

Brennstoffzellensysteme
auf Basis
regenerativer Energieträger

Von der Fakultät für Energie-, Verfahrens- und Biotechnik
der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Heike Grüner

aus Ulm

Hauptberichter: Prof. Dr. techn. G. Scheffknecht
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. W. Tillmetz

Tag der mündlichen Prüfung: 22.04.2010

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	5
Kurzfassung	8
Abstract	9
1 Einleitung und Problemstellung	11
2 Grundlagen	13
2.1 Brennstoffzellen-Gesamtsysteme	13
2.2 Brennstoffzellen	16
2.3 Übersicht über die verwendeten Brennstoffe	21
2.3.1 Herstellungsmechanismen der verwendeten Brennstoffe	23
2.4 Flammenlose Oxidation (FLOX [®])	29
3 Wasserstoff-Erzeugung	34
3.1 Übersicht	34
3.2 Dampfreformierung der selektierten Brennstoffe	39
4 Ergebnisse Brennstoffselektion	48
4.1 Brennstoffreformierbarkeit	48
4.1.1 Dimethylether / Methanol	49
4.1.2 Ethanol	52
4.2 Gesamtsystemsimulation	60
4.3 „Well-to-Tank“-Wirkungsgrad	67
4.4 Fazit Brennstoffselektion	69
5 Reformerbetrieb	72
5.1 FLOX [®] -Reformer	72
5.2 Zeitlicher Versuchsverlauf DME-Betrieb	73
5.3 Variation der Reformerleistung	76

5.4	Variation des s/c-Verhältnisses	78
6	Gesamtsystembetrieb	81
6.1	Versuchsbedingungen	82
6.2	Ergebnisse im DME-Betrieb	86
6.3	Vergleich DME-Betrieb mit Simulation	89
6.4	Erdgas-Betrieb und Vergleich mit Simulation	91
6.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	93
7	Zusammenfassung und Ausblick	97
A	Anhang	103
A.1	Steaming	103
A.2	Simulationsfließbilder der einzelnen Brennstoffe	103
A.3	Wechselrichterwirkungsgrade und Peripherieverluste	108
A.4	Vergleich Simulation und Betrieb Erdgas	108
	Literaturverzeichnis	109
	Danksagung	114

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Symbole

c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	kJ/kgK
F	Faraday Konstante	As/mol
ΔG	Freie Gibbs'sche Enthalpie	kJ
h	spezifische Enthalpie	kJ/m^3
H_o	Brennwert	kJ/mol
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	kJ/mol
H_u	Heizwert	kJ/mol
K_v	Abgasrezirkulationsverhältnis	-
LHV	Lower Heating Value	kJ/mol
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
\dot{n}	Stoffmengenstrom	mol/s
P	Leistung	W
$\frac{S}{C}$	Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis (steam to carbon ratio)	mol/mol
S	Entropie	kJ/K
S_R	Stöchiometriezahl	-
SV	Space Velocity	$1/\text{h}$
T	Temperatur	K
U	Spannung	V
V	Volumen	m^3
\dot{V}	Volumenstrom	m^3/s
X	Umsatz	$\%$
y_j	Molenbruch	$\text{mol}_i/\text{mol}_{\text{ges}}$
η	Wirkungsgrad	$\%$
z	Anzahl der übertragenen Elektronen	-

Indizes

0	Standardbedingungen
ad	adiabatisch
A	Abgas
An,ex	Anodenabgas
B	Brennstoff
BG	Brenngas
el	elektrisch
ges	gesamt
L	Luft
o	oben
Ref	Reformierung
rev	Reversibel
rez	rezykliert
spez	spezifisch
u	unten

Abkürzungen

AFC	Alkaline Fuel Cell
ATR	Autotherme Reformierung
BtL	Biomass to Liquid
BZ	Brennstoffzelle
DME	Dimethylether
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
EtOH	Ethanol
FAME	Fatty Acid Methyl Ester (Biodiesel)
Feed	Feedgas
FT-KW	Fischer-Tropsch-Kohlenwasserstoffe

GGW	Gleichgewicht
HT	Hochtemperatur
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membrane Electrode Assembly
MeOH	Methanol
MTBE	Methyl-Tertiär-Butylether
NaWaRo	Nachwachsende Rohstoffe
NT	Niedertemperatur
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEM / PEMFC	Polymer Electrolyte (Membrane) Fuel Cell
PEV	Primärenergieverbrauch
POX	Partielle Oxidation
SNG	Substitute Natural Gas
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SR	Steam Reformer

Kurzfassung

Der Einsatz von regenerativen Energieträgern in Brennstoffzellensystemen ermöglicht eine beachtliche Reduzierung von Treibhausgasemissionen im Vergleich zur konventionellen Strom- und Wärmegewinnung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der am besten geeignete, nicht-leitungsgebundene regenerative Energieträger für ein stationäres PEM-Brennstoffzellen-BHKW identifiziert und ein ursprünglich auf Erdgas basierendes Gesamtsystem mit diesem Energieträger charakterisiert. Als leicht speicherbare Energieträger kommen dabei Methanol, Ethanol und Dimethylether (DME) sowie Pflanzenöl, Biodiesel und flüssige synthetische Kohlenwasserstoffe in Frage. Aus diesen wurden Methanol, Ethanol und DME vorselektiert und hinsichtlich der Brennstoffherstellung (Well-to-Tank-Wirkungsgrad) und -reformierung sowie der simulierten Gesamtsystemeffizienz und -komplexität bewertet. Bei vergleichbaren Werten in der Brennstoffherstellung sowie in der Systemeffizienz lässt sich dabei die Aussage treffen, dass grundsätzlich alle drei genannten Brennstoffe für ein stationäres PEM-Brennstoffzellen-BHKW geeignet sind. Die geringe Systemkomplexität sowie die einfache Dampfreformierung von DME führten zu dessen Auswahl als dem am besten geeigneten, nicht-leitungsgebundenen regenerativen Energieträger für ein stationäres Brennstoffzellensystem. Anschließend erfolgten die Charakterisierung des Gesamtsystems im DME-Betrieb sowie der Vergleich des Systems im Betrieb mit Erdgas. Erdgas diente dabei als Ersatz für biogenes Erdgassubstitut (SNG), welches stellvertretend für den Einsatz leitungsgebundener regenerativer Energieträger steht.

Abstract

The utilisation of renewable fuels for fuel cell systems provides a considerable reduction of greenhouse gas emissions compared to conventional power generation. The goal of this thesis was the selection of the most promising renewable, non gas grid-bounded fuel for stationary μ -CHP fuel cell systems, and the characterization of a PEM fuel cell system with the selected fuel. Promising fuel candidates which can easily be stored are methanol, ethanol and dimethyl-ether (DME) as well as vegetable oil, bio-diesel and liquid synthetic hydrocarbon fuels. Within the project, methanol, ethanol and DME were preselected and benchmarked in terms of fuel production potential, fuel reforming aspects as well as FC system efficiency and complexity. In principal each of these fuels is applicable at comparable fuel production and system efficiency values. System complexity and fuel reforming issues led to the selection of DME as the most promising fuel. Then the PEM fuel cell system was operated and characterized with the selected fuel. The results of the DME-operated system were compared to results of the system, operated with natural gas. Natural gas was used as an alternative for Substitute Natural Gas (SNG), which represents the gas grid-bounded renewable fuels.

1 Einleitung und Problemstellung

Ein Großteil der heutigen Energieversorgung basiert auf der Nutzung fossiler Energieträger. Die damit verbundenen ökologischen Auswirkungen sowie die knapper werdenden Ressourcen machen, u. a. im Hinblick auf den weltweit ansteigenden Energiebedarf bedingt durch die wachsende Weltbevölkerung sowie die zunehmende Industrialisierung der Schwellen- und Entwicklungsländer ein Umdenken in der Energiepolitik notwendig. In dem am 16.02.2005 in Kraft getretenen Kyoto-Protokoll hat sich Deutschland verpflichtet, seine CO₂-Emissionen im Zeitraum von 2008 bis 2012 um 21% gegenüber dem Niveau von 1990 zu reduzieren.

Ein großes Einsparpotenzial bei der dezentralen Strom- und Wärmeversorgung bietet dabei die Kraft-Wärme-Kopplung in Kombination mit der Brennstoffzellentechnologie, im Bereich der stationären Energieversorgung u. a. mit einer PEM-Brennstoffzelle. Diese zeichnet sich durch ein gutes dynamisches Lastverhalten, schnelle Anfahrbedingungen und einen hohen elektrischen Wirkungsgrad auch im Teillastbereich aus. Dies macht die Brennstoffzellentechnologie für den Einsatz in dezentralen Blockheizkraftwerken (BHKW) interessant.

In den letzten Jahren wurden vielfach BZ-BHKW-Systeme zur stationären Hausenergieversorgung, welche auf dem fossilen Brennstoff Erdgas basieren, entwickelt und erprobt. Diese bestehen im Allgemeinen aus einem Gaserzeugungssystem (Reformer mit nachgeschalteter Gasfeinreinigung) sowie einem Brennstoffzellensystem. Langfristiges Ziel in dem Bereich der Hausenergieversorgung ist der Ersatz der etablierten Brennstoffe Erdgas, Heizöl und Flüssiggas durch regenerative Brennstoffe. Dabei sollten die vorhandenen Verteilerstrukturen nach Möglichkeit erhalten bleiben. Der Einspareffekt der Brennstoffzellentechnologie kann in Zukunft unter Verwendung regenerativer Energieträger einen weiteren deutlichen Beitrag zur klimaneutralen Strom- und Wärmebereitstellung leisten. Die Ergebnisse der auf Erdgas basierenden BZ-BHKWs lassen sich auf den Betrieb mit einem biogenen Erdgassubstitut (SNG) übertragen. Für den Betrieb eines BZ-BHKWs mit nicht-

leitungsgebundenen, leicht speicherbaren Energieträgern existierten bisher noch keine Entscheidungsgrundlagen bezüglich geeigneter Energieträger.

Als regenerative speicherbare Energieträger kommen dabei Methanol, Ethanol und Dimethylether (DME) sowie Pflanzenöl, Biodiesel und flüssige synthetische Kraftstoffe in Frage.

Ziel dieser Arbeit war es, den am besten geeigneten regenerativen, nicht-leitungsgebundenen Energieträger für ein BZ-BHKW-System zur stationären Hausenergieversorgung zu identifizieren. Durch Versuche zur Dampfreformierung der ausgewählten Brennstoffe, sowie durch Systemsimulationen (Prozesskette des verwendeten Brennstoffzellen-BHKWs) und Betrachtungen des „Well-to-Tank“-Wirkungsgrades bei der Brennstoffherstellung wurde der am besten geeignete Brennstoff ermittelt. Das auf Erdgas basierende 4,2 kW_e BZ-System wurde daraufhin mit diesem Energieträger betrieben und charakterisiert und mit dem auf Erdgas basierenden Referenzsystem verglichen.

2 Grundlagen

Derzeit werden ca. 12 % des in Deutschland produzierten Stroms durch Kraft-Wärme-Kopplung gedeckt [IKEP]. Diese Technologie der gemeinsamen Erzeugung und Nutzung von Strom und Wärme fand bislang nur in kleineren dezentralen Kraftwerken mit angeschlossenen Wärmenetzen oder in der Versorgung größerer Objekte v. a. in der Industrie oder in öffentlichen Gebäuden Verwendung, da für den kleinen Leistungsbereich, welcher für Wohngebäude charakteristisch ist, kaum geeignete Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen vorhanden waren. Diese Lücke kann durch die Brennstoffzellentechnologie geschlossen werden.

2.1 Brennstoffzellen-Gesamtsysteme

Im Rahmen des vom Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS) am 23.09.2008 gestarteten Projekts „Callux“ wird die Technologie der dezentralen Energieversorgung im bundesweit größten Praxistest von Brennstoffzellen-Heizgeräten im kleinen Leistungsbereich vorangetrieben [Ca]. Daran sind sowohl Gerätehersteller als auch Energieversorger beteiligt. Allen dort verwendeten Geräten ist die Nutzung von Erdgas als Brennstoff gemeinsam. Die Geräte, welche mit einer PEM-Brennstoffzelle (Polymer Electrolyte Membrane) arbeiten, lassen sich im Allgemeinen in ein Gaserzeugungs- sowie ein Brennstoffzellensubsystem unterteilen. Dabei wird der für die Brennstoffzelle benötigte Wasserstoff in einem Reformer durch Umwandlung von (entschwefeltem) Erdgas und Wasserdampf erzeugt. Das dabei entstehende Reformat enthält neben Wasserstoff auch Kohlenmonoxid und -dioxid. Da das Kohlenmonoxid eine schädigende Wirkung für die Katalysatorbeschichtung der PEM-Brennstoffzelle hat, muss es vor Eintritt des Reformats in die Brennstoffzelle entfernt werden. Dies geschieht in verschiedenen Reinigungsstufen. Dabei wird der CO-Gehalt auf Werte kleiner 20 ppm reduziert.

Das gereinigte wasserstoffreiche Gas wird in der Brennstoffzelle mit Luftsauerstoff zu Strom und Wärme umgesetzt. Mit Hilfe eines Wechselrichters wird der erzeugte

Gleichstrom in Wechselstrom umgewandelt und entweder direkt im Haus verbraucht oder ins Netz eingespeist. Die bei der Reaktion entstehende Wärme wird mittels Wärmetauschern abgeführt und dient der Wärme- bzw. der Warmwasserversorgung.

Bei dem in der Arbeit verwendeten Brennstoffzellen-Gesamtsystem handelt es sich um einen ursprünglich für Erdgas ausgelegten Prototypen.

Die folgende Abbildung zeigt eine vereinfachte Darstellung des Aufbaus des Gaserzeugungssubsystems.

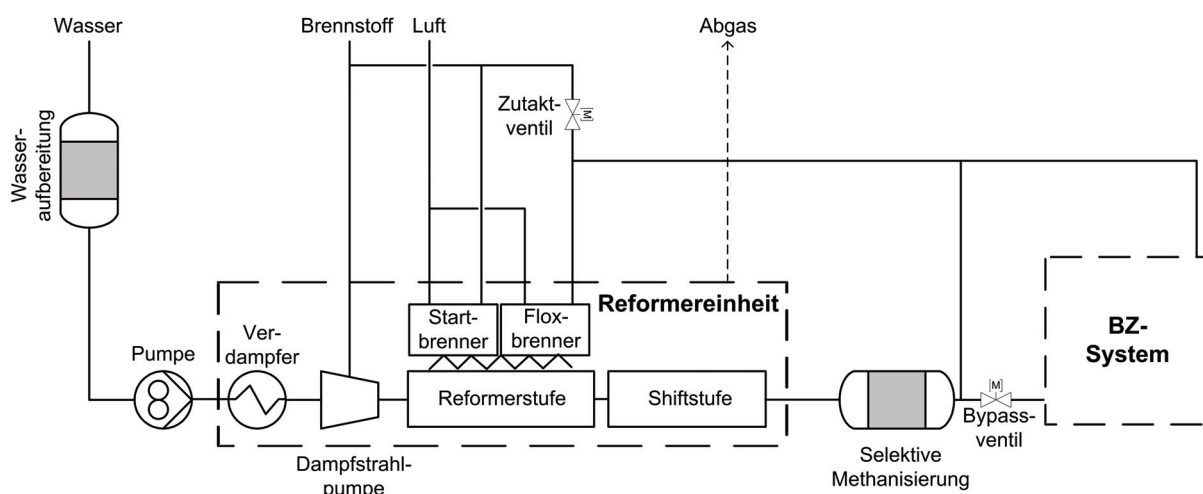


Abb. 2-1: Schema der Gaserzeugungseinheit des verwendeten BZ-BHKWs.

Die Gaserzeugungseinheit setzt sich aus der Reformereinheit, bestehend aus einem FLOX[®]-Dampfreformer (FLOX[®]: flammenlose Oxidation, siehe Kapitel 2.4) mit integrierter Shift-Stufe sowie einer nachgeschalteten selektiven CO-Methanisierung zur Gasfeinreinigung zusammen. Während der Reaktor in der Startphase durch einen Startbrenner aufgeheizt wird, erfolgt die Wärmebereitstellung im Reformerbetrieb durch einen FLOX[®]-Brenner. Dessen hohe Brenngasflexibilität erlaubt sowohl die Umsetzung der regenerativen Brennstoffe als auch von Reformat- und Anodenrestgas. Das dem Reformer zudosierte Wasser wird in einem internen Verdampfer verdampft und in einer Dampfstrahlpumpe entspannt. Dort wird der zur Reformierung eingesetzte Brennstoff angesaugt. Das Brennstoff-Wasserdampfgemisch wird refor-

miert und in der Shift-Stufe weiter umgesetzt. In der anschließenden selektiven CO-Methanisierung wird der Kohlenmonoxidgehalt auf unter 20 ppm reduziert um ein brennstoffzellentaugliches Gas zu erhalten.

Bei ausreichend niedrigem Kohlenmonoxidgehalt tritt das wasserstoffreiche Reformatgas in das Brennstoffzellensubsystem ein. Abb. 2-2 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten BZ-Systems. Mit einer Airbleed-Pumpe wird dem Reformat Luft zudosiert, durch welche das restliche Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid aufoxidiert wird. Die kathodenseitig benötigte Luft wird durch ein Gebläse zugeführt und vor Eintritt in die Brennstoffzelle in einem Feuchte-Wärme-Tauscher erwärmt und befeuchtet. Der nicht umgesetzte Teil des Reformats tritt als Anodenrestgas aus der Brennstoffzelle aus und dient der Beheizung des Reformers. Um die bei der Reaktion entstehende Wärme abzuführen, wird die Brennstoffzelle durch einen Brennstoffzellen-internen Kühlwasserkreislauf gekühlt. Dieser ist mit einem äußeren Kühlwasserkreislauf verbunden, welcher zusätzliche Wärme u. a. aus dem Reformat aufnimmt.

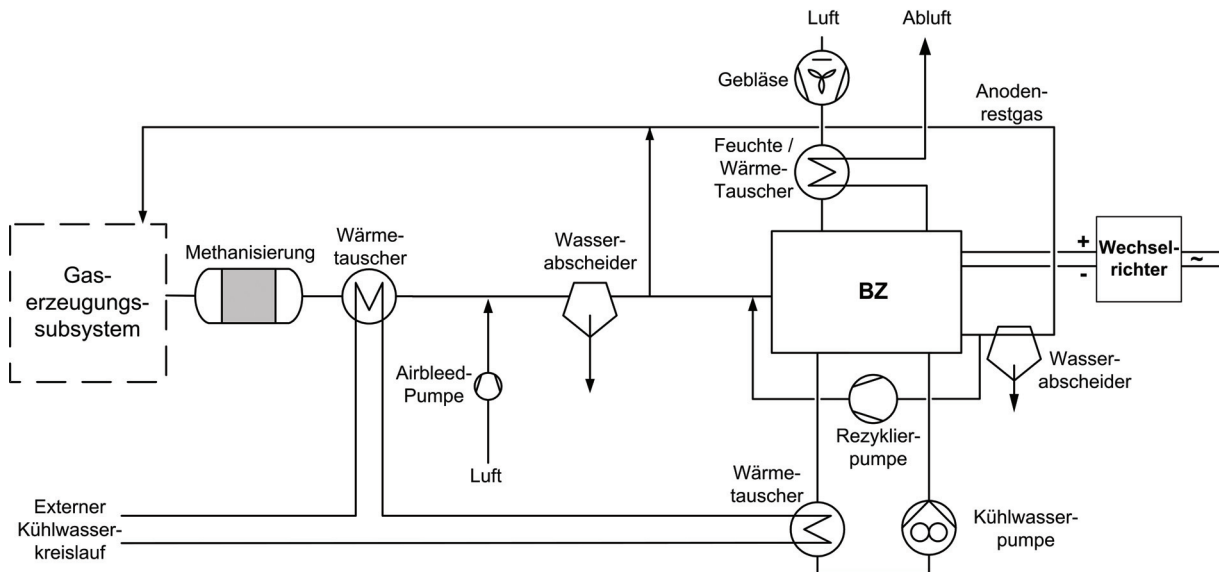


Abb. 2-2: Schema des Brennstoffzellensubsystems des verwendeten BZ-BHKWs.

2.2 Brennstoffzellen

Eine Brennstoffzelle ist wie eine Batterie oder ein Akkumulator ein galvanisches Element. Während die chemische Energie einer Batterie bzw. eines Akkumulators im Element selber gespeichert ist, werden die Reaktanden bei einer Brennstoffzelle kontinuierlich von außen zugeführt. Dabei wird die chemische Energie des Brennstoffs durch kalte, elektrochemische Verbrennung direkt in elektrische Energie umgewandelt. Im Gegensatz zur herkömmlichen Stromerzeugung, bei welcher die Energieumwandlung über die Zwischenschritte thermische und kinetische Energie erfolgt, ist die Gewinnung elektrischer Energie durch eine Brennstoffzelle somit nicht durch den Carnot-Prozess limitiert. Der Carnot-Wirkungsgrad gibt den höchsten, theoretisch möglichen Wirkungsgrad bei der Umwandlung von Wärmeenergie in elektrische Energie an und ist nach folgender Gleichung definiert:

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_o - T_u}{T_o} \quad \text{Gl. 2-1}$$

Dabei gibt T_o die oberste und T_u die unterste Temperatur im Prozess wieder.

Der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle dagegen ergibt sich aus dem Quotienten der freien Reaktionsenthalpie ΔG und der Reaktionsenthalpie ΔH :

$$\eta_{\text{BZ}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad \text{Gl. 2-2}$$

Für die Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle ergibt sich dabei ein maximal möglicher Wirkungsgrad von $\eta_{\text{BZ,max}} = 83,3 \%$. Abb. 2-3 gibt eine Übersicht über die theoretisch maximalen Wirkungsgrade des Carnot-Prozesses sowie der Brennstoffzelle.

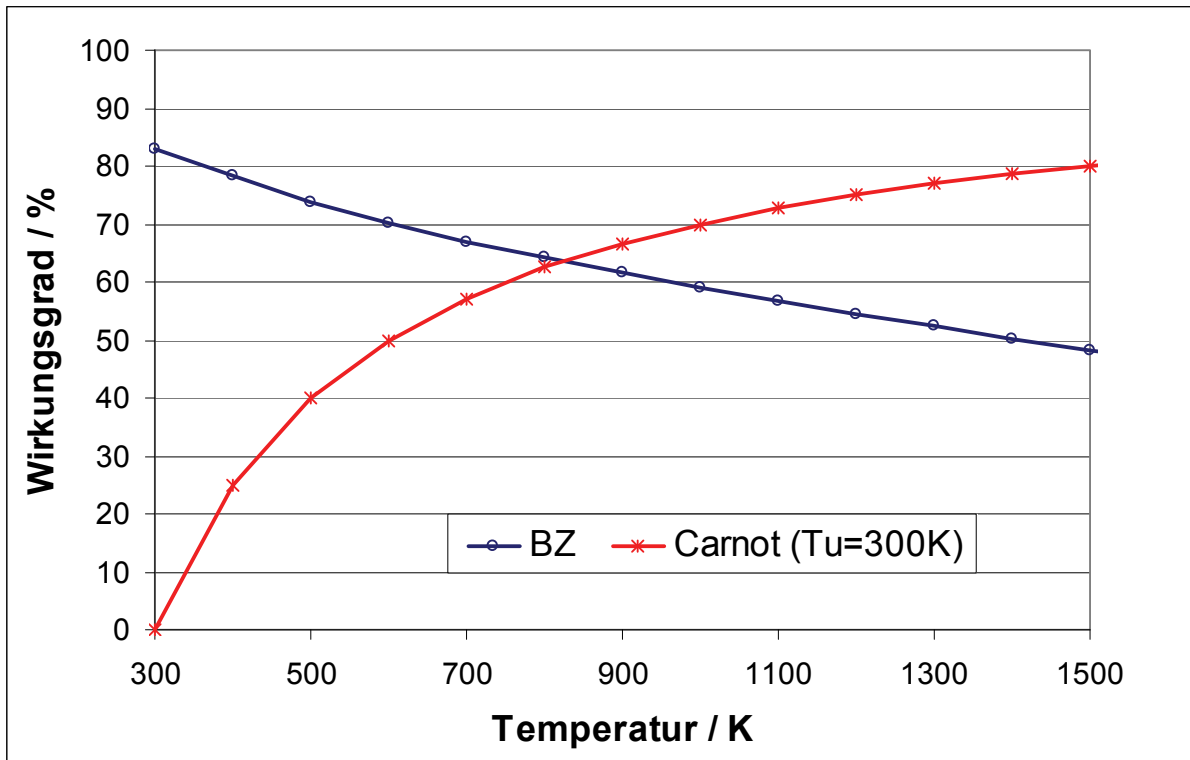


Abb. 2-3: Vergleich der theoretischen Wirkungsgrade einer H₂-O₂-Brennstoffzelle mit dem Carnot-Prozess (T_u = 300 K).

Die Funktionsweise einer Brennstoffzelle basiert auf der räumlich durch einen Elektrolyten getrennten Zufuhr der Reaktanden. Während der Brennstoff auf der Anodenseite oxidiert wird, findet die Reduktion des Sauerstoffs auf der Kathodenseite der Brennstoffzelle statt. Eine Unterscheidung der Brennstoffzellen kann nach Brennstoff, Art des Elektrolyten oder Betriebstemperatur erfolgen. Je nach Elektrolyt lassen sich verschiedene Brennstoffzellentypen unterscheiden, welche im Allgemeinen in Hoch- und Niedertemperaturbrennstoffzellen eingeteilt werden. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die verschiedenen Brennstoffzellensysteme und deren vorwiegende Anwendungsgebiete.

Tab. 2-1: Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellentypen nach [Lar], ergänzt.

	Niedertemperatur				Hochtemperatur		
BZ-Typ	AFC – Alkaline Fuel Cell	PEMFC – Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell		DMFC – Direct Methanol Fuel Cell	PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell	MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell	SOFC – Solid Oxide Fuel Cell
		Niedertemp. (NT)	Hochtemp. (HT)				
Elektrolyt	KOH(aq)	sulfonierte Polymermembran	Polybenzimidazolmembran	sulfonierte Polymermembran	H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃
Ladungsträger	OH ⁻	H ⁺		H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Temperaturniveau [°C]	50 – 200	30 – 80	130 – 200	20 – 90	ca. 220	ca. 650	500 – 1000
Brenngas	H ₂ , reinst	H ₂		CH ₃ OH	H ₂	H ₂ , CO, CH ₄	H ₂ , CO, CH ₄
Oxidant	O ₂ , reinst	O ₂ , Luft		O ₂ , Luft	O ₂ , Luft	O ₂ , Luft	O ₂ , Luft
Anwendungsgebiete	Raumfahrt, Militär	mobil, stationär		mobil, stationär	stationär	stationär	stationär

Im Folgenden wird näher auf die im Gesamtsystem verwendete Niedertemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (NT-PEM-BZ) eingegangen.

Die eigentliche NT-PEM-BZ besteht aus der so genannten Membran-Elektroden-Einheit (MEA – membrane electrode assembly). Diese setzt sich aus einer protonenleitenden Membran, den Katalysatorschichten und der Gasdiffusionsschicht zusammen.

Die als Elektrolyt verwendete, elektrisch isolierende und protonenleitende Polymer-Membran sorgt für die räumliche Trennung der beiden Elektroden. Die Zufuhr des Wasserstoffs bzw. des wasserstoffreichen Reformatgases erfolgt auf der Anodenseite der Zelle, wobei der Brennstoff durch die Gasdiffusionsschicht hindurch diffundiert und am Katalysator chemisorbiert und oxidiert wird. Während die Protonen durch den

Elektrolyten hindurchwandern, fließen die frei gewordenen Elektronen über einen äußeren Stromkreis zur Kathode. Dort wird der zugeführte (Luft-) Sauerstoff an der Katalysatorschicht adsorbiert und durch die übertragenen Elektronen reduziert. Dieser reagiert zusammen mit den zum Ladungsausgleich durch die Membran gewanderten Protonen zu Wasser als Reaktionsprodukt. Die dabei ablaufenden Teilreaktionen sowie die Gesamtreaktionen lassen sich durch folgende Reaktionsgleichungen darstellen:



Bei Stromfluss durch einen Verbraucher sinkt die elektrische Spannung der H_2/O_2 -Zelle auf Grund von Überspannungen und ohmschen Verlusten je nach gezogenem Strom auf ca. 0,7 V. Daher werden für technische Anwendungen mehrere Zellen zu Zellstapeln, so genannten Brennstoffzellenstacks, zusammengesetzt. Zwischen den einzelnen Zellen befinden sich sog. Bipolarplatten als Bindeglied. Diese dienen sowohl der Zufuhr der Reaktanden als auch der Stromabnahme und Kühlung. Sie bestehen aus Edelstahl oder Graphit-Kompositen mit einer Gasverteilungsstruktur.

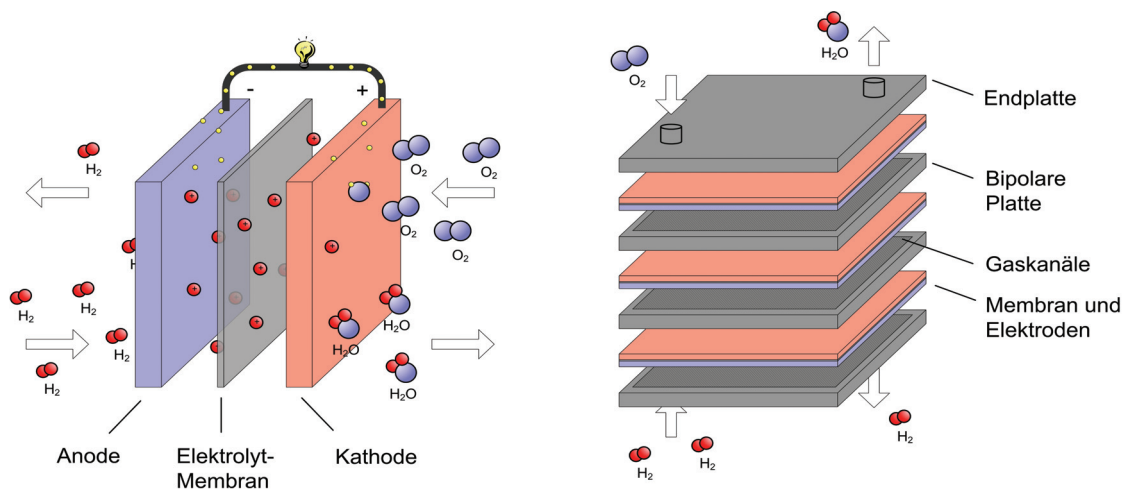


Abb. 2-4: Links: Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle; rechts: Aufbau eines Brennstoffzellenstacks [Fei].

Zusätzlich sind neben dem eigentlichen Brennstoffzellenstack noch weitere periphere Komponenten wie z. B. Feuchte-Wärme-Tauscher für den Betrieb notwendig.

Die mit steigender Stromentnahme sinkende Spannung der Brennstoffzelle lässt sich in einem Strom-Spannungs-Diagramm darstellen und ergibt die sog. U-I-Kennlinie der Brennstoffzelle, siehe Abb. 2-5. An Hand der jeweiligen Kennlinie lassen sich Aussagen über das Leistungsverhalten der Brennstoffzelle treffen.

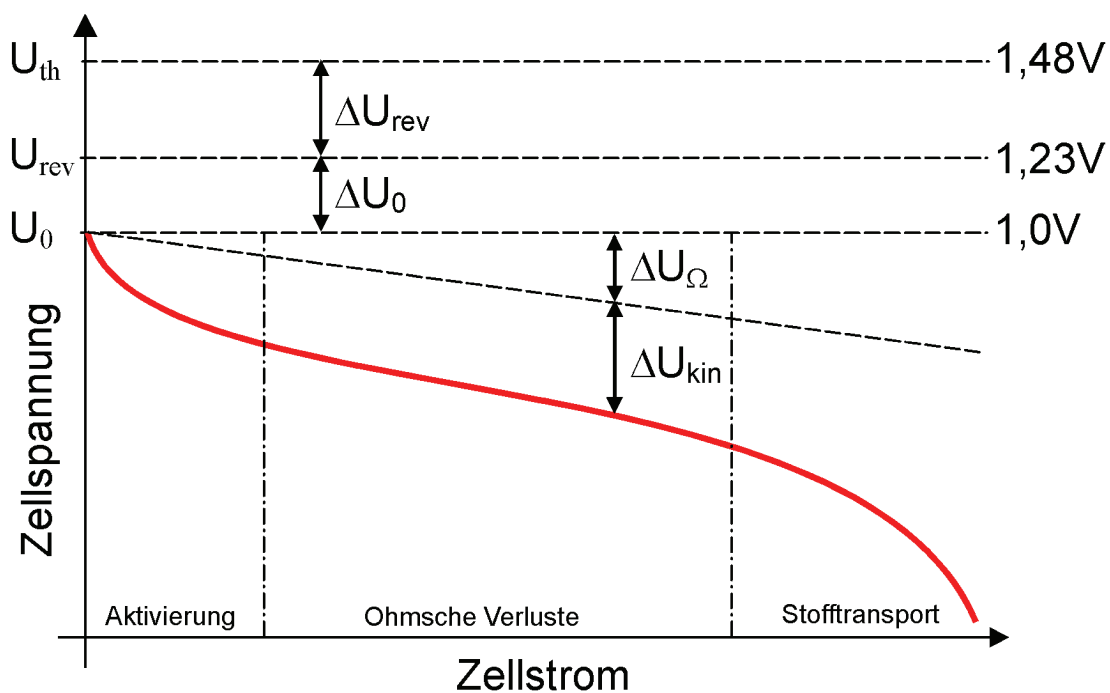


Abb. 2-5: U-I-Kennlinie einer Brennstoffzelle.

U_{th} steht dabei für die thermoneutrale Zellspannung, welche nach folgender Gleichung definiert ist:

$$U_{th} = - \frac{\Delta H^0}{z \cdot F} \quad \text{Gl. 2-6}$$

Diese Zellspannung würde entstehen, wenn die Zelle die gesamte Enthalpie ΔH^0 (bezogen auf den oberen Heizwert H_o , d.h. Reaktionsprodukt ist flüssiges Wasser) der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, in eine Potenzialdifferenz

umsetzen könnte. Die Größe F kennzeichnet die Faraday-Konstante, z die Anzahl der übertragenen Elektronen. Da gemäß dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik aber nur die Exergie in Arbeit umgewandelt werden kann, ergibt sich die maximale Zellspannung (U_{rev}), die erreicht werden kann, aus der freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 :

$$U_{\text{rev}} = - \frac{\Delta G^0}{z \cdot F} \quad \text{Gl. 2-7}$$

Die Differenz zu Ruhespannung U_0 wird durch die sog. Ruhespannungsverluste gebildet, welche u. a. durch Diffundieren der Reaktanden durch die Membran entstehen können. Diese Spannung wird nach erfolgter Belastung der Brennstoffzelle wieder erreicht.

Der nichtlineare Verlauf der Kennlinie im Bereich der niedrigen Stromstärken ist auf die elektrochemische Reaktionskinetik zurückzuführen und kennzeichnet den kinetisch kontrollierten Bereich der Brennstoffzelle. Auf Grund des Durchtritts von Elektronen durch die Phasengrenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode treten Spannungsverluste auf und es kommt zu einer Mischpotenzialbildung. Bei weiter ansteigender Stromstärke nimmt die Spannung nur unwesentlich ab. In diesem widerstandskontrollierten Bereich wird die Kennlinie hauptsächlich durch die Ionenleitung im Elektrolyten sowie durch den inneren elektrischen Widerstand in den Elektroden bestimmt. Bei hohen Stromdichten, im sog. transportkontrollierten Bereich, nimmt die Spannung auf Grund von Diffusionsüberspannungen ab. Da sowohl Brennstoff als auch Oxidationsmittel nicht schnell genug nachgeliefert werden können, fällt die Zellspannung schnell ab.

2.3 Übersicht über die verwendeten Brennstoffe

Bei gleichzeitiger Verwendung regenerativer Energieträger kann durch den Einsatz von Brennstoffzellen in Zukunft ein deutlicher Beitrag zur hocheffizienten klimaneutralen Strom- und Wärmebereitstellung geleistet werden. Einen Überblick über die Möglichkeiten der Energiebereitstellung aus Biomasse zeigt Abb. 2-6.

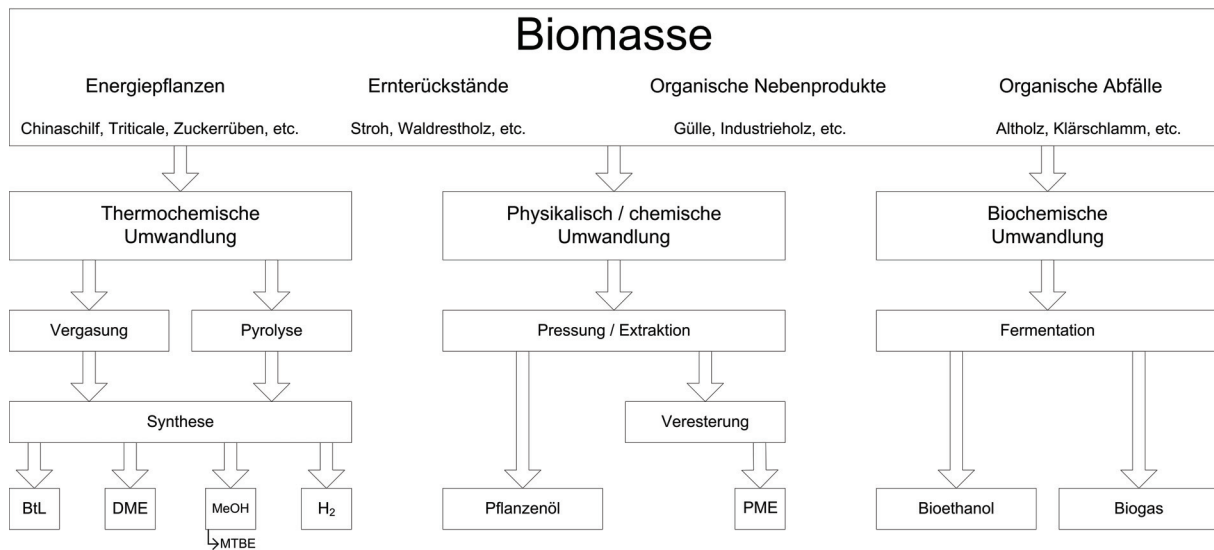


Abb. 2-6: Möglichkeiten der Energiebereitstellung aus Biomasse (adaptiert nach [Kal], [FVV]).

