmeübergang und den Druckverlusten zu erhalten. Bei den Druckverlusten ergaben sich bei den CFD-Ergebnissen deutlich geringere Druckverluste als in der experimentellen Analyse der vorhandenen Apparate und Packages. Dieses ist leicht erklärlich, da die aktuellen Reaktoren nicht mit der Vorgabe eines geringen Druckverlusts konzipiert wurden. Somit ergibt sich ein relativ großes Einsparpotential. Der Einfluss der Volumenänderung auf die Druckverluste wird in [138, 189] diskutiert. Dieser hohe Einfluss zeigt, dass der Druckverlust bei zukünftigen Entwicklungen stärker beachtet

werden muss. Dies gilt sowohl für das Design herkömmlicher Reaktoren als auch der Auslegung von Gesamtsystemen im hier vorgeschlagenen zylindrischen Design.

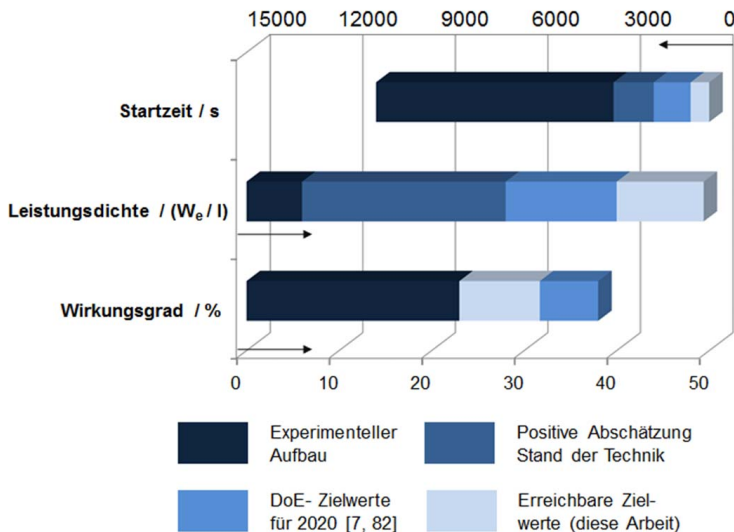


Abb. 222: Vergleich von Zielwerten zur Startzeit, zur Leistungsdichte und zum erreichbaren Wirkungsgrad von Systemen zur Bordstromversorgung mit experimentellen Daten und Abschätzungen, die sich aus den bis dato vorliegenden Erfahrungen mit Teil- und Gesamtsystemen ableiten lassen.

Wie in Abb. 222 zu erkennen ist, liegt die Leistungsdichte eines aktuellen Versuchsaufbaus für ein integriertes Gesamtsystems mit 5 kW_e bei 6 W_e/l [271]. Abschätzungen, die sich aus den Baugrößen für das Teilsystem Brenngaserzeugung und für zwei HT-PEFC Stacks ergeben, führen zu einer maximal möglichen Leistungsdichte von 28 W_e/l. Eine Bewertung von vorhandenen Systemen zur Bordstromversorgung im Leistungsbereich von 200 W_e – 3 kW_e zeigt Leistungsdichten zwischen 3 – 17 W_e/l auf [272]. Zum einen ergeben sich diese niedrigen Werte aus den geringen Leistungsdichten der verwendeten Brennstoffzellenstacks in diesem Leistungsbereich. Während wasserstoffbetriebene PEFC-Stacks für Fahrzeugantriebe mit Leistungen zwischen 50 – 100 kW_e Leistungsdichten von ca. 1500 W_e/l aufweisen, werden von Emonts et al. [272] in einer Übersicht über den aktuellen Entwicklungsstand für HT-PEFC Stacks Leistungsdichten zwischen 50 und 200 W_e/l angegeben. In den Systemstudien zu ADELHEID und in [189] wird die Stackleistungsdichte des Typs Jülich Stack IV von 53 W_e/l für die Berechnungen verwendet. Zum anderen zeigte die Analyse der Jülicher Packages 1 und 2 für die Brenngaserzeugung in Kapitel 3.4.2 auf, dass ein Großteil des beanspruchten Volumens durch die Isolierung und nicht genutzten Leerraum eingenommen werden. Im volumenoptimierten Package 2 betragen diese Anteile noch 65 % für die Isolierung, 14 % für Rohrleitungen und 14 % für nicht genutzten Raum. Der Vergleich mit anderen Packaging-Konzepten zeigt analoge Ergebnisse auf [273]. Durch die Einbindung peripherer Systemkomponenten sinkt die Leistungsdichte des Systems um ca. 50 % [274-277]. Der Zielwert des Department of Energy (DoE) aus dem Jahr 2010, der bis 2020 erreicht werden soll, beträgt 40 W_e/l. In dieser Arbeit wird ein potentiell erreichbarer

Wert von 49,4 W_e/l abgeschätzt. Höhere Werte ließen sich durch einen Wechsel des Zelltypen erreichen. Hierbei ist zu beachten, dass derzeit nur APU-Systeme auf Basis der SOFC und der HT-PEFC erfolgreich betrieben werden konnten. PEFC-Systeme in Verbindung mit einer Reformierung von Mitteldestillaten sind komplex und technisch aufwändig. Ein solcher Systemaufbau wird im durch die EU geförderten Projekt FCGEN verfolgt [278].

Die Steigerung der Leistungsdichte für das Gesamtsystem ist durch einen hohen Grad bei der Kompaktierung des Brenngaserzeugungssystems möglich. Gegenüber Package 2 mit 118 W_e/l führt das von Wiethage [189] vorgeschlagene Design zu einer Leistungsdichte von 690 W_e/l. Wesentliche Verbesserungen ergeben sich aus der Verschmelzung des Shiftreaktors mit dem Reformer und dem Wegfall von Rohrleitungen. Diese betragen bei Analyse der Massenanteile in Package 2 ca. 42 % [189]. Die Betrachtung der isolierten Einzelkomponenten Reformer, Shiftreaktor und Katalytbrenner würde in Summe nur zu einem Wert von 440 W_e/l führen, ohne Isolation ergeben sich 550 W_e/l. Nur über einen hohen Integrationsgrad von Reaktoren und Wärmetauschern lassen sich somit höhere Leistungsdichten erreichen. Druckverlustmessungen an bestehenden Apparaten zeigen aber, dass die Druckverluste bei der Detailkonstruktion der Apparate und der Packages zu beachten sind ([189], Abschnitt 3.2). Das vorgeschlagene Design sollte in zukünftigen Arbeiten technisch umgesetzt werden, wobei anzumerken ist, dass noch keine konstruktiven und fertigungstechnischen Aspekte berücksichtigt wurden.

4.6.3 Startzeit

Möglichkeiten zur Reduzierung der Anfahrzeit wurde ebenfalls detailliert in [189] (Kapitel 5) und in [138] untersucht. Dazu wurde zum einen ein kommerziell erhältlicher Dieselmotor untersucht, der sich als Startbrenner für dieses System eignet. Anhand von dynamischen Simulationen mit MATLAB/ Simulink wurde erstmals eine Anfahrstrategie für das gesamte Brennstoffzellensystem entwickelt, die die Ziele des DoE aus dem Jahr 2008 mit 600 s erfüllt [279]. Dies wurde durch die Verwendung von experimentellen Daten eines kommerziellen Dieselmotors möglich. Die Gasanalysen bei den Startbrennerversuchen und den Versuchen mit den verschiedenen Brenngaserzeugungssystemen zeigen, dass die Emissionsgrenzwerte eingehalten werden können ([189], Tab. 5.2). Eine an den Startbrenner angepasste Aufheizstrategie führt zunächst zu einer Startzeit der Stromproduktion von 720 s. Eine mögliche Optimierung des Brenners durch den Hersteller ermöglicht eine Startzeit von 600 s. Abb. 222 zeigt die in dieser Arbeit erreichte Startzeit im Vergleich zu den aktuellen DoE-Daten. Diese wurde in 2010 auf Grund der aktuellen Ergebnisse für SOFC-Systeme auf 1800 s erhöht [279]. Am Startpunkt der Modellierungsarbeiten musste für das Gesamtsystem noch von einer Startzeit von 2260 s ausgegangen werden. Bei den Systemtests der HT-PEFC-Stacks werden solche Zeiten nicht realisiert, da der Stack sehr materialschonend auf Betriebstemperatur gebracht wird. Aufheizzeiten in einer solchen ersten Testphase liegen zwischen drei bis Stunden. Die Umsetzung der Anfahrstrategie muss daher schrittweise im Labor umgesetzt werden.

4.7 Ausblick

In den Jahren 2015 – 2018 wurden zum einen im Rahmen von Projektaktivitäten und zum anderen auf Basis von grundmittelfinanzierten Arbeiten weitere Reaktortypen entwickelt und erprobt. Die experimentellen Ergebnisse zu den Reaktortypen ATR 12 und ATR 13 sind in einschlägigen Veröffentlichungen von Pasel et al. [280] und Meissner et al. [281] publiziert, Diese Reaktoren wurden und werden in Brennstoffzellensystemen eingesetzt.