Während für den mobilen und portablen Anwendungsbereich der Brennstoffzelle bereits absehbar ist, welcher regenerative Energieträger sich langfristig etablieren wird (H₂, partiell Methanol), konnte bisher noch keine Aussage getroffen werden, welcher Energieträger das höchste Zukunftspotenzial für den nicht-leitungsgebundenen stationären Einsatz aufweist.

In den vergangenen Jahren wurden im stationären Bereich der Hausenergieversorgung zahlreiche (leitungsgebundene) Systeme demonstriert und getestet, welche auf dem fossilen Energieträger Erdgas basieren. Während diese Ergebnisse relativ einfach auf einen zukünftigen Betrieb mit biogenem Erdgassubstitut übertragbar sind, existieren für den Bereich der nicht-leitungsgebundenen Energieträger noch kaum Ergebnisse. Dabei sollen die Verteilerstrukturen für die bisher etablierten fossilen Brennstoffe Heizöl und Flüssiggas soweit wie möglich erhalten bleiben. Auf Grund der einfachen Bereitstellung und Speichermöglichkeit bietet sich der Einsatz von Dimethylether (DME), Methanol und Ethanol an. Die flüssigen Brennstoffe Methanol und Ethanol können dabei als Heizölersatz dienen, während für DME, bedingt durch die Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften mit Flüssiggas, prinzipiell dessen Infrastruktur genutzt werden kann.

Grundsätzlich kommen für den Einsatz im stationären Bereich weitere nicht-leitungsgebundene Energieträger wie Pflanzenöl, Biodiesel und flüssige synthetische Kohlenwasserstoffe in Frage. Diese wurden im Rahmen der Arbeit ausselektiert, da die Flächenerträge ($\text{kWh}_{\text{Kraftstoff}}/\text{Flächeneinheit}$) dieser Energieträger um den Faktor 1,5 – 3 geringer sind als für DME, Methanol und Ethanol [ZSW1]. Auch erscheint die Erzeugung eines brennstoffzellentauglichen Reformats bei Pflanzenöl, Biodiesel und flüssigen synthetischen Kohlenwasserstoffen nur über einen autothermen Reformierungsschritt realisierbar. Hieraus ergeben sich deutliche Effizienznachteile gegenüber der allothermen Reformierung, da das Anodenrestgas nur bedingt prozessintern verwendet werden kann. Tab. 2-2 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der untersuchten Brennstoffe DME, Methanol und Ethanol.

Tab. 2-2: Eigenschaften der verwendeten Brennstoffe bei Normbedingungen

		Dimethylether	Methanol	Ethanol
Heizwert H_u	MJ/kg	28,4	19,7	26,6
Molmasse	g/mol	46,07	32,04	46,07
Dichte	kg/m ³	2,11	813,7	808,6
Siedetemperatur	°C	-24,8	64,5	78,3
Verdampfungsenthalpie	kJ/kg	463	1101	839

2.3.1 Herstellungsmechanismen der verwendeten Brennstoffe

Gegenwärtig wird als Ausgangsprodukt für die Methanol- und Dimethylethersynthese hauptsächlich Erdgas verwendet. Neben fossilen Rohstoffen kommen jedoch nahezu alle kohlenstoffhaltigen Ressourcen (Biomasse, Reststoffe, etc.) in Frage. Für die Ethanolherstellung in Europa haben Zuckerrüben traditionell die größte Bedeutung [JRC].

Im Folgenden werden die Möglichkeiten der biogenen Herstellung der drei untersuchten Brennstoffe näher erläutert. Zusätzlich wird die Herstellung von biogenem Erdgassubstitut (SNG – Substitute Natural Gas) erläutert.

2.3.1.1 Methanol

Für die Herstellung des für die Methanolsynthese benötigten Synthesegases kommen u. a. Biogas (durch Dampfreformierung oder partielle Oxidation (siehe Kapitel 3) in Synthesegas umgewandelt) sowie Produktgase aus der thermochemischen Vergasung von Biomasse oder Reststoffen in Frage. Das dabei gewonnene Synthesegas mit den Hauptbestandteilen CO, CO₂ und H₂ besitzt im optimalen Fall eine Stöchiometriezahl S_R von 2,0 – 2,1 [FZJ], welche anhand folgender Gleichung definiert ist:

$$S_R = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} \quad \text{Gl. 2-8}$$

Die Synthese von Methanol erfolgt nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Dieser Prozess findet bei Temperaturen von 220 – 250°C und Drücken von 40 – 110 bar unter Einsatz von Katalysatoren auf Cu/Zn-Basis statt [FZJ], [ZSW2]. Da das Synthesegas nur bis zu einem bestimmten Grad umgesetzt werden kann, wird ein hoher Kohlenstoffumsatz durch Kreislaufführung des Prozessgases (Recycle-Loop) unter Ausschleusung inerte Gasbestandteile sowie der kondensierbaren Produkte (Methanol, Wasser) erreicht. Das entstandene Rohmethanol wird aus dem Kreislauf ausgeschleust und je nach gewünschtem Reinheitsgrad aufdestilliert.

Methanol kann auch aus CO-freien Synthesegasen hergestellt werden. Dabei kann als kohlenstoffhaltige Ressource atmosphärisches oder aus Rauchgasen abgetrenntes CO₂ in Frage kommen. Die Nutzung von Rauchgas-CO₂ ist dabei die deutlich preiswertere Alternative [Pas].

2.3.1.2 Dimethylether

Wie für die Erzeugung von Methanol kommt für die Dimethyletherherstellung eine Vielzahl von Ausgangsstoffen sowohl fossiler als auch nachwachsender Art in Frage. Dazu zählen biogene Reststoffe (u. a. Holz- und Strohreste sowie Siedlungsabfälle und Abfälle von Zellstoff- und Papierfabriken) genauso wie Anbaubiomasse (u. a. aus Kurzumtriebsplantagen).

Die Synthese von DME kann ein- oder zweistufig (über Methanol als Zwischenschritt) erfolgen. Beim zweistufigen Verfahren (angewendet u. a. von Lurgi [Lur]) finden die Erzeugung von Methanol und die Dehydratisierung zu DME in getrennten Reaktoren statt. Die einstufige Direktsynthese (angewendet u. a. von Haldor Topsoe [Top], [JFE]) bietet ein vorteilhafteres chemisches Verhalten. Durch das permanente Abreagieren von Methanol zu DME verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Produktseite hin. Dabei werden ein höherer CO-Umsatz und eine bessere DME-Ausbeute erreicht. Auch ist durch Einsparung eines Reaktors eine bessere Wirtschaftlichkeit erreichbar [FZK2].

Die Reaktion von Synthesegas zu DME erfolgt anhand folgender Gesamtreaktion:



Diese lässt sich in zwei Schritte unterteilen; die Synthese von Methanol (Gl. 2-9 und Gl. 2-10) sowie dessen Dehydratisierung zu DME (siehe Gl. 2-12):



Als Katalysator für die einstufige Synthese kann ein Gemisch aus den üblichen, für Methanolsynthese und Dehydratisierung verwendeten Katalysatoren verwendet werden. Für die Methanolsynthese kommen dabei Cu/Zn-Al₂O₃-Katalysatoren zum Einsatz. Die Dehydratisierungsreaktion läuft an reinem γ -Al₂O₃ oder an verschiedenen Zeolithen ab.

Die folgende Abbildung fasst die regenerative Herstellung und die dabei eingesetzten Ressourcen von Methanol und Dimethylether zusammen.

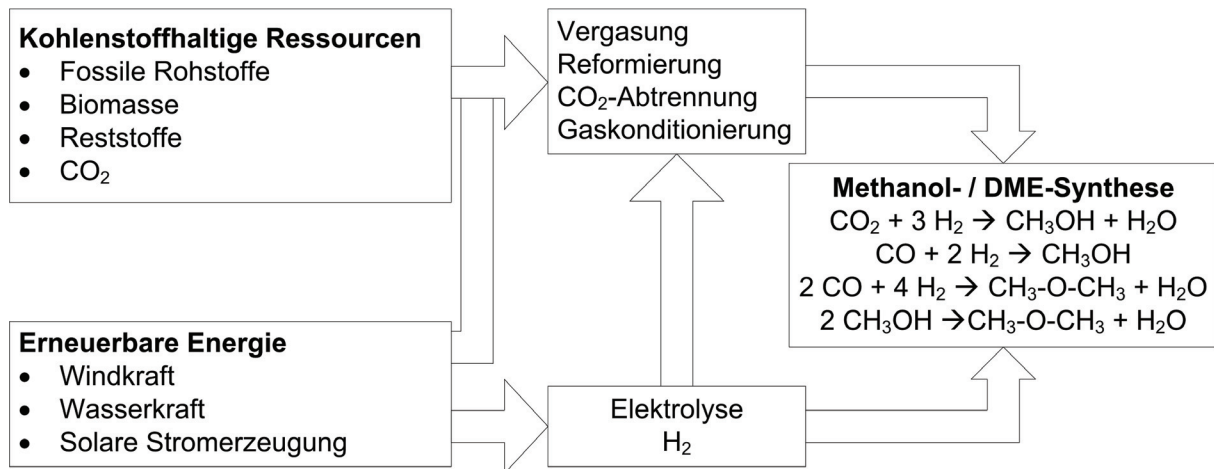


Abb. 2-7: Überblick über die Methanol- und DME-Herstellung aus kohlenstoffhaltigen Energieträgern sowie aus CO₂ und erneuerbarer Elektrizität (adaptiert nach [Pas]).

2.3.1.3 Ethanol

Im Gegensatz zu Pflanzenölen, welche direkt aus Pflanzen hergestellt werden können, wird Ethanol durch einen Gärprozess der in Pflanzen enthaltenen Zucker oder Stärke gewonnen.

Die Hauptschritte bei der Herstellung sind die Rohstoffaufbereitung bzw. der Zuckeraufschluss, die Fermentation des aufgeschlossenen Zuckers sowie die Destillation bzw. Rektifikation.

Bei stärkehaltigen Rohstoffen wird die enthaltene Stärke in niedermolekulare Zucker umgewandelt. Durch Enzymzugabe wird die mit Wasser vermischte Stärke (bestehend z. B. aus vermahlenden Getreidekörnern) nach folgender Gleichung in Glucose umgewandelt.



Die Umwandlung von Zucker zu Ethanol erfolgt durch Fermentation unter Zugabe von Hefe nach Gl. 2-14.



Dabei bildet sich die sog. Maische. Diese wird erhitzt und zum Sieden gebracht. Der dabei im Dampfgemisch entweichende Alkohol wird aufgefangen und zu einer wässrigen Ethanollösung kondensiert. Durch Rektifikation der Rohlösung werden bei der Gärung entstandene Nebenbestandteile entfernt und das Rohethanol aufkonzentriert.

Bei der Verarbeitung lignozellulosehaltiger Rohstoffe (Holz- und Strohreste oder Holz aus Kurzumtriebsplantagen) erfolgen die Aufspaltung der Zelluloseketten sowie die Zerlegung in Zucker in einem vorgeschalteten Verfahrensschritt. Dieser Zelluloseaufschluss kann durch Säureaufschluss (entweder in konzentrierter oder verdünnter Form) oder durch enzymatischen Aufschluss erfolgen. Die gewonnenen Zucker werden durch Fermentation in Ethanol umgewandelt. Nicht aufgeschlossene Zellulose, Lignin und ungelöste Reststoffe können zum Zwecke der Strom- oder Dampferzeugung verbrannt werden [Sch].

Auf Grund der hohen Korrosivität der Säuren stellen die Verfahren des Säureaufschlusses hohe Materialanforderungen. Daraus ergeben sich hohe Investitionskosten. Auch bestehen erhebliche Nachteile durch die kostenintensive Abwasserbehandlung.

Beim enzymatischen Aufschlussverfahren dagegen liegt das Hauptproblem in der Kinetik der enzymatischen Aufspaltung von Zellulose. Die für die Zerlegung der Zelluloseketten notwendigen Enzyme hemmen sich selbst durch ihre Reaktionsprodukte.

Einen Überblick über die Herstellung von Ethanol aus Biomasse gibt Abb. 2-8.

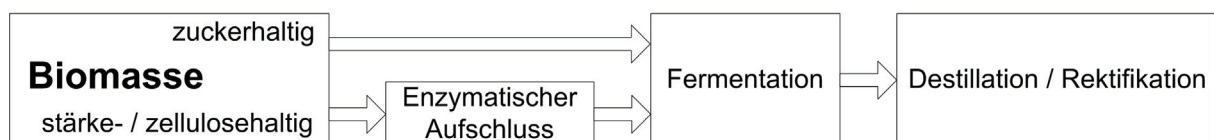


Abb. 2-8: Übersicht über die Umwandlung von Biomasse in Ethanol.

2.3.1.4 Biogenes Erdgassubstitut (SNG)

Für die Herstellung von biogenem Erdgassubstitut (SNG) kommt ebenso wie für Methanol und DME eine Vielzahl von biogenen Ausgangsstoffen (sowohl biogene Reststoffe als auch Anbaubiomasse) in Frage.

Eine Möglichkeit besteht in der Herstellung von Synthesegas aus der Vergasung von Biomasse (hier am Beispiel Holz) mittels Wasserdampf nach folgender Gleichung:



Aus dem entstehenden Synthesegas wird mittels einer Katalysator-gestützten Methanisierungsreaktion Methan nach folgenden Gleichungen hergestellt:



Eine weitere Möglichkeit der Erzeugung von SNG besteht in der Abtrennung von CO_2 , H_2 und N_2 sowie der Minorkomponenten (u. a. H_2S , NH_3 , etc.) aus durch Fermentation von Biomasse entstandenem Biogas. Diese Abtrennung kann auf verschiedene Art und Weise geschehen (u. a. durch Wäscher oder Druckwechseladsorption).

Abb. 2-9 gibt einen Überblick über die Herstellungsmöglichkeiten von SNG aus Biomasse.

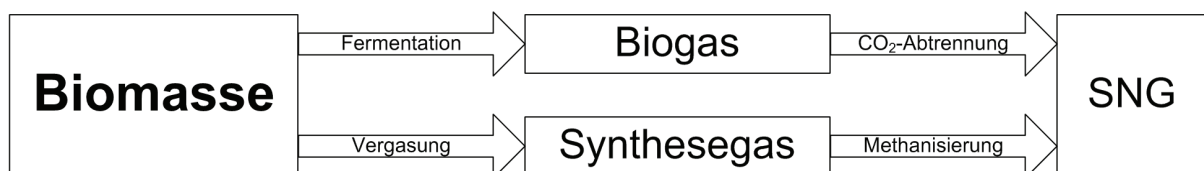


Abb. 2-9: Herstellungsmöglichkeiten von biogenem Erdgassubstitut (SNG) aus Biomasse.

2.4 Flammenlose Oxidation (FLOX[®])

Die Bereitstellung der für den Reformierungsprozess benötigten Wärme erfolgt in der gewählten Anordnung durch einen FLOX[®]-Brenner, welcher nach dem Prinzip der flammenlosen Verbrennung arbeitet. Diese ist durch hohe Wirkungsgrade bei geringen Schadstoffemissionen gekennzeichnet.

Die bei Hochtemperaturprozessen entstehenden Abgasverluste können durch Luftvorwärmung reduziert werden. Diese Wärmerückgewinnung resultiert in einer Steigerung des Gesamtwirkungsgrades sowie einer Erhöhung der adiabaten Verbrennungstemperatur in der Brennkammer und führt somit zu einer erhöhten Bildung von Stickoxiden. Durch die adiabate Verbrennungstemperatur lassen sich die bei einem Verbrennungsprozess theoretisch möglichen Spitzentemperaturen berechnen. Diese ist sowohl von der Vorwärmtemperatur als auch von der Gemischzusammensetzung des Brennstoffs abhängig und beträgt bei gewöhnlichen Brennstoffen rund 2000°C [Wün2]. Sie lässt sich an Hand folgender Gleichung berechnen:

$$T_{\text{ad}} = 273\text{K} + \frac{h_{\text{BG}} + h_{\text{L}} + h_{\text{B}}}{V \cdot \int_{273\text{K}}^{T_{\text{ad}}} c_{\text{p(RG)}} \partial T} \quad \text{Gl. 2-18}$$

Dabei stehen h_{BG} für die latente Wärme des Brenngases, h_{L} und h_{B} für die spezifische Wärme der Luft bzw. des Brennstoffs (in $\text{kJ}/\text{m}_\text{N}^3$ Brenngas), $c_{\text{p(RG)}}$ ($\text{kJ}/\text{m}_\text{N}^3 \text{K}$) für die Wärmekapazität und V (m_N^3) für das Rauchgasvolumen. Auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität ist die Verbrennungstemperatur vorzuschätzen und die Gleichung iterativ zu lösen.

Neben Schadstoffen durch unvollständige Verbrennung (z. B. CO , C_xH_y) sind vor allem die Stickoxidemissionen zu minimieren. Diese können auf drei verschiedenen Wegen gebildet werden.

Das thermische NO kann dabei den größten Anteil an den Emissionen bilden. Dieser ist von der während bzw. kurz nach der Verbrennung vorhandenen Sauerstoffkonzentration abhängig. Die atomare Sauerstoff-Konzentration wächst in Folge der Dissoziation von O_2 oberhalb von 1300°C stark an und resultiert in einer Steigerung

der NO-Bildungsgeschwindigkeit, welche sich nach dem Zeldovich-Mechanismus durch folgende Reaktionen beschreiben lässt:



Dabei laufen Reaktion 19 und 20 in sauerstoffreichen Gebieten der Flamme bzw. der Nachreaktionszone ab, während Reaktion 21 in brennstoffreichen Gebieten bevorzugt stattfindet [Bau]. Reaktion 19 ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die sehr hohe Aktivierungsenergie ist für die starke Temperaturabhängigkeit verantwortlich, dies zeigt sich an den Bildungszeiten. Während die NO-Entstehung bei Temperaturen über 1600°C noch einige Sekunden dauert, erfolgt sie bei Temperaturen über 2000°C schon nach Millisekunden [Wün1]. Durch Vermeidung von hohen Temperaturen und hohen Sauerstoff-Konzentrationen sowie durch kurze Aufenthaltszeiten des Brennstoffs in der Reaktionszone lässt sich die thermische Stickoxidbildung vermindern.

Zu einem weitaus geringeren Anteil an den Gesamtstickoxidemissionen trägt das prompte NO bei. Es entsteht im sauerstoffarmen Bereich von Flammen über Brennstoffradikale mit molekularem Stickstoff [Bau].

Einen ebenfalls geringen Einfluss hat das Brennstoff-NO. Durch Reaktion von im Brennstoff gebundenen Stickstoffverbindungen mit dem Oxidationsmittel entsteht es bereits bei niedrigen Temperaturen. Die Menge nimmt sowohl mit steigendem Luftüberschuss als auch mit höheren Stickstoffgehalten im Brennstoff zu [Bau].

Eine Möglichkeit, die Stickoxidbildung zu verringern, liegt in der Reduzierung der Brennkammertemperaturen. Dies kann durch Rezirkulation von Abgas geschehen, dessen Menge durch das Rezirkulationsverhältnis K_v beschrieben wird:

$$K_v = \frac{\dot{m}_{A,\text{rez}}}{\dot{m}_L + \dot{m}_B} \quad \text{Gl. 2-22}$$

Dabei bezeichnet $\dot{m}_{A,rez}$ den rezyklierten Abgasmassenstrom, \dot{m}_L und \dot{m}_{BG} den zugeführten Luft- bzw. Brenngasmassenstrom. Durch Rezirkulation des Abgases wird der Inertanteil der Mischung erhöht. Um die Zündgrenze bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Luft nicht zu unterschreiten, ist maximal eine Rückführung bis zu einem $K_v < 0,5$ möglich [Wün1]. Für einen zuverlässigen Betrieb in praktischen Anwendungen sollte jedoch ein Rezirkulationsverhältnis von 0,3 nicht überschritten werden. Bis zu diesem Verhältnis wird über den gesamten Temperaturbereich eine stabile Flamme ausgebildet. Bei höheren Abgasrezirkulationen wird die Verbrennung instabil, die Flamme hebt ab und verlöscht sofern die Temperatur unterhalb der Selbstzündungstemperatur des Brennstoff-Luft-Abgas-Gemischs liegt. Eine weitere Steigerung von K_v in diesem Temperaturbereich bewirkt allerdings wieder einen stabilen Zustand, den der so genannten flammenlosen Oxidation (FLOX[®]). Abb. 2-10 (links) gibt einen Überblick über die verschiedenen Stabilitätszonen bei unterschiedlichen Rezirkulationsverhältnissen. Da dieser Zustand allerdings erst bei Temperaturen oberhalb der Selbstzündungsgrenze des Brennstoff-Luft-Abgas-Gemischs möglich ist, wird für das Aufheizen der Brennkammer ein gewöhnlicher Flammenbrenner benötigt. Dieser kann entweder getrennt angeordnet oder im FLOX[®]-Brenner integriert sein. Abb. 2-10 (rechts) zeigt eine schematische Darstellung eines Brenners im Flammenbetrieb (a) und im FLOX[®]-Modus (b). Im FLOX[®]-Modus wird die Luft getrennt vom Brennstoff zugeführt und strömt mit hohem Impuls in die Brennkammer. Dabei wird das intern rezirkulierende Abgas mitgerissen. Das Abgas-Luft-Gemisch heizt sich auf und vermischt sich stromabwärts mit dem Brennstoff. Dadurch findet die eigentliche Oxidation nicht an den Brennerdüsen sondern in der gesamten Brennkammer verteilt statt. Dies führt zu einer vergrößerten Reaktionszone und damit zu einer einheitlicheren Temperaturverteilung (ohne auftretende Spitzenwerte), woraus eine geringere Materialbelastung sowie geringere NO_x-Emissionen resultieren.

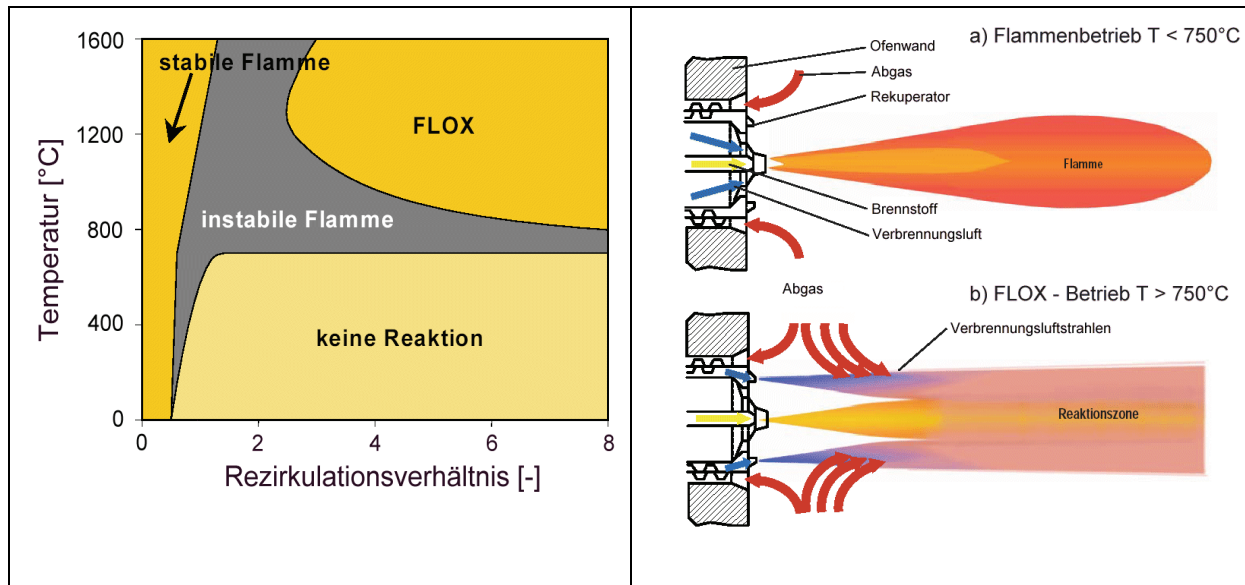


Abb. 2-10: Links: Flammenstabilität in Abhängigkeit der Rezirkulationsverhältnisses K_v und der Temperatur bei der Verbrennung von Erdgas mit Luft [Vng]; Rechts: Brennerbetrieb im Flammen- (a) und im FLOX[®]- (b) Modus [Vng].

Der höhere Wirkungsgrad der FLOX[®]-Verbrennung wird durch die höhere Luftvorwärmung erzielt. Im Idealfall ist die flammenlose Verbrennung durch eine nicht sichtbare Flamme sowie kaum wahrnehmbare Flammengeräusche gekennzeichnet.

Bei der Abschätzung der Temperaturerhöhung ΔT durch die Verbrennung im FLOX[®]-Modus wird das Rezirkulationsverhältnis mit berücksichtigt.

$$\Delta T = T_0 + \frac{T_{ad}}{K_v + 1} \quad \text{Gl. 2-23}$$

Dabei bezeichnet T_0 die Eintrittstemperatur von Brenngas, Luft und Abgas vor der Reaktion. Durch das im FLOX[®]-Modus hohe Rezirkulationsverhältnis ergibt sich dabei eine Temperaturerhöhung um nur wenige hundert Kelvin. Dies resultiert in deutlich niedrigeren Stickoxidemissionen im Vergleich zu herkömmlichen Verbrennungen.

Durch das nicht vorhandene Flammenleuchten ist eine direkte Kontrolle mittels Ionisationsstrommessung nicht möglich. Die Überwachung der Reaktion erfolgt indirekt mischungs- (durch das Anliegen von Luft) und temperaturkontrolliert. Bei Unterschrei-

ten der für den FLOX[®]-Modus notwendigen Temperatur erfolgt eine automatische Umschaltung in Flammenbetrieb.

Der hohe Wirkungsgrad und die geringen Emissionen des FLOX[®]-Reformers, sowie dessen hohe Brenngasflexibilität (neben dem regenerativen Brennstoff müssen im Brennraum auch rückgeführtes Reformat sowie Anodenrestgas umgesetzt werden) führten zu der Entscheidung, den FLOX[®]-Reformer im System einzusetzen. Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus dem hohen Temperaturniveau des FLOX[®]-Reformers. Da evtl. vorhandene CHO-Verunreinigungen ggf. „mitreformiert“ werden, müssen keine hochreinen Brennstoffe eingesetzt werden. Der FLOX[®]-Reformer besitzt dadurch eine gute „Multi-Fuel-Fähigkeit“ (z. B. kann durch höherwertige Alkohole verunreinigtes Methanol oder Ethanol eingesetzt werden).

3 Wasserstoff-Erzeugung

3.1 Übersicht

Die am häufigsten verwendeten Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff lassen sich in thermochemische und elektrolytische Verfahren unterteilen. Die Wahl des Verfahrens hängt von der Eigenschaft und Verfügbarkeit der verwendeten Rohstoffe sowie von der gewünschten Menge und Reinheit des Produktes ab.

Bei den thermochemischen Verfahren wird Wasserstoff durch Einsatz von Wärme katalytisch aus Primärenergieträgern (meist im Beisein von Wasserdampf, Sauerstoff oder Luft) gewonnen. Hierzu zählen die Dampfreformierung, die partielle Oxidation sowie die autotherme Reformierung als Kombination von Dampfreformierung und partieller Oxidation. Während der C-haltige Brennstoff bei der Dampfreformierung katalytisch mit Wasserdampf umgesetzt wird, wird dieser bei der partiellen Oxidation unterstöchiometrisch ($\lambda < 1$) mit Luft oder Sauerstoff in ein wasserstoffhaltiges Produktgas konvertiert. Als Kombination der beiden Verfahren wird der Brennstoff bei der autothermen Reformierung mit einem Wasserdampf-Sauerstoff-Gemisch zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid umgewandelt. Ein weiteres thermochemisches Verfahren zur Wasserstoff-Herstellung ist das Cracken. Dabei wird der Kohlenwasserstoff unter Wärmezufuhr in seine Bestandteile Kohlenstoff bzw. kurzkettige Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff aufgespaltet.

Elektrolytische Verfahren eignen sich vor allem für eine dezentrale Wasserstoff-Herstellung im kleinen Maßstab. Hierbei wird Wasser unter Anlegen einer elektrischen Spannung in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt („Umkehrreaktion“ einer Brennstoffzelle). Dieses Verfahren bietet sich zur Speicherung regenerativ erzeugter Energien (z.B. Solarstrom) an.

Dampfreformierung (SR)

Die Dampfreformierung ist das zur Zeit wichtigste Verfahren zur industriellen Wasserstoff- und Synthesegas-Herstellung. Wegen der einfacheren Vorbehandlung der Ausgangsstoffe, sowie der geringeren Investitionskosten und einfacheren Handhabung der Anlagen werden vorwiegend leichte Kohlenwasserstoffe (Methan bis Naphtha) verwendet [Ull]. Je höher das H/C-Verhältnis des Kohlenwasserstoffes ist, desto höher ist die Wasserstoff-Ausbeute. Die bei der stark endothermen Reaktion benötigte Wärme wird dabei von außen zugeführt. Um einen hohen Brennstoffumsatz zu erreichen, sollte der Prozess möglichst drucklos betrieben werden. Als Katalysatormaterialien bei der Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen kommen Metalle der Gruppe 10 (alte Nomenklatur: Gruppe VIII B) in Frage. Dabei ist Nickel das kostengünstigste [Joe].

Partielle Oxidation (POX)

Unter partieller Oxidation versteht man die unterstöchiometrische Verbrennung eines Kohlenwasserstoffes mit (Luft-) Sauerstoff. Um einen vollständigen Umsatz zu erreichen sowie um Rußbildung zu vermindern findet diese nichtkatalytische Reaktion bei hohen Temperaturen statt (1200 – 1500°C). Eine gewisse Rußbildung lässt sich dabei aber kaum vermeiden. Dieser wird in einem speziellen Waschsystem nach dem POX-Reaktor ausgewaschen [Joe].

Findet die Reaktion unter Verwendung eines Katalysators und bei niedrigerem Temperaturniveau statt, spricht man von katalytischer partieller Oxidation (CPO). Als Katalysatormaterialien werden dabei Nickel, Platin und Rhodium eingesetzt [Joe], [Lar].

Autotherme Reformierung (ATR)

Bei der autothermen Reformierung handelt es sich um eine Kombination aus Dampfreformierung und partieller Oxidation. Der Reaktor besitzt eine katalytische (Dampfreformierung) und eine thermische (partielle Oxidation) Reaktionszone, welche die benötigte Reaktionswärme für die endotherme Reformierung liefert. Dabei ist die

Produktgaszusammensetzung thermodynamisch durch Druck, Temperatur sowie durch die Verhältnisse von Wasserdampf zu Kohlenstoff (steam to carbon ratio, s/c) und Luft zu Kohlenstoff festgelegt [Joe].

Tab. 3-1 zeigt eine Übersicht der Verfahren und die dabei zu erwartenden Gaszusammensetzungen.

Tab. 3-1: Übersicht über die unterschiedlichen Reformierungsverfahren [Hei], ergänzt

	Dampfreformierung	Partielle Oxidation	Autotherme Reformierung
Gaszusammensetzung [%]			
H ₂	75 – 78	24 – 34	32 – 36
CO	8 – 10	14 - 18	9 – 11
CO ₂	10 – 12	0,6 – 2	8 – 10
CH ₄	0 – 5	0	0,2 – 4
N ₂	0	43 – 52	48 – 52
Temperaturniveau	650 – 800°C	1200 – 1500°C	700 – 1000°C
Verwendung	Erdgas, leichte KW	Höher siedende KW	Gasförmige und flüssige KW
Eigenschaften	höchster H ₂ -Anteil; Wärmebereitstellung findet getrennt von Reformierung statt; begrenzte Dynamik	Schnelles Start- und Lastwechselverhalten	Schnelles Start- und Lastwechselverhalten

Gasreinigung

Bei allen oben genannten Verfahren weist das hergestellte Synthesegas einen für die NT-PEM-Brennstoffzelle zu hohen CO-Gehalt auf. Vor Umsetzung des wasserstoffreichen Reformats in der Brennstoffzelle muss dieser auf Werte kleiner 20 ppm reduziert werden, um eine Degradation des Platinkatalysators der Anode der Brennstoffzelle zu verhindern. Dies lässt sich durch verschiedene Reinigungsverfahren realisieren.

Bei der in der sog. Shift-Stufe angewandten homogenen Wassergas-Shift-Reaktion wird das CO unter Wasserdampfüberschuss zu CO₂ und Wasserstoff nach Gl. 3-1 umgewandelt:



Bei der Shiftreaktion wird im Allgemeinen zwischen der Hoch- und Niedertemperaturshift unterschieden (HTS bzw. LTS). Aufgrund der exothermen Reaktion liegt das Gleichgewicht der Reaktion bei niedrigen Temperaturen auf Seite der gewünschten Produkte CO₂ und H₂. Relevante Umsätze dagegen werden wegen der Reaktionskinetik bei höheren Temperaturen erzielt. Die HTS wird bei Reaktoreingangstemperaturen zwischen 370 und 430°C hauptsächlich an Eisenoxidkatalysatoren bei einer Raumgeschwindigkeit von 4000 1/h durchgeführt [Kir]. In der anschließenden Niedertemperaturshift wird der Kohlenmonoxidgehalt von ca. 4 mol-% an einem Kupfer-Zink-Katalysator bei 200 – 215°C auf einen CO-Restgehalt von 0,1 – 0,25% (trocken) reduziert [Kir]. Da dieser CO-Anteil immer noch zu einer Degradation des Anodenkatalysators der Brennstoffzelle führen würde, muss eine zusätzliche Feinreinigungsstufe eingesetzt werden. Diese kann entweder aus einer selektiven Oxidation (Preferential Oxidation, PrOx), einer Druckwechseladsorption (Pressure Swing Adsorption, PSA), einem Membrantrennverfahren oder aus einer selektiven Methanisierungsstufe bestehen.

Bei der PrOx wird Kohlenmonoxid unter Sauerstoff- bzw. Luftzufuhr zu Kohlendioxid oxidiert. Die Reaktion findet an Gold-, Platin- oder Rutheniumkatalysatoren bei Temperaturen zwischen 50 und 70°C nach folgender Reaktionsgleichung statt [Ull].



Durch die Selektivität des Katalysators soll eine teilweise Oxidation des Wasserstoffs vermieden werden. Diese geschieht gemäß:



Bei der Druckwechseladsorption wird das Produktgas unter Druck über eine Festbettschüttung, bestehend aus einem Adsorptionsmittel (Aktivkohle, Silica-Gel oder zeolithische Molekularsiebe), geleitet. Dabei wird der Wasserstoff auf Grund der Sorptionsisothermen nicht adsorbiert, sondern als Produkt gewonnen. Um einen kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten ist die Verwendung von mehreren Adsorberreaktoren erforderlich, in welchen die unterschiedlichen Arbeitszyklen (Einleitung des wasserstoffreichen Gasgemischs, Druckaufbau, Beladung des Adsorptionsmittels und Wasserstoffgewinnung sowie Regeneration des Adsorbers) zeitlich versetzt ablaufen können.

Die selektive Durchlässigkeit (Transmissivität) von Membranmaterialien für unterschiedliche Moleküle ist für die Gasreinigung mittels Membranverfahren verantwortlich. Dabei wird eine Gaskomponente aus einem Gemisch durch selektive Permeation bzw. Migration angereichert. Für wasserstoffreiche Gase eignen sich Pd/Ag-Membranen wobei eine Reinheit von bis zu 99,9999% H₂ erreicht werden kann [ICVT].

Die zur Herstellung von Methan aus Synthesegas verwendete Methanisierung kann auch zur Gasaufbereitung eingesetzt werden. Dabei wird das Kohlenmonoxid mit Wasserstoff in Anwesenheit von Ruthenium- oder Nickelkatalysatoren zu Methan und Wasser umgesetzt [Ull]. Die exotherme Reaktion der selektiven CO-Methanisierung verläuft nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Je nach Temperatur finden dabei unerwünschte Nebenreaktionen statt. Dies sind die Rückkonvertierung von CO₂ zu CO bei hohen Temperaturen (siehe WGS Gl. 3-1) sowie die bei niedrigen Temperaturen ablaufenden Reaktionen Gl. 2-17, Gl. 3-4 und Gl. 3-5:

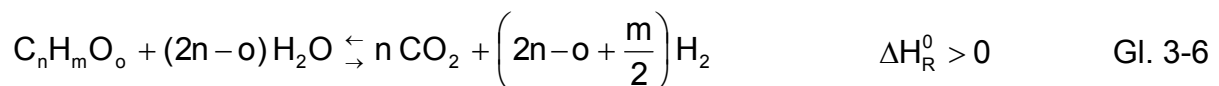




Die Methanisierung von CO_2 (Gl. 2-17) sollte auf Grund des hohen Wasserstoffverbrauchs vermieden werden. Dies lässt sich durch eine selektive Methanisierung erreichen. Durch Einstellung geeigneter Betriebsparameter (Temperatur zwischen 180°C und 350°C , hoher H_2 -Partialdruck sowie niedriger CH_4 - und H_2O -Gehalt) können die katalysatorschädigende Wirkung (Nickelabtragung bzw. C-Ablagerungen) der anderen beiden Reaktionen minimiert werden.

3.2 Dampfreformierung der selektierten Brennstoffe

Bei der Dampfreformierung werden Kohlenwasserstoffe endotherm unter der Verwendung von Katalysatoren in ein Synthesegas umgewandelt, welches zu einem Großteil aus Wasserstoff sowie aus Kohlenmonoxid und Kohlendioxid besteht. Die allgemeine Reaktionsgleichung für eine Kohlenstoffverbindung des Typs $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_o$ inklusive CO-Shift-Reaktion (Gl. 3-6) lautet:



Aufgrund der endothermen Reaktion der Dampfreformierung und der parallel ablaufenden exothermen CO-Shift-Reaktion ergibt sich dabei je nach Kohlenwasserstoff eine bestimmte Temperatur, bei der die Wasserstoff-Ausbeute maximal ist. Wird diese Temperatur überschritten, steigt der CO-Gehalt und die H_2 -Ausbeute sinkt. Eine hohe Wasserstoff-Ausbeute wird auch durch ein niedriges Druckniveau (aufgrund der molzahlvergrößernden Reaktion) sowie durch Dampfüberschuss erreicht. Dieser ist durch das molare Wasserdampf/Kohlenstoff-Verhältnis (steam/carbon; s/c) quantifiziert und nach folgender Gleichung definiert:

$$\frac{s}{c} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{C}}} \quad \text{Gl. 3-7}$$

Dabei gibt $n_{\text{H}_2\text{O}}$ die Molzahl des Wasserdampfes und n_{C} die Molzahl des Kohlenstoffs wieder. Das s/c-Verhältnis ist abhängig von der Wahl des Ausgangsstoffs und den

gewählten Prozessbedingungen. Durch ein höheres s/c-Verhältnis wird die Reformierung sowie die Shift-Reaktion thermodynamisch unterstützt und es resultiert eine höhere Wasserstoff-Ausbeute. Allerdings ist das Verdampfen des überschüssigen Wassers mit einem höheren Energieverbrauch verbunden und führt somit zu Wirkungsgradeinbußen.

Dampfreformierung von Methanol

Aufgrund des hohen Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnisses, der molekularen Einfachheit (keine C-C-Bindung) und der relativ niedrigen Reformierungstemperaturen verdient Methanol trotz seiner Giftigkeit und Korrosivität Beachtung als Wasserstoffspeicher.

Die Dampfreformierung inklusive CO-Shift findet nach folgender Gesamtreaktion statt:



Dabei zerfällt ein Teil des Methanols direkt zu CO und H₂:



wobei das CO durch die Wassergasshiftreaktion mit H₂O weiter zu CO₂ und H₂ reagiert.

Verschiedene Katalysatoren wurden als aktiv in der Methanoldampfreformierung demonstriert, die Mehrheit davon Kupfer-basiert. Je nach Katalysator findet die Reaktion über unterschiedliche Zwischenreaktionen statt, siehe Abb. 3-1.

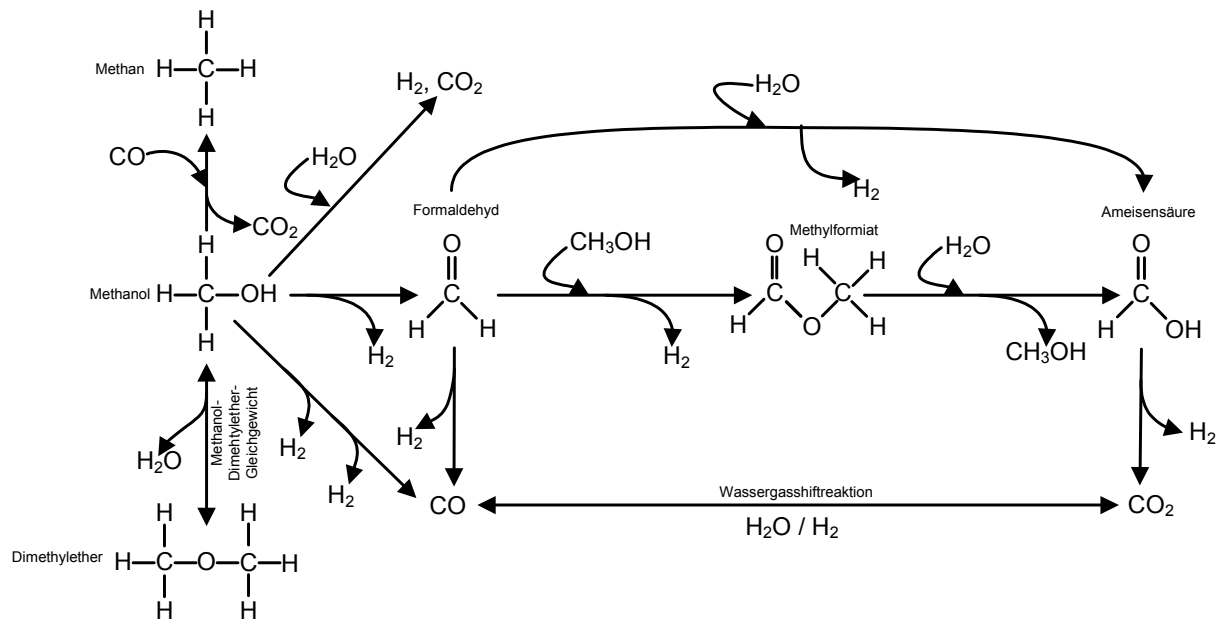


Abb. 3-1: Mögliche Teilschritte bei der Dampfreformierung von Methanol, nach [Köl], [Har], [Tak].

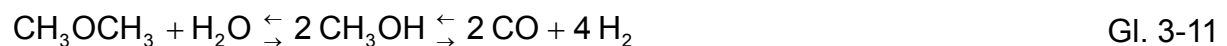
Dampfreformierung von DME

Im Vergleich zu Methanol hat DME ein geringeres Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis, ist dagegen jedoch völlig ungiftig und nicht korrosiv.

Abgeleitet aus der allgemeinen Reaktionsgleichung (Gl. 3-6) findet die Dampfreformierung inklusive CO-Shift-Reaktion von DME nach folgender Reaktion statt:



Dabei findet die Dampfreformierung von DME an sauren Katalysatoren in zwei getrennten Schritten statt [Sem1]. Im ersten Schritt wird DME zu Methanol konvertiert (DME Hydrolyse), welches dann in H_2 und CO umgewandelt wird (Gl. 3-11):



Da die Reaktion über die Hydrolyse von DME zu Methanol stattfindet, sind dieselben Katalysatoren wie für die Dampfreformierung von Methanol aktiv. Eine Zugabe von

Al₂O₃ zu Cu-Katalysatoren verbessert die DME Umsetzung, da dessen Hydrolyse an den sauren Zentren von Al₂O₃ unterstützt wird.

Cu-Fe sowie Cu-Mn Katalysatoren im Verbund mit Al₂O₃ weisen im Vergleich zu Cu/ZnO/Al₂O₃-Verbunden eine höhere Aktivität auf. Dabei lässt sich die Selektivität gegenüber CO₂ und H₂ über das Cu/Fe/Mn und das Al₂O₃-Verhältnis beeinflussen [Che].

Bei der Dampfreformierung von DME bei höheren Temperaturen (T > 600°C) zerfällt DME zu Methan, Wasserstoff und Kohlenmonoxid nach folgender Gleichung:



In diesem Fall ist der Einsatz kommerzieller Nickelkatalysatoren möglich, welche für die Dampfreformierung von Erdgas verwendet werden.

Dampfreformierung von Ethanol

Für Ethanol ergibt sich abgeleitet aus der allgemeinen Reaktionsgleichung (Gl. 3-6) folgende Gesamtreaktion für die Dampfreformierung inklusive CO-Shift-Reaktion:



Diese kann in zwei getrennte Reaktionsschritte unterteilt werden. Zum einen findet die endotherme Reformierungsreaktion (Gl. 3-15), zum anderen die exotherme Wassergasshift-Reaktion (Gl. 3-1) statt.



Dabei können je nach Art des verwendeten Katalysators zusätzliche Reaktionen ablaufen, welche zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte beitragen.

Im Folgenden findet sich eine Übersicht über die wichtigsten möglichen Reaktionswege:

Im Anschluss an eine Dehydration des Ethanols zu Ethen kann es zur Polymerisation mit Kohlenstoffbildung nach folgendem Schema kommen:



Beim Zerfall von Ethanol zu Methan, H₂ und CO kommt es zur anschließenden Dampfreformierung von CH₄:



Der Dehydrierung des Ethanols zu Acetaldehyd folgt die Decarbonylierung bzw. die Dampfreformierung von CH₃CHO:



Ethanol kann nach Gl. 3-23 auch Aceton bilden, gefolgt von Dampfreformierung von CH₃COCH₃:



Als weitere Nebenreaktion, welche einen erheblichen Einfluss auf die Wasserstoffausbeute hat, ist die Methanisierung zu nennen. Diese kann nach folgenden Gleichungen stattfinden:





Auf Grund der Exothermie dieser Reaktionen liegt das Gleichgewicht bei hohen Temperaturen auf der Eduktseite. Durch verstärkte Zugabe von Wasserdampf lässt sich die Methanbildung bei gleichzeitigem Anstieg der Wasserstoffausbeute unterbinden.

Durch eine dissoziative Adsorption von Wasser besteht die Möglichkeit der Entstehung von Essigsäure, welche nach folgender Reaktion abläuft:



Bei der Ethanoldampfreformierung kann es auch zur Bildung von Kohlenstoff kommen, welcher sich auf dem Katalysator anlagert und somit dessen Aktivität herabsetzt. Für die Kohlenstoffbildung kommen außer der Kohlenstoffbildung durch Polymerisation von Ethen drei weitere Reaktionen in Frage. Dabei handelt es sich um die Boudouard-Reaktion (Rückreaktion von Gl. 3-5), die heterogene Wassergas-Reaktion (Gl. 3-28) sowie die thermische Methanspaltung (Rückreaktion von Gl. 3-26).



Auf Grund der endothermen Reaktion liegt das Gleichgewicht bei ausreichend hohen Temperaturen auf der Seite von CO.

Bei der heterogenen Wassergas-Reaktion (Gl. 3-28) liegt das Gleichgewicht bei hohen Temperaturen weitgehend auf der Eduktseite, so dass in diesem Fall fast ausschließlich CO gebildet wird.



Die Art des verwendeten Katalysators hat einen entscheidenden Einfluss auf die ablaufenden Reaktionswege und somit auf die Nebenproduktbildung.

Die für die Dampfreformierung von Ethanol untersuchten Katalysatoren lassen sich an Hand der verwendeten Materialien unterscheiden. Eine Gruppe wird von den

Oxid-Katalysatoren gebildet. Eine weitere Gruppe ist die der Oxid-geträgerten Metallkatalysatoren (v. a. Kobalt, Nickel und Rhodium).

Unter den Oxid-Katalysatoren liefern ZnO-Katalysatoren das beste Ergebnis [Llo], [Har]. Bei deren Einsatz erfolgt ein vollständiger Umsatz von Ethanol sowie nur ein geringer Anteil an unerwünschten Nebenprodukten (C_2H_4 , C_2H_4O , CH_3COCH_3). Ein vollständiger Umsatz von Ethanol wird auch bei Al_2O_3 - und V_2O_5 -Katalysatoren erreicht, allerdings mit einer sehr geringen Wasserstoffausbeute [Fat]. Die sauren Zentren des Al_2O_3 -Katalysators unterstützen die Dehydration des Ethanols zu C_2H_4 und können somit zu verstärkten C-Ablagerungen führen (siehe Gl. 3-17).

Ein viel versprechender Oxid-geträgerter Katalysator ist Co/Al_2O_3 [Hag], [Har], da dieser bei Vollumsatz des Ethanols eine H_2 -Selektivität von bis zu 70% [Bat1], abhängig von der Herstellungsmethode des Katalysators [Har], erreicht. Allerdings können deutliche Mengen an CH_4 und C2-Komponenten entstehen und somit zu C-Ablagerungen führen. Diese können durch eine höhere Co-Beladung verringert werden [Bat2].

Ein vollständiger Ethanol-Umsatz bei einer Produktgaszusammensetzung von bis zu 70% H_2 wird auch von Al_2O_3 -geträgertem Nickel-Katalysator erreicht [The]. Durch Zusatz von La_2O_3 im Trägermaterial lässt sich die schnelle Deaktivierung des Ni/Al_2O_3 -Katalysators deutlich verringern [Fat].

Die bei der Dampfreformierung von Ethanol über Co/ZnO -Katalysatoren gemessene Gaszusammensetzung deutet auf eine Begünstigung des Reaktionsweges zu H_2 und CO_2 hin (siehe Gl. 3-14). Auch in Bezug auf H_2 -Selektivität sowie Aktivität zeigt der Co/ZnO -Katalysator gute Eigenschaften, allerdings sind deutliche C-Ablagerungen zu erkennen [Har].

Im Vergleich verschiedener Oxide als Trägermaterialien (Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , SiO_2) für Rhodiumkatalysatoren zeigte sich die höchste Aktivität bei Aluminiumoxid [Har]. Eine hohe Rhodiumbeladung (5 %) beim Rh/Al_2O_3 -Katalysator führt zu hohen Selektivitäten gegenüber C1-Komponenten bei Raumgeschwindigkeiten von bis zu $300\ 000\ h^{-1}$ und verhindert C-Ablagerungen [Cav1].

Rhodium schneidet beim Vergleich verschiedener Metalle (Pt, Pd, Ru, Cu, Zn, Fe) auf Al_2O_3 als Trägermaterial am besten ab [Aup], [Har].

Die Leistung anderer Katalysatoren (u. a. Pd/CeO₂, Pt/CeO₂, Au/CeO₂, Pd/Al₂O₃, Pt-Pd/CeO₂, Cu/Nb₂O₅-Al₂O₃, Cu-Ni-Al-Zn, NiO-CeO₂-ZrO₂, Pd/C sowie Metalle der Gruppe 8 (alte Nomenklatur: Gruppe VIII B) Fe, Ru, Os) welche bisher für die Dampfreformierung von Ethanol untersucht wurden, war deutlich schlechter [Har].

Eine Übersicht über die möglichen Nebenreaktionen bei der Dampfreformierung von Ethanol gibt Abb. 3-2.

Dampfreformierung von Erdgas / SNG

Die Dampfreformierung von Erdgas inklusive der CO-Shift-Reaktion verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:



Auch hier wird eine hohe Wasserstoff-Ausbeute durch hohe Temperaturen im Reformier (endotherme Reaktion), niedriges Druckniveau (molzahlvergrößernde Reaktion) und Dampfüberschuss erreicht. Der Prozess der Dampfreformierung von Erdgas wird normalerweise bei Temperaturen 800 – 900°C, bei Drücken zwischen 1,5 und 3,0 MPa unter Verwendung von Nickel- oder Edelmetallkatalysatoren gefahren [UII].

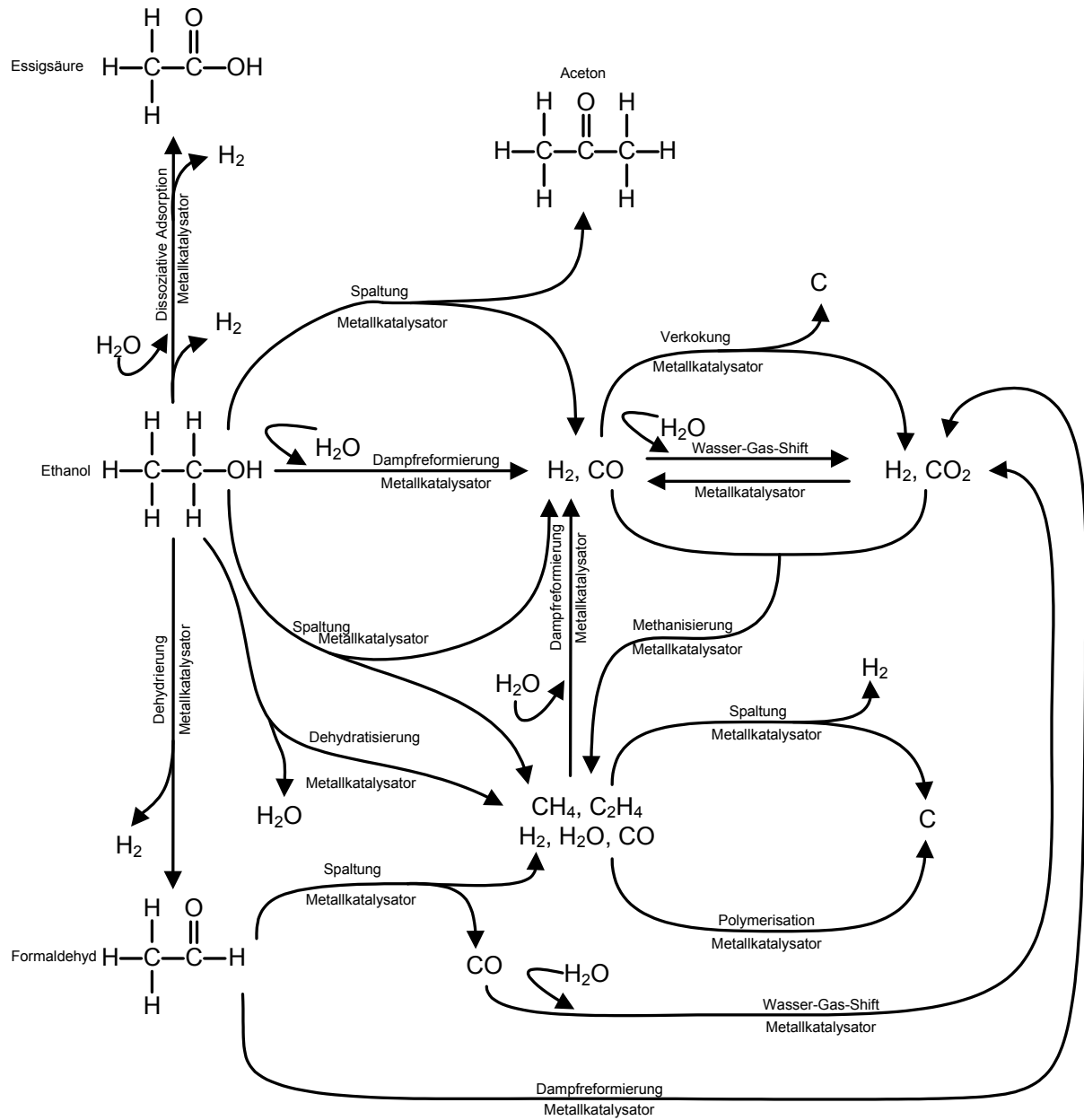


Abb. 3-2: Mögliche Nebenreaktionen bei der Dampfreformierung von Ethanol nach [Har].

4 Ergebnisse Brennstoffselektion

Grundsätzlich kommen als regenerative, leicht speicherbare Energieträger Methanol, Ethanol, Dimethylether (DME) sowie Pflanzenöl, Biodiesel und flüssige synthetische Kohlenwasserstoffe in Frage. Im Rahmen der Arbeit wurden Methanol, Ethanol und Dimethylether hinsichtlich der Flächenerträge ($\text{kWh}_{\text{Kraftstoff}}$ pro Flächeneinheit) und der energetischen Effizienz sowie der Komplexität des Gaserzeugungs- / Brennstoffzellensubsystems vorselektiert. Die Flächenerträge für Pflanzenöle und Biodiesel sind deutlich geringer als die der für das Projekt ausgewählten Energieträger Methanol, Ethanol und DME (Faktor 1,5 – 3) [ZSW1]. Damit scheidet diese Varianten vor dem Hintergrund begrenzter Ressourcen langfristig aus. Bei den Optionen Pflanzenöl, Biodiesel und flüssige Kohlenwasserstoffe kommt erschwerend hinzu, dass die Erzeugung eines brennstoffzellentauglichen Reformats nur über einen autothermen Reformierungsschritt realisierbar erscheint. Gegenüber der allothermen Reformierung ergeben sich hierbei deutliche Effizienznachteile, da das Anodenrestgas nur begrenzt prozessintern genutzt werden kann.

An Hand von Vorversuchen bzgl. ihrer Reformierbarkeit, durch Gesamtsystemsimulationen (Simulation des elektrischen Wirkungsgrades des verwendeten BZ-BHKWs) sowie durch Betrachtung der „Well-to-Tank“-Wirkungsgrade bei der Brennstoffherstellung wurde aus den vorselektierten Brennstoffen der am besten geeignete regenerative Brennstoff für ein stationäres BZ-BHKW ermittelt.

4.1 Brennstoffreformierbarkeit

Um den Einfluss des jeweiligen Brennstoffs auf den Katalysator (Aktivität und Stabilität) zu untersuchen wurde ein Katalysatorscreening an einem elektrisch beheizten Rohrreaktor durchgeführt. Als variable Parameter kommen dabei das Temperaturniveau sowie das s/c-Verhältnis in Frage. Durch Einsatz des FLOX[®]-Reformers im Gaserzeugungssystem ist das Temperaturniveau in der eigentlichen Reaktorschüttung auf Temperaturen größer 700°C limitiert, obwohl für Methanol sowie DME

Temperaturen zwischen 250 und 450°C für die Dampfreformierung ausreichend sind. Das höhere Temperaturniveau bietet den Vorteil, dass keine hochreinen Brennstoffe eingesetzt werden müssen, da evtl. vorhandene CHO-Verunreinigungen (wie z. B. höhere Alkohole oder Flüssiggas) gegebenenfalls mitreformiert werden.

4.1.1 Dimethylether / Methanol

Da bei der Dampfreformierung von Dimethylether sowie Methanol keine Probleme bzgl. C-Ablagerungen zu erwarten sind, wurde ein handelsüblicher Nickel-Katalysator für die Dampfreformierung (Katalysator „A“) ausgewählt. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der Parametervariationen für DME und Methanol (die Temperatur bezeichnet den sich einstellenden Mittelwert über der gesamten Katalysatorschüttung):

Tab. 4-1: Parameter der Katalysatoruntersuchung für DME und Methanol:

	DME	Methanol
s/c-Verhältnis	2,5; 3,0; 3,5; 4,5; 5,5;	2,0; 2,5; 4,0;
Temperatur	730 – 780°C	680 – 760°C

Abb. 4-1 und Abb. 4-2 zeigen die Ergebnisse der Katalysatorvoruntersuchung der Dampfreformierung von DME im Testreaktor. In Abb. 4-1 ist die Gaszusammensetzung bei einem s/c-Verhältnis von 2,5 in Abhängigkeit der Temperatur zu erkennen. Abb. 4-2 zeigt die Gaszusammensetzung bei unterschiedlichen s/c-Verhältnissen in einem Temperaturbereich zwischen 730°C und 780°C. An Hand der Diagramme lässt sich erkennen, dass die gemessene Gaszusammensetzung im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut mit den jeweiligen simulierten Gleichgewichtszusammensetzungen (simuliert mit HSC Chemistry 6.1, [HSC]) übereinstimmt. Auch wurden bei einer gaschromatographischen Analyse des Reformatgases keine unerwünschten Nebenprodukte detektiert. Beim Ausbau der Katalysatorschüttung waren keine Kohlenstoffablagerungen auf den Katalysatorpartikeln zu erkennen.

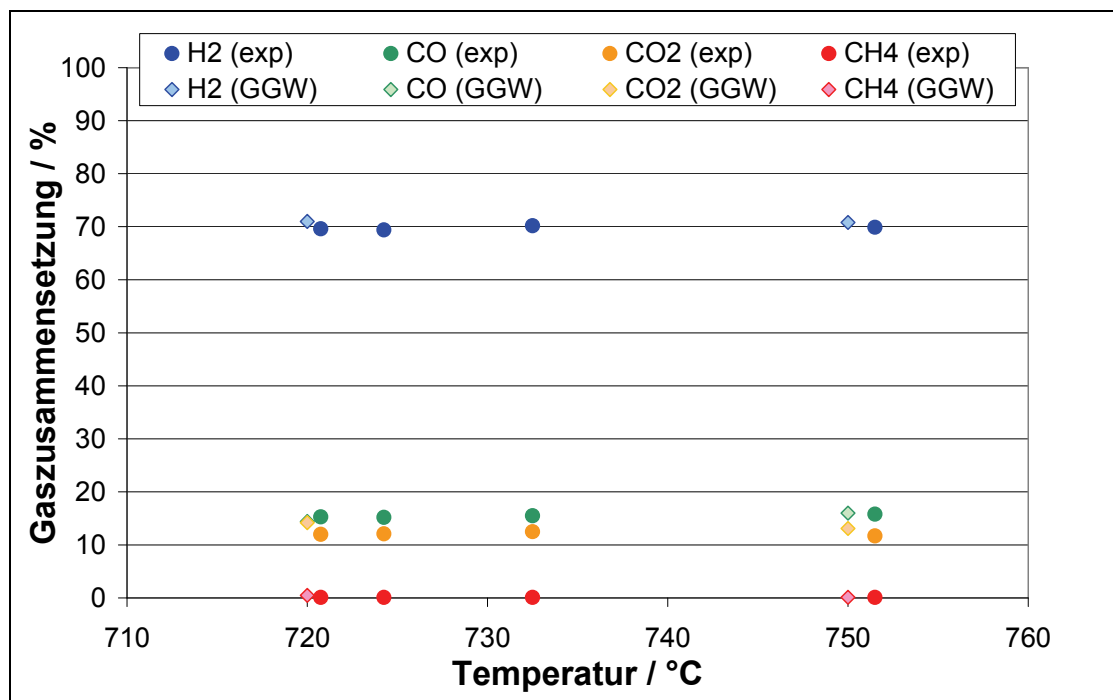


Abb. 4-1: Gaszusammensetzung und Gleichgewichtszusammensetzung (GGW) in Abhängigkeit der Temperatur bei der Dampfreformierung von DME; s/c = 2,5; SV zwischen 1300 h⁻¹ und 2000 h⁻¹.

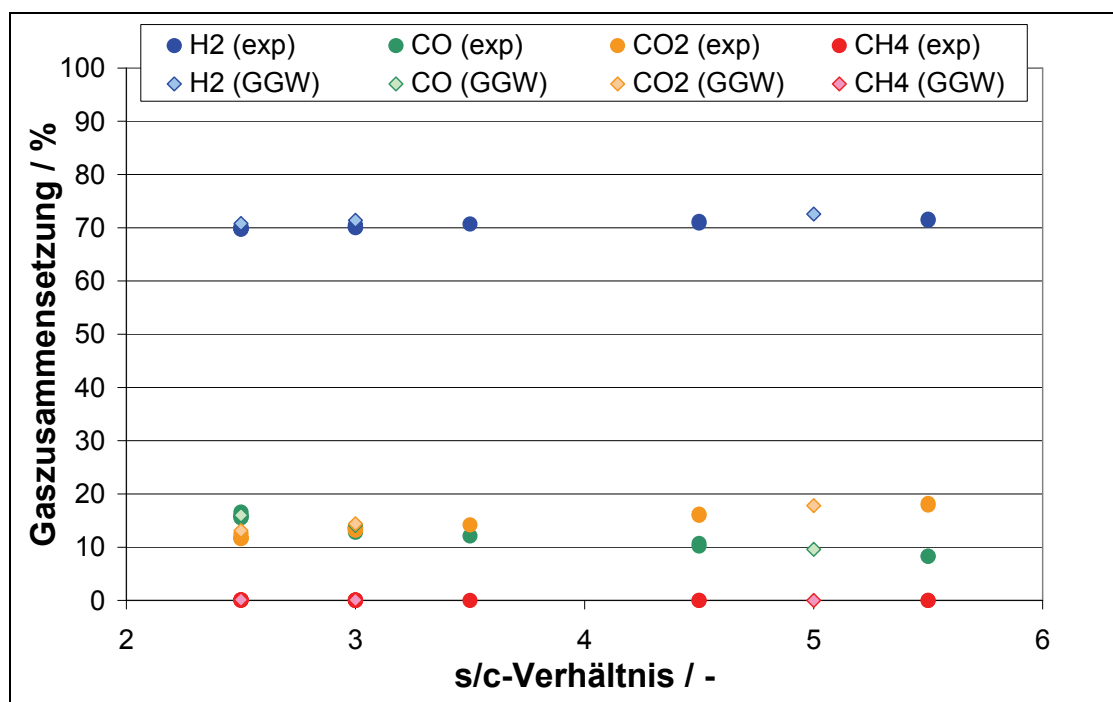


Abb. 4-2: Gaszusammensetzung und Gleichgewichtszusammensetzung (GGW) bei der Dampfreformierung von DME bei Variation des s/c-Verhältnisses im SV-Bereich von 1300 h⁻¹ bis 2000 h⁻¹; Temperaturbereich 730 – 780 °C.

Bei der Dampfreformierung von Methanol im Testreaktor ergaben sich für die Temperatur- und s/c-Variation folgende Gaszusammensetzungen:

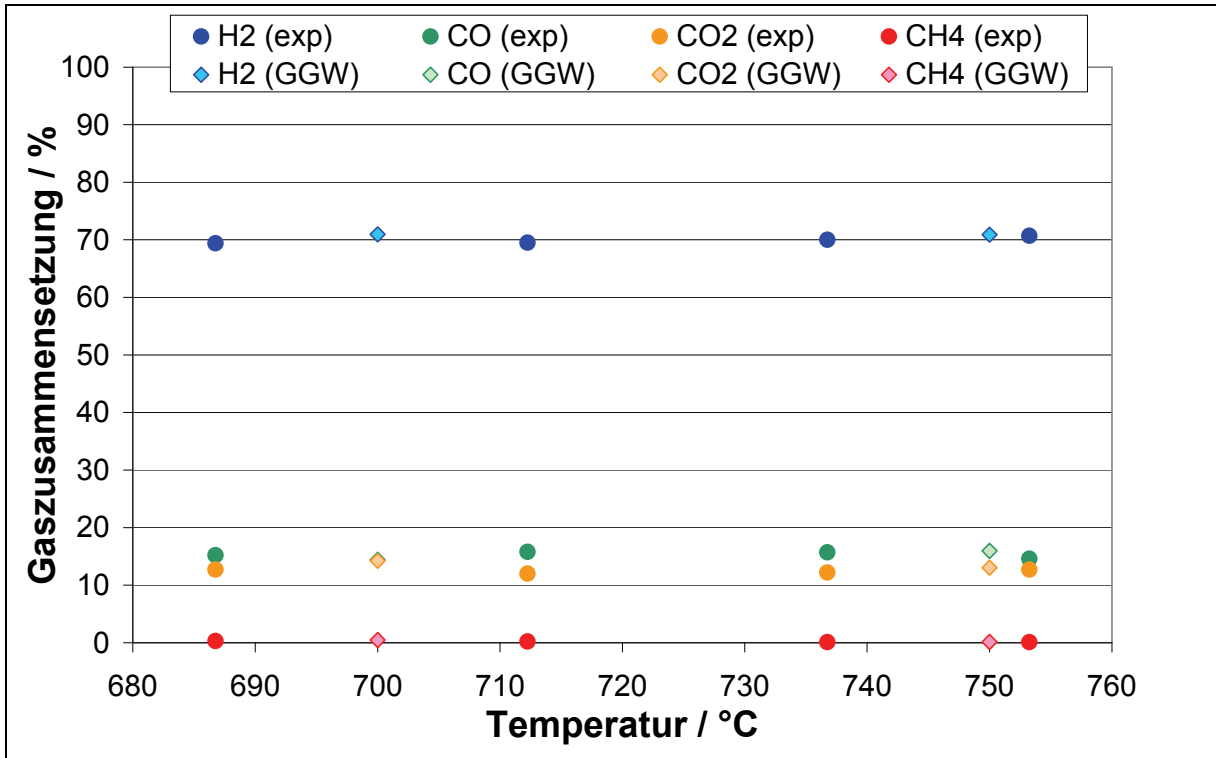


Abb. 4-3: Gaszusammensetzung und Gleichgewichtszusammensetzung (GGW) in Abhängigkeit der Temperatur bei der Dampfreformierung von Methanol; s/c = 2; (SV-Bereich zwischen 1200 h^{-1} und 1800 h^{-1}).

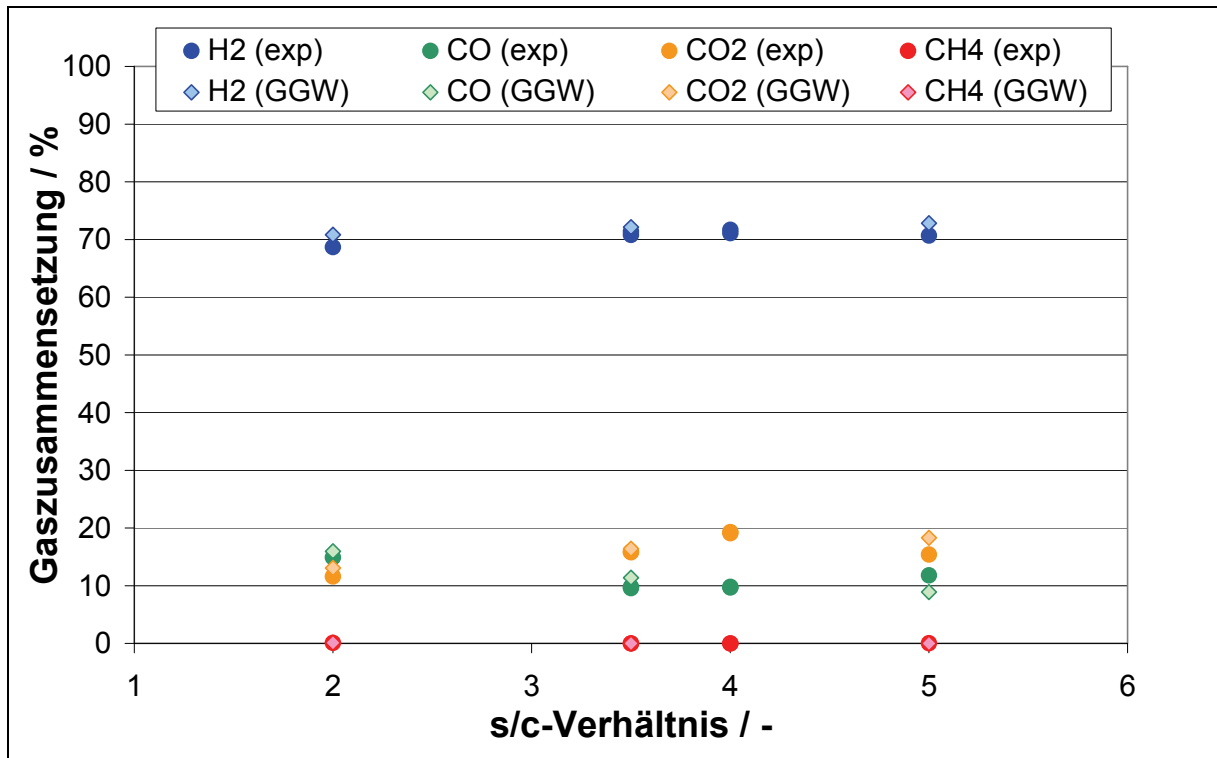


Abb. 4-4: Gaszusammensetzung und Gleichgewichtszusammensetzung (GGW) in Abhängigkeit des s/c-Verhältnisses bei der Dampfreformierung von Methanol bei einer Temperatur von 760 °C (SV-Bereich zwischen 1200 h⁻¹ und 1800 h⁻¹).

Auch hier ist eine gute Übereinstimmung der gemessenen Gaszusammensetzungen mit den mit HSC simulierten Gleichgewichtszusammensetzungen zu erkennen. Ebenso wie bei der Dampfreformierung von DME wurden weder Nebenprodukte bei einer gaschromatographischen Analyse noch Kohlenstoffablagerungen auf den Katalysatorpartikeln detektiert.

4.1.2 Ethanol

Für die Dampfreformierung von Ethanol wurden vier verschiedene Katalysatoren untersucht. Dabei handelt es sich um kommerziell erhältliche Nickel- bzw. Edelmetallkatalysatoren (Katalysatoren „A“, „B“, „C“ und „D“). Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die verwendeten Katalysatoren und die jeweiligen Versuchsbedingungen:

Tab. 4-2: Bei der Dampfreformierung von Ethanol verwendete Katalysatoren und Versuchsbedingungen

Katalysator		Versuchsbedingungen		
A	Ni-Oxid; Träger: Gemenge aus Aluminiumoxid und Calciumaluminat	s/c = 2,5 Versuchsdauer ca. 12h T=800°C SV = 1600 h ⁻¹	s/c = 4 + ATR-Bedingungen (O ₂ /EtOH=0; 0,12; 0,25) SV = 3700 h ⁻¹ - 4200 h ⁻¹	s/c = 4 + 30% Reformatrezyklierung SV = 1600 h ⁻¹
B	Ni-Oxid; Träger: Gemenge aus Aluminiumoxid und Calciumaluminat	s/c = 2,5 Versuchsdauer ca. 12h T=800°C SV = 1200 h ⁻¹		
C	Gemenge aus Aluminiumoxid und Calciumaluminat mit Rhodiumoxid	s/c = 2,5 Versuchsdauer ca. 12h T=800°C SV = 1200 h ⁻¹		
D	metallischer od. keramischer Träger; Edelmetalle, Ceroxid, Zirkonoxid	s/c = 2,5 Versuchsdauer ca. 12h T=800°C SV = 1600 h ⁻¹	s/c = 4 + Luftzudosierung (O ₂ /EtOH=0; 0,12; 0,25) SV = 3700 h ⁻¹ - 4200 h ⁻¹	

Die bei den Versuchen auftretenden Kohlenstoffablagerungen wurden durch sog. „Steaming“ bestimmt. Dabei wird Wasserdampf bei Reaktortemperaturen von ca. 800°C mit Stickstoff als Trägergas durch den Reaktor geleitet. Der auf dem Katalysator abgelagerte Kohlenstoff reagiert dabei mit Wasserdampf zu H₂, CO und CO₂. Aus den gemessenen Volumenströmen lässt sich die Menge der Kohlenstoffablagerungen bestimmen (siehe Anhang A.1). Weitere unerwünschte Nebenprodukte wurden bei einer gaschromatographischen Analyse des Reformats nicht detektiert.