In die Systementwicklung fließen zudem neuere Versionen des Wasser-Gas-Shiftreaktors und des Katalytbrenners ein. Die Betriebsweise dieser Reaktoren wurde ebenso optimiert, um zum Beispiel die Katalysatoralterung zu mindern und die dynamischen Eigenschaften zu verbessern. Diese Ergebnisse wurden von Krekel et al. [282] und von Meissner et al. [283] veröffentlicht.

Jüngste Veröffentlichungen von Samsun et al [284, 285] betreffen die Randbedingungen für die Auslegung eines Hybridsystems bestehend aus Brennstoffzelle, Brenngaserzeugung und Batterie so wie auch dessen optimaler Betriebsweise und die experimentelle Erprobung eines elektrisch aufgeheizten Brenngaserzeugungssystems in der Startphase.

5 Zusammenfassung

In ADELHEID steht eine Kernkomponente für die Wasserstoffversorgung von Brennstoffzellen im Mittelpunkt – der Reformer. Eine wesentliche Herausforderung bei der Entwicklung von Reformern für die Brennstoffzellentechnik stellen die Herstellkosten dar. In ADELHEID sollen wissenschaftliche Ergebnisse des Forschungszentrum Jülichs und deren technische Weiterentwicklung in eine industrielle Fertigungstechnik übertragen werden. Dazu stehen die Industrieunternehmen Thomas Magnete und Presswerk Struthütten mit ihrer umfangreichen Expertise in der automobilen Zulieferindustrie und im Apparatebau zur Verfügung. Ergänzt wird das Konsortium durch den Ventilhersteller GSR Ventiltechnik und den Transportkältemaschinenhersteller FRIGOBLOCK Grosskopf.

Das Projekt ADELHEID hatte sich zum Ziel gesetzt einen autothermen Reformer für ein HT-PEFC System mit einer Systemleistung von 5 – 10 kW_e zu entwickeln und zu bauen. Aufgaben des Forschungszentrum Jülichs waren:

- die Konzeptionierung der Mischkammer, die Bereitstellung weiterer notwendiger Komponenten wie Shiftreaktor, Katalytbrenner und Aufheizvorrichtungen und Betrachtungen zum Systempackaging.
- die Ermittlung der Wärmefläche der benötigten Wärmeaustauscher mit Hilfe von Modellansätzen für die Zweiphasenströmung im Verdampfer unter Zuhilfenahme der Jülicher Supercomputer für die Durchführung der komplexen und rechenaufwändigen Simulationen.
- die Durchführung numerischer Berechnungen des Wärmeprofiles im ganzen Apparat während des Betriebs, die Berechnung von Druckverlusten und Festigkeitsrechnungen
- die wissenschaftliche Unterstützung bei der fertigungstechnischen Analyse
- der Betrieb und die Analyse der im Vorhaben entwickelten Reformervarianten und die Durchführung der Systemintegration im HT-PEFC-System

Die ersten vier Arbeitsschritte konnten in vollem Umfang erfüllt werden. In Bezug auf den Betrieb des Reformertypen AH 3 im Komponententest und der Typen AH2 und AH3 im System konnten die Betriebsmessungen nicht im festgelegten Durchführungszeitraum durchgeführt werden. Gründe hierfür sind die späte Fertigstellung der Reaktoren AH2 und AH 3, ein defektes schnellschließendes Ventil des Einspritzsystems am Ende der Erprobungsphase und neue Erkenntnisse aus den experimentellen Untersuchungen.

Die beiden wichtigsten Erkenntnisse aus dem Projekt ADELHEID sind, dass sich die Reformierungsreaktoren in die industrielle Fertigungstechnik übertragen lassen und dass HT-PEFC Systeme mit Reformierung technisch darstellbar und in den vorgegebenen Spezifikationen betrieben werden können.

Für den vollständigen Kraftstoffumsatz ist die Entwicklung einer geeigneten Einspritztechnik und einer entsprechenden Mischkammer unabdingbar. **Hierfür konnten wichtige Komponenten der Firmen Thomas Magnete und GSR Ventiltechnik erfolgreich**

eingebunden werden. Die Fokussierung auf die Mischkammer wurde durch neuere Erkenntnisse aus dem ADELHEID-Projekt bestätigt. Dies betrifft die Qualität der verwendeten Einspritzdüsen, die Wahl der Betriebsparameter beim An- und Abfahren der Reformierung und die Anpassung der Betriebsparameter an den Siedebereich des Kraftstoffs. Dabei ist wichtig, dass alle Größen möglichst exakt eingehalten werden, damit nicht größere Restkohlenwasserstoffmengen im Reformat bleiben, die zu Schädigungen von nachgeschalteten Apparaten führen.

6 Literatur

- [1] Davies, M.E., Plant, G., Cosslett, C., Harrop, O., Petts, J.W. (2000) Study on the economic, legal, environmental and practical implications of a European Union System to reduce ship emissions of SO₂ and NO_x. BMT Murray Fenton Edon Liddiard Vince Limited, Final Report, Contract B4-3040/98/000839/MAR/B1.
- [2] Flughafen Hamburg GmbH, *Flughafenbenutzungsordnung* vom 10.02.2006
- [3] SFC bringt Brennstoffzelle für Segelyachten auf dem Markt, http://www.innovations-report.de/html/berichte/energie_elektrotechnik/bericht-38537.html (16. Januar 2010).
- [4] Garche, J. (2010) Portable Applications and Light Traction, in *Hydrogen and Fuel Cells*, (ed. D. Stolten) Wiley-VCH, Weinheim, pp. 715-732
- [5] Shaffer, S. (2005), *Development Update on Delphi's Solide Oxide Fuel Cell System*. 2005 SECA Review Meeting, 20. April 2005, Pacific Grove, CA, USA
- [6] Blake, G.D. (2008), *Solid Oxide Fuel Cell Development for Auxiliary Power in Heavy Duty Vehicle Applications*. DOE Peer Review 2008, http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review08/fc_44_blake.pdf (16. November 2009).
- [7] Mulot, J., Niethammer, M., Mukerjee, S., Haltiner, K., Shaffer, S. (2008) in *Proceedings of Fundamentals & Development of Fuel Cell Conference*, 10.-12. Dezember 2008, Nancy, France
- [8] Kerr, R. (2009) präsentiert beim *2009 SECA Annual Meeting*, 14.-16. Juni 2009, Pittsburgh, PA, USA
- [9] Stelter, M., Reinert, A., Mai, B.E., Kuznecov, M. (2006) Engineering aspects and hardware verification of a volume producible solid oxide fuel cell stack design for diesel auxiliary power units. *J. Power Sources* **154**, 448 – 455.
- [10] http://www.b4bmV.de/Mittelstand/Regionale-Wirtschaftsnachrichten/Mecklenburgische-Seenplatte/arid,50585_puid,14_pageid,657.html, (1. September 2010)
- [11] Bordstromversorgung für Schiffe – das HotModule lernt schwimmen (2009) *BWK* **61** (11), 20-21.
- [12] Klinder, K. (2009) Das Leuchtturmprojekt e4ships, Rostock-Warnemünde, www.now-gmbh.de/uploads/.../e4ships_090701_PK-Praesentation.pdf (18. Januar 2010)
- [13] Contestabile, M. (2009) Analysis of the market for diesel PEM fuel cell auxiliary power units onboard long-haul trucks and of its implications for the large-scale adoption of PEM FC. *Energy Policy*, doi: 10.1016/J.enpol.2009.03.044.
- [14] Specchia, S., Saracco, G., Specchia, V. (2008) Modeling of an APU system based on MCFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33** (13), 3393-3401.
- [15] Lebutsch, P., Kraaij, G., Weeda, M. Analysis of opportunities and synergies in fuel cell and hydrogen technologies, zur Veröffentlichung geeigneter Report, R2H4007PU.3, <http://195.166.119.215/roads2hycom/> (16. November 2009)
- [16] Lutsey, N., Brodrick, C.J., Sperling, D., Dwyer, H.A. (2003) Markets for fuel-cell auxiliary power units in vehicles - Preliminary assessment, in *Transport Research Record*, **1842**, 118-126.