In einer ersten Versuchsreihe wurden die einzelnen Katalysatoren bei identischen Versuchsbedingungen (T_{Reaktor} = 800°C, Versuchsdauer ca. 12 Stunden) mit einer Ethanol-Wassermischung (s/c = 2,5) beaufschlagt. Abb. 4-5 zeigt die dabei gemess-

senen sowie die mit HSC simulierten Gaszusammensetzungen im thermodynamischen Gleichgewicht. Dabei ist eine gute Übereinstimmung erkennbar.

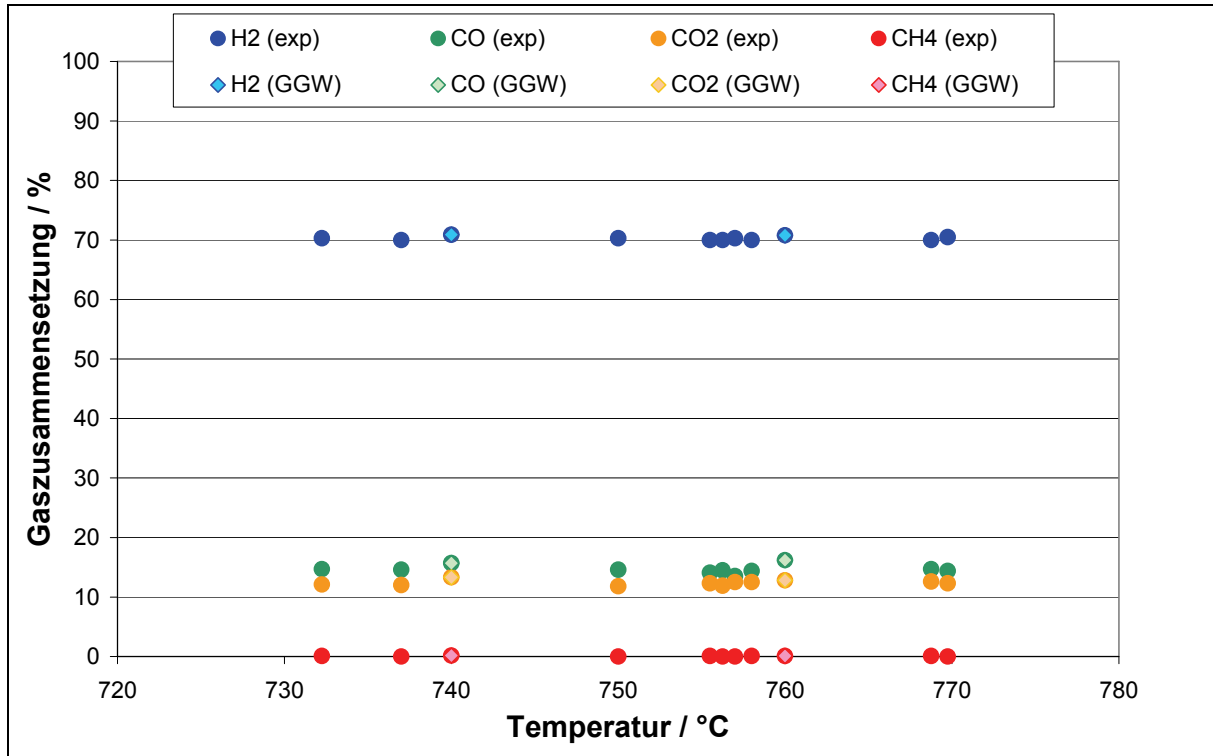


Abb. 4-5: Gas- und Gleichgewichtszusammensetzung (GGW) bei der Dampfreformierung von Ethanol, $s/c = 2,5$ (unterschiedliche Katalysatoren; SV zwischen 1200 h^{-1} und 1600 h^{-1});

Die dabei entstandenen C-Ablagerungen wurden jeweils durch Steaming bestimmt. Eine graphische Zusammenstellung der gemessenen Werte zeigt die folgende Abbildung. Die Werte wurden dabei auf Gramm Kohlenstoff je Liter Katalysator und Stunde Versuchsdauer normiert ($\text{g}_C/\text{l}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}$).

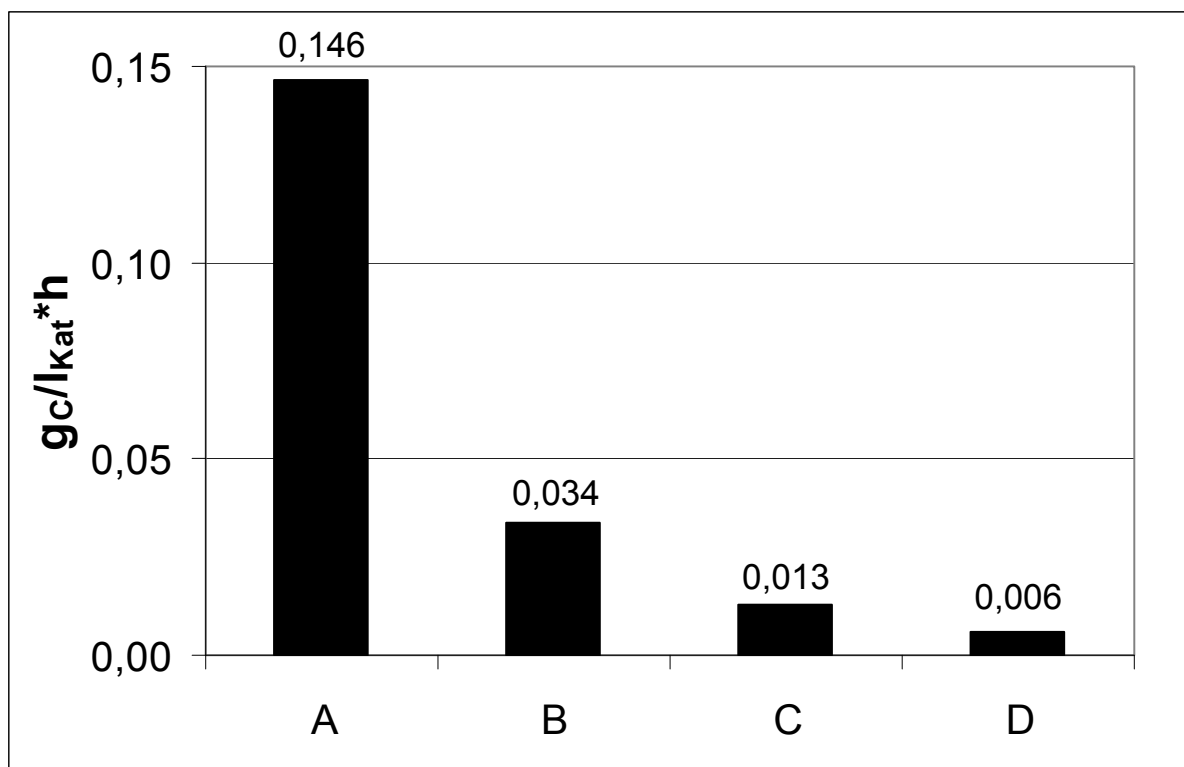


Abb. 4-6: Durch Steaming bestimmte Kohlenstoffablagerungen unterschiedlicher Katalysatoren bei der Dampfreformierung von Ethanol bei einer Versuchsdauer von 12 h, SV zwischen 1200 h^{-1} und 1600 h^{-1} , $s/c = 2,5$.

Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass der gewöhnliche Nickel-Katalysator „A“ eine starke Tendenz zur Verrußung zeigt. Mit zunehmendem Edelmetall-Gehalt der Katalysatoren nimmt diese ab.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Verrußungstendenz zweier Katalysatoren („A“ und „D“) mit und ohne Luftzudosierung gemessen. Dabei wurden zu den „normalen“ Dampfreformierungsbedingungen ($T_{\text{Reaktor}} = 800^\circ\text{C}$, $s/c = 4$) jeweils unterschiedliche Mengen an Luft zudosiert. Durch Reaktion des Kohlenstoffs mit dem Luftsauerstoff bzw. durch Reaktion der Vorprodukte mit O_2 kommt es so zu einer Verringerung der Rußablagerungen. Dabei sind die Explosionsgrenzen zu beachten. Auch kann es durch Oxidation mit dem Luftsauerstoff zu lokalen Hot Spots kommen. Die bei den Versuchen zudosierten Luftmengen entsprachen einem molaren O_2/EtOH -Verhältnis von 0,12 bzw. 0,25. Bei einem molaren O_2/EtOH -Verhältnis von 0,4 ist der Prozess adiabatisch [Cav2]. Die gemessenen Gaszusammensetzungen entsprechen den je-

weiligen mit HSC simulierten Gleichgewichtszusammensetzungen (siehe Abb. 4-7).
 Einen Überblick über die dabei entstandenen C-Ablagerungen gibt Abb. 4-8.

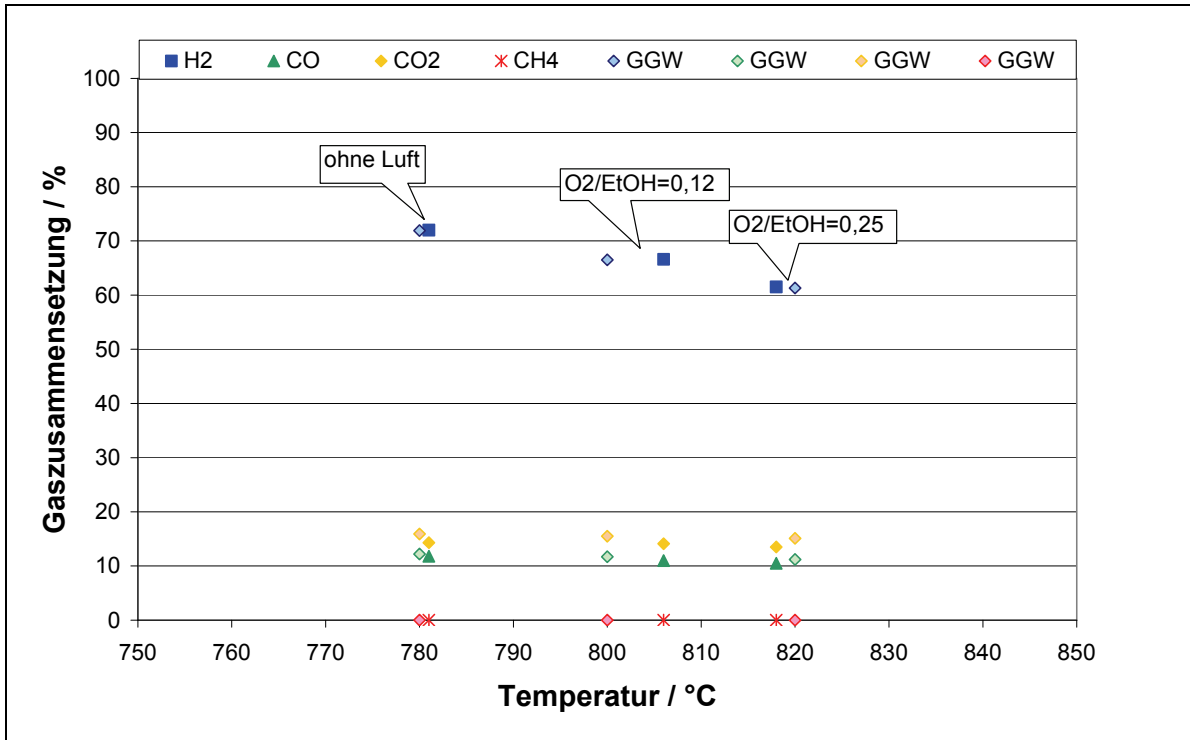


Abb. 4-7: Gas- und Gleichgewichtszusammensetzung (GGW) bei der Dampfreformierung von Ethanol ohne und mit Zudosierung von Luft ($s/c = 4$; $SV = 3700 \text{ h}^{-1}$; 3950 h^{-1} , 4200 h^{-1}).

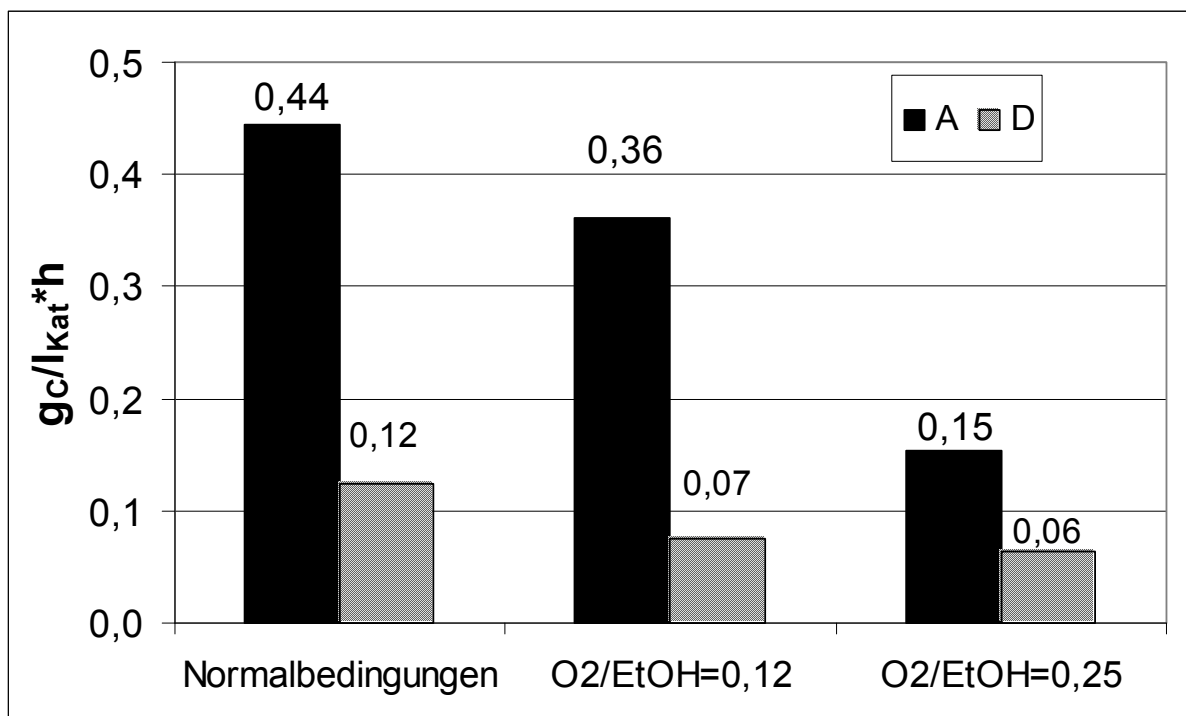


Abb. 4-8: Gemessene C-Ablagerungen zweier Katalysatoren (A und D) ohne und mit Luftzudosierung bei der Dampfreformierung von Ethanol ($s/c = 4$; $T = 800^{\circ}\text{C}$) bei einer Versuchsdauer von 2 Stunden.

Mit zunehmender Luftmenge nimmt die Menge der Kohlenstoffablagerungen deutlich ab. Diese Tendenz ist sowohl beim Edelmetallkatalysator als auch beim Nickelkatalysator erkennbar. Während sich die C-Menge beim Edelmetallkatalysator auf 58% ($\text{O}_2/\text{EtOH} = 0,12$) bzw. 50% ($\text{O}_2/\text{EtOH} = 0,25$) bezogen auf „Normalbedingungen“ bei gleicher Versuchsdauer (2 Stunden) reduziert, verringert sie sich beim Nickel-Katalysator auf 82% ($\text{O}_2/\text{EtOH} = 0,12$) bzw. 34% ($\text{O}_2/\text{EtOH} = 0,25$).

Da die C-Ablagerungen trotz des höheren s/c -Verhältnisses bei den Versuchen mit Luftzudosierung im Vergleich zur ersten Versuchsreihe deutlich höhere Werte aufweisen, liegt die Vermutung nahe, dass der Großteil dieser Ablagerungen bei Versuchsbeginn entsteht. Durch die Feedzugabe sinkt die Temperatur am Reaktoreintritt kurzzeitig deutlich ab. Dies begünstigt die Entstehung von Kohlenstoffablagerungen. Auch waren bei einem Ausbau bzw. Tausch der Katalysatorschüttung die stärksten Verruigungen an den Katalysatorpartikeln am Reaktoreintritt erkennbar.

Der Versuch, die C-Ablagerungen durch eine Reformatrezyklierung in Höhe von 30% (realisiert durch Flaschengaszugabe über eine Mischbatterie) zu reduzieren, brachte keinen Erfolg. Durch den im Reformat vorhandenen Wasserstoff sollte sich das thermodynamische Gleichgewicht beim Zerfall von Methan (Rückreaktion von Gl. 3-26) auf die Seite von Methan verschieben und somit zu einer Reduzierung der C-Ablagerungen führen.

Da die Kosten des Edelmetallkatalysators deutlich über den Nickel-Katalysator-Kosten liegen, würde sich für die Dampfreformierung von Ethanol eine zweistufige Schüttung anbieten. Diese sollte im Bereich der stärkeren Verrußung am Feedeintritt aus einer Schicht Edelmetallkatalysator bestehen, im weiteren Strömungsverlauf aus Nickel-Katalysator.

Eine weitere Möglichkeit eines zweistufigen Verfahrens ist der Einsatz eines neuartigen „Crack-Katalysators“. Dabei zerfällt Ethanol in einer ersten Stufe zu Methan (nach Gl. 3-18). In der zweiten Stufe findet dann die Dampfreformierung von Methan statt.

Als „Crack-Katalysator“ wurde dabei ein Labormuster eines Katalysatorherstellers verwendet. Dieser wurde hinsichtlich der Betriebstemperaturen sowie der Raumgeschwindigkeit charakterisiert. Die maximalen Betriebstemperaturen liegen dabei bei 500°C, höhere Temperaturen beschleunigen die Alterung des Katalysators. Ebenso wie zu niedrige Temperaturen führt eine zu hohe Raumgeschwindigkeit zu einem verringerten Ethanol-Umsatz. Dieser wurde an Hand der C-Bilanz berechnet und zur Charakterisierung verwendet.

Die folgende Abbildung stellt den Ethanol-Umsatz über der Raumgeschwindigkeit bei verschiedenen Reaktortemperaturen dar. Es zeigt sich, dass der Umsatz bei Reaktortemperaturen zwischen 350°C von 400°C bei einer Raumgeschwindigkeit zwischen 2500 und 3000 h⁻¹ maximal wird. Bei höheren Raumgeschwindigkeiten sinkt der Ethanol-Umsatz, dies ist durch eine nicht mehr vollständig ablaufende Reaktion auf Grund der gestiegenen Reaktorbelastung bzw. der geringeren Verweilzeit im Reaktor zu erklären. Der niedrigere Ethanol-Umsatz bei höheren Temperaturen ist auf

evtl. ablaufende Nebenreaktionen oder auf eine Gleichgewichtsverschiebung durch die parallel ablaufende CO-Shift-Reaktion zurückzuführen. Bei höheren Temperaturen nimmt dabei der CO-Gehalt zu. Dies kann zu einer Verschiebung des Gleichgewichts der Reaktion Gl. 3-18 zu Ethanol hin führen.

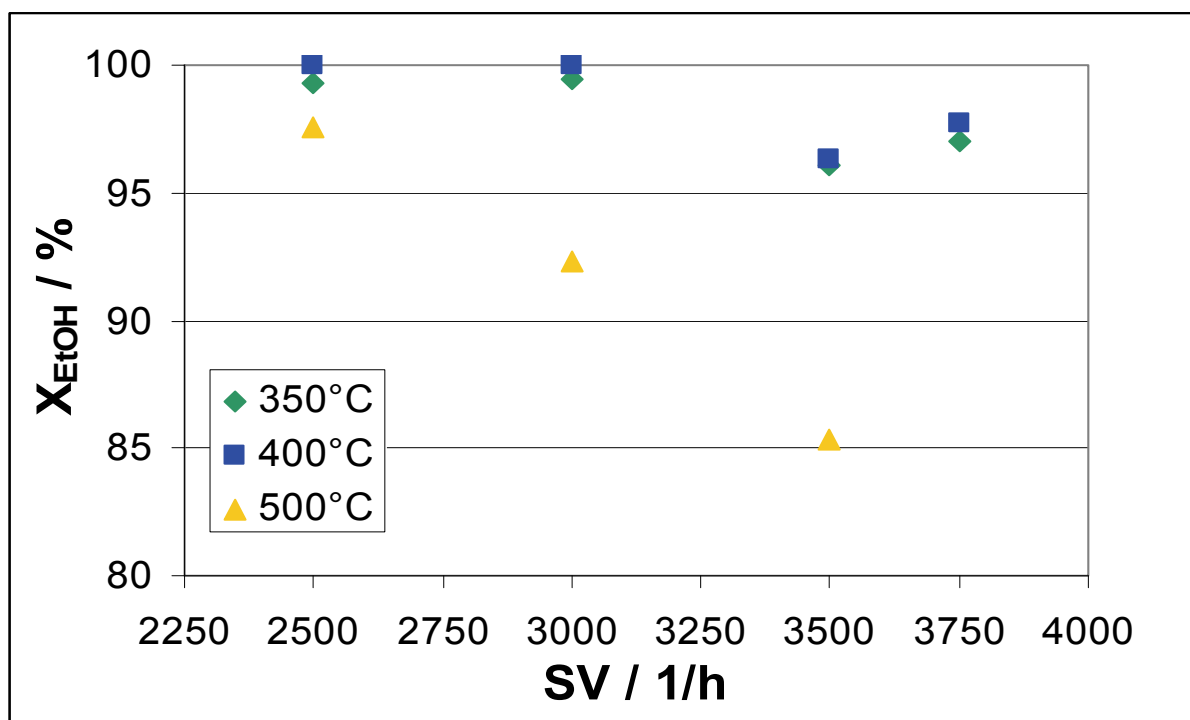


Abb. 4-9: Ethanol-Umsatz des „Crack-Katalysators“ in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei einem s/c-Verhältnis von 3.

Um den Einfluss des s/c-Verhältnisses auf den Ethanol-Umsatz bestimmen zu können wurden Versuche bei einer konstanten Raumgeschwindigkeit von 3000 h^{-1} bei Temperaturen von 350°C und 400°C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4-10 dargestellt. Dabei ist ein steigender Ethanol-Umsatz mit zunehmendem s/c-Verhältnis erkennbar. Dieser wird bei $s/c = 3$ maximal.

Auf Grund des höheren s/c-Verhältnisses wird die CO-Shift-Reaktion unterstützt und es reagiert mehr CO zu CO_2 ab. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion Gl. 3-18 auf die Produktseite hin und mehr Ethanol kann abreagieren. Ein noch höheres s/c-Verhältnis hätte wiederum einen höheren energetischen Aufwand

zur Verdampfung und Überhitzung des überschüssigen Wassers zur Folge und würde zu Wirkungsgradeinbußen führen.

Damit ergeben sich als ideale Betriebsparameter für den Einsatz eines „Crack-Katalysators“ in einem zweistufigen Verfahren zur Ethanol-Dampfreformierung somit ein s/c-Verhältnis von 3 bei einer Reaktortemperatur von 400°C und bei einer Raumgeschwindigkeit von maximal 3000 h⁻¹.

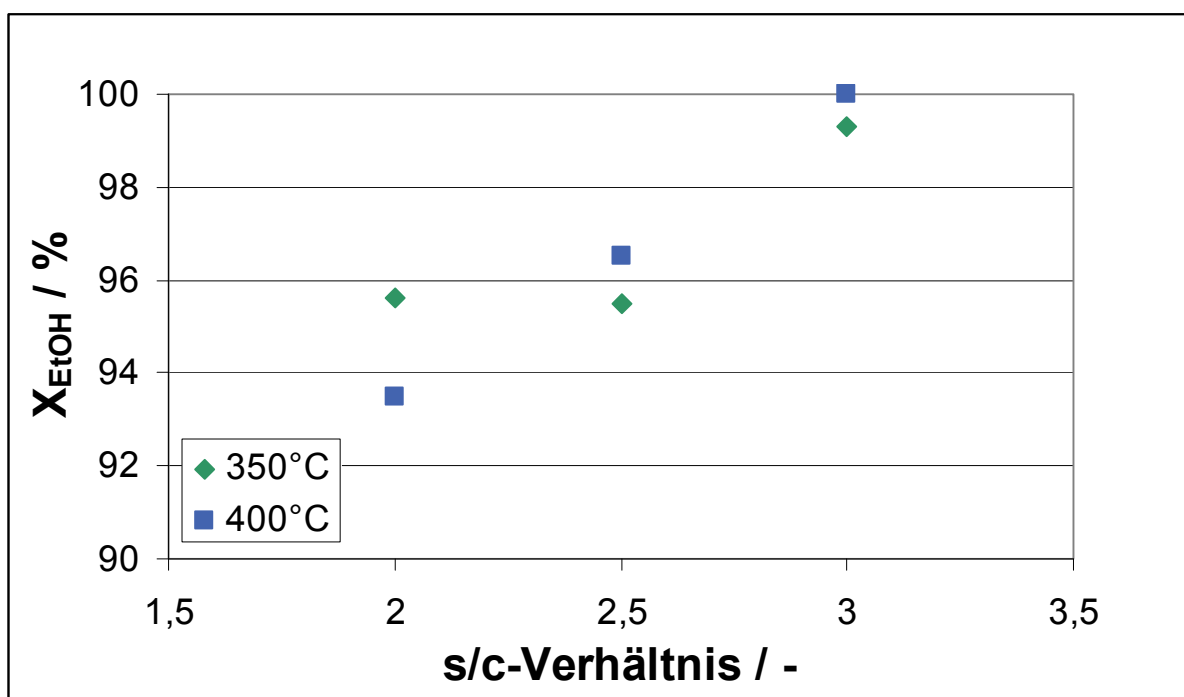


Abb. 4-10: Ethanol-Umsatz in Abhängigkeit des s/c-Verhältnisses bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Raumgeschwindigkeit (SV = 3000 h⁻¹).

4.2 Gesamtsystemsimulation

Um die Auswahl des am besten geeigneten Brennstoffs für das System zu unterstützen, wurde der Prozess im verwendeten Brennstoffzellen-BHKW mit Erdgas als Referenz sowie den drei in Frage kommenden regenerativen Brennstoffen Dimethylether, Methanol und Ethanol mit Modellen der IPSEpro Software [IPSE] simuliert. Diese Software ermöglicht die Simulation von thermodynamischen Schaltungen wie z. B. in Kraftwerken oder Apparaten.

Eine zentrale Fragestellung ist dabei der maximal mögliche elektrische Wirkungsgrad. Um die Vergleichbarkeit in Hinblick auf das Erdgas-Referenzsystem zu wahren, wurden die jeweiligen Dampfreformer der einzelnen Brennstoffe in der Simulation als „Gibbs-Reaktoren“ ausgeführt. Bei diesen bildet die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts an Hand des Massenwirkungsgesetzes die Kalkulationsgrundlage. Der Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts ist durch ein Minimum der freien Enthalpie charakterisiert und wird unter Berücksichtigung der in der Simulation hinterlegten Reaktionspfade durch eine iterative Variation der Verteilung der Reaktanden im System erreicht.

Eine entsprechende Adaption wurde auch an dem zur Beheizung des Reformers eingesetzten FLOX[®]-Brenner eingesetzt. Außer Anodenrestgas muss dieser zusätzlich den jeweiligen Brennstoff mit verbrennen können. Je nach Brennstoff und der zugehörigen Reaktionsenthalpie sind die hierbei frei werdenden Wärmemengen der dabei ablaufenden Oxidation zugänglich.

Beim Einsatz von flüssigen Brennstoffen (Methanol und Ethanol) muss berücksichtigt werden, dass die Oxidationsreaktionen erst in der Gasphase statt finden und somit erst eine Verdampfung des Brennstoffes nötig ist.

Als thermodynamisch benötigte Größen sind neben den spezifischen (Bildungs-) Enthalpien und Entropien auch die zum Phasenwechsel erforderlichen Enthalpien bei den flüssigen Einsatzstoffen zu nennen. Diese Daten wurden dem VDI-Wärmeatlas [VDI] sowie dem Softwarepaket „HSC Chemistry 6.1“ [HSC] entnommen.

Analog zum Erdgas-Referenzsystem erfolgt die Bereitstellung des für die Brennstoffzelle benötigten Wasserstoffs durch den FLOX[®]-Reformer. Dessen Brenner wird mit einem Gemisch aus Anodenrestgas der Brennstoffzelle und zusätzlich zugeführtem Brennstoff betrieben. Der wesentliche sich energetisch zum Referenzsystem auswirkende Unterschied liegt dabei in den unterschiedlichen Reformierungsreaktionen der unterschiedlichen Brennstoffe (siehe Kap. 3.2). Diese unterscheiden sich sowohl in der Stöchiometrie als auch in der Reaktionsenthalpie:

Erdgas	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	$\Delta H_{\text{R}}^0 = 164 \text{ kJ/mol}$	Gl. 3-19
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	$\Delta H_{\text{R}}^0 = 48 \text{ kJ/mol}$	Gl. 3-8
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	$\Delta H_{\text{R}}^0 = 171,5 \text{ kJ/mol}$	Gl. 3-14
DME	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	$\Delta H_{\text{R}}^0 = 135 \text{ kJ/mol}$	Gl. 3-10

Auf Grund der Stöchiometrie müssen je nach eingesetztem Brennstoff unterschiedliche Wassermengen zugeführt werden um die Reaktion auf die gewünschte Seite zu drängen. Eine zu geringe Wassermenge kann u. a. auch zu Problemen mit dem Reformerkatalysator führen (z. B. Verrußung). Dagegen führt eine zu große Wassermenge zu Einbußen im Wirkungsgrad, da das überschüssige Wasser im Prozess mit verdampft werden muss.

Die folgende Abbildung zeigt exemplarisch die mit IPSEpro simulierte Prozesskette bei einem Gesamtsystembetrieb mit Erdgas (Referenzsystem) für den Nennlastfall (entsprechend einer elektrischen Bruttoleistung der Brennstoffzelle von 4,2 kW_e) unter idealisierten Bedingungen (Lüfterwirkungsgrade, U-I-Kennlinie der Brennstoffzelle, etc.). Die Fließbilder mit den auf den jeweiligen Brennstoff adaptierten Simulationen sind im Anhang zu finden.

Während die Reaktoren und Komponenten für die Gaserzeugung im Fließbild rötlich unterlegt sind, sind die Brennstoffzelle sowie deren Peripherie (u. a. Kathodenluftbefeuchter, Wechselrichter und Kühlsystem) gelblich markiert. In der blau eingefärbten Tabelle sind neben dem s/c-Verhältnis die verschiedenen Wirkungsgrade dargestellt.

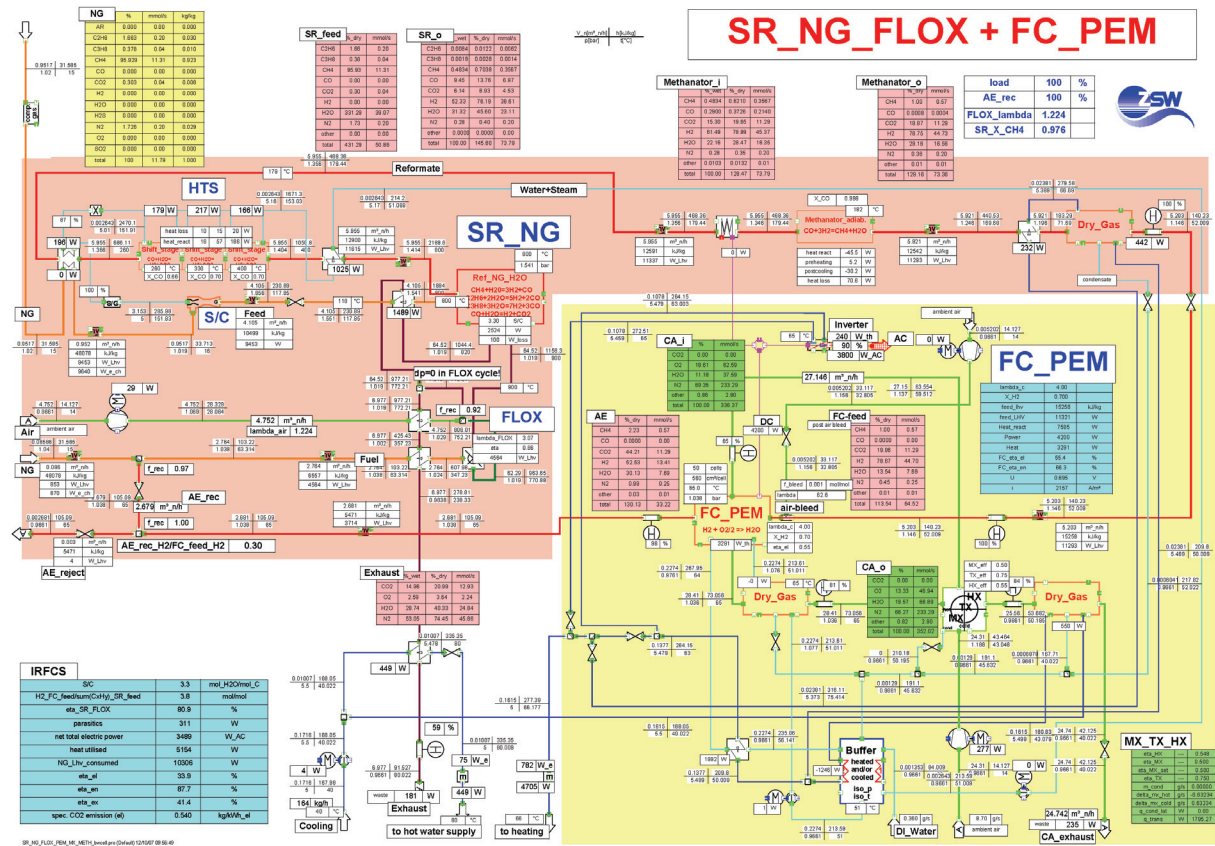


Abb. 4-11: Fließbild der IPSEpro Simulation für den Referenzfall im Erdgasbetrieb.

Als wichtigster Parameter für die Bewertung eines Mikro-BHKW's kommt dabei der elektrische Wirkungsgrad in Frage, welcher an Hand nachfolgender Gleichung berechnet wird:

$$\eta_{el} = \frac{P_{el,out}}{P_{ges,in}} = \frac{P_{el,out}}{H_{u,Fuel} \cdot \dot{n}_{Fuel} + H_{u,Feed} \cdot \dot{n}_{Feed}} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Dieser gibt an, welcher Anteil von der mit dem Heizwert des eingesetzten Kraftstoffes eingebrachten Energie tatsächlich in elektrische Energie verwandelt werden kann. $P_{el,out}$ bezeichnet dabei die elektrische Nettleistung des Systems. Diese ergibt sich aus der Bruttoleistung der Brennstoffzelle abzüglich der Peripherieverluste sowie unter Einbeziehung des Wechselrichterwirkungsgrades. Auf systemischer Ebene ergibt sich dabei ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Einflüsse. Einerseits muss

der rein für die Wärmeerzeugung eingesetzte Teil des Brennstoffs möglichst effektiv genutzt werden, zum Anderen besitzt die Effizienz der Brennstoffzelle neben der Reformierung und Gasaufbereitung eine entscheidende Rolle. Die Charakteristik bzw. das U-I-Verhalten des Brennstoffzellenstacks ist für alle Systeme gleich gesetzt, allerdings muss beachtet werden, dass sich je nach eingesetztem Brennstoff unterschiedliche Gaszusammensetzungen im Reformat ergeben, welche Auswirkungen auf den Zell-Wirkungsgrad besitzen.

Beim Vergleich der drei in Frage kommenden Brennstoffe untereinander sowie mit dem Erdgas-Referenzsystem wurden deshalb folgende Randbedingungen zu Grunde gelegt:

- Nennleistung (brutto) der Brennstoffzelle: 4,2 kW_e
- Wasserstoff-Umsatz in der Brennstoffzelle: 70 %
- Sauerstoff-Umsatz in der Brennstoffzelle: 25 %
- λ im FLOX[®]-Brenner: 1,25
- Lufttemperatur: 20°C
- relative Feuchte der Luft: 50 %
- Vollständige Verbrennung des Anodenrestgases im FLOX[®]-Brenner

In der folgenden Tabelle sind die Simulationsergebnisse der jeweiligen Brennstoffe für die oben genannten Randbedingungen gegenübergestellt.

Tab. 4-3: Vergleich der Systemwirkungsgrade der regenerativen Brennstoffe sowie des Referenzsystems im Erdgasbetrieb.

System	DME	Methanol	Ethanol	Erdgas ¹
$\eta_{el,max}^2$ [%]	40,0	39,6	38,3	40,7
η_{el}^3 [%]	29,6	29,4	28,7	29,9
s/c [-]	2,5	1,8	2,5	3,3
\dot{Q}_{Ref} [kW]	1,66	1,53	2,03	2,52
LHV _{Feed+Fuel} [kW]	10,51	10,6	10,95	10,31

Der beste maximale Systemwirkungsgrad (Brennstoffzellenleistung brutto bezogen auf die insgesamt mit dem jeweiligen Brennstoff eingebrachte Leistung) bei Einsatz nicht-leitungsgebundener regenerativer Brennstoffe wird dabei von DME mit 40,0 % erzielt. Das Methanol-System liegt mit einem Systemwirkungsgrad von 39,6 % dicht dahinter, gefolgt von dem Ethanol-System mit 38,3 %.

Diesen Ergebnissen liegen stark idealisierte Lüfterwirkungsgrade sowie eine idealisierte U-I-Kennlinie der Brennstoffzelle zu Grunde. Für die stark idealisierten Lüfterwirkungsgrade wurden ein isentroper Wirkungsgrad von 60% sowie ein mechanischer Wirkungsgrad von 90% in der Simulation angenommen. Bei der idealisierten U-I-Kennlinie der Brennstoffzelle wurde die Membranleitfähigkeit nur in Abhängigkeit von der Temperatur zu Grunde gelegt, der Einfluss der Feuchte wurde nicht betrachtet. Des Weiteren wurde für die Nullspannung der Brennstoffzelle ein konstanter Wert in der Simulation gesetzt.

In einer auf das verwendete Gesamtsystem angepassten Simulation schneidet wiederum DME mit 29,6% am besten ab. Das Methanol-System liegt mit 29,4 % wiederum knapp dahinter, gefolgt von Ethanol mit 28,7 %. Dabei wurden die gemessenen

¹ Das Referenzsystem ist in Bezug auf thermische Verschaltung und Blockparameter auf Erdgas H angepasst und optimiert. Dieses Setup wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit als Basis für die Simulation der anderen drei Kraftstoffe gewählt.

² Brutto, bezogen auf LHV des eingesetzten Brennstoffs.

³ Netto, adaptiert auf das verwendete Gesamtsystem, bezogen auf LHV des eingesetzten Brennstoffs.

Peripherieverluste der eingesetzten Lüfter und Pumpen sowie der gemessene Wirkungsgrad des Wechselrichters in der Simulation hinterlegt.

Bei Betrachtung der verschiedenen Systeme müsste das Methanol-System auf Grund der geringen Reaktionsenthalpie, dem niedrigen s/c-Verhältnis und der damit verbundenen geringen Wassermenge am besten abschneiden. Allerdings entsteht bei diesem System bei den vorherrschenden FLOX[®]-Temperaturen pro Formelumsatz die geringste Wasserstoff- bzw. höchste Kohlenmonoxidmenge. Die Gleichgewichtslage bei der Dampfreformierung von DME und Ethanol dagegen ist weiter zur gewünschten Produktseite (Wasserstoff) hin verschoben. Allerdings ist trotz gleicher Summenformel die Reaktionsenthalpie für Ethanol deutlich höher. Auch muss für die Verdampfung der flüssigen Energieträger Methanol und Ethanol zusätzlich Energie aufgebracht werden.

Durch eine entsprechende thermische Verkopplung der einzelnen Komponenten werden diese Effekte zwar etwas abgeschwächt, können jedoch nicht vollständig kompensiert werden. Die folgende Abbildung gibt eine Übersicht über die Effizienz der Wasserstofferzeugung normiert auf das Erdgas-Referenzsystem. Dabei wurde die in die Brennstoffzelle eintretende Wasserstoffmenge je eingesetztem Heizwertstrom bezogen auf das Referenzsystem an Hand folgender Gleichung berechnet:

$$\eta_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2}}{(H_u \cdot \dot{n})_{Fuel}} \bigg/ \frac{\dot{n}_{H_2; Erdgasreferenz}}{(H_u \cdot \dot{n})_{Fuel, Erdgasreferenz}} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Bezogen auf das Erdgas-Referenzsystem ist ersichtlich, dass von den nicht-leitungsgebundenen regenerativen Brennstoffen DME am besten abschneidet. Dabei entsteht die größte Wasserstoffmenge je eingesetztem Heizwertstrom.

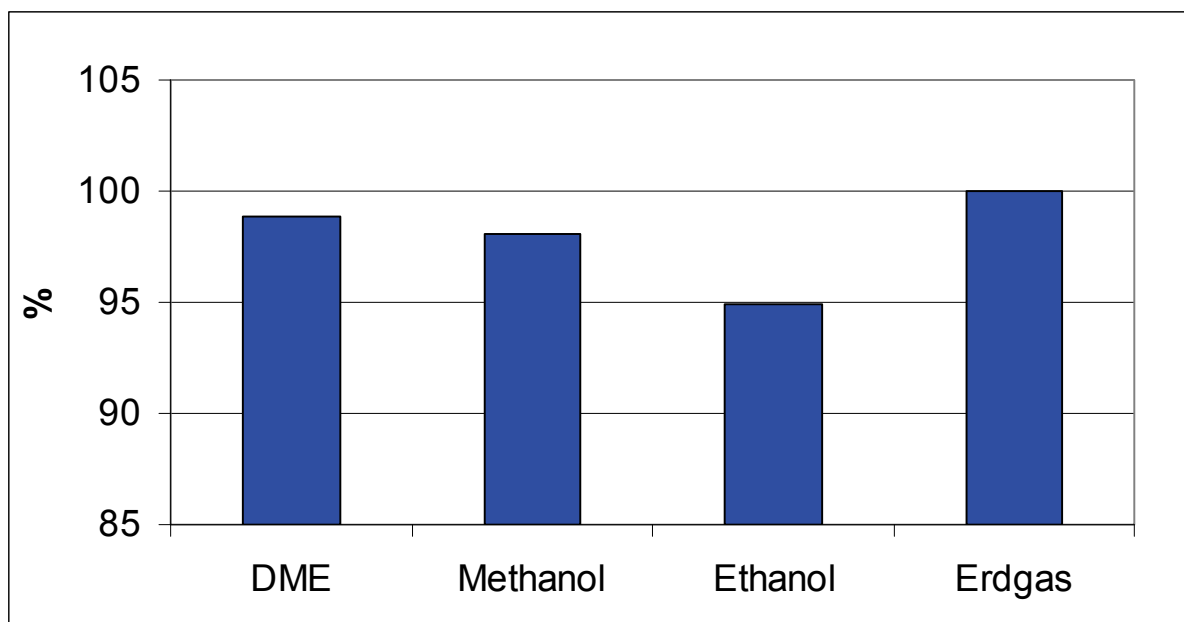


Abb. 4-12: Effizienz der Wasserstofferzeugung (Reformierung inkl. Shift-Reaktion) bei Einsatz der regenerativen Brennstoffe DME, Methanol und Ethanol, bezogen auf das Erdgas-Referenzsystem.

4.3 „Well-to-Tank“-Wirkungsgrad

Als weiteres Auswahlkriterium wurde basierend auf den „Well-to-Tank“-Wirkungsgraden und dem zur Verfügung stehenden Biomassepotenzial das Produktionspotenzial der drei Brennstoffe DME, Methanol und Ethanol bestimmt. Für die biogene Herstellung von Ethanol aus Anbaubiomasse stehen bereits ausgereifte Verfahren zur Verfügung (siehe Kapitel 2.3). Daher lässt sich für diesen Energieträger im Gegensatz zu Methanol und DME das Produktionspotenzial aus dem vorhandenen Rohstoffpotenzial relativ genau bestimmen. Die Wirkungsgrade bei der Erzeugung von Methanol und DME beziehen sich dabei auf Pilotanlagen. Für Ethanol aus cellulosehaltiger Biomasse werden Abschätzungen, beruhend auf technischen Prognosen, herangezogen.

Die „Well-to-Tank“-Wirkungsgrade geben das Verhältnis des Heizwertes der jeweiligen Brennstoffe bezogen auf den Heizwert H_u des Ausgangsstoffes (der jeweiligen Biomasse) an. Dabei ergeben sich für DME Wirkungsgrade zwischen 48 % und 72 %, für Methanol werden Werte zwischen 48 % und 63 % erreicht. Für die Herstel-

lung von Ethanol aus Zucker bzw. Stärke ergeben sich Werte zwischen 31 % und 40 %. für Ethanol aus cellulosehaltiger Biomasse (Holz und Stroh) können Wirkungsgrade zwischen 35 % und 43 % erreicht werden [FZK1], [JRC]. Im Gegensatz dazu ist die Erzeugung von biogenem Erdgassubstitut (SNG) energetisch deutlich günstiger. Hierbei werden Werte zwischen 60 % und 70 % erreicht [Rön], [SGS].

In Tab. 4-4 sind die Bruttoenergiepotenziale von Deutschland sowie die Wirkungsgrade bei der Herstellung der genannten Energieträger zusammengefasst.

Tab. 4-4: Bruttoenergiepotenziale von Deutschland sowie Wirkungsgrade bei der biogenen Herstellung von DME, Methanol und Ethanol nach [BMELV], [FZK1], [JRC], [Rön], [SGS]

	DME	Methanol	Ethanol	SNG
nutzbare Ressourcen	biogene Reststoffe + Anbaubiomasse	biogene Reststoffe + Anbaubiomasse	Anbau- + cellulosehaltige Biomasse	biogene Reststoffe + Anbaubiomasse
Potenzial [PJ/a] (nutzbare Reststoffe) ¹	950 – 1050	950 – 1050	575 – 675	950 – 1050
Potenzial [PJ/a] (NaWaRos)	450 – 1150	450 – 1150	450 – 1150	450 – 1150
Summe [PJ/a]	1400 – 2200	1400 – 2200	1025 – 1825	1400 – 2200
Wirkungsgrad [%], [JRC], [FZK1], [Rön], [SGS]	48 – 72	48 – 63	31 – 43	60 – 70

Da für die Erzeugung von DME, Methanol und SNG sowohl biogene Reststoffe als auch Anbaubiomasse in Frage kommen, ergeben sich für diese Brennstoffe die höchsten nutzbaren Potenziale mit bis zu 2200 PJ/a. Im Gegensatz dazu eignen sich momentan für die Herstellung von Ethanol nur nachwachsende Rohstoffe sowie bedingt cellulosehaltige Biomasse, dies ergibt ein maximal nutzbares Potenzial in Höhe von 1825 PJ/a.

¹ Davon cellulosehaltige Biomasse in Deutschland: Holz 300 – 400 PJ/a, Stroh 275 PJ/a.

Würde das gesamte nutzbare biogene Reststoffpotenzial incl. der nachwachsenden Rohstoffe zur jeweils alleinigen Erzeugung von DME, Methanol, Ethanol oder SNG genützt werden, würden sich die in Tab. 4-5 genannten Potenziale des jeweiligen Brennstoffs ergeben. Um das Substitutionspotenzial abschätzen zu können wurden diese Potenziale auf den Primärenergieverbrauch in Deutschland (14756 PJ im Jahr 2006 [BMWi]) bezogen. Dabei ergibt sich auf Grund der hohen Wirkungsgrade bei der Erzeugung für DME und SNG das höchste Substitutionspotenzial mit bis zu 11 % am Primärenergieverbrauch.

Tab. 4-5: Potenzial der jeweiligen Energieträger bei vollständiger Umwandlung des gesamten nutzbaren Reststoffpotenzials (Ethanol: cellulosehaltige Biomasse) und des gesamten NaWaRo-Potenzials von Deutschland

Energieträger	Potenzial [PJ/a]	Anteil am Primärenergieverbrauch [%]
DME	672 – 1584	4,6 – 10,7
Methanol	672 – 1386	4,6 – 9,4
Ethanol	318 – 785	2,1 – 5,3
SNG	840 – 1540	5,7 – 10,4

4.4 Fazit Brennstoffselektion

In einer Vorselektion, in welcher die Flächenerträge ($\text{kWh}_{\text{Kraftstoff}}$ pro Flächeneinheit), die energetische Effizienz sowie die Komplexität des Gaserzeugungs- und Brennstoffzellensystems betrachtet wurden, wurden aus den grundsätzlich als regenerative und leicht speicherbare Energieträger in Frage kommenden Energieträgern (Methanol, Ethanol, Dimethylether (DME) sowie Pflanzenöl, Biodiesel und flüssige synthetische Kohlenwasserstoffe) Methanol, Ethanol und DME vorselektiert. Auf Grund der deutlich geringeren Flächenerträge für Pflanzenöl und Biodiesel im Gegensatz zu Methanol, Ethanol und DME scheiden diese Energieträger im Hinblick auf begrenzte Ressourcen aus. Auch scheint die Erzeugung eines brennstoffzellentauglichen Reformats bei Pflanzenöl, Biodiesel und flüssigen synthetischen Kohlenwasserstoffen nur über einen autothermen Reformierungsschritt realisierbar. Daraus ergeben sich

deutliche Nachteile in der Effizienz, da das Anodenrestgas nur bedingt prozessintern genutzt werden kann.

Die vorselektierten Energieträger Methanol, Ethanol und DME wurden bzgl. ihrer Dampfreformierbarkeit auf FLOX[®]-Temperaturniveau, durch Gesamtsystemsimulationen (Simulation des elektrischen Wirkungsgrads des verwendeten BZ-BHKWs) sowie durch Betrachtung der möglichen Produktionspotenziale aus dem zur Verfügung stehenden Biomassepotenzial, charakterisiert.

Hinsichtlich der betrachteten Kriterien lässt sich die Aussage treffen, dass grundsätzlich alle untersuchten Brennstoffe für den Einsatz in μ -BZ-BHKWs geeignet sind.

Eine Zusammenfassung der Auswahlkriterien sowie die zu erwartende Systemkomplexität des jeweiligen adaptierten Systems gibt Tab. 4-6.

Tab. 4-6: Benchmark-Übersicht der Brennstoffe

Auswahlkriterium	DME	Methanol	Ethanol	SNG bzw. Erdgas
nutzbare Ressourcen	biogene Reststoffe + Anbaubiomasse	biogene Reststoffe + Anbaubiomasse	Anbaubiomasse + cellulosehalt. Biomasse	biogene Reststoffe + Anbaubiomasse
„Well-to-Tank“-Wirkungsgrad [%] [JRC], [FZK1], [Rön], [SGS]	48 – 72	48 – 63	31 – 43	60 – 70
$\eta_{el,max}^1$ [%]	40,0	39,6	38,3	40,7 ²
η_{el}^3 [%]	29,6	29,4	28,7	29,9 ²
Brennstoffreformierung	+	+	- ⁴	+
Systemkomplexität	+	- ⁵	- ^{5,6}	+
Toxizität	+	-	+	+

¹ Brutto, bezogen auf LHV des eingesetzten Brennstoffs.

² Werte für Systembetrieb mit Erdgas.

³ Netto, adaptiert auf das verwendete Gesamtsystem, bezogen auf LHV des eingesetzten Brennstoffs.

⁴ Abwertende Beurteilung, da Rußbildung bevorzugt.

⁵ Abwertende Beurteilung auf Grund Bereitstellung und Verdampfung flüssiger Brennstoffe.

⁶ Abwertende Beurteilung auf Grund eines komplexeren Reformierungsprozesses.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ergeben sich für DME und Methanol ähnliche Werte in der Effizienz der Brennstoffherstellung sowie in der Gesamtsystemsimulation (Simulation der elektrischen Effizienz des verwendeten BZ-BHKWs). Dabei schneidet DME in der Betrachtung der „Well-to-Tank“-Wirkungsgrade mit bis zu 72 % am besten ab. Da für die Herstellung von DME sowohl Reststoffe als auch Anbaubiomasse in Frage kommen ergibt sich somit für diesen Brennstoff das höchste Nutzungspotenzial. In der Gesamtsystemsimulation (basierend auf dem adaptierten System) erreicht DME mit 29,6 % ebenfalls den höchsten Wert, gefolgt von Methanol mit 29,4 % und Ethanol mit 28,7 %.

In Bezug auf die Brennstoffreformierbarkeit entsprachen die Gaszusammensetzungen sowohl für DME als auch für Methanol und Ethanol im betrachteten Temperaturfenster dem thermodynamischen Gleichgewicht. Die bei der Reformierung von Ethanol z. T. deutlich auftretenden Kohlenstoffablagerungen führten zu einer abwertenden Beurteilung dieses Brennstoffs. Die abwertende Beurteilung von Methanol hingegen ergab sich auf Grund der Toxizität des Stoffes und der Einstufung als Gefahrstoff nach dem Chemikaliengesetz. Damit ist eine Handhabung von Laien ausgeschlossen.

Auf Grund der unproblematischen Dampfreformierbarkeit von DME mit kommerziellen Nickelkatalysatoren (damit geringe Katalysatorkosten), der geringen Systemkomplexität (einfache Medienzufuhr, keine zusätzliche Verdampfung notwendig) und der einfachen Handhabung und Lagerung (bedingt durch die Ähnlichkeit zu LPG) wird DME als die vielversprechendste Lösung für den regenerativen Betrieb eines stationären, nicht-leitungsgebundenen BZ-BHKWs angesehen und im Zuge der Arbeit für den Gesamtsystembetrieb ausgewählt.

Für den leitungsgebundenen Einsatz hingegen bietet sich biogenes Erdgassubstitut als regenerativer Brennstoff für ein BZ-BHKW an. Dieser Brennstoff lässt sich mit bis zu 70 % Wirkungsgrad sowohl aus biogenen Reststoffen als auch aus Anbaubiomasse erzeugen und ist mit dem eingesetzten FLOX[®]-Reformer problemlos reformierbar.

5 Reformerbetrieb

Bevor das Gesamtsystem mit dem in Kapitel 4 ausgewählten Brennstoff betrieben wurde, erfolgte eine Charakterisierung des Gaserzeugungssubsystems bzw. des FLOX[®]-Reformers im DME-Betrieb.

5.1 FLOX[®]-Reformer

Bei dem verwendeten FLOX[®]-Reformer handelt es sich um einen Dampfreformer der Firma WS Reformer GmbH mit integrierter Shift-Stufe. Der Leistungsbereich ist bis ca. 10 kW regelbar (bezogen auf den Feedinput). Die Bereitstellung der zur endothermen Dampfreformierung benötigten Wärme erfolgt über einen FLOX[®]-Brenner. Dieser kann sowohl Erdgas, DME, Reformat als auch niederkalorische Gase wie Anodenrestgas umsetzen. Mittels eines Rekuperators werden die Brennerluft- und Brenngasströme durch das heiße Abgas vorgewärmt. Der für die Wasserstofferzeugung benötigte Dampf wird in einem internen Verdampfer im Gegenstrom zum heißen Reformatstrom aus dem zudosierten Wasser (deionisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit $< 0,1 \mu\text{S}$) erzeugt. Auf Grund der variabel einstellbaren Wassermenge lassen sich unterschiedliche s/c-Verhältnisse einstellen.

Die Geometrie der Reformereinheit besteht aus einem zylinderförmigen Edelstahlgehäuse mit einer Höhe von 70 cm und einem Durchmesser von 32,5 cm. Sämtliche Anschlüsse des Reformers befinden sich auf der Oberseite des Gehäuses.

Die eigentliche Katalysatorschüttung der Reformerstufe ist ringspaltförmig um die zentral liegende Brennkammer angeordnet und hat ein Reaktorvolumen von ca. 0,5 l. Als Katalysator wird ein kommerzieller Nickel-Katalysator verwendet. Durch den zentral von oben angeordneten Startbrenner wird die Brennkammer auf die für den FLOX[®]-Modus benötigten Temperaturen von mindestens 800°C vorgeheizt und schaltet automatisch in den FLOX[®]-Modus um.

Ein Großteil der Wärmeenergie des Reformats wird für die Wasserverdampfung benötigt. Das dadurch abgekühlte Reformat tritt in die Katalysatorschüttung der Shift-Stufe ein. Diese ist in der oberen Hälfte der Reformereinheit ringspaltförmig angeordnet und besitzt ein Reaktorvolumen von ca. 2 l. Die Shift-Stufe ist durch eine Isolationschicht vom Rekuperator, welcher im Gegenstrom zum heißen Abgas Brennerluft und Brenngas erwärmt, getrennt. Das verdampfte Wasser wird in einer um die Shift-Schüttung befindlichen Rohrwendel nach oben geleitet und in einer Dampfstrahlpumpe entspannt. Durch die Querschnittsverringering an der Düse und den dabei entstehenden Unterdruck wird das anliegende Feedgas angesaugt und mit dem Wasserdampf vermischt. Die Menge des mitgerissenen Feedgases hängt von der Höhe des Unterdrucks und somit von der injizierten Dampfmenge und deren Geschwindigkeit ab. In Abb. 5-1 ist das Prinzipschaltbild des verwendeten Reformers dargestellt.

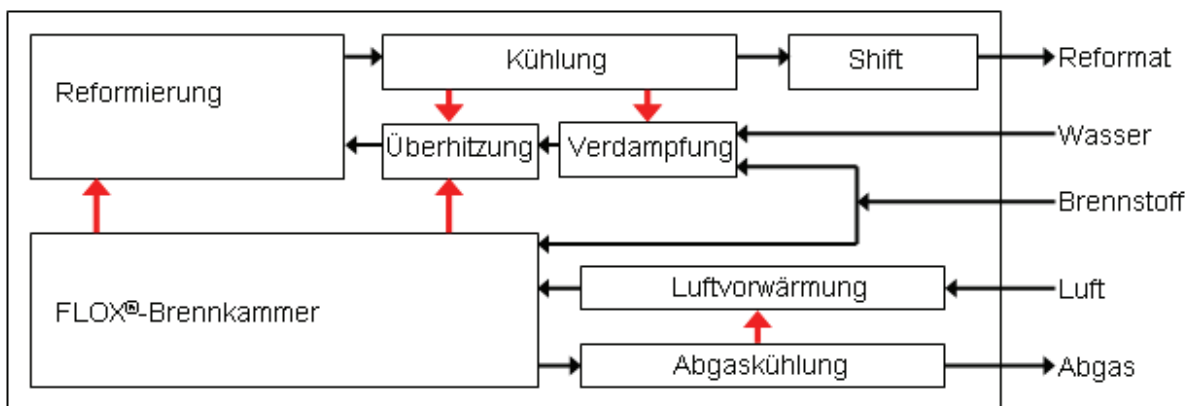


Abb. 5-1: Prinzipschaltbild Reformer (nach [WS]).

5.2 Zeitlicher Versuchsverlauf DME-Betrieb

Die sich bei einem typischen Versuchsablauf ergebenden charakteristischen Daten (Prozesstemperaturen, Volumenströme sowie Gaszusammensetzungen) sind in Abb. 5-2 und Abb. 5-3 dargestellt. Eine Änderung des Betriebszustandes (Brenngas, Brennerluft-, Feedgas- oder Wassermenge) wird in der Datenerfassung dokumentiert (durch Setzen eines „Zählers“, siehe folgende Abbildungen).

Da die Temperaturmessung in der Brennkammer (TI_FLOX_1) an der gleichen Stelle erfolgt, an der auch die Temperatur für die FLOX[®]-Flamme-Umschaltung gemessen wird, und diese sich – um eine vollständige Durchwärmung der Brennkammer zu gewährleisten – dort an der kältesten Stelle befindet, liegt die Brennkammertemperatur unterhalb der Temperatur der Katalysatorschüttung am Reformerausgang (T_SR_1).

Um eine Aussage über den Wirkungsgrad bei den jeweiligen Betriebszuständen des Reformers zu treffen wurde jeweils ein stationärer Zustand angefahren. Dieser zeichnet sich durch nahezu unveränderte Temperaturen und konstante Gaszusammensetzungen aus, ohne irgendwelche Änderungen an der Anlage vorzunehmen. Um den Einfluss von Wärmespeichereffekten auszuschließen wird der stationäre Zustand für ca. 30 Minuten gehalten. Da die Beheizung des FLOX[®]-Brenners im Gesamtsystembetrieb durch Anodenrestgas und zusätzlich zugeführtes Brenngas erfolgt, wurde dieser während der Charakterisierung des FLOX[®]-Reformers mit Erdgas betrieben. Die Beheizung des Startbrenners dagegen erfolgte mit DME.

Bei dem in Abb. 5-2 und Abb. 5-3 exemplarisch gezeigten Versuch ist der stationäre Zustand bei Zähler 7 und 8 (zwischen 9200 s und 11600 s) zu erkennen.

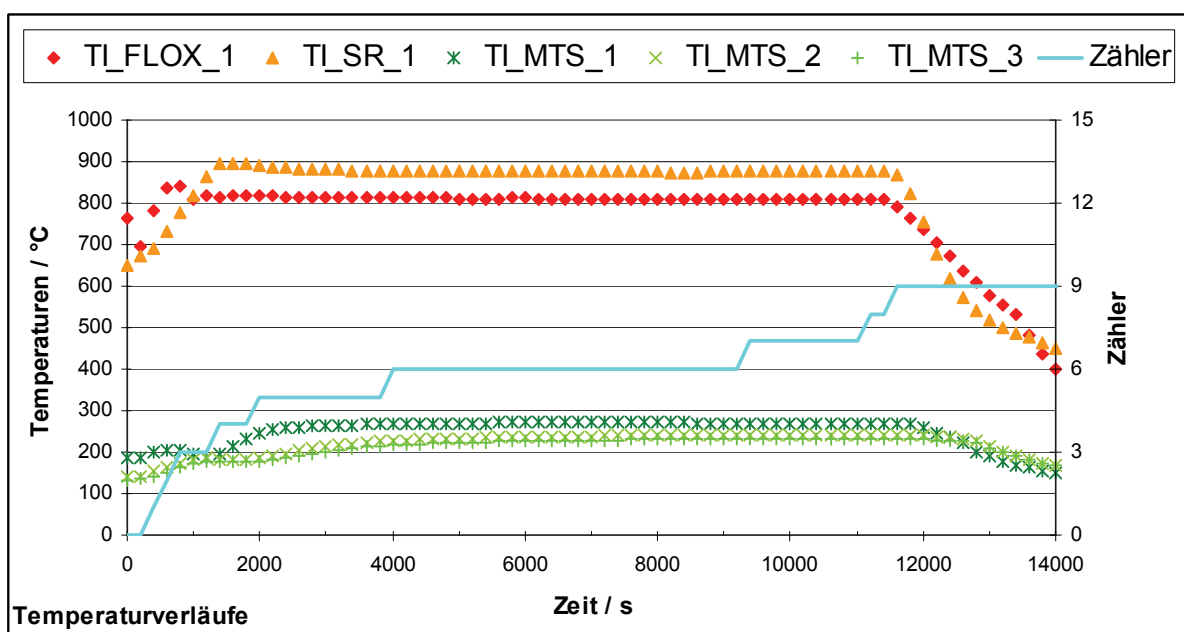


Abb. 5-2: Zeitlicher Versuchsverlauf der Temperaturen bei der Dampfreformierung von DME, Reformereininput: 5 kW; Brenner mit Erdgas betrieben.

Dieser ist durch nahezu unveränderte Temperaturen und Volumenströme sowie durch eine konstante Gaszusammensetzung gekennzeichnet. Im Gegensatz zu den Temperaturen, welche ab ca. 4000 s einen stationären Verlauf zeigen, ist die zugeführte Wassermenge erst ab 9200 s konstant.

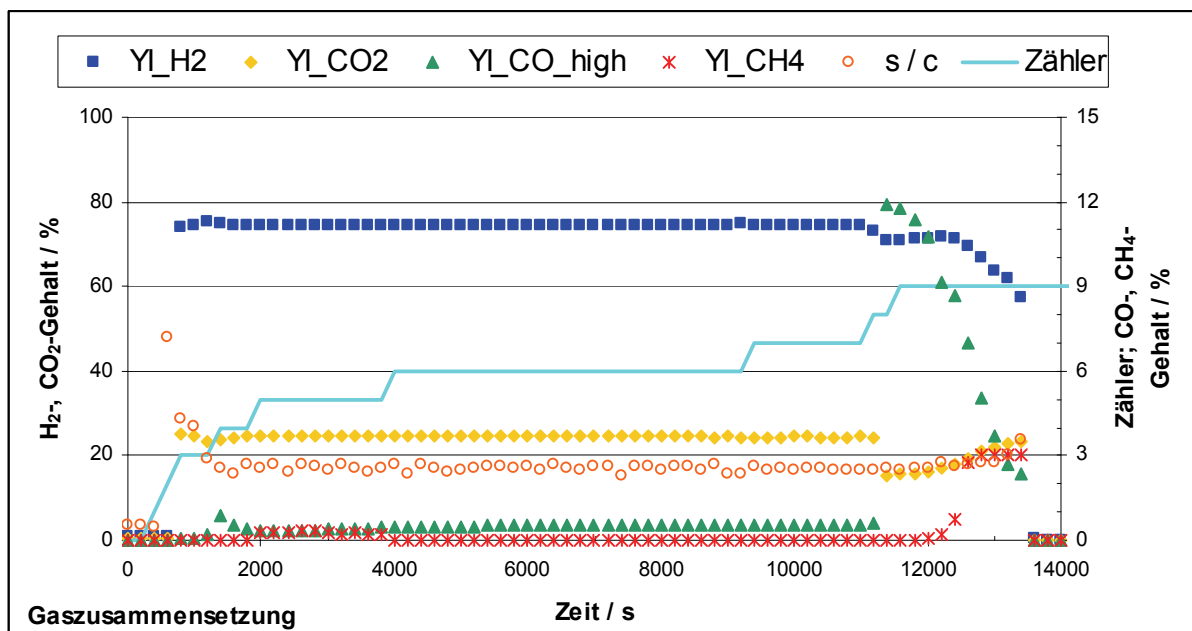
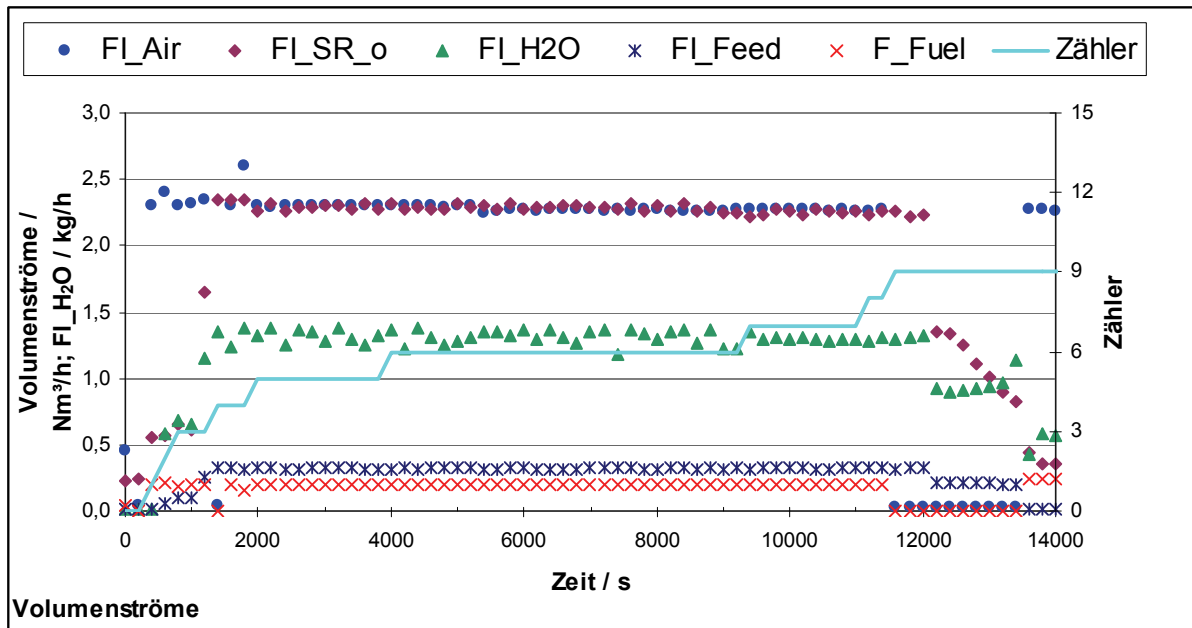


Abb. 5-3: Zeitlicher Versuchsverlauf der Volumenströme sowie der Gaszusammensetzung bei der Dampfreformierung von DME, Reformierinput: 5 kW; Brenner mit Erdgas betrieben.

Die Änderung der Gaszusammensetzung bei Zähler 8 (11200 s bis 11600 s) basiert auf einer Umschaltung der Messstelle vom Ausgang der Shift-Stufe zum Reformerausgang. Der CO-Anteil nimmt dabei von ca. 11 % nach der Reformierstufe auf 0,5 % nach der Shift-Stufe ab. Gleichzeitig steigen der CO₂- sowie der H₂-Anteil (von ca. 15 % auf 25 %, bzw. von ca. 71 % auf ca. 75 %).

5.3 Variation der Reformierleistung

Da mit zunehmender Reformierleistung eine größere Menge an Wärmeenergie für die Dampfreformierung bereitgestellt werden muss, ist bei steigenden Temperaturen in der Brennkammer (TI_FLOX_1) ein Absinken der Reformerausgangstemperatur (T_SR_1) zu erkennen (siehe Abb. 5-4). Während die Temperaturen in der Brennkammer bei 50 % und 70 % Reformierlast bei ca. 800°C liegen, steigt diese bei Vollast auf 880°C an. Dabei nehmen die Temperaturen am Reformerausgang von 890°C bei Halblast über 835°C bei 70 % Reformierlast auf ca. 770°C bei Vollast ab.

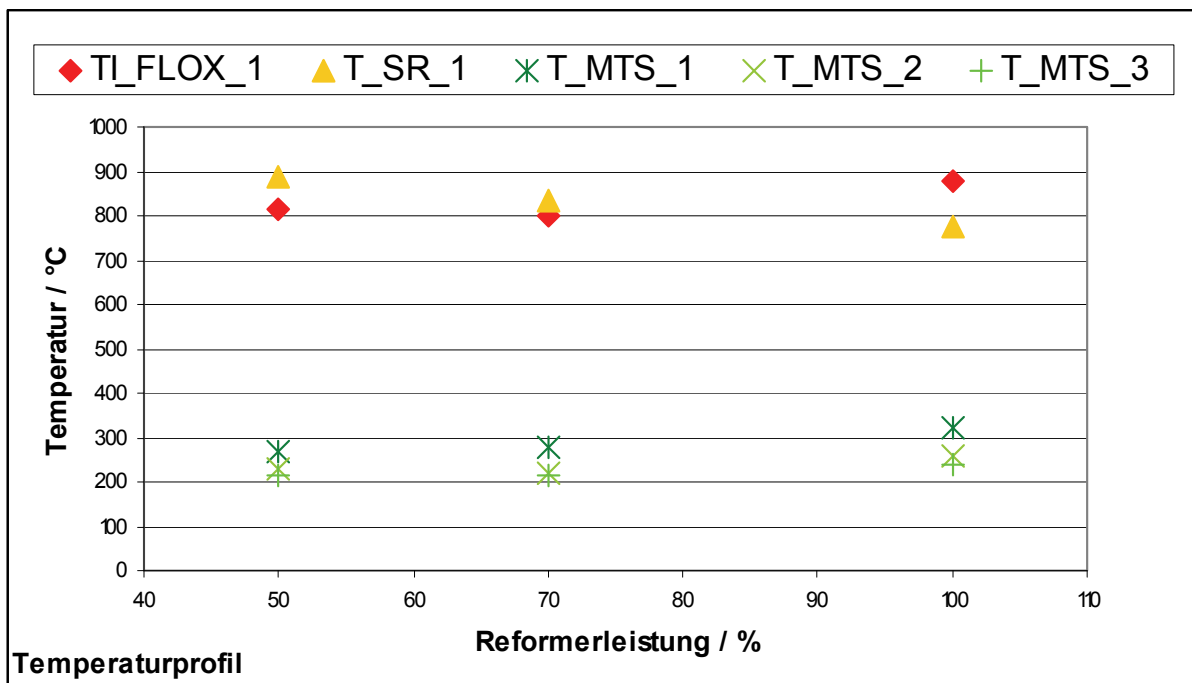


Abb. 5-4: Temperaturen in Abhängigkeit der Reformierleistung bei der Dampfreformierung von DME (s/c=2,5).

Der Anstieg der Temperaturen in der Shift-Stufe ist auf die nicht vollständig thermisch entkoppelte Shift-Stufe zurückzuführen. Die Temperaturen am Eingang der Stufe (T_{MTS_1}) nehmen von ca. 270°C bei 50% und 70% Reformierlast auf ca. 320°C bei Nennlast des Reformers zu. Mit zunehmender Reformierlast ist auch ein Anstieg des CO-Gehalts nach der Shift-Stufe zu erkennen (siehe Abb. 5-5).

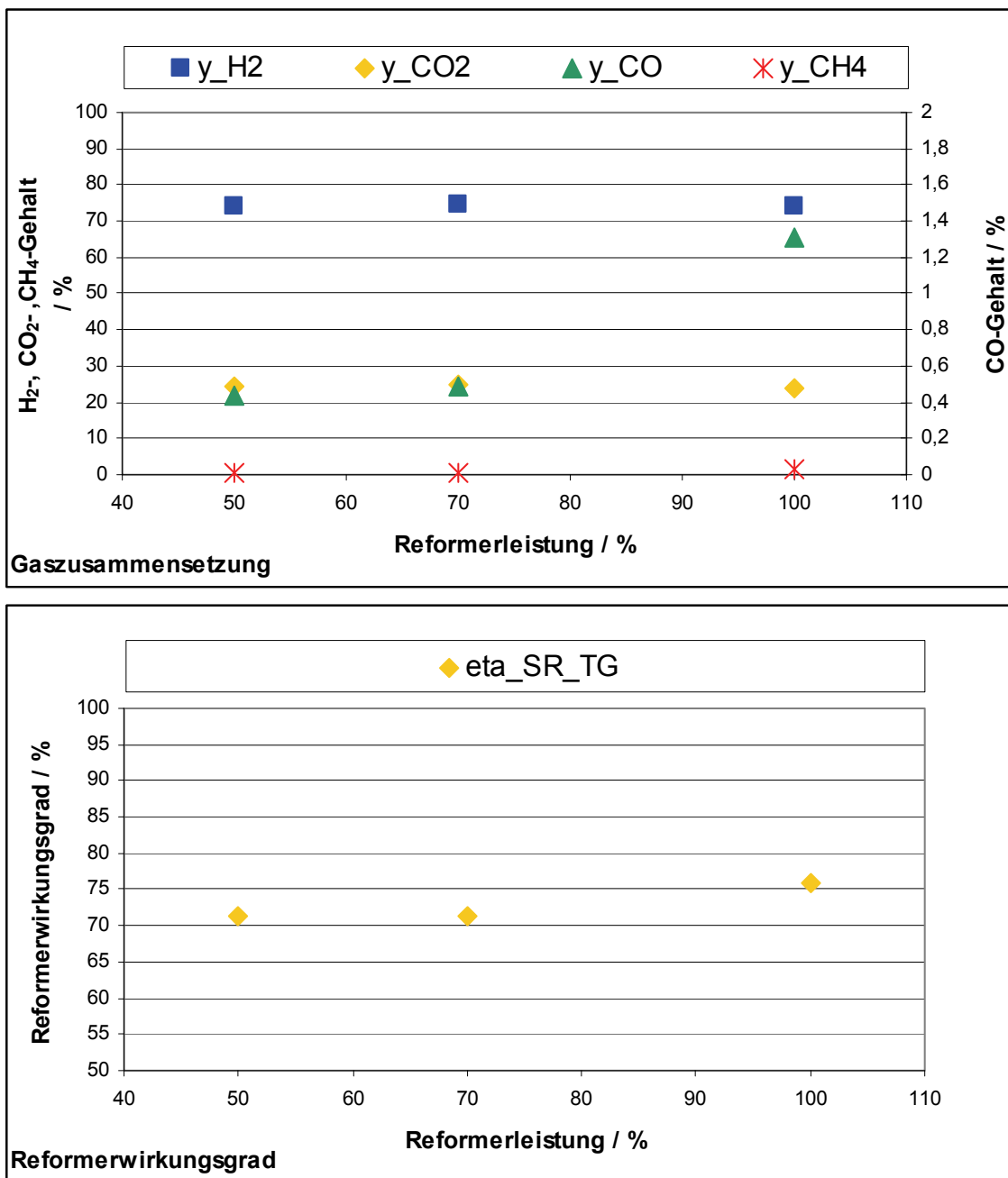


Abb. 5-5: Gaszusammensetzung und Wirkungsgrad η_{SR} in Abhängigkeit der Reformierleistung bei der Dampfreformierung von DME ($s/c=2,5$).