- [17] Department of Energy, United States of America, On-board fuel processing go/no-go decision, PDF-Dokument heruntergeladen @ www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/news_fuel_processor.html, 2004.
- [18] <http://www.eia.doe.gov/cneaf/electricity/epa/epaxlfiles1.pdf> (20. November 2009)
- [19] Peters, R., Latz, J., Pasel, J., Stolten, D. (2008) Desulfurization of Jet A-1 and Heating Oil: General Aspects and Experimental Results, in *ECS Transactions*, **12** (1), 543-554.
- [20] Latz, J., Peters, R., Pasel, J., Datsevich, L., Jess, A. (2009) Hydrodesulfurization of jet fuel by pre-saturated one-liquid-flow technology for mobile fuel cell applications. *Chemical Engineering Science*, **64**, 288-293.
- [21] Peters, R. (2010) Auxiliary Power Units for Light-Duty Vehicles, Trucks, Ships and Airplanes, in *Hydrogen and Fuel Cells* (ed. D. Stolten), Wiley-VCH, Weinheim, pp. 681-714.
- [22] Lutsey, N., Brodrick, C.J., Lipman, T. (2007) *Energy*, **32** (12), 2428-2438.
- [23] Jain, S., Chen, H.Y., Schwank, J. (2006) *Journal of Power Sources*, **160** (1), 474-484.
- [24] Baratto, F. and Diwekar, U.W. (2005) *Journal of Power Sources*, **139** (1), 188-196.
- [25] Peters, R. und Westernberger, A. (2010) *Large Auxiliary Power Units for Vessels and Airplanes*, in Innovations in Fuel Cell Technologies, Eds. Steinberger-Wilckens, R. and Lehnert, W., RSC publishing, Cambridge, United Kingdom, pp. 76 – 148.
- [26] Seidel, J.A., Sehra, A.K., Colantonio, R.O. (2001) NASA Aeropropulsion Research: Looking Forward, Proceedings of the 15th ISABE Bangalore, India, 2-7 June, 2001, NASA/TM-2001-211087, National Technical Information Service, Springfield, USA
- [27] Heinrich, H.J. (2007) presented at *Symposium der Wasserstoffgesellschaft Hamburg*, 18 October 2007, 2007, <http://www.h2hamburg.de/index.php?page=download> (18 November 2009).
- [28] *Beyond the More Electric Aircraft*, Aerospace America (2005), 9, 35-40
- [29] Daggett, D., Freeh, J., Balan, C., Birmingham, D. (2003) Proceedings of the Fuel Cell Seminar (CD), 3-7 September 2003, Miami, FL, Courtesy Associates, Washington.
- [30] Srinivasan, H., Yamanis, J., Welch, R., Tilyani, S., Hardin, L. (2006) Solid oxide fuel cell APU feasibility study for a long range commercial Aircraft using UTC ITAPS Approach, Volume I: Aircraft propulsion and subsystem integration evaluation, NASA/CR- 2006- 214458/VOL1, National Technical Information Service, Springfield, U.S.A.
- [31] Gummalla, M., Pandey, A., Braun, R., Carriere, T., Yamanis, J., Vanderspurt, T., Hardin, L., Welch, R. (2006) *Fuel Cell Airframe Integration Study for Short-Range Aircraft, Volume 1: Aircraft Propulsion and Subsystems Integration Evaluation*, NASA/CR- 2006-214457/VOL1, National Technical Information Service, Springfield, U.S.A.
- [32] Mak, A., Meier, J. (2007) *Fuel Cell Auxiliary Power Study, Volume I: Raser Task Order 5*, NASA/CR-2007-214461/VOL1, National Technical Information Service, Springfield, USA
- [33] Dollmeyer, J., Bundschuh, N., Carl, U.B., Aerospace Science and Technology (2006), 10, 686-694
- [34] Glover, B. (2005) presented at *Aircraft Noise and Emissions Reduction Symposium*, 24 May 2005, Monterey, CA, U.S.A.
- [35] Docter, A., Konrad, G., Lamm, A. (2000) *VDI-Berichte No. 1565*, **2000**, 399-411.

- [36] Department of Energy (2007) Multi-year research, development and demonstration plan, Hydrogen, fuel cells & infrastructure technologies program, Revision 2007, <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp> (23 November 2009).
- [37] <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/systems.html> (22 November 2009).
- [38] Hiebel, V. (2005) in Proceedings of the European Strategic Research Agenda (SRA) Brussels, 17-18 March 2005, <https://www.hfeurope.org/uploads/700/812/CELINA.pdf> (18 November 2009)
- [39] www.euromat-online.de/download_files/Trinkwassertank%20A320.pdf (24. Januar 2010), 150
- [40] <http://www.flightglobal.com/articles/2008/08/01/226345/emirates-plan-for-recycled-a380-shower-water-scuppered-by.html> (24. Januar 2010) 525
- [41] Peters, R., Latz, J., Pasel, J., Samsun, R.C., Stolten, D., (2010) Abschlußbericht Verbundvorhaben, ELBASYS, Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf, Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung, *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt*, Band 46, Forschungszentrum Jülich, Jülich.
- [42] Concawe, Well-to-Tank report Version 3.0 (2008)
- [43] Meinert, M., Wasserstoff Speichertechnologien für Fahrzeuge, presented at Seminar Wasserstoff und Brennstoffzellen im Automobil, Haus der Technik Essen, 11.03.2008, Essen.
- [44] Aatola, H., Larmi, M., Sarjovaara, T., Mikkonen, S.,: Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a renewable Diesel fuel: Trade-off between NOx, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine. 2008 SAE International
- [45] Chevron Corporation: Alternative Jet Fuels, Addendum 1 to Aviation Fuels Technical Review (FTR-3/A1) (2006)
- [46] Wilson, C, Environmental assessments/initiatives (life cycle assessment, air quality measurement; international initiatives). Presentation, Workshop on Aviation Alternative Fuels 2009
- [47] European Commission: Quantification of emissions from ships associated with ship movements between ports in the European Community. Final report, July 2002
- [48] Hydrogen storage systems for automotive applications, Publishable final activity report, (2008), European Commission, Project No. 502667
- [49] Peters, R., Grube, T., Pasel, J., Samsun, R.C., Einsatzgebiete und technische Voraussetzungen für Brennstoffzellen in APU-Anwendungen, in Proceedings 4. Deutscher Wasserstoff Congress 2008, Eds. Stolten, D., Emonts, B., Grube, T., *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt*, Vol. 12, p. 133-148.
- [50] Beckhaus, P., Dokupil, M., Heinzl, A., Souzani, S., Spitta, C. (2005) On-board fuel cell power supply for sailing yachts. *Journal of Power Sources*, **145**, (2), 639-643.
- [51] Sattler, G. (2000) *Journal of Power Sources*, 86 (1), 61-67.
- [52] Bensaid, S., Specchia, S., Federici, F., Saracco, G., Specchia, V. (2009) *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, (4), 2026-2042.
- [53] Krummrich, S.; Tunistra, B., Kraaij, G., Roes, J.; Olgun, H. (2006) *Journal of Power Sources*, 160 (1), 500-504.

- [54] Tognum stellt Produktion der Brennstoffzelle Hot-Module ein, <http://kwk24.de/forumneu/content.php?54-Tognum> stellt-Produktion-der-Brennstoffzelle-Hot-Module-ein (01.02.2011)
- [55] Aicher, T., Lenz, B., Gschnell, F., Groos, U., Federici, F., Caprile, L., Parodi, L. (2006) Fuel processors for fuel cell APU applications, *Journal of Power Sources Volume*, **154**, (2), 503-508.
- [56] Karin, Z., Leavitt, N., Costa, T., Grijalva, R. (1999) Marine Fuel Cell Market Analysis, CG-D-01-00; US Coast Guard Research and Development Center, Washington, U.S.A.
- [57] Corbett, J.J., Winebrake, J.J., (2008) J. Air & Waste Management Association, **58**, 538-542
- [58] Campanari, S., Manzolini, G., Beretti, A., Wollrab, U. (2008) Journal Engineering Gas Turbines Power, **130**, 021701-1-8.
- [59] Case study MEGA Yacht APU, RWTH Aachen University, Institut für Kraftfahrzeuge http://www.ika.rwth-aachen.de/r2h/Case_Study:_Mega_Yacht_APU (11 January 2010)
- [60] Hotstrøm, MTU-Report 03/09, p.23-27, http://www.mtu-online.com/fileadmin/fm-dam/mtu-global/pdf/mtureport/0903/0903_MTU-Report_Hotstrom.pdf , (18 January 2010)
- [61] Cargo shipping and enviromental, <http://www.skysails.info/index.php?id=579&L=2>, (18. Januar 2010)
- [62] Prevention of Air Pollution from ships, <http://www.imo.org>, (18 January 2010)
- [63] <http://www.globalsecurity.org/military/systems/ship/systems/diesel-fuel.htm> (16 November 2009)
- [64] Sietz, H. (2010), Mit sauberem Treibstoff über die Meere, Frankfurter Allgemeine Zeitung, <http://www.faz.net/s/Rub01E4D53776494844A85FDF23F5707AD8/Doc~EA921F46F481A478C9CD7EED979109D7C~ATpl~Ecommon~Scontent.html> (01.02.2011)
- [65] MAN setzt auf LPG für Schiffsmotoren, Flüssiggasmagazin, <http://www.fluessiggas-magazin.de/home/single-view/article/man-setzt-auf-lpg-fuer-schiffsmotoren.html> (01.02.2011)
- [66] Hansen, J.B. (2005) Oxygenates as fuels for SOFC auxiliary power units, presented at the 15th International Symposium on Alcohol Fuels, 9 May 2005, San Diego, CA, USA.
- [67] Huppmann, G., MTU's Carbonate Fuel Cell HotModule, in Molten Carbonate Fuel Cells, (Eds.) Sundmacher, K., Kienle, A.; Pesch, H.J., Berndt, J.F., Huppmann, G., (2007) Wiley-VCH, Weinheim, p. 3-26.
- [68] Emonts, B., Pasel, J., Menzer, R., Tschauder, A., Peters, R., (2008) Hydrogen production from methanol and diesel for small fuel cell APUs, presented at the 17th World Hydrogen Energy Conference, 15-19 June 2008, Brisbane, Australia.
- [69] Wichmann, D., Lucka, K., Köhne, H., Klausmann, A., Martin, K., Köhne, S., Dampfreformierung von Methanol in einem kompakten Wärmeübertrager für eine HT-PEM-Brennstoffzelle mit einer Leistung von 30 W_{el} , in Proceedings 4. Deutscher Wasserstoff Congress 2008, Eds. Stolten, D., Emonts, B., Grube, T., Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Vol. 12, p. 71-80.
- [70] http://www.destatis.de/jetspeed/portal/cms/Sites/destatis/Internet/DE/Presse/pm/2009/10/PD09__377__322,templateId=renderPrint.psml, (20. January 2010)