Dieser steigt von 0,4 % (bzw. 0,5 %) bei Halblast (bzw. 70 % Reformierlast) auf ca. 1,3 % bei Volllast an (bei einem s/c-Verhältnis von 2,5) und deutet somit auf eine etwas zu klein dimensionierte Shift-Stufe für den DME-Betrieb des FLOX[®]-Reformers hin.

Mit zunehmender Reformierleistung steigt der Wirkungsgrad des Reformers (siehe Abb. 5-5). Der Reformierwirkungsgrad wird aus dem Quotienten der Leistung des Reformats und der Leistung des eingesetzten Feed- und Brenngases berechnet ist nach folgender Gleichung definiert:

$$\eta_{SR} = \frac{(\text{Hu} \cdot \dot{V})_{\text{CO,SR,out}} + (\text{Hu} \cdot \dot{V})_{\text{H}_2,\text{SR,out}}}{(\text{Hu} \cdot \dot{V})_{\text{Feed}} + (\text{Hu} \cdot \dot{V})_{\text{Fuel}}} \cdot 100 \% \quad \text{Gl. 5-1}$$

Bei der Berechnung der Leistung des Reformats wird nur Wasserstoff und Kohlenmonoxid berücksichtigt, das nicht umgesetzte Methan wird vernachlässigt, da es im Reformier kein Zielprodukt ist. Auf Grund konstanter Abstrahlverluste des Reformers nimmt dieser von 72 % bei Halblast auf 76 % bei Nennlast zu.

5.4 Variation des s/c-Verhältnisses

Um den Einfluss des Wasserdampfanteils auf die Gaszusammensetzung sowie den Wirkungsgrad bei der Reformierung zu bestimmen wurden jeweils Versuche bei Halb- und Volllast bei unterschiedlichen s/c-Verhältnissen durchgeführt. Durch den größeren Dampfanteil wird die Reformierungs- und die Shift-Reaktion unterstützt sowie evtl. auftretende C-Ablagerungen reduziert bzw. vermieden. Dies geht allerdings zu Lasten des Wirkungsgrades, da eine größere Wassermenge verdampft werden muss.

Abb. 5-6 und Abb. 5-7 zeigen die Temperaturen, Gaszusammensetzungen sowie die Reformierwirkungsgrade exemplarisch bei Halblast und unterschiedlichen s/c-Verhältnissen. Bei annähernd konstanten Temperaturen in der Brennkammer (TI_FLOX_1) sowie im Reformier (T_SR_1), nehmen die Temperaturen in der Shift-Stufe mit steigendem s/c-Verhältnis ab. Während die Temperatur am Shift-Eingang

bei einem s/c-Verhältnis von 2,3 ca. 270°C beträgt, sinkt diese bei einem s/c-Verhältnis von 3,0 auf ca. 250°C ab.

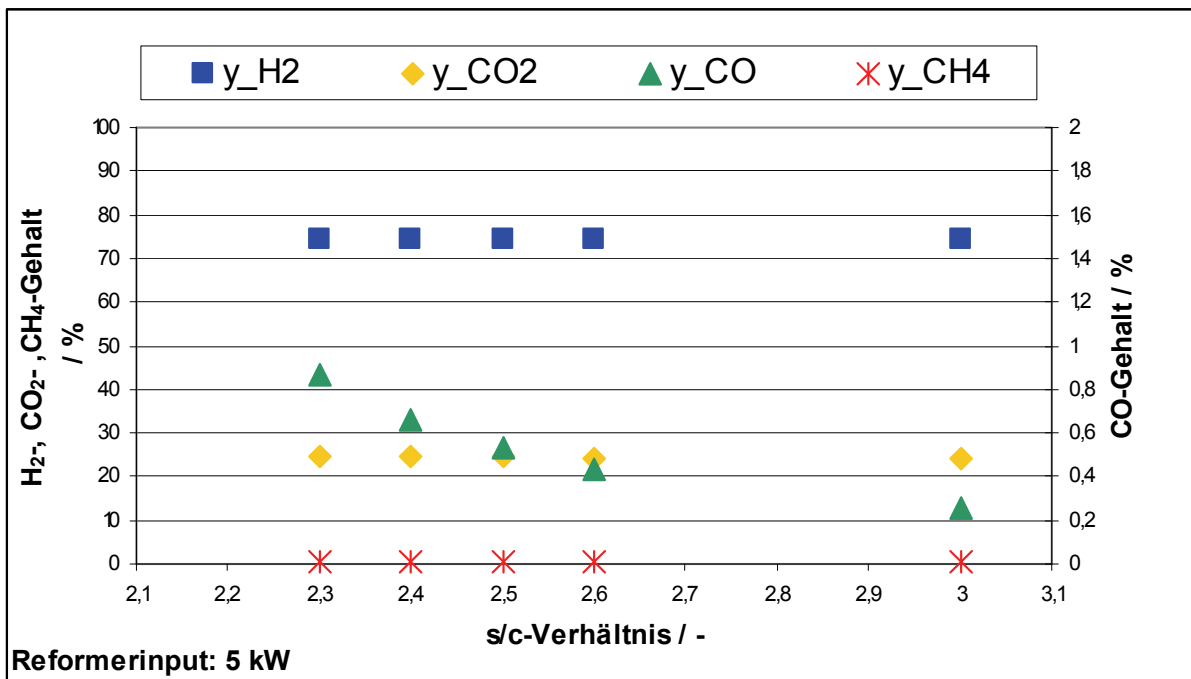
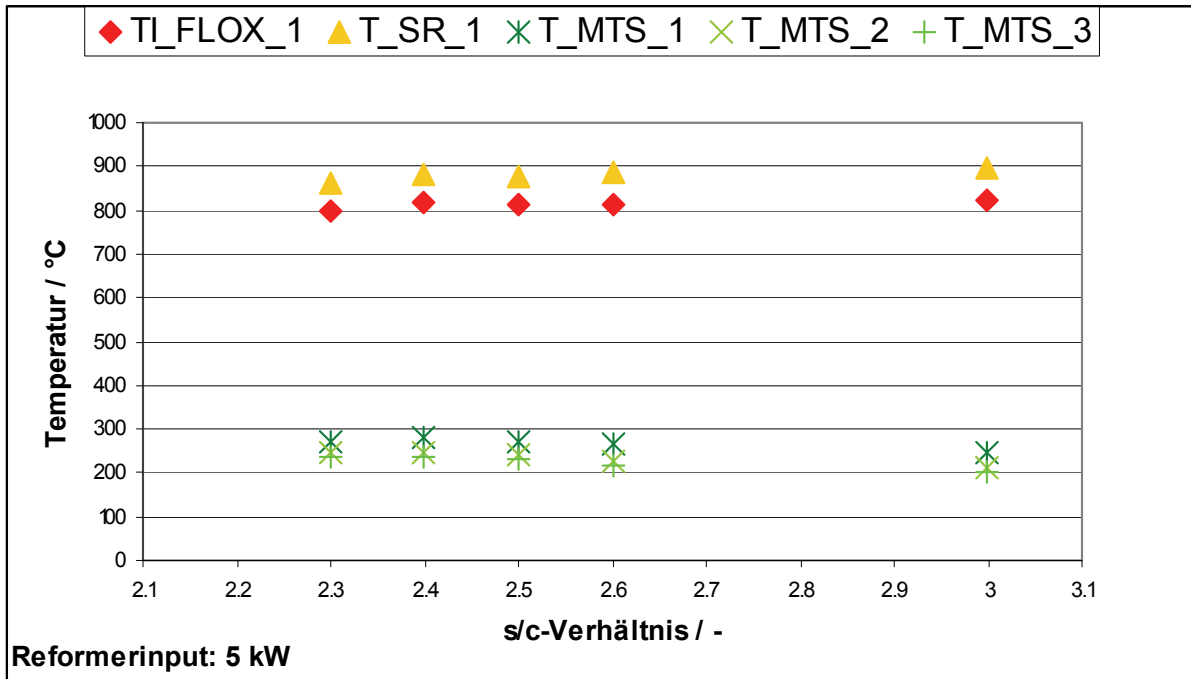


Abb. 5-6: Temperaturen und Gaszusammensetzung in Abhängigkeit des s/c-Verhältnisses bei der Dampfreformierung von DME (Reformerinput 5 kW).

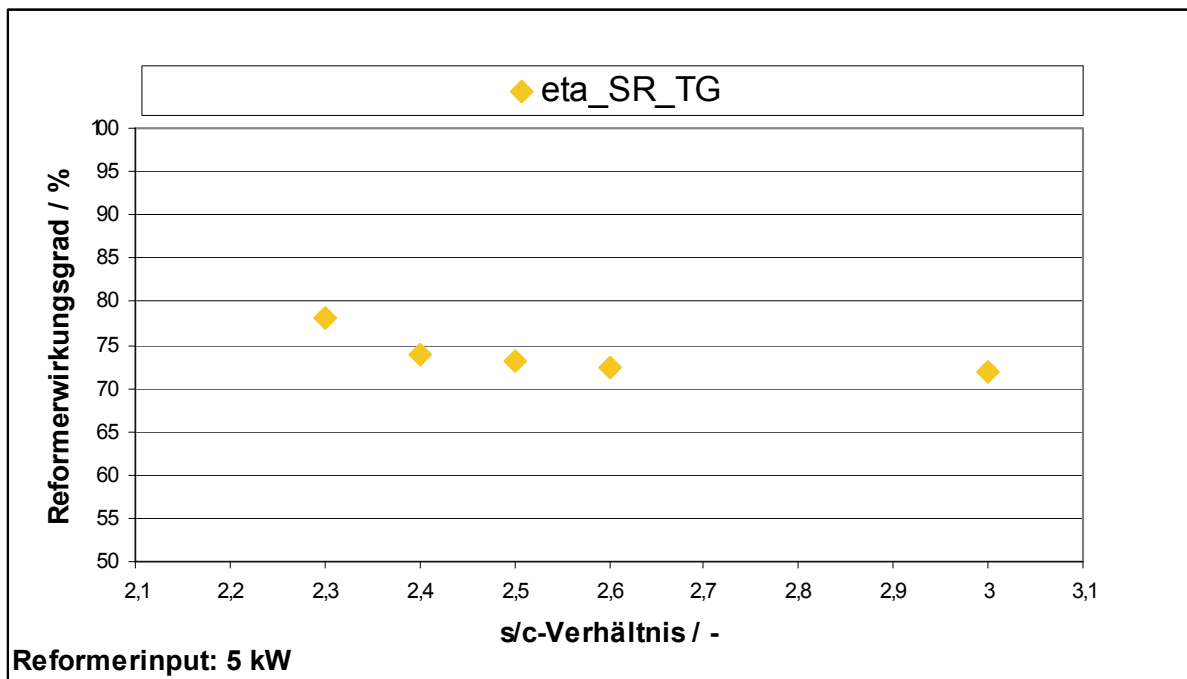


Abb. 5-7: Reformierwirkungsgrad in Abhängigkeit des s/c-Verhältnisses bei der Dampfreformierung von DME (Reformerinput 5 kW).

Das niedrigere Temperaturniveau in der Shift-Stufe sowie der erhöhte Wasserdampfanteil sind für den mit steigendem s/c-Verhältnis geringeren CO-Gehalt im Reformat verantwortlich. Der geringere CO-Gehalt geht allerdings zu Lasten des Reformierwirkungsgrades, da die Erhitzung und Verdampfung der zusätzlichen Wassermenge mit einem erhöhten Energieaufwand behaftet ist. Dies ist am Reformierwirkungsgrad zu erkennen, welcher von 78 % bei einem s/c-Verhältnis von 2,3 auf 72 % bei einem s/c-Verhältnis von 3,0 abnimmt.

Da das Reformat vor Eintritt in die Brennstoffzelle einen maximalen CO-Gehalt von 20 ppm aufweisen darf (siehe Kapitel 2.1) und dies u. a. vom CO-Input in die selektive Methanisierung abhängt, liegt der optimale Betriebspunkt des Gaserzeugungssubsystems bei einem möglichst niedrigen s/c-Verhältnis, bei welchem die geforderten CO-Gehalte < 20 ppm noch problemlos erreicht werden. Dies ist im vorliegenden System je nach Lastpunkt bei einem s/c-Verhältnis von 2,6 – 2,7 der Fall.

6 Gesamtsystembetrieb

Für den Gesamtsystembetrieb mit DME wurde die auf DME adaptierte Gaserzeugungseinheit mit dem Brennstoffzellensubsystem gekoppelt. zeigt ein vereinfachtes Verfahrensfliessbild des Brennstoffzellen-Gesamtsystems.

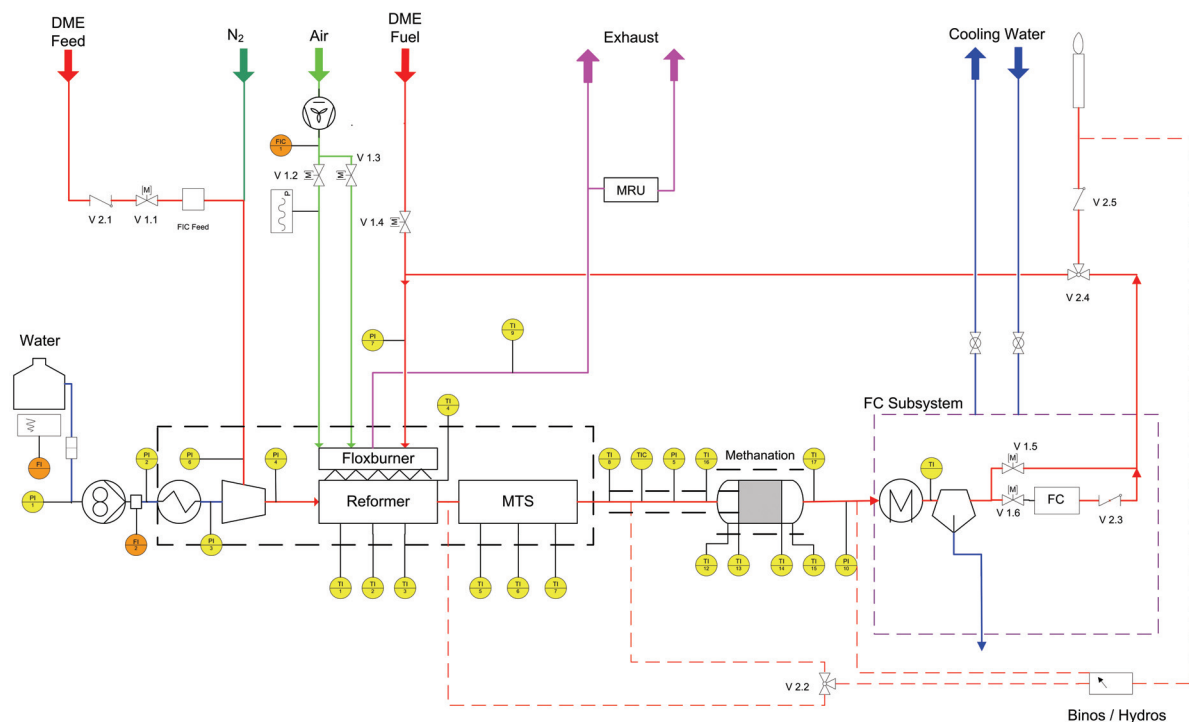


Abb. 6-1: Verfahrensfliessbild des auf DME adaptierten BZ-Gesamtsystems.

In der linken Hälfte ist das Reformersubsystem mit den Medienanschlüssen DME, Luft, Stickstoff (zu Spülzwecken) und Wasser zu erkennen. Das Wasser wird mittels einer Pumpe in die Reformereinheit gefördert. Dort wird es im Gegenstrom zum heißen Reformat erhitzt und verdampft und in einer Dampfstrahlpumpe entspannt. Das dabei angesaugte Feedgas (DME) gelangt zusammen mit dem Wasserdampf in die Reformierstufe und wird zu Reformatgas umgewandelt. Die Beheizung des FLOX[®]-Brenners erfolgt dabei mit Anodenrestgas und je nach Wasserstoffumsatz in der Brennstoffzelle mit zusätzlich zugeführten DME. Die Brenneremissionen werden mit

einem Abgasmessgerät (MRU) überprüft. Nach Austritt aus der Reformerstufe wird das Reformat im Gegenstrom durch das zu verdampfende Wasser abgekühlt und tritt in die Shift-Stufe ein. Nach Austritt aus dieser erfolgt in der nachgeschalteten Methanisierung die Feinreinigung des Reformatgases. Die Gaszusammensetzung wird sowohl hinter der Reformer- bzw. Shift-Stufe (umschaltbar) sowie nach der Methanisierung gemessen. Das von Kohlenmonoxid abgereinigte wasserstoffreiche Gas tritt in die Brennstoffzelle ein und wird dort verstromt. Die dabei entstehende Wärme wird über einen Kühlwasserkreislauf abgeführt. Bei Überschreitung des für die Brennstoffzelle zulässigen CO-Gehalts wird das Reformat im Bypass an der Brennstoffzelle vorbeigeleitet und im Brenner genutzt. Um dabei einen Temperaturanstieg in der Brennkammer zu vermeiden ist bei länger anhaltender Überschreitung des CO-Grenzwertes eine Entsorgung des Reformatgases über eine Fackel möglich.

6.1 Versuchsbedingungen

Das aus der Shift-Stufe austretende Gas weist je nach Lastpunkt und s/c-Verhältnis einen CO-Gehalt von bis zu 1,3 % auf (siehe Kapitel 5.4) und muss, um eine Deaktivierung des Platinkatalysators der Brennstoffzelle zu vermeiden, auf Werte unter 20 ppm reduziert werden. Dies wird in einer der Shift-Stufe nachgeschalteten selektiven Methanisierung realisiert, siehe Kapitel 6 (eingesetzte Katalysatorschüttung: selektiver Methanisierungskatalysator). Durch die Selektivität des Methanisierungskatalysators wird erreicht, dass im optimalen Betriebsbereich des Katalysators im Wesentlichen nur CO umgesetzt wird (bei einer Selektivität > 98 %). Die ebenfalls Wasserstoff verbrauchende Methanisierung von CO₂ wird dabei unterdrückt. Die optimale Betriebstemperatur der selektiven Methanisierung liegt zwischen 180°C und 250°C. Bei Überschreitung dieser Betriebstemperaturen beginnt die Methanisierung von CO₂. Diese ebenfalls exotherme Reaktion kann zu weiterer Überhitzung des Reaktors führen und in einer Deaktivierung des Katalysators resultieren.

Zur Charakterisierung des Gesamtsystems wurde die Anlage in Hinblick auf den maximalen elektrischen Gesamtwirkungsgrad bei drei Lastpunkten stationär betrieben: Nennlast (entsprechend 4,2 kW_e Bruttoleistung der Brennstoffzelle) sowie 70 % und 50 % der Nennlast (entsprechend $P_{BZ,brutto} = 2,9 \text{ kW}_e$ bzw. $P_{BZ,brutto} = 2,1 \text{ kW}_e$; im Folgenden als Teillast und Halblast bezeichnet).

Dieser wird (basierend auf vorangegangenen Simulationen sowie Betriebserfahrungen im Erdgassystem [Spr]) bei einem möglichst hohen Wasserstoffumsatz ($X_{H_2} > 70 \%$) in der Brennstoffzelle erreicht. Durch den hohen Wasserstoffumsatz in der Brennstoffzelle nimmt die Anodenrestgasmenge ab und reicht allein nicht mehr aus, um den Reformier zu beheizen. Um die nötige Temperatur zu halten, wird zusätzlich DME über ein mittels eines Zwei-Punkt-Reglers gesteuertes Ventil zudosiert. Bei Unterschreiten der Reformiertemperatur unter einen vorgegebenen Wert öffnet das Ventil und zusätzliches Brenngas strömt in den Brenner.

In Abb. 6-2 und Abb. 6-3 sind die charakteristischen Messdaten des Gaserzeugungssubsystems (Reformertemperaturen, Volumenströme sowie Gaszusammensetzung) sowie der Brennstoffzelle (abgegebene Leistung, Spannungen, Stromdichte und Wasserstoffumsatz) eines typischen Versuchsablaufes dargestellt. Der Versuch zeigt die stationären Zustände bei 50 % (5000 s bis ca. 7500 s) und 70 % Nennlast (8200 s bis 11000 s) sowie den dazugehörigen Lastwechsel (zwischen 7500 s und 8200 s). Mit zunehmender Reformierbelastung ist wiederum ein Anstieg der Shift-Eingangstemperatur (TI_MTS_1) zu erkennen. Daraus resultiert ein höherer CO-Output sowohl nach der Reformier- bzw. Shift-Stufe (YI_CO) als auch nach der Methanisierung (YI_CO_Metha). Der CO-Gehalt nach der Methanisierung liegt dabei stets unter 10 ppm (siehe Abb. 6-3).

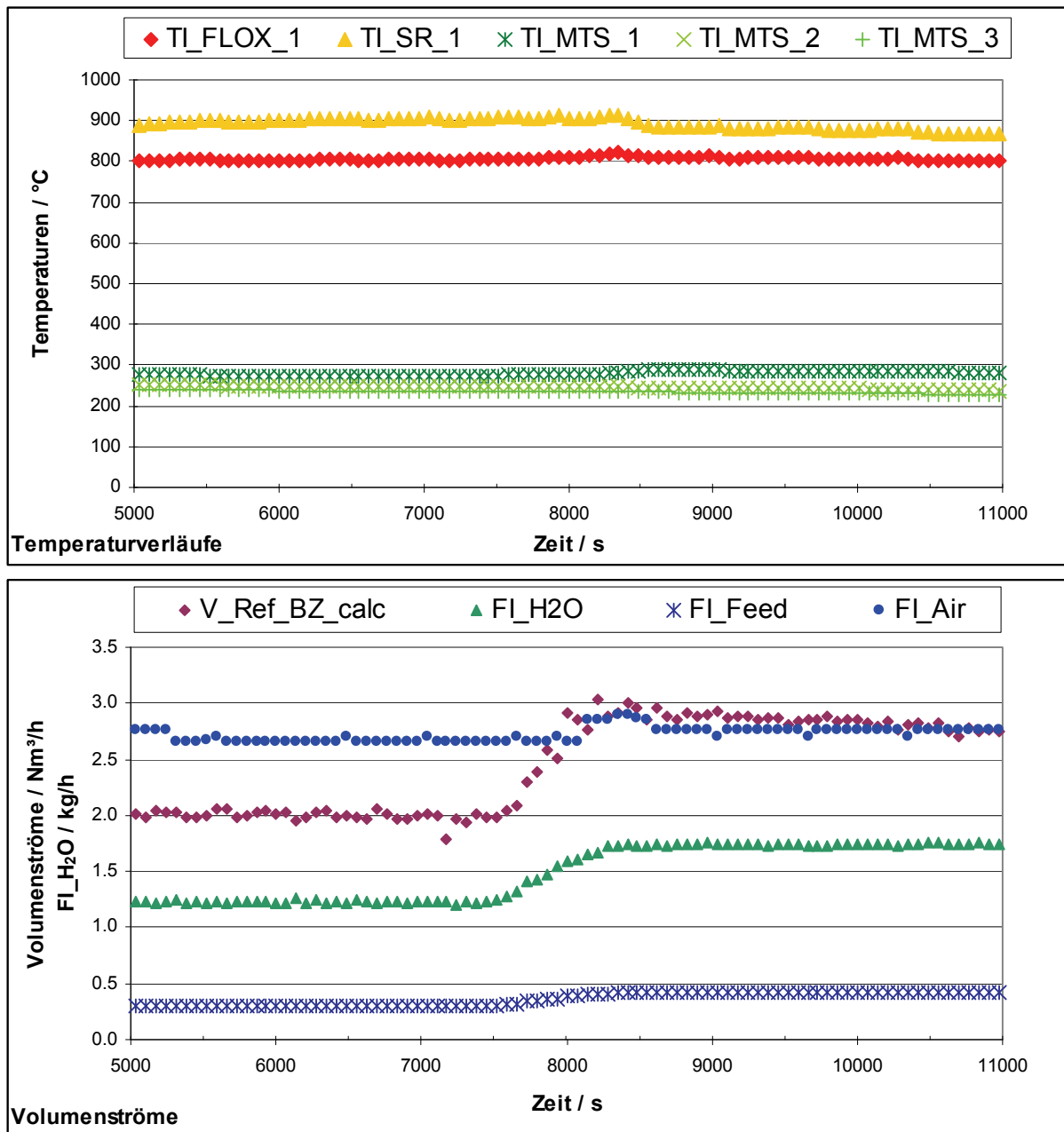


Abb. 6-2: Temperaturverläufe und Volumenströme des Gaserzeugungssubsystems im DME-Betrieb; stationäre Zustände bei Halb- und Teillast, incl. Lastwechsel.

Die Schwankungen der Gaszusammensetzung zwischen 7000 s und 7300 s beruhen dabei auf einer Änderung der Messstelle. In diesem Zeitraum wurde die Gaszusammensetzung nach der Shift-Stufe (bei ca. 7300 s) bzw. nach der Reformer-Stufe (bei ca. 7500 s) gemessen.

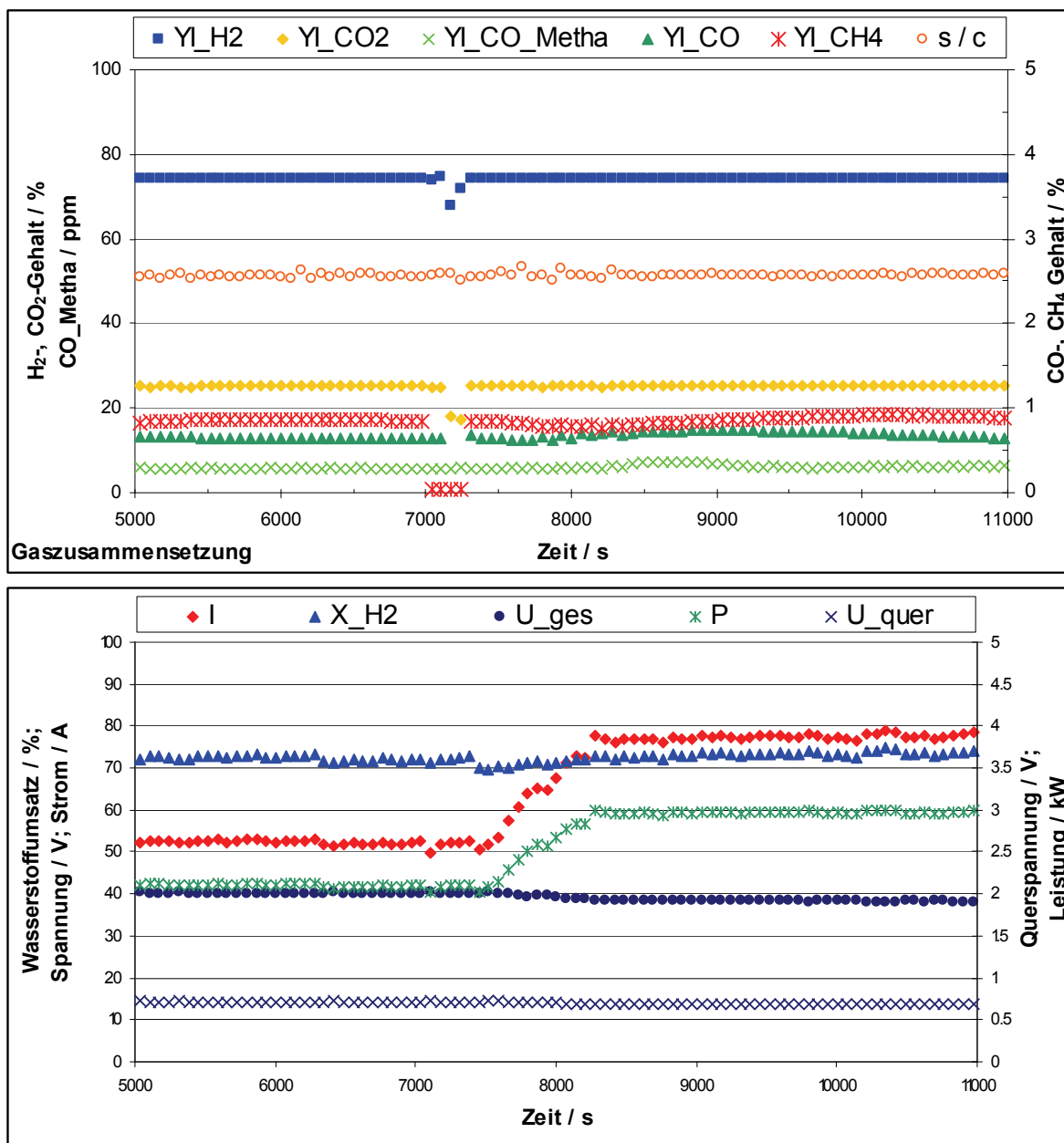


Abb. 6-3: Gaszusammensetzung des Gaserzeugungssubsystems sowie charakteristische Messdaten der Brennstoffzelle beim DME-Gesamtsystembetrieb; Halb- und Teillast incl. Lastwechsel.

Die Messungen im restlichen Zeitraum beziehen sich auf die Gaszusammensetzung nach der Methanisierungsstufe. Um den exakten Reformatvolumenstrom in die Brennstoffzelle ($\dot{V}_{\text{Ref,BZ,calc}}$) zu bestimmen, wurde die Menge des Anodenrestgases hinter der Brennstoffzelle mittels eines Trommelgaszählers ($\dot{V}_{\text{An,Ex}}$) gemessen und

mit Hilfe des Wasserstoffumsatzes in der Brennstoffzelle (X_{H_2}) nach folgender Formel rückgerechnet:

$$V_{\text{Ref,BZ,calc}} = \frac{\dot{V}_{\text{An,Ex}}}{1 - y_{H_2,\text{BZ,in}} + y_{H_2,\text{BZ,in}}(1 - X_{H_2})} \quad \text{Gl. 6-1}$$

Im unteren Teil der Abb. 6-3 sind neben der Bruttoleistung der Brennstoffzelle (P) sowohl die Quer- (U_{quer}) als auch die Gesamtspannung (U_{ges}) sowie der Wasserstoffumsatz (X_{H_2}) und der Strom (I) zu erkennen. Die mit steigendem Strom sinkenden Spannungen folgen dem Verlauf der U-I-Kennlinie der Brennstoffzelle (siehe Kapitel 2.2).

6.2 Ergebnisse im DME-Betrieb

Die maximalen elektrischen Gesamtwirkungsgrade (netto) der einzelnen Lastpunkte sind in Abb. 6-4 dargestellt. Die Bestimmung des elektrischen Gesamtwirkungsgrades erfolgt dabei nach folgender Gleichung:

$$\eta_{\text{el,Gesamtsystem}} = \frac{P_{\text{AC,netto}} - P_{\text{Peripherieverluste}}}{(V \cdot H_u)_{\text{Fuel}}} \quad \text{Gl. 6-2}$$

Dabei gibt $P_{\text{AC,netto}}$ die eingespeiste Leistung der Brennstoffzelle wieder, welche sich aus der Bruttoleistung abzüglich der Wechselrichterverluste ergibt. Unter $P_{\text{Peripherieverluste}}$ ist die Summe sämtlicher elektrischer Verbraucher im System (Gebläse, Pumpen, etc.) abgedeckt. Im Nenner steht die insgesamt ins System eingebrachte Leistung. Diese ergibt sich aus der gesamt zugeführten Brennstoffmenge (das für die Reformierung zugeführte Feedgas (DME) sowie zudosiertes DME als zusätzliches Brenngas) sowie dem Heizwert des Brennstoffs.

Im Teillastfall (entsprechend einem Lastpunkt von 70 % der Nennlast, $P_{\text{BZ,brutto}} = 2,9 \text{ kW}_e$) wird dabei ein maximaler elektrischer Wirkungsgrad von 30,0 % erreicht. Bei Nennlast ($P_{\text{BZ,brutto}} = 4,2 \text{ kW}_e$) ergibt sich ein Wirkungsgrad von 28,2 % und bei Halb- last ($P_{\text{BZ,brutto}} = 2,1 \text{ kW}_e$) 28,5 %. Das Maximum des elektrischen Gesamtwirkungs-

grades bei einem Lastpunkt von 70 % ist auf einen mit steigender Last zunehmenden Reformierwirkungsgrad sowie einen abnehmenden Brennstoffzellenwirkungsgrad zurückzuführen. Auch werden die Peripherieverluste mit steigender Last relativ gesehen geringer, da lastunabhängige Verluste immer vorhanden sind (z. B. elektrischer Verbrauch der Ventile).

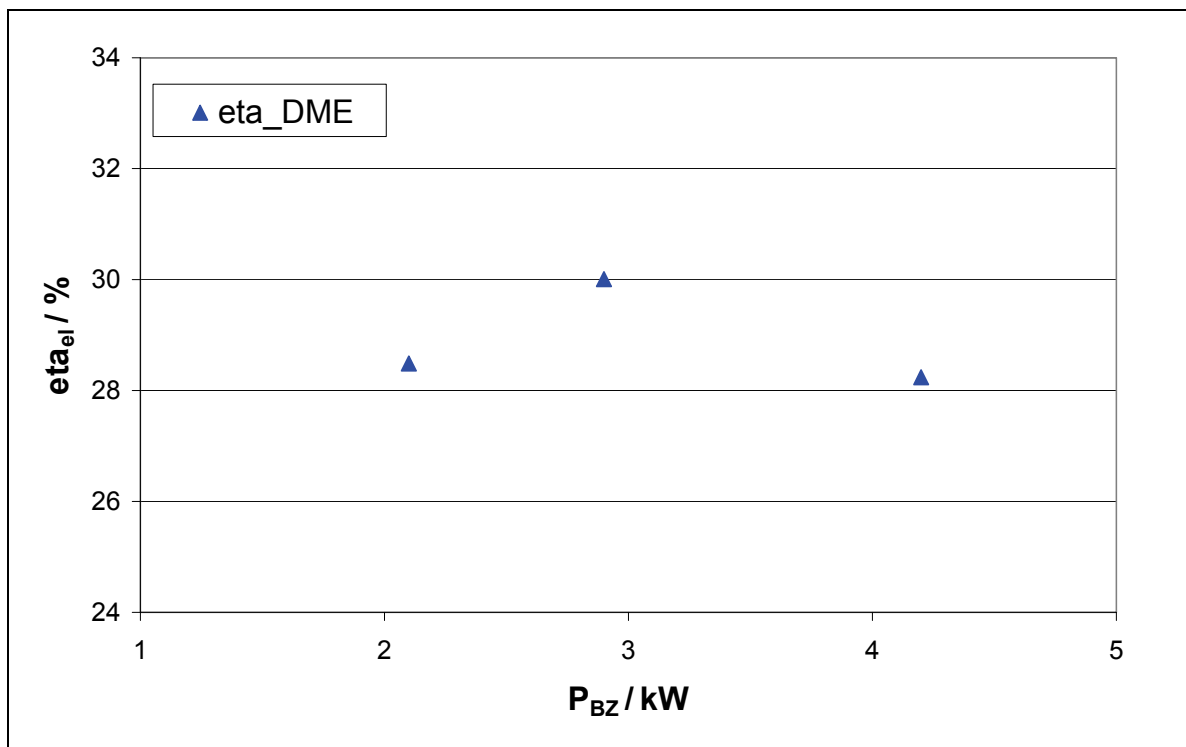


Abb. 6-4: Maximale elektrische Gesamtwirkungsgrade (netto) in den Betriebspunkten Nenn-, Teil- und Halblast bei der Dampfreformierung von DME.

Während die Temperaturen in der Brennkammer bei allen drei Lastpunkten nahezu identisch sind, nehmen die Temperaturen am Reformerausgang von knapp 910°C bei Halblast über 870°C bei 70 % Last auf 770°C bei Vollast ab. Um die Temperaturen in der Brennkammer bei allen Lastpunkten nahezu konstant zu halten ist mit steigender Last eine größere Menge an zusätzlich zudosiertem DME nötig. Diese nimmt von knapp 30 NI/h bei Halblast auf ca. 40 NI/h bei Nennlast zu. Durch den vergrößerten Reformatvolumenstrom steigen die Temperaturen am Eingang der Shift-Stufe von 275°C bei Halblast auf Werte von 325°C bei Nennlast an. Die Temperaturen am Ausgang der Shift-Stufe nehmen dagegen durch die bei Nennlast vergrößerte Wasser-

menge, welche im Gegenstrom zur Shift-Stufe erwärmt wird, mit steigender Last ab (238°C bei Halblast bzw. 213°C bei Nennlast). Der CO-Gehalt nach der Methanisierung liegt mit zwischen 6 und 8 ppm deutlich unter den geforderten 20 ppm.