- [71] F. Scharf, *Strömungsmechanische Modellierung eines Brenngaserzeugungssystems*, Dissertation, RWTH Aachen, 2012, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Vol. 138, 223 S.
- [72] Pasel J., Meissner, J., Porš, Z., R.C., Tschauder A., Peters, R. (2007) Autothermal reforming of commercial Jet A-1 on a 5 kW_e scale. *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (18), 4847–4858.
- [73] Peters, R. (2008) Fuel Cell Related Catalysis, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Auflage, WILEY-VCH Verlags GmbH & Co. KGaA, S.3045–3080
- [74] O'Connell, M., Kolb, G., Schelhaas, K. P., Schuerer, J., Tiemann, D., Ziogas, A., Hessel, V. (2009) Development and evaluation of a microreactor for the reforming of diesel fuel in the kW range. *International Journal of Hydrogen Energy* **34** (15) , 6290–6303.
- [75] Stolten D., Dohle, H. (2009) Skriptum zu Vorlesung und Übung Grundlagen und Technik der Brennstoffzellen. Vorlesungsskript RWTH Aachen.
- [76] Pasel, J., Latz, J., Porš, Z., Meissner, J., Samsun, R.C., Tschauder A., Peters, R. (2008) Autothermal Reforming of Jet A-1 and Diesel: General Aspects and Experimental Results. *ECS Transactions* **12**, 589–600.
- [77] Hiller, H., Reimert, R., Marschner, F., Renner, H. J., Boll, W., Supp, E., Brejc, M., Liebner, W., Schaub, G., Hochgesand, G., Higman, C., Kalteier, P., Müller, W. D., Kriebel, M., Schlichting, H., Tanz, H., Stönnner, H. M., Klein, H., Hilsebein, W., Gronemann, V. Zwiefelhofer, U., Albrecht, J., Cowper, C. J., Driesen, H. E. (2007) Gas production, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [78] Olson, E. O. (2010) Fuel Nozzles for Oil Burners, [www.delavaninc.com/pdf/Fuel Nozzles for Burners.pdf](http://www.delavaninc.com/pdf/Fuel%20Nozzles%20for%20Burners.pdf) (31. August 2010)
- [79] Eichlseder, H., Klütting, M., Piock, W. F. (2008) *Grundlagen und Technologien des Otto Motors*, Springer, Berlin
- [80] Grohe, H., Russ, G. (2007), *Otto- und Dieselmotoren*, Vogel Buchverlag
- [81] Porš, Z. (2005) Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen, *Dissertation, RWTH-Aachen*.
- [82] Walzel, P. (1980) Tropfenverteilung und Wirkungsgrad beim Zerstäuben von Flüssigkeiten mit einer Turbulenzdüse. *Chem.-Ing.-Tech.*, **52** (12), 985-985
- [83] Richter, T. (2004) Zerstäuben von Flüssigkeiten, expert-Verlag.
- [84] Wozniak, G. (2002) Zerstäubungstechnik: Prinzipien, Verfahren, Geräte, Springer.
- [85] F. Scharf, R.C. Samsun, R. Peters, A. Müller und M. Müller: Modellierung von Ein- und Zweistoffdüsen zur Zerstäubung von Diesel und Heizöl, Proceedings Ölwärme-Kolloquium (2012), CD
- [86] R. Peters, J. Pasel, R.C. Samsun, F. Scharf, A. Tschauder, M. Müller, A. Müller, M. Beer und D. Stolten: Spray formation of middle distillates for autothermal reforming, *International Journal of Hydrogen Energy* **42** (2017) 16946-16960
- [87] Specht, E., *Verbrennungstechnik, Kapitel 5 Verbrennung*, Vorlesungsunterlagen, www.uni-magdeburg.de/isut/TV (31.08.2010).
- [88] *Angewandte Verdampfungstechnologien für flüssige Brennstoffe*, IWO Institut für wirtschaftliche Ölheizung e.V., 2001.
- [89] Horstmann, P. (1999) Reduzierung der Schadstoffemissionen bei der Verbrennung flüssiger Brennstoffe durch Abstimmung von Zerstäuberprinzip und Luftführung am

- Beispiel der Ultraschallzerstäubung sowie der Radialimpulsstabilisierung. *Dissertation, RWTH Aachen.*
- [90] Produktinformation den Hohlkegeldüsen Modell 121-123, Düsen Schlick GmbH , www.duesen-schlick.de (31.08.2010).
 - [91] Karatzas, X., Nilsson, M., Dawody, J., Lindström, B., Pettersson, L. J. (2010) Characterization and optimization of an autothermal diesel and jet fuel reformer for 5 kW_e mobile fuel cell applications. *Chemical Engineering Journal*, **156** (2), 366-379.
 - [92] Produktinformation zu Zweistoffdüsen Modell 970, Düsen Schlick GmbH, www.duesen-schlick.de (31.08.2010).
 - [93] Lindström, B., Karlsson, J. A. J., Ekdunge, P., De Verdier, L., Häggendal, B., Dawody, J., Nilsson, M., Pettersson, L. J. (2009) Diesel fuel reformer for automotive fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** (8), 3367-3381.
 - [94] Reformer for hydrogen production in residential fuel cell systems, http://www.zbt-duisburg.de/en/Technology/RD/Hydrogen_production/house_applications/ (31.08.2010).
 - [95] Schmidt, D. P., Nouar, I., Senecal, P.K., Rutland, C. J., Martin, J. K., Reitz, R. D. (199) Pressure-Swirl Atomization in the Near Field, SAE Paper 01-0496, SAE.
 - [96] Fluent 12 Documentation, Fluent Inc, www.fluentusers.com (31.08.2010).
 - [97] Goebel, S. G., Miller, D. P., Pettit, W. H., Cartwright, M. D. (2005) Fast starting fuel processor for automotive fuel cell systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, **30** (9), 953-962.
 - [98] Kraaij, G. J., Specchia, S., Bollito, G., Mutri, L., Wails, D. (2009) Biodiesel fuel processor for APU applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** (10), 4495-4499.
 - [99] Produktinformation den Hohlkegeldüsen Modell 100-200, Düsen Schlick GmbH , www.duesen-schlick.de (31.08.2010).
 - [100] Produktinformation den Hohlkegeldüsen Modell 1400-401, Düsen Schlick GmbH , www.duesen-schlick.de (31.08.2010).
 - [101] Produktinformation zu Vollkegeldüsen Modell 553-556, Düsen Schlick GmbH , www.duesen-schlick.de (31.08.2010).
 - [102] Produktinformation zu Hohlkegeldüsen, Lechler, www.lechler.com (31.08.2010).
 - [103] Produktinformation zu TD Hohlkegeldüsen, Bete, www.bete.com (31.08.2010).
 - [104] Zigan, L., Schmitz, I., Flügel, A., Wensing, M., Leipertz, A. (2010) Structure of evaporating single- and multicomponent fuel sprays for 2nd generation gasoline direct injection, *Fuel*, im Druck.
 - [105] Sgroi, M., Bollito, G., Saracco, G., Specchia, S. (2005) BIOFEAT: Biodiesel fuel processor for a vehicle fuel cell auxiliary power unit: Study of the feed system. *Journal of Power Sources*, **149**, 8-14.
 - [106] Peterson, A., Tacina, R. (2005) *Optimization of Swirler-Venturi Mixer Geometry for Fuel Reformer Application*. 3rd International Energy Conversion Engineering Conference.
 - [107] Fuel Injector-Mixer Concepts Examined for Kerosene and Diesel Fuel Reformer Applications Using Laser-Based Techniques, <http://www.grc.nasa.gov/WWW/RT/2006/RT/RTB-hicks.html> (31.08.2010).
 - [108] Tacina, R., Hicks, Y. R., Anderson, R. (2006) *Experimental Performance of a Swirl-Venturi Fuel Mixer for a Fuel Cell Reformer*, ASME Conf. Proc. / Year 2006 / Volume 1: Combustion and Fuels, Education / Combustion and Fuels.

- [109] Produktinformation zur TurboMix Eductor Mixing Nozzle, Bete, www.bete.com (31.08.2010).
- [110] Suh, H. K., Park, S. W., Lee, C. S. (2007) Effect of piezo-driven injection system on the macroscopic and microscopic atomization characteristics of diesel fuel spray, *Fuel*, **86** (17-18), 2833-2845.
- [111] Yoon, S., J. Bae, J., Kim, S., Yoo, Y. S. (2009) Self-sustained operation of a kW_e-class kerosene-reforming processor for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, **192** (2), 360-366.
- [112] Barroso, G., Escher, A., Boulouchos, K. (2004) Projekt Erarbeitung von Grundlagen für innovative Brennverfahren und motorische Arbeitsprozesse, Labor für Aerothermochemie und Verbrennungssysteme IET / ETHZ, *Jahresbericht*.
- [113] Produktinformation zu Pneumatikdüsen, Lechler, www.lechler.com (31.08.2010).
- [114] Mao, C. P., Short, J., Buelow, P., Caples, M., Siders, R., Clausen, D. (2005) *Innovative Injection and Mixing Systems for Diesel Fuel Reforming*. SECA 6th Annual Workshop, 2005, Pacific Grove, California.
- [115] Pack, S. D. (2007) An Innovative Injection and Mixing System for Diesel Fuel Reforming, *Office of Fossil Energy Fuel Cell Program, FY 2007 Annual Report*.
- [116] Produktinformation zu Air Atomising Spray Nozzles - Ultrasonic & Conventional, <http://www.tecpro.com.au/air-atomising.htm> (31.08.2010).
- [117] Park, S. H., Yoon, S. H., Lee, C. S. (2010) Effects of multiple-injection strategies on overall spray behavior, combustion, and emissions reduction characteristics of biodiesel fuel, *Applied Energy*, im Druck.
- [118] Brenn, G., Helpfö, T., Durst, F. (1997) A new apparatus for the production of monodisperse sprays at high flow rates. *Chemical Engineering Science*, **52** (2), 237-244.
- [119] Kang, I., Bae, J., Yoon, S., Yoo, Y. (2007) Performance improvement of diesel autothermal reformer by applying ultrasonic injector for effective fuel delivery. *Journal of Power Sources*, **172** (2), 845-852.
- [120] Produktinformation zu Vollkegeldüsen, Lechler, www.lechler.com (31.08.2010).
- [121] Butterworth, D., Hewitt, G.F. (1977) Two-phase flow and heat transfer.
- [122] VDI-Wärmeatlas (2006) Technical report, Verein Deutscher Ingenieur.
- [123] Nukiyama, S. (1966) The maximum and minimum values of the heat Q transmitted from metal to boiling water under atmospheric pressure. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 9(12), 1419–1433.
- [124] Thome, J.R. (2004) Engineering Databook III. Wolverine Tube.
- [125] Collier, J.G., Thome, J.R. (1996) *Convective Boiling and Condensation*, Oxford University Press.
- [126] Jeschar, R., Maibücher, L. (2010) Experimentelle Untersuchung des Wärmeübergangs bei der Verdampfungskühlung im Sprühnebel. Technical report, Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik TU Clausthal.
- [127] Puschmann, F., (2003) Experimentelle Untersuchung der Spraykühlung zur Qualitätsverbesserung durch definierte Einstellung des Wärmeübergangs, Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.
- [128] Bleiker, G. (2000) *Filmverdampfung von Einzeltropfen auf heißen Oberflächen*. Shaker Verlag.

- [129] Nishio, S., Kim, Y.-C. (1998) Heat transfer of dilute spray impinging on hot surface (simple model focusing on rebound motion and sensible heat of droplets). *International Journal of Heat and Mass Transfer* 41(24) , 4113–4119.
- [130] Fluent 6 Documentation, Fluent Inc.
- [131] Rachner, M. (1998) Die Stoffeigenschaften von Jet A-1, Institut für Antriebstechnik Köln, DLR.
- [132] R. Peters, J. Pasel, R.C. Samsun, F. Scharf, A. Tschauder und D. Stolten: Heat exchanger design for autothermal reforming of diesel, *International Journal of Hydrogen Energy* xx (2018) 1-17
- [133] Pan, K.-L. et. al. (2009) Binary droplet collision at high Weber number. *Physical Review E* 80, 036301–1 bis 036301–8.
- [134] Jasuja, A. K. (1979) Atomization of Crude and Residual Fuel Oils. *Journal of engineering for Power* 101(2) , 250–258.
- [135] Porš, Z. (2008) Reformerdesigns basierend auf ATR-9, ATR Konzepte im Rahmen des Projektes ADELHEID. Technical report, IEK-3, Forschungszentrum Jülich.
- [136] Produktinformation Hochgeschwindigkeits-Bewegungsanalyse-Mikroskop, Keyence (2010).
- [137] R. Peters, C. Wiethage, F. Scharf, A. Tschauder: *ADELHEID, 4. Zwischenbericht*, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2012, IEK-3/ BGS/ 2012/ 02, 58 S.
- [138] R. Peters, C. Wiethage, K. Löhken, J. Pasel: *ADELHEID, 5. Zwischenbericht*, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2012, IEK-3/ BGS/ 2012/ 04, 52 S.
- [139] R. Peters, C. Wiethage, R.C. Samsun, K. Löhken, J. Pasel: *ADELHEID, 6. Zwischenbericht*, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2013, IEK-3/ BGS/ 2013/ 02, 40 S.
- [140] Benke, T. (2012), Experimentelle Untersuchung der autothermen Reformierung unter Verwendung verschiedener Dieselmotorkraftstoffe, Masterarbeit, University of Applied Science Jülich, Jülich.
- [141] Pasel, J., Samsun, R.C., Peters, R. and Stolten, D. (2013), Fuel Processing of Diesel and Kerosene for Auxiliary Power Unit Applications, *energy & fuels*, 27 (8), pp 4386–4394
- [142] J. Pasel, S. Wohlrab, M. Rotov, K. Lohken, R. Peters und D. Stolten: Routes for deactivation of different autothermal reforming catalysts, *Journal of Power Sources* 325 (2016) 51-63
- [143] J. Pasel, R. C. Samsun, R. Peters, D. Stolten, *Fuel Processing with Diesel Fuel and Kerosene for APU Applications*, Proceedings of the AIChE Annual Meeting, 28.10.-2.11.12, Pittsburgh, U.S.A.
- [144] F. Scharf, R.C. Samsun, R. Peters, A. Müller, M. Müller (2012). Modellierung von Ein- und Zweistoffdüsen zur Zerstäubung von Diesel und Heizöl, *Proceedings Ölwärme-Kolloquium 2012*, Aachen
- [145] Puschmann, F. (2003) Experimentelle Untersuchung der Spraykühlung zur Qualitätsverbesserung durch definierte Einstellung des Wärmeübergangs. Dissertation Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.
- [146] Ciofalo, M. (2007) The Nukiyama curve in water spray cooling: Its derivation from temperature–time histories and its dependence on the quantities that characterize drop impact. *International Journal of Heat and Mass Transfer* Volume 50, Issues 25-26, Pages 4948-4966.