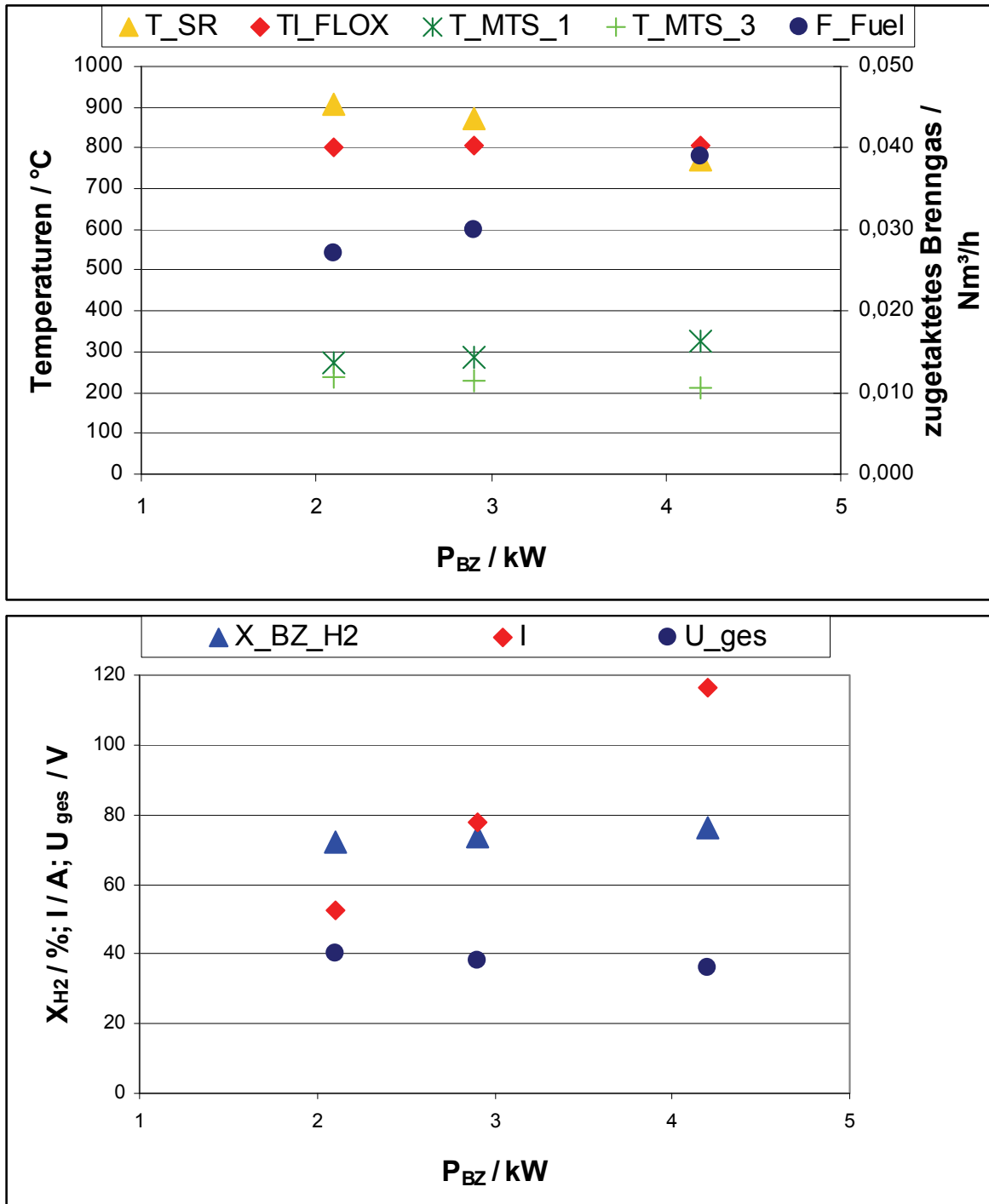


Abb. 6-5: Charakteristische Messgrößen des Gaserzeugungssubsystems und der Brennstoffzelle in den einzelnen Lastpunkten bei der Dampfreformierung von DME.

Die Spannung der Brennstoffzelle nimmt von 40,2 V bei Halblast über 38,3 V bei Teillast auf 35,9 V bei Nennlast ab. Der Strom dagegen steigt von 52,3 A bei Halblast über 77,6 A (Teillast) auf 116,2 A (Nennlast) bei einem Wasserstoffumsatz in der Brennstoffzelle zwischen 72,4 % (Halblast) und 76,4 % (Nennlast). Abb. 6-5 gibt einen Überblick über die charakteristischen Werte sowohl des Gaserzeugungssubsystems als auch der Brennstoffzelle in den einzelnen Lastpunkten.

6.3 Vergleich DME-Betrieb mit Simulation

Basierend auf diesen Messergebnissen wurde jeweils eine Gesamtsystemsimulation (Simulation des elektrischen Wirkungsgrads der Anlage) in den einzelnen Lastpunkten durchgeführt. Eine Gegenüberstellung der simulierten sowie der gemessenen Werte gibt die folgende Tabelle.

Tab. 6-1: Vergleich der Messgrößen im realen Versuchsbetrieb (DME) und in der Simulation

		DME	Simulation	DME	Simulation	DME	Simulation
P _{BZ,brutto}	[%]	50	50	70	70	100	100
Reformer							
H ₂ O _{in}	[kg/h]	1,23	1,13	1,74	1,61	2,69	2,43
F _{Feed}	[Nm ³ /h]	0,30	0,28	0,42	0,40	0,62	0,61
P _{Fuel}	[kW]	0,4	0,4	0,5	0,4	0,6	0,5
s/c	[-]	2,58	2,50	2,59	2,50	2,69	2,50
TI _{FLOX}	[°C]	803	800	805	800	808	800
T _{SR}	[°C]	907	850	871	832	770	745
T _{Exhaust}	[°C]	195	232	193	235	190	238
CO _{Metha_out}	[ppm]	5,7	8,0	6,3	13	8,4	12,0
H ₂ _{Metha_out}	[Vol.-%]	74,3	74,6	74,2	74,4	73,7	74,4
CO ₂ _{Metha_out}	[Vol.-%]	25,1	25,0	25,1	25,0	24,7	25,0
CH ₄ _{Metha_out}	[Vol.-%]	0,9	0,4	0,9	0,6	1,3	0,6

Brennstoffzelle

U_ges	[V]	40,2	40,3	38,3	39,7	35,9	37,8
U_quer	[V]	0,72	0,72	0,68	0,71	0,64	0,67
I	[A]	52,35	52,1	77,61	74,0	116,18	111,1
P_ges	[kW]	2,10	2,1	2,97	2,94	4,17	4,2
X_BZ_H2	[%]	72,4	74,0	73,5	74,0	76,4	74,0
eta_el	[%]	28,5	30,1	30,0	31,0	28,2	29,6

Wie aus der Tabelle zu erkennen ist, stimmen die gemessenen Werte gut mit den simulierten Werten überein. Die Differenz der elektrischen Gesamtwirkungsgrade zwischen 1,0 %- und 1,6 %-Punkten lässt sich u. a. auf das im realen Betrieb etwas höhere s/c-Verhältnis zurückführen. Auch liegen die Temperaturen in der Reformerschüttung im realen Betrieb bis zu 57°C höher als in der Simulation. Dadurch ist auch die im realen Betrieb etwas größere zusätzlich zugeführte Brenngasleistung zu erklären. Die im Simulationsfall höheren Abgastemperaturen ergeben sich auf Grund der Messstelle im realen System. Aus systemtechnischen Gründen liegt diese ca. 10 cm hinter dem eigentlichen Reaktoraustritt und das Abgas kühlt bis dahin ab. Die Temperaturen in der Brennkammer wurden ebenso wie die Bruttoleistung der Brennstoffzelle in der Simulation gesetzt. Eine aus Messdaten am System erhaltene U-I-Kennlinie wurde den Simulationen zu Grunde gelegt. Der Wasserstoffumsatz in der Brennstoffzelle wurde in der Simulation mit 74 % auf den im jeweiligen Betrieb vorgegebenen Umsatz eingestellt. Die Differenz dabei ergibt sich aus Schwankungen im realen Betriebsverhalten der Brennstoffzelle. Die Gaszusammensetzungen nach der Reformier- bzw. Shift-Stufe im Simulationsfall ergeben sich aus dem thermodynamischen Gleichgewicht bei den jeweiligen Temperaturen. Die Werte der selektiven Methanisierung hingegen wurden basierend auf experimentellen Ergebnissen, die Temperatur und Raumgeschwindigkeit berücksichtigen, simuliert.

Die sowohl für die Simulation als auch für die Berechnung der elektrischen Gesamtwirkungsgrade im realen Betrieb zu Grunde gelegten Wechselrichterwirkungsgrade und Peripherieverluste sind in Anhang A3 aufgelistet.

6.4 Erdgas-Betrieb und Vergleich mit Simulation

Um Aussagen über einen Systembetrieb mit biogenem Erdgassubstitut (SNG) zu treffen und um einen Vergleich zwischen leitungs- und nicht-leitungsgebundenen regenerativen Energieträgern zu ermöglichen, wurde die Anlage in den jeweiligen Betriebspunkten (Nennlast, Teillast und Halblast) auch mit Erdgas betrieben. Dies erfolgte wiederum im Hinblick auf einen maximalen elektrischen Gesamtwirkungsgrad. Zusätzlich wurde wiederum eine auf den Messwerten basierende Simulation in den jeweiligen Lastpunkten durchgeführt. Einen Überblick über die elektrischen Gesamtsystemwirkungsgrade im Erdgasbetrieb sowie in der Simulation gibt Abb. 6-6.

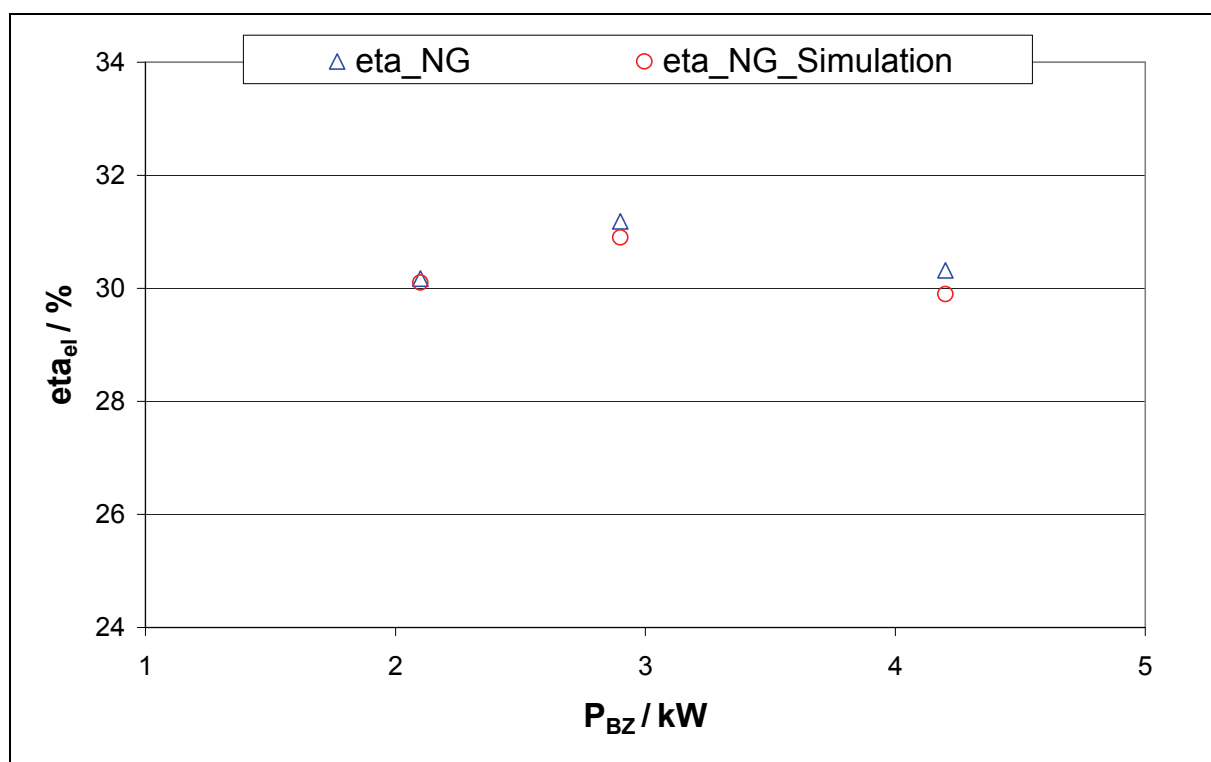


Abb. 6-6: Elektrische Gesamtwirkungsgrade im erdgasbetriebenen System im Betrieb und in der Simulation.

Das Maximum wird wiederum im Teillastbetrieb erreicht und liegt bei 31,2 %. Bei Halblast wird ein elektrischer Wirkungsgrad von 30,2 % erreicht, bei Nennlast 29,9 %. Die sich in der Simulation ergebenden Werte liegen bei 30,1 % (Halblast) sowie 30,9 % (70 % Nennlast) und 29,9 % und weichen somit maximal um 0,4 % von

den Messwerten ab. Dies liegt u. a. an den in der Simulation etwas höheren Temperaturen in der Brennkammer. Dadurch ist im realen Betrieb eine geringere Menge an zusätzlich zugeführtem Brenngas nötig. Wie auch im DME-Betrieb wurden sowohl für die Simulation als auch für die Berechnung der gemessenen Wirkungsgrade die gleichen Wechselrichterwirkungsgrade und Peripherieverluste angenommen. Diese sind im Anhang A3 nachzulesen.

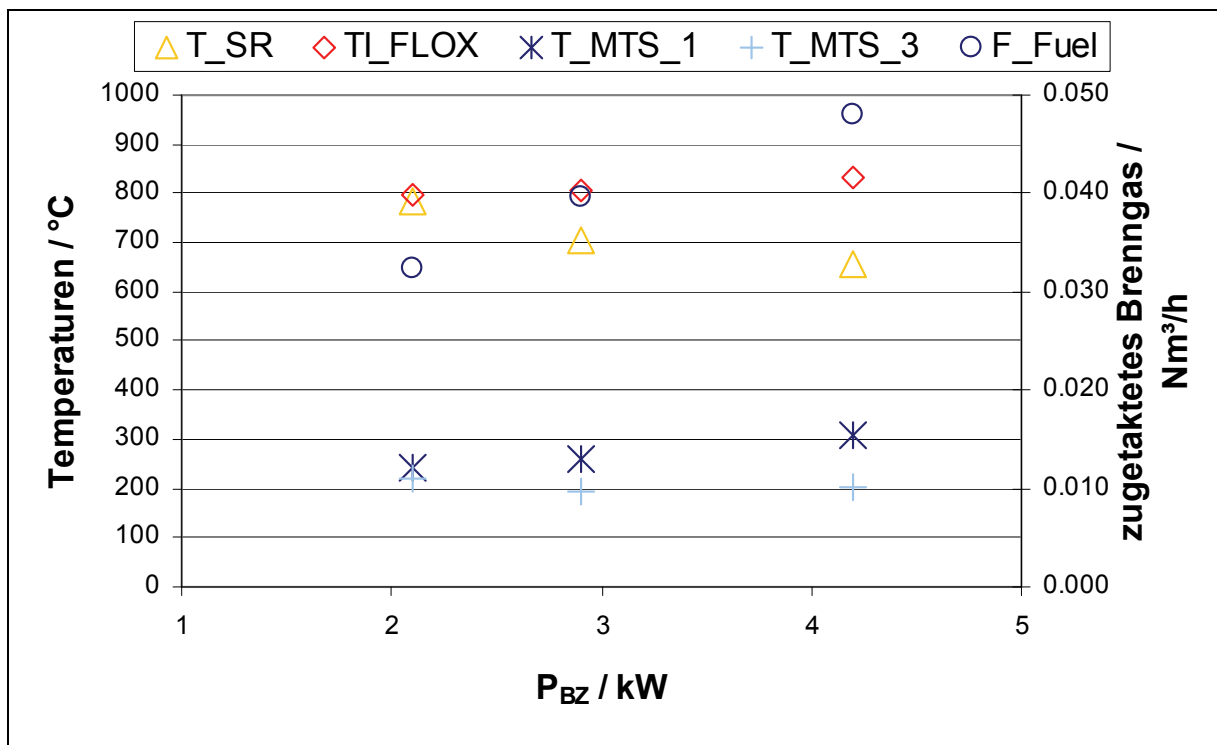


Abb. 6-7: Temperaturverläufe sowie Brenngasmenge im Gesamtsystembetrieb mit Erdgas.

Aus Gründen der Stöchiometrie ergibt sich für den Erdgasbetrieb ein höheres s/c-Verhältnis als im DME-Betrieb (3,2 bzw. 3,3 bei Erdgas zu 2,6 bzw. 2,7 bei DME). Insgesamt ist jedoch die benötigte Wassermenge pro Mol Brennstoff im DME-Betrieb größer als im Erdgasbetrieb. Durch die höhere Reaktionsenthalpie bei der Dampfreformierung von Erdgas ergeben sich bei annähernd gleichen Temperaturen in der Brennkammer niedrigere Temperaturen in der Reformerschüttung, siehe Abb. 6-7. Während bei Halblast eine Temperatur von 780°C (zum Vergleich DME: 910°C) erreicht wird, liegt diese bei Nennlast nur noch bei 655°C (DME: 770°C). Dadurch er-

geben sich auch niedrigere Temperaturen am Eingang der Shift-Stufe (243°C bei Halblast, bzw. 307°C bei Nennlast; DME: 275°C bzw. 325°C). Dies, sowie das höhere Wasserstoff / Kohlenstoff-Verhältnis von Methan (bzw. Erdgas / SNG) führen zu einem niedrigeren CO-Gehalt nach der Shift-Stufe. Dieser erreicht sein Maximum im Nennlastfall mit 0,6 %. Auch ist der Wasserstoffgehalt mit über 78 % im Erdgasbetrieb um ca. 4 %-Punkte höher als im DME-Betrieb. Mit einer Gesamtspannung zwischen 36,1 V und 39,7 V und einer Stromstärke im Bereich von 53 A bis 117 A ergibt sich bei annähernd gleichen Wasserstoffumsätzen ein identisches Verhalten der Brennstoffzelle.

Ein Vergleich der gemessenen sowie der simulierten Werte im Erdgasbetrieb ist im Anhang A4 zu finden.

6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

In der folgenden Abbildung sind die maximalen elektrischen Gesamtwirkungsgrade im Betrieb und in der Simulation von DME und Erdgas (NG) gegenübergestellt.

Dabei sind die Werte für DME und Erdgas in der Simulation mit 30,1 % für Halblast (sowohl DME als auch Erdgas) bzw. 30,9 % (Erdgas) und 31,0 % (DME) bei Teillast gleich. Bei Nennlast ergibt sich in der Simulation mit 29,9 % für Erdgas ein etwas höherer Wert als für DME. Im Betrieb werden die Werte von Erdgas in allen untersuchten Lastpunkten minimal überschritten. Hierbei ergibt sich ein maximaler elektrischer Gesamtwirkungsgrad von 30,2 % bei Halblast sowie 31,2 % bzw. 30,3 % bei Teil- bzw. bei Nennlast. Beim DME-Betrieb werden die simulierten Wirkungsgrade in allen Lastpunkten unterschritten. Sie liegen mit 28,5 % bei Halblast um 1,6 % unter dem simulierten Wert. Im Teillastbereich bei 70 % Nennlast werden im Betrieb 30,0 % im Gegensatz zu 31,0 % in der Simulation erreicht. Bei Nennlast ergibt sich mit einer Differenz von 1,4 % (29,6 % in der Simulation zu 28,2 % im Betrieb) wiederum eine größere Abweichung zwischen der Simulation und dem gemessenen Wert.

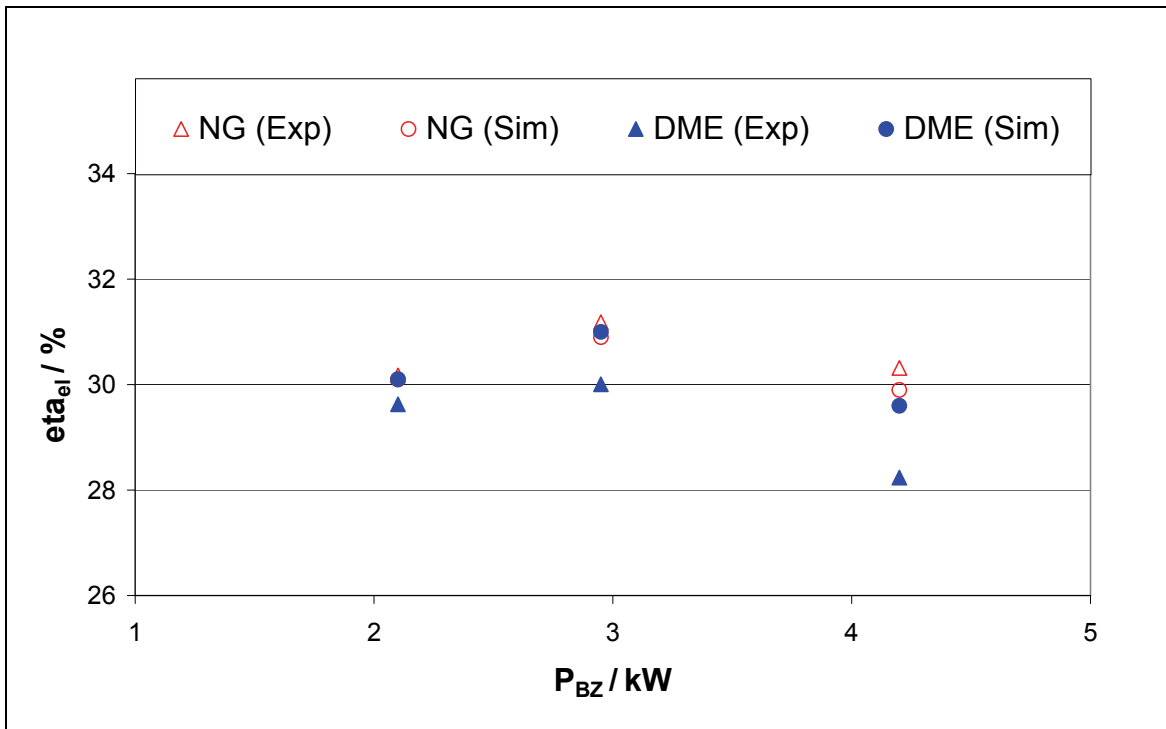


Abb. 6-8: Vergleich der maximalen elektrischen Wirkungsgrade im Gesamtsystembetrieb (Exp) sowie in der Simulation (Sim) von DME und Erdgas.

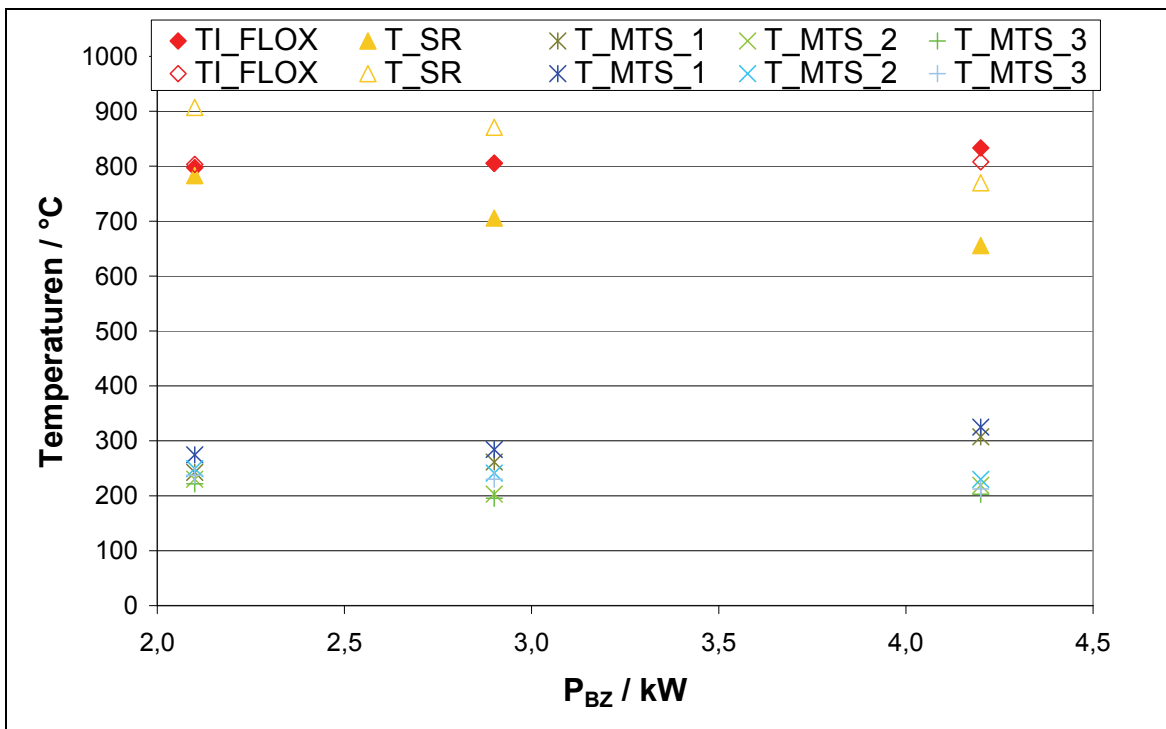


Abb. 6-9: Vergleich der Temperaturen des Reformers und der Shift-Stufe im Gesamtsystembetrieb mit Erdgas (ausgefüllte bzw. grüne Symbole) sowie mit DME (un-gefüllte bzw. blaue Symbole).

Wie in Abb. 6-9 zu erkennen ist, liegen die Temperaturen in der Reformerschüttung im DME-Betrieb bei annähernd gleichen Temperaturen in der Brennkammer um bis zu 160°C über den Temperaturen im Erdgasbetrieb. Dies wirkt sich auf Grund der thermisch nicht vollständig entkoppelten Shift-Stufe auch auf die dortigen Temperaturen aus. Diese liegen am Eingang der Shift-Stufe um ca. 20°C höher. Dadurch und durch den im Vergleich höheren C-Anteil im Brennstoff (H/C-Verhältnis von 4/1 bei Erdgas bzw. 3/1 bei DME) ergeben sich im DME-Betrieb höhere CO-Anteile nach der Shift-Stufe, siehe Abb. 6-10.

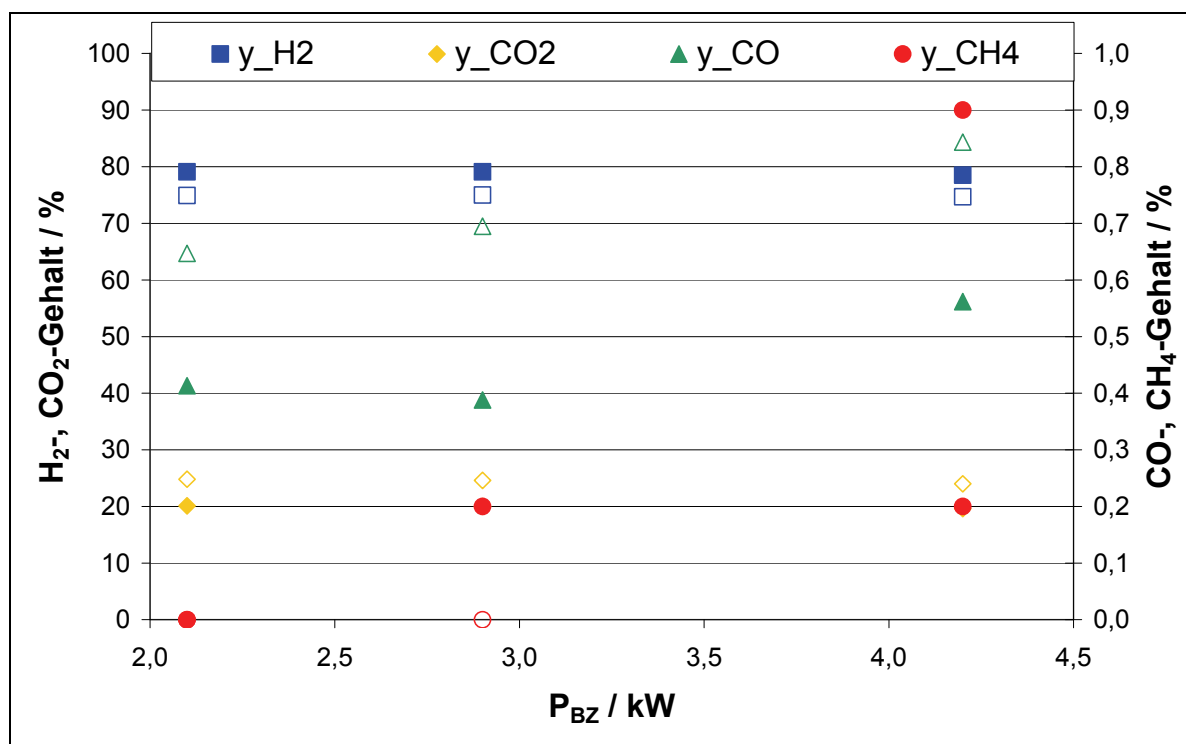


Abb. 6-10: Vergleich der Gaszusammensetzungen nach der Shift-Stufe im DME- (unausgefüllte Symbole) und im Erdgasbetrieb (ausgefüllte Symbole).

Der CO-Gehalt im Reformat liegt im DME-betriebenen System je nach Lastpunkt um 0,2 – 0,3 %-Punkte höher als im Erdgasbetrieb. Durch das schlechtere H/C-Verhältnis bei DME ergibt sich dort ein um ca. 4 %-Punkte niedrigerer Wasserstoff-Gehalt im Reformat (ca. 78 % im Erdgasbetrieb zu ca. 74 % im DME-Betrieb). Durch den hohen Wasserstoffumsatz in der Brennstoffzelle liegt die notwendige Menge an zugetakteter Brenngasleistung im Erdgasbetrieb etwas höher als im DME-Betrieb

(0,5 kW zu 0,4 kW bei Halblast, 0,6 kW zu 0,5 kW bei Teillast sowie 0,8 kW zu 0,5 kW bei Nennlast). Insgesamt jedoch ist auf Grund des höheren Wasserstoffgehalts im Reformat im Erdgasbetrieb eine etwas geringere Inputleistung an Brennstoff in das System notwendig um auf die gewünschten Leistungen der Brennstoffzelle zu kommen. Auch liegen die Abgastemperaturen im erdgasbetriebenen System je nach Lastpunkt um 15 – 20°C niedriger als im DME-betriebenen System. Dies führt zu höheren Abgasverlusten im DME-System und damit zu einem geringeren elektrischen Gesamtwirkungsgrad. Einen weiteren Einfluss haben die im DME-Betrieb höheren Abstrahlverluste des Reaktors. Durch die niedrigere Reaktionsenthalpie bei der Dampfreformierung von DME wird dabei eine geringere Wärmeleistung benötigt als bei der Dampfreformierung von Erdgas. Da die Temperaturen in der Reformerschüttung durch den FLOX[®]-Modus allerdings nach unten hin limitiert sind, ergeben sich auf Grund der Mindesttemperatur von über 800°C in der Brennkammer (dort an der kältesten Stelle gemessen um den FLOX[®]-Modus sicherzustellen) im DME-Betrieb deutlich höhere Schüttungstemperaturen. Dadurch liegen auch die Wandtemperaturen des Reformers im DME-Betrieb um bis zu 5°C über denen im Erdgasbetrieb (durchschnittlich 33°C) und führen somit zu höheren Abstrahlverlusten.

Daraus ergibt sich auch die Abweichung der experimentell gemessenen elektrischen Wirkungsgrade von den simulierten im DME-Betrieb. Die Übereinstimmung im Erdgasbetrieb zeigt deutlich die Auslegung des Reformers auf Erdgas. Eine Adaption auf DME ist durch eine Verkleinerung der Brennkammer bei gleichbleibender Wärmetauscherfläche zwischen Brennkammer und Reformerschüttung zu erreichen. Dadurch wird die Brennstoffinputleistung bei gleichem Wasserstoffoutput reduziert. Durch eine etwas vergrößerte Shift-Stufe bei gleichzeitig besserer thermischer Entkopplung kann der CO-Output reduziert werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Für den Aufbau und die Sicherung eines zukunftsfähigen und nachhaltigen Energiesystems stellt die Kraft-Wärme-Kopplung in Kombination mit der Brennstoffzellentechnologie eine mögliche Lösung dar. Im heutigen Energiesystem erfolgt die Bereitstellung des für die Brennstoffzelle benötigten wasserstoffreichen Gases jedoch hauptsächlich aus Erdgas. Durch die bessere Effizienz der Brennstoffzellen im Vergleich zu herkömmlichen Umwandlungstechnologien wird dadurch zwar eine Schonung der vorhandenen Ressourcen erreicht, eine grundsätzliche Lösung der Ressourcen- und Klimaproblematik jedoch nicht. Dies wird möglich durch eine Substitution des fossilen Energieträgers Erdgas mit regenerativ erzeugten Brennstoffen.

Diese lassen sich in netzgebundene sowie nicht-leitungsgebundene, leicht speicherbare Energieträger unterscheiden. Im netzgebundenen Fall kommt dabei der Einsatz von biogenem Erdgassubstitut (SNG) in Frage. Dabei sind die Ergebnisse der Brennstoffzellensysteme im Erdgasbetrieb auf Grund der gleichen Eigenschaften des Gases auf den Betrieb mit SNG übertragbar.

Als nicht-leitungsgebundene, leicht speicherbare regenerative Brennstoffe hingegen kommen grundsätzlich Methanol, Ethanol und Dimethylether (DME) sowie Pflanzenöl (PO), Biodiesel (FAME) und flüssige synthetische Kraftstoffe (FT) in Frage. Hierbei existierten bisher jedoch keinerlei Entscheidungsgrundlagen, welcher dieser Brennstoffe am besten für ein Brennstoffzellen-BHKW geeignet ist.

Diese Brennstoffe wurden einer Vorauswahl bzgl. der Flächenerträge sowie der Reformierbarkeit und der zu erwartenden Effizienz und Komplexität des Brennstoffzellen-BHKWs unterzogen. Das Ergebnis dieser Vorauswahl zeigt Tab. 7-1.

Tab. 7-1: Bewertungskriterien der Brennstoffvorauswahl

Kriterium	MeOH	EtOH	DME	PO	FAME	FT	SNG
Flächenerträge	+	+	+	-	-	+	+
Reformierbarkeit	+	+	+	-	-	-	+
Effizienz und Komplexität	+	+	+	-	-	-	+

Nach Betrachtung dieser Kriterien wurden Methanol, Ethanol und Dimethylether vorselektiert. Die Flächenerträge von Pflanzenöl, Biodiesel und synthetischen Kraftstoffen sind um das anderthalb- bis dreifache geringer, als die von Methanol, Ethanol und DME. Hinzu kommt, dass die Herstellung eines brennstoffzellentauglichen Reformats aus Pflanzenöl, Biodiesel und aus synthetischen Kraftstoffen nur durch einen autothermen Reformierungsschritt realisierbar erscheint. Dadurch ergeben sich Nachteile in der Gesamteffizienz des Systems, da das Anodenabgas der Brennstoffzelle prozessintern nur bedingt genutzt werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher der am besten für ein Brennstoffzellensystem geeignete, regenerative, nicht-leitungsgebundene, leicht speicherbare Energieträger identifiziert. Dies geschah an Hand von Voruntersuchungen zur Dampfreformierbarkeit des jeweiligen Brennstoffs, durch Simulationen des elektrischen Wirkungsgrades des Prozesses sowie durch Bestimmung des „Well-to-Tank“-Wirkungsgrades bei der Herstellung und das sich daraus ergebende Produktionspotenzial des jeweiligen Brennstoffs. Im Anschluss dazu wurde das vorhandene, ursprünglich auf Erdgas basierende Gesamtsystem mit einer Bruttoleistung von 4,2 kW_e auf den ausgewählten Energieträger umgestellt und hinsichtlich des maximalen elektrischen Wirkungsgrades in drei ausgewählten Lastpunkten betrieben. Dabei handelte es sich um die Betriebspunkte Nennlast (entsprechend P_{BZ,brutto} = 4,2 kW_e), Teillast (entsprechend 70 % des Nennlastpunktes, P_{BZ,brutto} = 2,9 kW_e) sowie Halblast (P_{BZ,brutto} = 2,1 kW_e). Für einen Wirkungsgradvergleich des ausgewählten nicht-leitungsgebundenen Energieträgers mit biogenem Erdgassubstitut wurde die Anlage mit Erdgas betrieben und die zwei Systeme sowohl in der Simulation als auch im experimentellen Betrieb miteinander verglichen.

Nach den Voruntersuchungen für die Brennstoffauswahl lässt sich die Aussage treffen, dass grundsätzlich alle untersuchten Brennstoffe (Dimethylether, Methanol und Ethanol) für den Einsatz in einem Brennstoffzellen-BHKW geeignet sind. Eine Übersicht über die Auswahlkriterien sowie die Ergebnisse gibt Tab. 7-2:

Tab. 7-2: Auswahlkriterien sowie Ergebnisse der Brennstoffauswahl

Auswahlkriterium	DME	Methanol	Ethanol	SNG bzw. Erdgas
Dampfreformierung	+	+	- ¹	+
Systemkomplexität	+	- ²	- ^{2,3}	+
Toxizität	+	-	+	+
$\eta_{\text{„Well-to-Tank“}}$ [%]	48 – 72	48 – 63	31 – 43	60 – 70
$\eta_{\text{el,max,simuliert}}$ ⁴ [%]	40,0	39,6	38,3	40,7
$\eta_{\text{el,simuliert}}$ ⁵ [%]	29,6	29,4	28,7	29,9
$\eta_{\text{el,Betrieb}}$ ⁶ [%]	28,2 – 30,0			30,2 – 31,2
η_{ges} [%]	13,5 – 21,6	14,1 – 18,5	8,9 – 12,3	18,1 – 21,8

Als erstes Auswahlkriterium wurde die Dampfreformierbarkeit der Brennstoffe untersucht. Die gemessene Gaszusammensetzung des jeweiligen Brennstoffs stimmte dabei im betrachteten Temperaturfenster gut mit dem thermodynamischen Gleichgewicht überein. Allerdings traten bei der Dampfreformierung von Ethanol z. T. deutliche Kohlenstoffablagerungen auf. Die Bildung sonstiger unerwünschter Nebenprodukte konnte sowohl für Ethanol als auch für Methanol und Dimethylether durch eine gaschromatographische Analyse ausgeschlossen werden.