- [147] Samsun, R.C. und Peters, R. (2012), Methodologies for Fuel Cell Process Engineering in Fuel Cells Science and Engineering - Materials, Systems, Processes and Technologies, Ed. Stolten, D. und Emonts, B., Wiley-VCH, Weinheim, im Druck.
- [148] Pasel, J., Samsun, R.C., Peters, R., B. Thiele and Stolten, D. (2014), Long-term stability at fuel processing of diesel and kerosene, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (31), 18027-18036
- [149] J. Meißner; J. Pasel, R. Peters, R.C. Samsun, F. Thimm and D. Stolten: Quantitative analysis of sub-ppm traces of hydrocarbons in an ATR reformat, in preparation
- [150] Flachsenberg, D. (2017) Experimentelle Evaluierung des industriell gefertigten autothermen Reformers ATR-AH3, *Bachelorarbeit, FH Aachen*.
- [151] J. Meißner und A. Tschauder, Reaktorentwicklung und Konstruktion, in Brennstoffzellensysteme in der Luftfahrt, R. Peters (Ed.) Springer-Verlag, Berlin, 2015
- [152] Peters, R. (2015) Berechnung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten in Mischungen organischer Flüssigkeiten und Wasser mit der UNIFAC-Methode, Interner Bericht, IEK-3/BGS/2012/xx, IEK-3, Forschungszentrum Jülich, in Vorbereitung.
- [153] Tschauder, A. (2012) ADELHEID Berechnungsbericht, Interner Bericht, IEK-3/BGS/2012/01, IEK-3, Forschungszentrum Jülich.
- [154] J. Pasel, R.C. Samsun, A. Tschauder, R. Peters und D. Stolten: A novel reactor type for autothermal reforming of diesel fuel and kerosene, Applied Energy 150 (2015) 176–184
- [155] J. Pasel, J. Meißner, Z. Porš, R.C. Samsun, A. Tschauder, R. Peters, Autothermal reforming of commercial JetA-1 on a 5 kW_e scale, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 4847 – 4858
- [156] Z. Porš, J. Pasel, A. Tschauder, R. Dahl, R. Peters, and D. Stolten, Optimised Mixture Formation for Diesel, Fuel Processing, Fuel Cells 8, 2 (2008), 129–137
- [157] J. Hagen, Technische Katalyse – Eine Einführung Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1996
- [158] A.E.v.D. J.A. Moulijn, F. Kapteijn, Applied Catalysis A: General, 212 (2001) 3-16.
- [159] C.H. Bartholomew, Appl. Catal., A, 212 (2001) 17-60.
- [160] C. Kern, A. Jess, Chemie Ingenieur Technik, 78 (2006) 1033-1048.
- [161] J.A. Moulijn, A.E.v. Diepen, F. Kapteijn, Handbook of heterogeneous catalysis Kapitel 7, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KAaG, Weinheim, 2008, S. 1841.
- [162] M.R. B. Zhou, in: assisted to Hydrocarbon Technologies Inc., 2004.
- [163] M. Ferrandon, T. Krause, Applied Catalysis A: General, 311 (2006) 135-145.
- [164] J. Wei, Journal of Catalysis, 225 (2004) 116-127.
- [165] A. Erdohelyi, J. Cserenyi, F. Solymosi, J. Catal., 141 (1993) 287-299.
- [166] M.F. Mark, W.F. Maier, J. Catal., 164 (1996) 122-130.
- [167] W. Cai, F. Wang, A.C. Van Veen, H. Provendier, C. Mirodatos, W. Shen, Catalysis Today, 138 (2008) 152-156.
- [168] D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Applied Catalysis B: Environmental, 43 (2003) 345-354.
- [169] J. Kugai, V. Subramani, C.S. Song, M.H. Engelhard, Y.H. Chin, Journal of Catalysis, 238 (2006) 430-440.
- [170] A. Gutierrez, R. Karinen, S. Airaksinen, R. Kaila, A.O.I. Krause, Int. J. Hydrogen Energy, 36 (2011) 8967-8977.
- [171] W. Cai, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, W. Shen, Catalysis Communications, 8 (2007) 1588-1594.

- [172] S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K. Eguchi, *Appl. Catal.*, A, 241 (2003) 261-269.
- [173] A. Shamsi, J.P. Baltrus, J.J. Spivey, *Applied Catalysis A: General*, 293 (2005) 145-152.
- [174] M. Harada, K. Takanabe, J. Kubota, K. Domen, T. Goto, K. Akiyama, Y. Inoue, *Applied Catalysis A: General*, 371 (2009) 173-178.
- [175] J.M. Mayne, K.A. Dahlberg, T.A. Westrich, A.R. Tadd, J.W. Schwank, *Appl. Catal.*, A, 400 (2011) 203-214.
- [176] E.E. Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Catalysis Today* 53 (1999) 631-638.
- [177] C.A. Querini, M.A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U.A. Sedran, E.E. Miro, *Applied Catalysis B: Environmental*, 15 (1998) 5-19.
- [178] C.A. Querini, L.M. Cornaglia, M.A. Ulla, E.E. Miro, *Applied Catalysis B: Environmental* 20 (1999) 165-177.
- [179] J.M. Mayne, A.R. Tadd, K.A. Dahlberg, J.W. Schwank, *Journal of Catalysis*, 271 (2010) 140-152.
- [180] M. Ferrandon, J. Mawdsley, T. Krause, *Applied Catalysis A: General*, 342 (2008) 69-77.
- [181] R.K. Kaila, A. Gutiérrez, A.O.I. Krause, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (2008) 324-331.
- [182] X. Karatzas, J. Dawody, A. Grant, E.E. Svensson, L.J. Pettersson, *Appl. Catal.*, B, 101 (2011) 226-238.
- [183] X. Karatzas, K. Jansson, J. Dawody, R. Lanza, L.J. Pettersson, *Catalysis Today*, 175 (2011) 515-523.
- [184] X. Karatzas, K. Jansson, A. González, J. Dawody, L.J. Pettersson, *Applied Catalysis B: Environmental*, 106 (2011) 476-487.
- [185] X. Karatzas, D. Creaser, A. Grant, J. Dawody, L.J. Pettersson, *Catal. Today*, 164 (2011) 190-197.
- [186] C. Resini, C. Lucarelli, M. Taillades-Jacquín, K.-E. Liew, I. Gabellini, S. Albonetti, D. Wails, J. Rozière, A. Vaccari, D. Jones, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 5972-5982.
- [187] R.C. Samsun, J. Pasel, R. Peters und D. Stolten: Fuel cell systems with reforming of petroleum based and synthetic-based diesel and kerosene fuels for APU applications, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 6405 – 6421
- [188] R. Peters, C. Wiethage, K. Löhken, J. Pasel: *ADELHEID, 5. Zwischenbericht*, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2012, IEK-3/ BGS/ 2012/ 04, 52 S.
- [189] C. Wiethage, *Mobile Brenngaserzeugungssysteme mit Mitteldestillaten für Hochtemperatur-PEFC* Dissertation, RWTH Aachen, 2013, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 190, 179 S.
- [190] Mankins JC. Technology Readiness Level – A white paper, <http://ehbs.org/trl/Mankins1995.pdf>, 1995 (accessed 1. August 2011)
- [191] Pasel, J., Samsun, R.C., Menzer, R., Peters, R., Stolten, D. (2009) in *Proceedings of the Lucerne PEFC Forum*, 29 June – 2 July 2009, Eds. De Bruijn, F., Lucerne, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Switzerland.
- [192] Pasel, J., Samsun, R. C., Tschauder, A., Schmitt, D., Peters, R., Stolten D. (2005) Design and Test of a Two-Stage Water-Gas-Shift Reactor at a 5 kW_e-Scale, in *3rd European PEFC Forum*, page Poster 403.

- [193] Pasel, J., Samsun, R. C., Schmitt, D., Peters, R., Stolten, D. (2005) Test of a water-gas-shift reactor on a 3 kW_e-scale - design points for high- and low-temperature shift reaction. *J. Power Sources* **152** (1), 189–195
- [194] Lueke, L. (2009) Entwicklung und Analyse von kompakten Brenngaserzeugungssystemen für Brennstoffzellen. *Diplomarbeit, RWTH Aachen*.
- [195] Bendzulla, A. (2010) Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse. *Dissertation, RWTH Aachen*.
- [196] VDI Gesellschaft (2006), *VDI-Wärmeatlas*. 10. bearbeitete und erweiterte Auflage Springer, Berlin.
- [197] Phenolharz PF 31.5. <http://www.huettig.de/cgi-bin/riweta.cgi?nr=2702&lng=1&popup=1>. (2. September 2010).
- [198] Melamin/Phenolharz MP 183. <http://www.kern-gmbh.de/cgi-bin/riweta.cgi?nr=2721&lng=1&popup=1>. (2. September 2010)
- [199] Spittel, T. und Spittel, M. (2009) Steel symbol/number: X6CrNiMoTi17–12–2/1.4571, in *SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database* (Herausgeber Warlimont, H.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [200] Scharff, A. und Allmeier St. (2005) Temperaturabhängige Werkstoffuntersuchungen an Aluminiumlegierungen in der Umgebung von Schweißnahten, in *DVS-Berichte Band 237 - Schweißen und Schneiden* (Herausgeber DVS e.V), DVS Media GmbH
- [201] Sigracet - BBP. Datenblatt. http://www.eisenhuth.de/pdf/SIGRACET_Datenblaetter.pdf. (3. September 2010).
- [202] Samsun, R. C., Döll, C., Peters, R., Pasel, J., Stolten, D. (2009) Start-up behavior of fuel processing systems. *ECS Transactions* **17**, 599–610.
- [203] Ahmed, S., Ahluwalia, R., Lee, S.H.D., Lottes, S. (2006) A gasoline fuel processor designed to study quick-start performance. *J. Power Sources* **154** (1), 214–222.
- [204] Springmann, S., Bohnet, M., Docter, A., Lamm, A., Eigenberger, G. (2004) Cold start simulations of a gasoline based fuel processor for mobile fuel cell applications. *J. Power Sources* **128** (1), 13–24.
- [205] Yoon, S., Bae, Y., Kim S., Yoo, Y.-S. (2009) Self-sustained operation of a kW_e-class kerosene-reforming processor for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **192** (2), 360–366.
- [206] Boltzke, M., Rozumek, M., Käding, S., Pfalzgraf, M., Engl, A., Bleeker, B., Süßl, M., Bedenbecker, M., Baade, J., Lawrence, J., Günther, N. (2008) Verwendung einer Brennvorrichtung in einem Brennstoffzellensystem. Patent, EP 1923946 A1.
- [207] Liu, Y., Krause, C.L., Nguyen, K. H. (2009) Hybrid combustor for fuel processing applications. Patent, US 7578669.
- [208] Assarabowski, R. J., Breen, S. P., Lozyniak, S. A., Unkert, W., Wysocki, J. B., Yokose, M. M. (2003) Steam generator for a pem fuel cell power plant. Patent, WO 03/071188 A2.
- [209] Popham V. W., Renn, C., Scharf, M., Taylor, K. (2007) Hydrogen-producing fuel processing assemblies, heating assemblies, and methods of operating the same. Patent, US 2007/012288.
- [210] Zhao, J.L., Northrop, W.F., Bosco, W.F., Rizzo, V., Changsik, K. (2005) Start-up burner. Patent, WO 2005/113125 A2.
- [211] Goebel, S.G. (2006) Direct water vaporization for fuel processor start-up and transients. Patent, US 0112640 A1.

- [212] E.G.O. Dickschicht. <http://www.egoproducts.com/Dickschicht.441.0.html> (18. August 2010).
- [213] Kolb G. (Herausgeber) (2008) *Fuel Processing for Fuel Cells*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [214] DOE, Technical targets for Fuel Cell Systems. <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/systems.html> (25.08.2010).
- [215] Powercell product overview. <http://www.powercell.se/products/products-overview/> (25.08.2010).
- [216] Powercell FuelCell. http://www.powercell.se/wp-content/uploads/2010/04/Data_sheet_FuelCell1.pdf (20.08.2010).
- [217] Powercell PowerPac. http://www.powercell.se/wp-content/uploads/2010/04/Data_sheet_PowerPac1.pdf (20.08.2010).
- [218] Auxiliary fuel cell power generator unit. Homepage. <http://www.pole-moveo.org/pdf-projets-das/Gappac-A.pdf>. Aufgerufen am 25.08.2010.
- [219] Hérail, E., Daudou, N., Fairy, V., Lafargue-Judith, M., Coulié, J., Lecoq, S., Marty, P., Kervran, P. Bouysset, J. L., Pape, O., Bario, F., Tournier, G., Pijolat. C. (2009) GAPPAC: a HT-PEM APU running on diesel fuel. In *Fuel Cell Seminar 2009*. http://www.fuelcellseminar.com/assets/2009/DEM43-2_0200PM_Herail.pdf (03.09.2010).
- [220] Namazian, M., Lux, K., Venkataraman, G., Elder, W., Bhalarao, A., Maslach, M., Centeck, K. (2009) Compact Reliable Robust (CORE) Power System for Auxiliary Power Applications. In *Proceedings of the 2009 Ground Vehicle Systems Engineering and Technology Symposium (GVSETS)*. Altex Technologies Corporation and U.S. Army Tank-Automotive Research, Development, and Engineering Center (TARDEC).
- [221] Venkataraman, G., Namazian, M., Lux, K., Elder, W., Bhalarao, A. (2009) 1-10 kwe fuel-cell-based apu systems for distillate fuels. In *FCS 2009*. Altex Technologies Corp., Sunnyvale, CA, 2009.
- [222] Specchia, S., Tillemans, F. W. A., van den Oosterkamp, R., Saracco, G. (2005) Conceptual design and selection of a biodiesel fuel processor for a vehicle fuel cell auxiliary power unit. *Journal of Power Sources*, **145** (2, Sp. Iss. SI) , 683–690.
- [223] Springmann, S., Bohnet, M., Sommer, M., Himmen, M., Eigenberger, G. (2002) Steady-state and dynamic simulation of an autothermal gasoline reformer. *Chemical Engineering & Technology*, **26** (7), 790–796.
- [224] Sommer, M., Lamm, A., Docter, A., Agar, D. (2004) Modelling and dynamic simulation of a fuel cell system with an autothermal gasoline reformer. *Journal of Power Sources*, **127** (1-2), 313–318.
- [225] Severin, C., Pischinger, S., Ogrzewalla, J. (2005) Compact gasoline fuel processor for passenger vehicle APU. *Journal of Power Sources*, **145** (2, Sp. Iss. SI) , 675–682.
- [226] Pischinger, S., Ogrzewalla, J., Schönfelder, C. (2006) Optimierung von Luftversorgungseinheiten für Brennstoffzellensysteme in Fahrzeugantrieben. *VDI-Berichte* **1975**, 317–334, 2006.
- [227] Lio, M. (2005) Fuel cell power plant warm up. Patent, US 2005/0227129 A1.
- [228] Kamijo, M. (2009) Fuel Processing System and its Shutdown Procedure. Patent, US 007527884 B2.
- [229] Partikelfilter. <http://www.poel-tec.com/lexikon/partikelfilter.php> (30.08.2010).

- [230] Webb, C. C., Mathis, J. A. (2006) Diesel fuel burner for diesel emissions control system. Patent, US 7032376.
- [231] Jeong, S. H., Hun, S. S., Seok, H. W. (2006) Burner for regeneration of diesel particulate filter. Patent, WO 2006/137695 A1.
- [232] Sim, S. H., Jeong, S. H., Hong, W. S. (2007) Inner flame burner for regeneration of diesel particulate filter. Patent, WO 2007/01113..
- [233] Produktdatenblatt Ucotherm Fragol. http://www.fragol.de/shop/produkt_detail.php?a=id=27&u_id=5&o_id=1&PHPSESSID=bbb2980a4d155ac1f1793eca83caf89f
- [234] Bendzulla, A. (2010) Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse. *Dissertation, RWTH Aachen*.
- [235] Galati, M. (2010) Strömungstechnische Validierung des Betriebsverhaltens mehrerer HT-PEFC-Stack-Module. *Bachelorarbeit, Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich*.
- [236] Supra, J. (2010) Aktive Kühlung von Brennstoffzellen in Flugzeugsystemen – CFD Simulationen für den Typ HT-PEFC. *Diplomarbeit, RWTH Aachen*.
- [237] Wiethage, C.; Samsun, R.C.; Peters, R.; Stolten, D.: Start-up of HT-PEFC systems operating with diesel and kerosene for APU applications, *Fuel Cells* 14, 2 (2014) 266-276
- [238] VDI Gesellschaft (2006), *VDI-Wärmeatlas*. 10. bearbeitete und erweiterte Auflage Springer, Berlin.
- [239] Incropera, F.P., DeWitt, D.P. (1996) Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 4. Auflage, John Wiley & Sons, New York
- [240] Lüke, L. (2009) Entwicklung und Analyse von kompakten Brenngaserzeugungssystemen für Brennstoffzellen. *Diplomarbeit, RWTH Aachen*.
- [241] Peters, R., Wiethage, C., Scharf, F. (2010) ADELHEID, Zwischenbericht 1, IEF-3/BGS/2010/02
- [242] Tenneco, <http://www.atzonline.de/Artikel/3/9728/Dieselveerdampfer-zur-Partikelfilter-regeneration.html>, aufgerufen am 28.01.2011
- [243] Tenneco, E-Mailkontakt, November 2010
- [244] Samsun, R.C. (2008) Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen. *Dissertation, RWTH Aachen*.
- [245] Verband der TÜV e.V.. VdTÜV-Werkstoffblatt für Werkstoff Nr. 1.4876H. 2009.
- [246] Verband der TÜV e.V.. VdTÜV-Werkstoffblatt für Werkstoff Nr. 2.4633. 2002.
- [247] Verband der TÜV e.V.. VdTÜV-Werkstoffblatt für Werkstoff Nr. 2.4663. 2009.
- [248] Normenausschuss Heiz- und Raumlufttechnik im Deutschen Institut für Normung. DIN 4754 - Wärmeübertragungsanlagen mit organischen Wärmeträgern. 1994.
- [249] W. Wagner. *Wärmeträgertechnik mit organischen Medien*. Verlag Dr. Resch, 6. Auflage, 1997.
- [250] C. Wiethage. *Mobile Brenngaserzeugungssysteme mit Mitteldestillaten für die Hochtemperatur-PEFC*. Dissertation, RWTH Aachen, in Vorbereitung.
- [251] L. Lueke. Entwicklung und Analyse von kompakten Brenngaserzeugungssystemen für Brennstoffzellen. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 2009.
- [252] BASF. Celtec MEAs: Membrane Electro Assemblies for High Temperature PEM Fuel Cells. 2012. Datenblatt.
- [253] Sigracet - BBP. Datenblatt Online. Hersteller Eisenhuth. http://www.eisenhuth.de/pdf/SIGRACET_Datenblaetter.pdf. Aufgerufen am 03.09.2010.
- [254] R.C. Samsun., C. Döll, R. Peters, J. Pasel und D. Stolten. Start-up behavior of fuel processing systems. In *ECS Transactions*, Band 17, Seiten 599-610, 2009.