¹ Abwertende Beurteilung, da Russbildung bevorzugt.

² Abwertende Beurteilung auf Grund Bereitstellung und Verdampfung flüssiger Brennstoffe.

³ Abwertende Beurteilung auf Grund eines komplexeren Reformierungsprozesses.

⁴ Nennlast brutto, bezogen auf LHV des eingesetzten Brennstoffs.

⁵ Nennlast netto, adaptiert auf das verwendete Gesamtsystem, bezogen auf LHV des eingesetzten Brennstoffs.

⁶ Netto, Werte für Halb-, Teil- und Nennlast.

Beim „Well-to-Tank“-Wirkungsgrad ergeben sich dabei für SNG und DME die höchsten Werte mit 60 % bis 70 % bzw. 48 % bis 72 %. Für Methanol werden Werte zwischen 48 % und 63 % erreicht, bei Ethanol ergeben sich Werte zwischen 31 % und 43 %. Dies, sowie die Tatsache, dass für die Herstellung von Ethanol hauptsächlich Anbau- sowie bedingt cellulosehaltige Biomasse in Frage kommt, führen zu einer abwertenden Beurteilung von Ethanol. Für die Herstellung von DME, Methanol und SNG hingegen kommen sowohl Anbaubiomasse als auch biogene Reststoffe in Frage, wodurch sich ein deutlich höheres Substitutionspotenzial ergibt.

Als weiteres Auswahlkriterium wurde das jeweilige Gesamtsystem simuliert. Dabei ergaben sich im Rahmen der Simulationsgenauigkeit für alle Brennstoffe annähernd gleiche elektrische Wirkungsgrade im Nennlastfall. Bei den nicht-leitungsgebundenen Brennstoffen ergab sich für DME mit 29,6 % der höchste elektrische Wirkungsgrad, gefolgt von Methanol mit 29,4 % und Ethanol mit 28,7 %. Erdgas bzw. SNG erreicht mit 29,9 % eine minimal bessere Effizienz.

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, kommen prinzipiell alle drei untersuchten Brennstoffe Methanol, Ethanol und Dimethylether zum regenerativen Betrieb eines Brennstoffzellen-BHKWs in Frage.

Auf Grund der unproblematischen Dampfreformierung mit kommerziellen Katalysatoren (dadurch geringe Kosten), der einfachen Medienzufuhr (geringe Systemkomplexität) sowie der einfachen Handhabung und Lagerung (bedingt durch die Ähnlichkeit zu LPG) wurde DME im Rahmen der Arbeit als die vielversprechendste Lösung für den Betrieb eines stationären, nicht-leitungsgebundenen BZ-BHKWs mit regenerativen Brennstoffen ermittelt. Anschließend wurde das BZ-BHKW im DME-Betrieb näher untersucht.

Dabei ergaben sich im DME-Betrieb maximale elektrische Gesamtwirkungsgrade zwischen 28,2 % und 30,0 %. Das Maximum des elektrischen Wirkungsgrads wurde dabei im Teillastbetrieb erreicht. Dies resultiert aus einem mit steigender Belastung zunehmendem Reformerwirkungsgrad sowie einem im Halb- bzw. Teillastbetrieb besseren Brennstoffzellenwirkungsgrad.

Um den Vergleich mit biogenem Erdgassubstitut als netzgebundene regenerative Alternative zu erhalten wurde das System auch im Erdgasbetrieb untersucht. Dabei wurden elektrische Gesamtwirkungsgrade zwischen 30,2 % und 31,2 % erreicht. Das Maximum lag wiederum im Teillastbetrieb bei 70 % Nennlast. Die sich in der Simulation für das System ergebenden elektrischen Wirkungsgrade (zwischen 29,9 % und 30,9 %) stimmten im Rahmen der Messgenauigkeit im Gegensatz zum DME-Betrieb gut mit den Werten im Betrieb überein. Dies ergibt sich aus der Auslegung des Reformers auf Erdgas als Brennstoff.

Im DME-Betrieb ergibt sich eine Differenz von bis zu 1,6 %-Punkten zwischen den simulierten und gemessenen elektrischen Wirkungsgraden. Auf Grund der Auslegung des Reformers auf Erdgas ergeben sich im DME-Betrieb höhere Abgas- und Abstrahlverluste. Diese resultieren aus der für die Dampfreformierung von DME benötigten geringeren Wärmeleistung (auf Grund der niedrigeren Reaktionsenthalpie). Allerdings sind die Brennkammertemperaturen, bedingt durch den FLOX[®]-Modus, auf Werte > 800°C limitiert. Dadurch ergeben sich insgesamt höhere Temperaturen, v. a. in der Reformerschüttung. Auf Grund einer limitierten Isolation resultiert dies in erhöhten Abstrahlverlusten. Eine Verbesserung der gemessenen elektrischen Wirkungsgrade im DME-Betrieb lässt sich durch eine Adaption des Reformers erreichen. Dies ist durch eine Verkleinerung der Brennkammer möglich. Bei gleich bleibender Wärmetauscherfläche wird so insgesamt weniger Wärmeleistung für die Dampfreformierung benötigt. Zusätzlich kann durch eine bessere thermische Entkoppelung der Shift-Stufe und die dadurch geringeren Temperaturen ein niedrigerer CO-Gehalt nach der Shift-Stufe bei einem gleich bleibendem s/c-Verhältnis erreicht werden.

Durch den Einsatz der regenerativen Energieträger DME und SNG im Bereich der Hausenergieversorgung ergibt sich deutliches Potenzial zur klimaneutralen Strom- und Wärmegewinnung. Dies resultiert aus den hohen Effizienzen sowie aus den hohen Wirkungsgraden bei der Brennstoffherstellung. Würde das gesamte nutzbare biogene Reststoffpotenzial inklusive der nachwachsenden Rohstoffe zur jeweils alleinigen Erzeugung von DME bzw. SNG genutzt werden, ergäbe sich ein Substitutions-

potenzial von bis zu 11 % bezogen auf den Primärenergieverbrauch in Deutschland im Jahre 2006.

Für die Zukunft ist auch ein Potenzial für Ethanol erkennbar. Neben Anbaubiomasse und cellulosehaltigen Reststoffen wird der Einsatz weiterer biogener Reststoffe möglich. Durch das bei der Dampfreformierung benötigte Wasser ist die Nutzung von Bioethanol, welchem der Wasseranteil nicht vollständig entzogen wurde, denkbar. Dadurch ergibt sich eine Steigerung in der Effizienz der Ethanolherstellung. Die neuen Ansätze im Bereich der Dampfreformierung ermöglichen durch das Cracken des Ethanols und dessen Zerfall in Methan, Wasserstoff und Kohlenmonoxid vor der eigentlichen Reformierung eine Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen. Ein weiterer Vorteil liegt in der hohen Speicherdichte von Ethanol auf Grund des flüssigen Aggregatzustandes.

A Anhang

A.1 Steaming

Um die C-Ablagerungen bei der Dampfreformierung von Ethanol zu quantifizieren, wurde ein „Steaming“ durchgeführt. Dabei wurde der Reaktor bei Reaktortemperaturen von ca. 800°C mit Wasserdampf durchströmt. Stickstoff diente dabei als Trägergas. Die folgende Abbildung zeigt die gemessenen Konzentrationen von Kohlenmonoxid und –dioxid eines Steaming-Versuchs. Aus den gemessenen Konzentrationen wurde an Hand der C-Bilanz die Menge der Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator bestimmt.

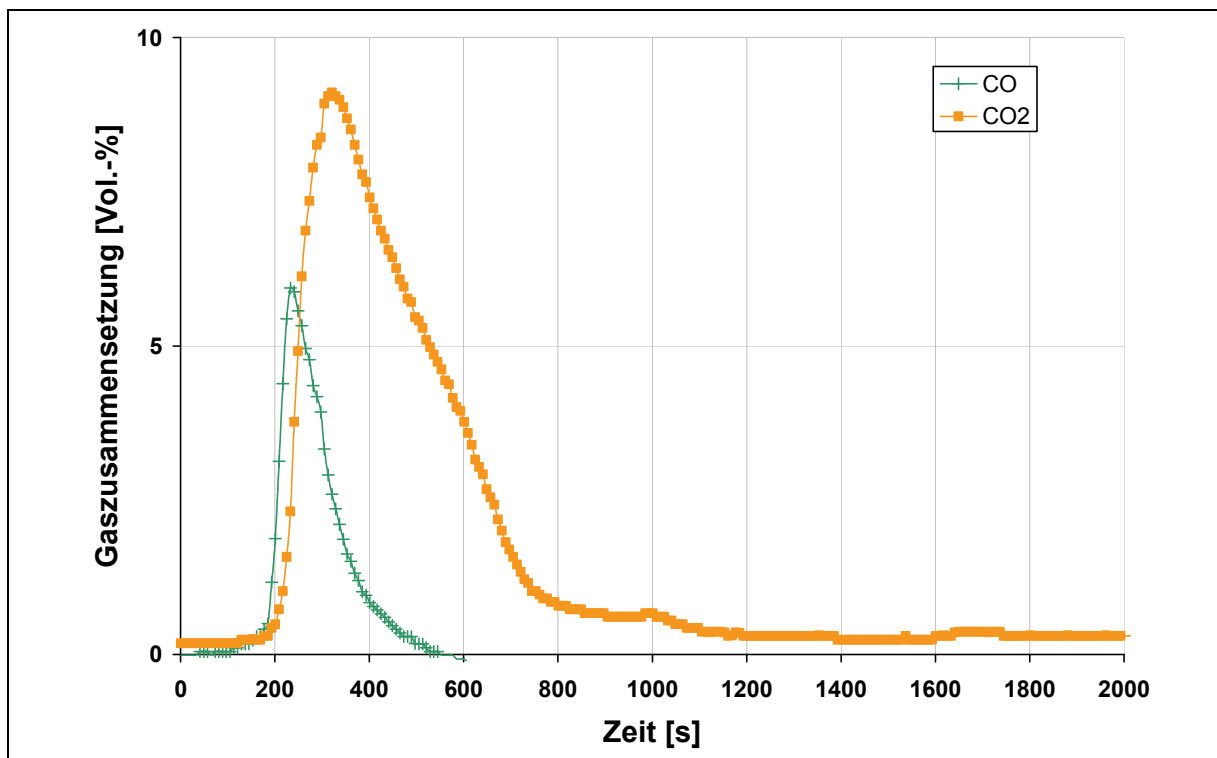


Abb. A-1: Verlauf der Kohlenmonoxid und –dioxidkonzentration beim Steaming.

A.2 Simulationsfließbilder der einzelnen Brennstoffe

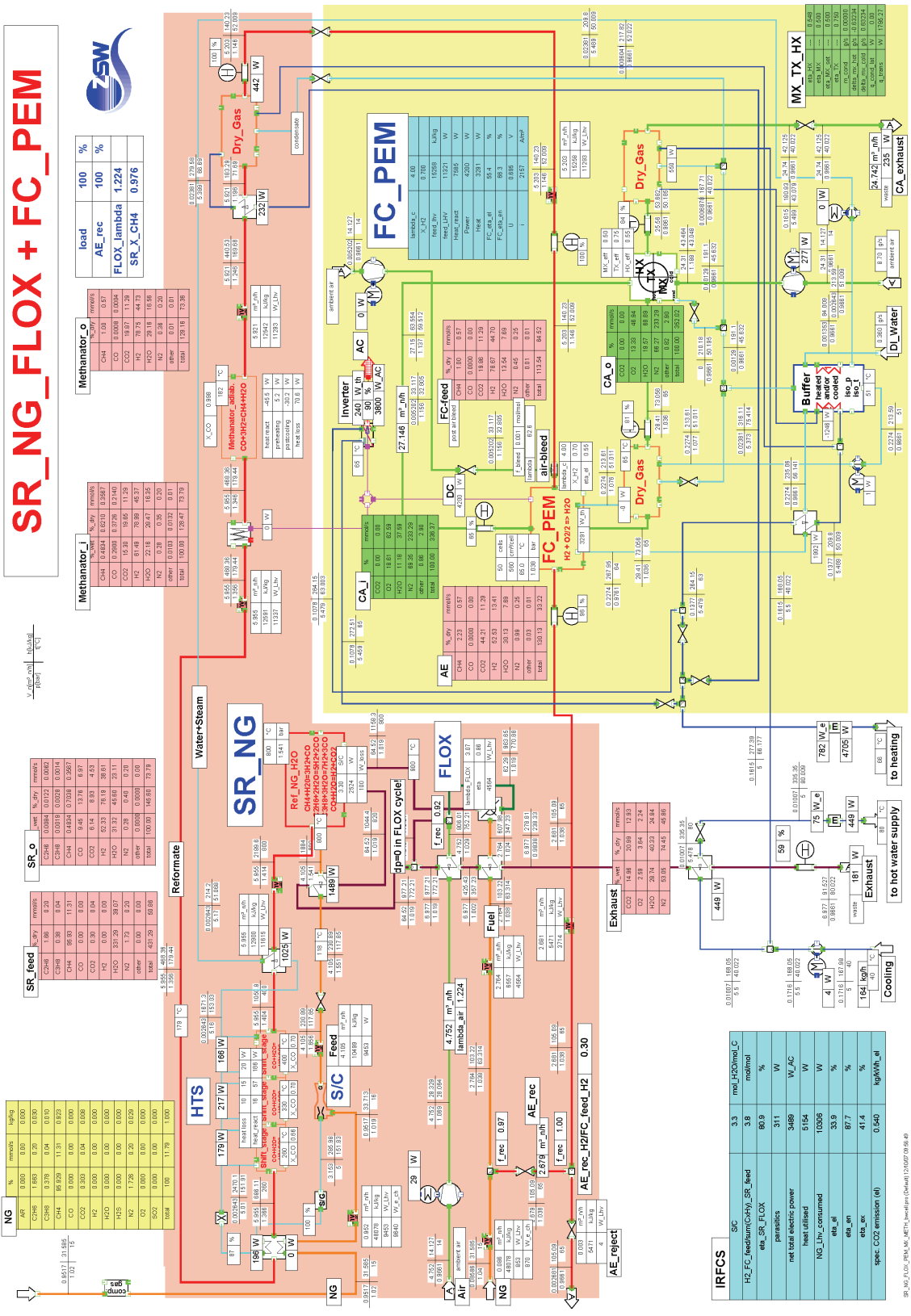


Abb. A-2: Simulationsfließbild bei der Dampfpreformierung von Erdgas (Referenzsystem).

SR_DME_FLOX + FC_PEM

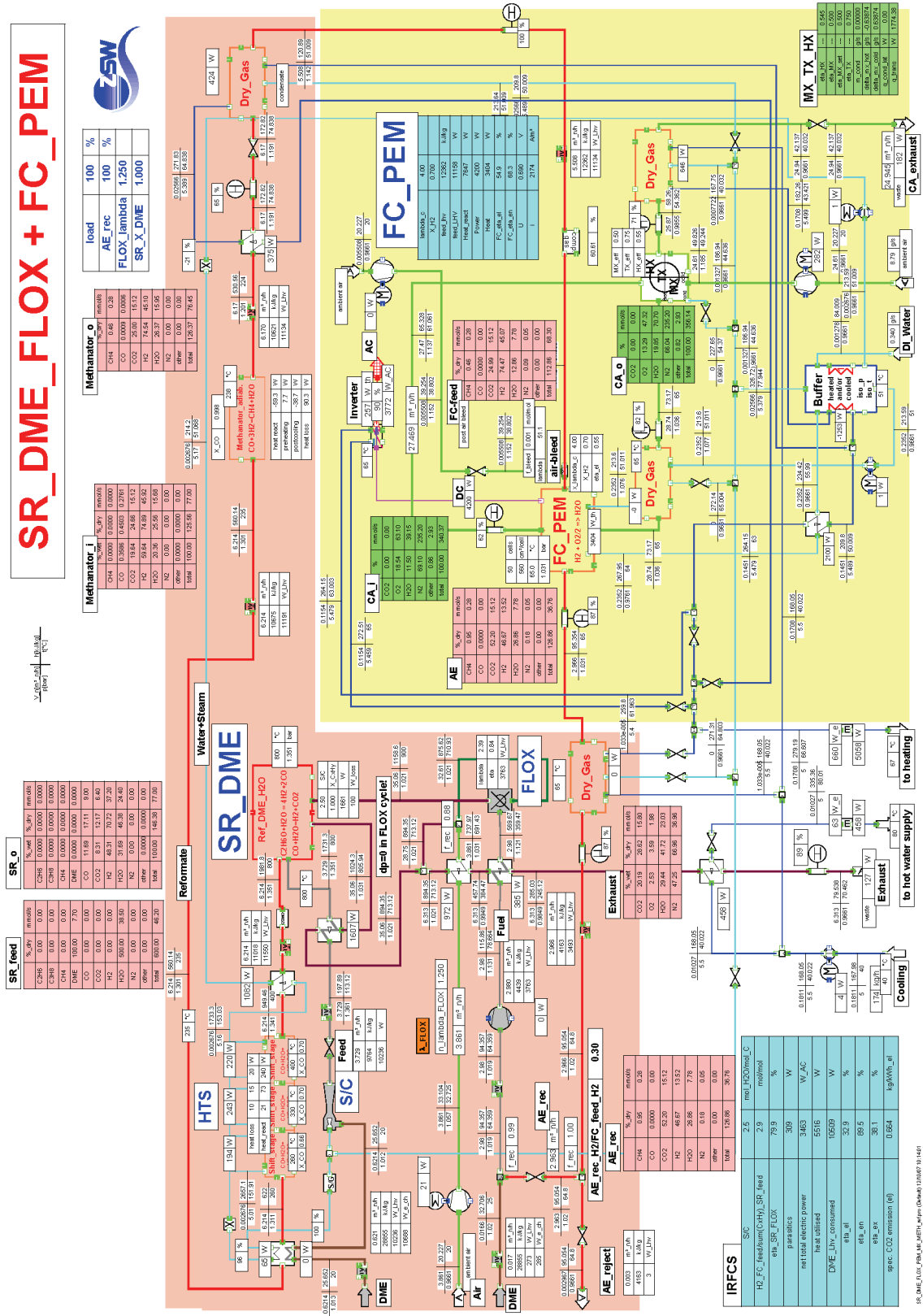
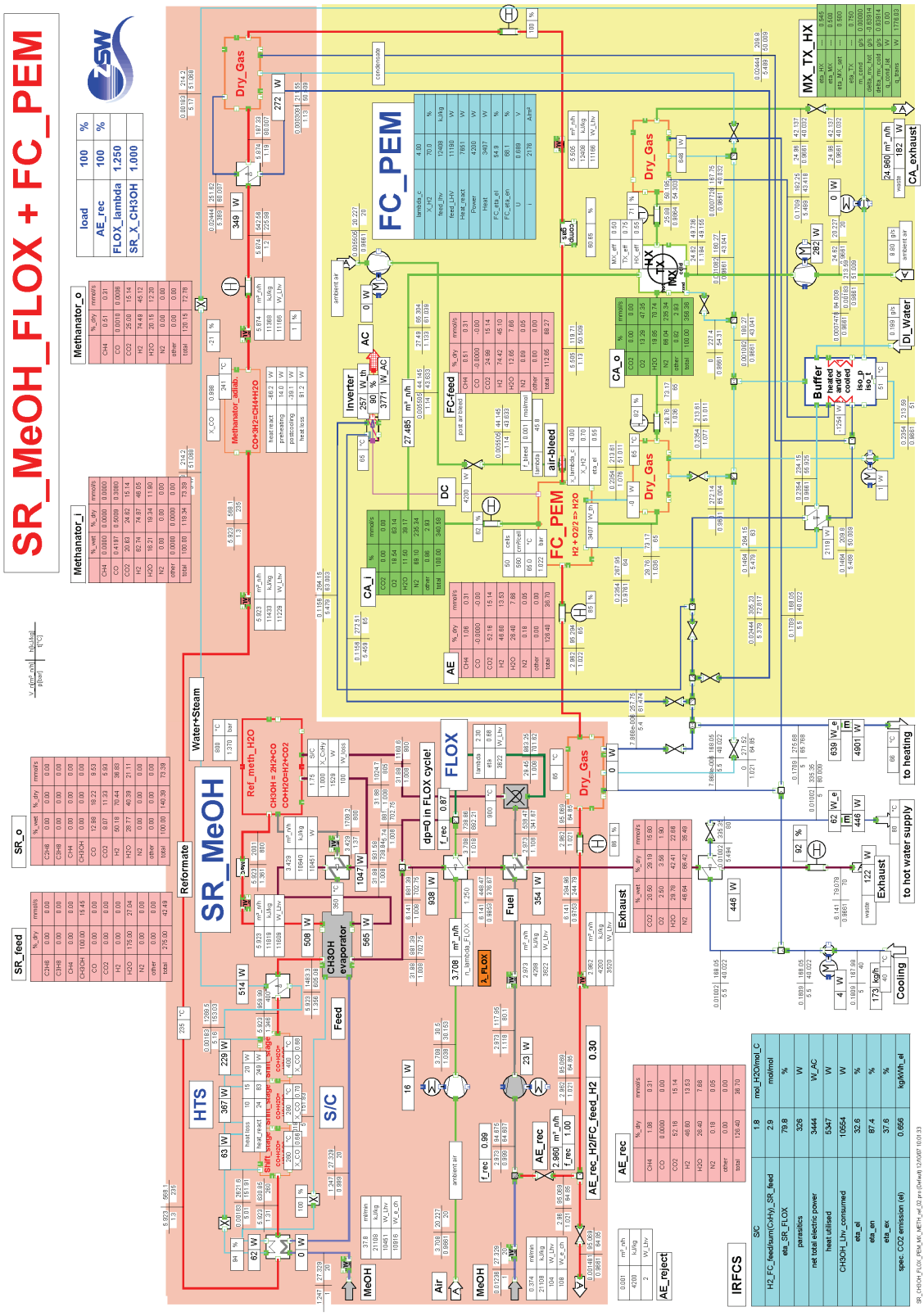


Abb. A-3: Simulationsfließbild bei der Dampfreformierung von Dimethylether, basierend auf Referenzsystem.



SR_EtOH_FLOX + FC_PEM

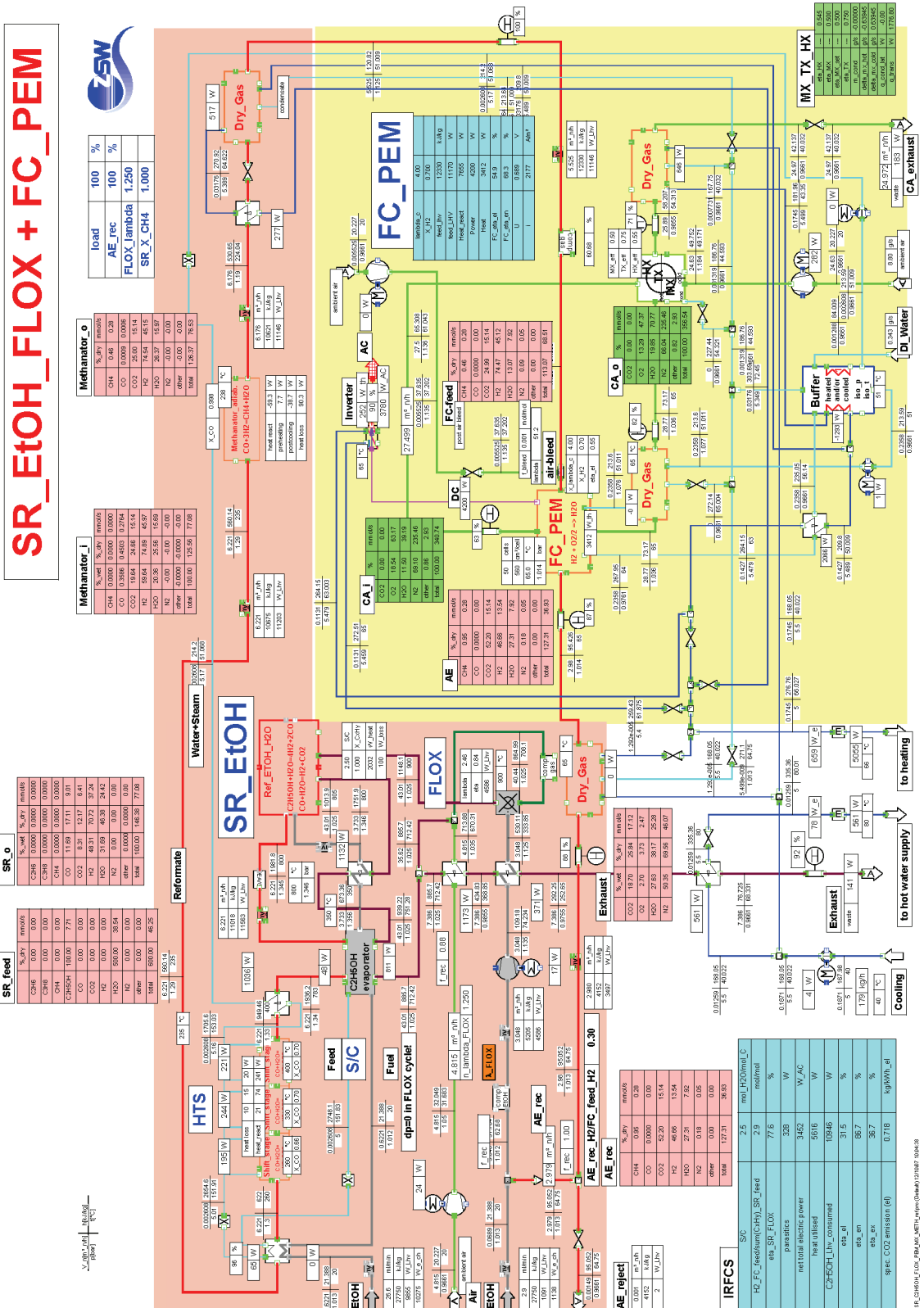


Abb. A-5: Simulationsfließbild bei der Dampfreformierung von Ethanol, basierend auf Referenzsystem.

A.3 Wechselrichterwirkungsgrade und Peripherieverluste

Tab. A-1: Übersicht über die Wechselrichterwirkungsgrade sowie die Peripherieverluste in den einzelnen Lastpunkten

Lastpunkt	Halblast	Teillast	Nennlast
$\eta_{\text{Wechselrichter}}$ [%]	89,6	88,8	88,4
Peripherieverluste [W]	365	425	603

Die vergleichsweise schlechten Wirkungsgrade resultieren aus dem ungünstigen Spannungsverhältnis. Ein Brennstoffzellenwechselrichter hat bei vergleichbaren Leistungen ca. 10 % höhere Ströme als z. B. ein PV-Wechselrichter.

A.4 Vergleich Simulation und Betrieb Erdgas

Tab. A-2: Übersicht der Messgrößen im realen Betrieb und in der Simulation

		Erdgas	Simulation	Erdgas	Simulation	Erdgas	Simulation
Leistung	[%]	50	50	70	70	100	100
Reformer							
H2O_in	[kg/h]	1.2	1,2	1.7	1,7	2.5	2,5
F_Feed	[Nm ³ /h]	0.46	0.45	0.64	0.63	0.96	0.95
P_Fuel	[Nm ³ /h]	0.5	0.7	0.6	0.8	0.8	1.1
s/c	[-]	3.3	3.3	3.2	3.3	3.3	3.3
TI_FLOX	[°C]	797	900	805	900	833	850
T_SR	[°C]	783	783	706	706	655	655
T_Exhaust	[°C]	182	217	174	220	165	180
CO_Metha_out	[ppm]	4.5	9.0	4.6	6.0	6.4	7.0
H2_Metha_out	[%]	78.7	79.2	78.8	79.2	78.1	78.4
CO2_Metha_out	[%]	20.2	20.0	20.2	20.0	20.0	19.8
CH4_Metha_out	[%]	0.7	0.5	0.7	0.5	1.5	1.5

Brennstoffzelle

U_ges	[V]	39.7	40.3	38.3	39.7	36.1	37.8
U_quer	[V]	0.71	0.72	0.68	0.71	0.64	0.68
I	[A]	53.76	52.90	77.03	74.30	117.47	112.00
X_BZ_H2	[%]	71.0	71.0	72.7	71.0	76.2	74.7
eta_el		30.2	30.1	31.2	30.9	30.3	29.9

Literaturverzeichnis

- [And] Anderson, J. et al; Catalysis: Science and Technology; Springer-Verlag Berlin, 1984
- [Aup] Aupretre, F.; Descorme, C.; Duprez, D.; Bio-Ethanol Catalytic Steam Reforming over Supported Metal Catalysts; Catalysis Communications, 2002, 3 (6); S. 263 - 267
- [Bat1] Batista, M.S.; Santos, R.K.; Assaf, E.M.; Assaf, J.M.; Ticianelli, E.A.; High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts; Journal of Power Sources, 2004, 134, (1); S. 27-34
- [Bat2] Batista, M.S.; Santos, R.K.S.; Assaf, E.M.; Assaf, J.M.; Ticianelli, E.A.; Characterization of the Activity and Stability of Supported Cobalt Catalysts for the Steam Reforming of Ethanol; Journal of Power Sources, 2003, 124, (1); S. 99 - 103
- [Bau] Baumbach, G.; Luftreinhaltung; Springer-Verlag, Berlin 1993
- [BMELV] Potenziale von nachwachsenden Rohstoffen, Hrsg.: Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz:
<http://www.bmelv.de>, Lesedatum: 05.04.2009
- [BMWi] Primärenergieverbrauch nach Energieträgern, Deutschland; Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie; 13.02.2009
- [Cal] www.callux.net, Lesedatum: 05.04.2009
- [Cav1] Cavallaro, S.; Mondello, N.; Freni, S.; Hydrogen produced from ethanol for internal reforming Molten Carbonate Fuel Cells; Journal of Power Sources, 2001, 102, (1-2); S. 198-204
- [Cav2] Cavallaro, S.; Chiodo, V.; Vita, A.; Freni, S.; Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst ; Journal of Power Sources, 2003, 123; S. 10-16

- [Che] Cheekatamarla, P.K.; Finnerty, C.M.; Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell applications; *Journal of Power Sources*, 2006, 160; S. 490-499
- [Fat] Fatsikostas, A.N.; Verykios, X.E.; Reaction Network of Steam Reforming of Ethanol over Ni-Based Catalysts; *Journal of Catalysis*, 2004, 222, (2); S. 439 - 452
- [Fei] Feigl, B.; Erweiterung und Optimierung der Steuer- und Regelungsstrategie eines Brennstoffzellensystems zur Hausenergieversorgung für den automatisierten Dauerbetrieb; Diplomarbeit, ZSW Stuttgart, 2007
- [FVV] Quirin, M.; Gärtner, S.O.; Pehnt, M.; Reinhardt, G.A.; CO₂-Studie - CO₂-neutrale Wege zukünftiger Mobilität durch Biokraftstoffe: Eine Bestandsaufnahme; Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen, Band 789; Frankfurt am Main, 2004
- [FZJ] Höhle, B.; Grube, T.; Biedermann, P.; Methanol als Energieträger; *Schriften des FZ Jülich*, Band 28; Jülich, 2003
- [FZK1] Dinjus, E.; Biomasse - Grundstock für Energieträger und organische Grundchemikalien; GDCh-Workshop "Nachhaltige Chemie", Frankfurt, 2007
- [FZK2] Renk, C., Mas, C., Ederer, H., Henrich, E., Dinjus, E., Kraushaar-Czarnetzki, B.; Untersuchungen zur einstufigen Dimethylether-Synthese für Synthesegas aus der Flugstromvergasung von Biomasse; DGMK-Tagungsbericht 2006-2; Velen, 2002; S. 231-238
- [Hag] Haga, F.; Nakajima, T.; Mija, H.; Mishima, S.; Catalytic Properties of Supported Cobalt Catalysts for Steam Reforming of Ethanol; *Catalytic Letters*, 1997, 48, S. 223 - 227
- [Har] Haryanto, A.; Fernando, S.; Murali, N.; Adhikari, S.; Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review; *Energy & Fuels*, 2005, 19, S. 2098-2106

- [Hei] Heinzl, A.; Stand der verschiedenen Technologien zur Reformierung von Brennstoffen; Brennstoffzellen - Technologien für das 21. Jahrhundert?; Fachtagung in Wuppertal, 1999
- [HSC] Roine, Antti; Outotec Research Oy; HSC Chemistry 6.1 Software; Pori, Finnland, 2007
- [ICVT] Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart; Seminar Membran Brennstoffzellen Systeme; Stuttgart, SS 2002
- [IKEP] Das Integrierte Energie- und Klimaprogramm der Bundesregierung; Hrsg.: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2007
- [IPSE] IPSEpro Process Simulator; SimTechGraz, 2003
- [JFE] www.jfe-holdings.co.jp, Lesedatum: 13.03.2009
- [Joe] Joensen, F.; Rostrup-Nielsen, J.R.; Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells; Journal of Power Sources, 2002, 105, S. 195-201
- [JRC] Edwards, R.; Larivé, J-F.; Well-to-Tank Report; European Commission- Well-to-Wheel analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context; Version 2c, 2007
- [Kal] Kaltschmitt, N.; Merten, D.; Fröhlich, N.; Nill, M.; Energiegewinnung aus Biomasse; Globale Umweltveränderungen – Welt im Wandel – Energiewende zur Nachhaltigkeit, 2003
- [Kir] Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology; 23, Wiley-VCH, Weinheim, 2007
- [Köl] Kölbl, A.; Kinetische Untersuchungen zur Methanol-Dampfreformierung an PdZn/ZnO-Katalysatoren; Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, 2004
- [Lar] Larminie, J.; Dicks, A.; Fuel Cell Systems Explained; Wiley, 2003
- [Llo] Llorca, J.; de la Piscina, P.R.; Sales, J.; Homs, N.; Direct Production of Hydrogen from Ethanolic Aqueous Solutions over Oxide Catalysts; Chem-Comm.; 2001, S. 641 - 642

- [Lur] www.lurgi.com, Lesedatum: 13.03.2009
- [Pas] Pasel, J.; Peters, R.; Specht, M.; Methanol-Herstellung und Einsatz als Energieträger für Brennstoffzellen; Forschungsverbund Sonnenenergie, 2000
- [Rön] Rönsch, S.; Lenz, V.; Biomethan durch thermo-chemische Konversion; 59. Berg- und Hüttenmännischer Tag; Freiberg, 2008
- [Sch] Schmitz, N.; Bioethanol in Deutschland; Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe. Band 21; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe Landwirtschaftsverlag GmbH; 2003
- [Sem1] Semelsberger, T.A.; Borup, R.L.; Thermodynamic equilibrium calculations of dimethyl ether steam reforming and dimethyl ether hydrolysis; Journal of Power Sources, 2005, 152, S. 87-96
- [SGS] Held, J.; International Seminar on gasification and methanation; Göteborg, Schweden, 2007
- [Spr] Springmann, Maike; Charakterisierung und Weiterentwicklung eines erdgasbetriebenen Brennstoffzellensystems zur Hausenergieversorgung; Diplomarbeit ZSW Stuttgart, 2005
- [Tak] N. Takezawa and N. Iwasa; Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals; Catalysis Today, 1997, 36, S. 45-56
- [The] Therdthianwong, A.; Sakulkoakiet, T.; Therdthianwong, S.; Hydrogen Production by Catalytic Ethanol Steam Reforming; Science Asia; 2001, 27, S. 193-198
- [Top] www.topsoe.com, Lesedatum: 13.03.2009
- [Ull] Ullmann, F.; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 17; Wiley,-VCH, Weinheim, 2003
- [VDI] VDI-Wärmeatlas, 10. Auflage; Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure: Springer-Verlag, Heidelberg, 2006

- [Vng] Industrielle Gasbrenner: Grundlagen - Trends – Anwendungen; Verbundnetz AG, Erdgasreport; www.vng.de, Lesedatum: 02.07.2004
- [WS] <http://www.wsreformer.de/index.dhtml/1649a7b9c352e410070b/-/deDE/-/CS/-/technologie/floxreformer>, Lesedatum: 06.02.2009
- [Wün1] Wünning, J.A.; Wünning, J.G.; Flameless oxidation to reduce thermal NO-formation; Progress in Energy and Combustion Science, 1997, 23, S. 81-94
- [Wün2] Wünning, J.G.; Flammenlose Oxidation von Brennstoff, Dissertation RWTH Aachen; 1996
- [ZSW1] Specht, M.; Zuberbühler, U.; Bandi, A.; Kraftstoffe aus erneuerbaren Ressourcen - Potenziale, Herstellung, Perspektiven; Regenerative Kraftstoffe - Entwicklungstrends, Forschungs- und Entwicklungsansätze, Perspektiven; Forschungsverbund Sonnenenergie; 2003
- [ZSW2] Möllenstedt, T.; Baumgart, F.; Specht, M.; Herstellung von Methanol aus Biogas; DGMK-Tagungsband; S. 189-196; Velen, 2002

Danksagung

Zahlreiche Leute haben zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen, bei allen möchte ich mich hiermit recht herzlich bedanken. Ganz besonderer Dank gebührt dabei:

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht für die Betreuung der Arbeit und das Interesse an dem Thema,

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Werner Tillmetz für die Übernahme des Mitberichts,

Dr. Michael Specht und Dr. Marc-Simon Löffler für die Betreuung der Arbeit am ZSW,

Laszlo Küppers für die hervorragende Arbeit bei den Simulationen und für die stets kompetente Hilfe bei sämtlichen Fragen und Problemen,

Frank Baumgart für alle konstruktiven, praktischen Arbeiten und die Hilfe rund um die Anlage,

Bastian Feigl für alles rund ums Thema E-Technik und LabVIEW™,

Günther Schlumberger und Peter Küber für Fragen das Brennstoffzellensystem betreffend,

der gesamten Abteilung REG des ZSW, besonders Michael Dürrbeck, Florian Schlau, Peter Sichler und Bernd Stürmer für tolle Jahre am ZSW

und natürlich meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung in jeglicher Art und Weise.