- [255] S. Yoon, Y. Bae, S. Kim und Y.S. Yoo. Self-sustained operation of a kW(e)-class kerosene-reforming processor for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 192(20):360-366, 2009.
- [256] J.L. Zhao, W.F. Northrop, T. Bosco, V. Rizzo and C. Kim. Start-up burner. Patent, WO 2005/113125 A2, 2005.
- [257] E.G.O. E.G.O. Dickschicht. <http://www.egoproducts.com/Dickschicht.441.0.html>. Aufgerufen am 18.08.2010.
- [258] W. Dabelstein, A. Reglitzky, A. Schütze und K. Reders. Automotive Fuels. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Weinheim, 2000.
- [259] Leistungsdaten Kompressorbetrieb. 2012. Kennlinie des Luftverdichters, aufgenommen vom Brenner-Hersteller.
- [260] Europäisches Parlament und der Rat der Europäischen Union. Verordnung (EG) Nr. 595/2009 über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen und Motoren hinsichtlich der Emissionen von schweren Nutzfahrzeugen (Euro VI). 2009. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:188:0001:0013:DE:PDF>. Aufgerufen am 09.04.2012.
- [261] DieselNet. European Transient Cycle. 2000. <http://www.dieselnet.com/standards/cycles/etc.php>. Aufgerufen am 19.04.2012.
- [262] Elmo-Rietschle, <http://www.gd-elmorietschle.de/section.aspx?id=9490&langtype=1031&mi=692>, aufgerufen am 28.01.2011
- [263] Rotrex, http://www.rotrex-deutschland.de/images/stories/pdf/Rotrex_Technical_Datasheet_C15_Range_V4.0.pdf, aufgerufen am 28.01.2011
- [264] Becker, <http://www.becker-international.com/index.php?id=1>, aufgerufen am 28.01.2011
- [265] GUT mbh, <http://www.gutmbh.de/SKVM.htm>, aufgerufen am 28.01.2011
- [266] Pors, Z., (2005) Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen. *Dissertation, RWTH Aachen*.
- [267] Pasel J., Meissner, J., Porš, Z., R.C., Tschauder A., Peters, R. (2007) Autothermal reforming of commercial Jet A-1 on a 5 kW_e scale. *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (18), 4847–4858.
- [268] Soravia, S., Orth, A. (2009) Design of Experiments. In *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag Weinheim.
- [269] Gimpel, B. (2011) Design of Experiments mit Statgraphics Centurion. Skript
- [270] R.C. Samsun, D. Krekel, J. Pasel, M. Prawitz, R. Peters und D. Stolten: A diesel fuel processor for fuel-cell-based auxiliary power unit applications, *Journal of Power Sources* 355 (2017) 44-52
- [271] R.C. Samsun, C. Wiethage, J.Pasel, Janßen, H., Lehnert, W., Peters, R., HT-PEFC systems operating with diesel and kerosene for APU application, *Energy Procedia*, 29: 541-551, 2012.
- [272] B. Emonts, L. Blum, T. Grube, W. Lehnert, J. Mergel, M. Müller und R. Peters. *Technical Advancement of Fuel-Cell Research and Development*, In: D. Stolten und B. Emonts (Herausgeber): *Fuel Cell Science and Engineering*. Band 1. Wiley-VCH, Weinheim, 2012, Seiten 3-42

- [273] C. Severin, S. Pischinger und J. Ogrzewalla. Compact gasoline fuel processor for passenger vehicle APU. *Journal of Power Sources*, 145 (2, Sp. Iss. SI):675–682, Aug 2005.
- [274] Q. Ming, P. Irving, J. Berry und A. Reis. Diesel reformer - a key component for a truck fuel cell APU. *Fuel Cells Bulletin*, Seiten 12–15, 2010.
- [275] E. Ramschak. SOFC APU Entwicklung der AVL. Präsentation beim „Workshop Brennstoffzellen“ der Austrian Energy Agency, 2008.
- [276] J. Rechberger. SOFC APU Development at AVL. Präsentation beim Fuel Cell Seminar, 2009. http://www.fuelcellseminar.com/assets/2009/JuergenRechberger_HRD34-1.pdf. Aufgerufen am 15.06.2011.
- [277] E. Ramschak. AVL's Fuel Cell Activities. Präsentation beim „Workshop Advanced Fuel Cells“ der Austrian Energy Agency, 2010. http://dev.energyagency.at/fileadmin/aea/pdf/publikationen/veranstaltungen/Advanced_Fuel_Cells/AVL%20Vortrag%20fuer%20IEA%20Workshop%201_September%202010%20TUG.pdf. Aufgerufen am 14.06.2011.
- [278] J. Dawody. FCGEN Project presentation, Programme Review Day 2012 “Joint Undertaking: Fuel cells and hydrogen, Brüssel, 28.-29.11.2012
- [279] US Department of Energy. DOE Hydrogen Program Report - Revised APU Targets, 2010. http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/11001_apu_targets.pdf. Aufgerufen am 31.05.2012.
- [280] J. Pasel, R.C. Samsun, A. Tschauder, R. Peters und D. Stolten: Advances in autothermal reformer design, *Applied Energy* 198 (2017) 88-98
- [281] J. Meißner, J. Pasel, R. Peters, R.C. Samsun, A. Tschauder, D. Stolten: Elimination of by-products of autothermal diesel reforming, *Chemical Engineering Journal* 306 (2016) 107-116
- [282] D. Krekel, R.C. Samsun, J. Pasel, M. Prawitz, R. Peters und D. Stolten: Operating strategies for fuel processing systems with a focus on water-gas shift reactor stability, *Applied Energy* 164 (2016) 540-552
- [283] J. Meißner, J. Pasel, R.C. Samsun, R. Peters und D. Stolten: Start-Up and Load-Change Behavior of a Catalytic Burner for a Fuel-Cell-Based APU for Diesel Fuel, *Fuel Cells* 15, 1 (2015) 15–26
- [284] R.C. Samsun, C. Krupp, S. Baltzer, B. Gnörich, R. Peters und D. Stolten: A battery-fuel cell hybrid auxiliary power unit for trucks: Analysis of direct and indirect hybrid configurations, *Energy Conversion and Management* 127 (2016) 312-323
- [285] R.C. Samsun, C. Krupp, A. Tschauder, R. Peters und D. Stolten: Electrical start-up for diesel fuel processing in a fuel-cell-based auxiliary power unit, *Journal of Power Sources* 302 (2016) 315-323

Band / Volume 435

**Alterungs- und fehlertolerante optimale Betriebsführung
eines Direktmethanol-Brennstoffzellensystems**

R. Keller (2018), XX, 175 pp

ISBN: 978-3-95806-355-6

Band / Volume 436

**Chamber study of biogenic volatile organic compounds:
plant emission, oxidation products and their OH reactivity**

Y. Zhujun (2018), ix, 139 pp

ISBN: 978-3-95806-356-3

Band / Volume 437

Characterization of High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells

Y. Rahim (2018), iii, 162 pp

ISBN: 978-3-95806-359-4

Band / Volume 438

**Lattice Boltzmann Simulation in Components of
Polymer Electrolyte Fuel Cell**

J. Yu (2018), ii, 173 pp

ISBN: 978-3-95806-360-0

Band / Volume 439

Quantitative Luminescence Imaging of Solar Cells

V. Huhn (2018), 155 pp

ISBN: 978-3-95806-363-1

Band / Volume 440

**Characterization of Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole
Membranes**

Y. Lin (2018), II, IV, 140 pp

ISBN: 978-3-95806-364-8

Band / Volume 441

Degradation Study of SOC Stacks with Impedance Spectroscopy

Y. Yan (2018), 135 pp

ISBN: 978-3-95806-367-9

Band / Volume 442

Future Grid Load of the Residential Building Sector

L. Kotzur (2018), xxi, 213 pp

ISBN: 978-3-95806-370-9

Band / Volume 443

Yttriumoxid-Dünnschichten als Tritium-Permeationsbarriere

J. Engels (2018), 252 pp

ISBN: 978-3-95806-371-6

Band / Volume 444

Inverse conditioning of a high resolution integrated terrestrial model at the hillslope scale: the role of input data quality and model structural errors

S. Gebler (2018), xxii, 160 pp

ISBN: 978-3-95806-372-3

Band / Volume 445

Cathode Stability and Processing in Inert Substrate-Supported Solid Oxide Fuel Cells

E. Matte (2018), viii, 178 pp

ISBN: 978-3-95806-373-0

Band / Volume 446

Aging and Degradation Behavior of Electrode Materials in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)

X. Yin (2018), x, 103 pp

ISBN: 978-3-95806-374-7

Band / Volume 447

TRENDS 2017

Transition to Renewable Energy Devices and Systems

D. Stolten, R. Peters (Eds.) (2018), 206 pp

ISBN: 978-3-95806-376-1

Band / Volume 448

3D simulation of impurity transport in a fusion edge plasma using a massively parallel Monte-Carlo code

J. Romazanov (2018), xvi, 149 pp

ISBN: 978-3-95806-377-8

Band / Volume 449

Projektbericht Adelheid – aus dem Labor heraus in die Lüfte

R. Peters, J. Pasel, R. C. Samsun, A. Tschauder, C. Wiethage, F. Scharf,

D. Stolten (2018), xxi, 321 pp

ISBN: 978-3-95806-378-5

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 449
ISBN 978-3-95806-378-5