

Masterarbeit

Machbarkeitsstudie eines Ethanol-betriebenen Hochtemperaturbrennstoffzellensystems als Range Extender

erstellt in Zusammenarbeit mit der

AVL List GmbH

Vorgelegt von:

Klemens Lichtenberger, BSc
0735188

Betreuer/Gutachter:

assoz.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Edith Bucher
Dipl.-Ing. (FH) Michael Reißig

Leoben, Juni 15

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

SPERRVERMERK

Die nachfolgende Masterarbeit enthält vertrauliche Daten der AVL List GmbH. Veröffentlichung oder Vervielfältigungen der Masterarbeit, auch nur auszugsweise, sind ohne ausdrückliche Genehmigung der Firma AVL List GmbH nicht gestattet. Die Masterarbeit ist nur Korrektoren sowie Mitgliedern des Prüfungsausschusses zugänglich zu machen.

VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand im Bereich PTE in der Entwicklungsabteilung DR (Development & Research) – Fachteam Brennstoffzelle unter der Leitung von Dipl. Ing. Jürgen Rechberger. Die Arbeit wurde von assoz. Prof. Dr. Edith Bucher vom Lehrstuhl für Physikalische Chemie an der Montanuniversität Leoben betreut.

DANKSAGUNG

Ich möchte mich bei assoz.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Edith Bucher herzlich für die unkomplizierte Betreuung und die präzise und umgehende Durchsicht der Masterarbeit bedanken.

Mein Dank gilt auch Dipl.-Ing. (FH) Michael Reißig, der es mir ermöglichte meine Masterarbeit bei AVL zu schreiben und mit somit einen Einblick in die Brennstoffzellenentwicklung ermöglichte.

Speziell bedanken möchte ich mich bei Dipl.-Ing. Bernd Reiter. Er hat mir nicht nur seine Simulationsergebnisse zur Verfügung gestellt, sondern mich stets mit seiner motivierenden Art und Weise unterstützt und mir dabei geholfen den Humor auch in schwierigen Zeiten nicht zu verlieren.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, meinen Kommilitonen und meinen Freunden, die mich im Verlauf meines Studiums in jeglicher Hinsicht unterstützt hat.

Außerdem möchte ich Michael Seidl für die Durchführung und Datenaufbereitung der Startbrenner Versuche danken. Ein weiterer Dank geht an Dipl.-Ing. Dr.mont. Hannes Kern. Unter seiner Leitung konnte am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik an der Montanuniversität Leoben kurzfristig die Bestimmung des Flammpunkts durchgeführt werden.

Schlussendlich möchte ich mich auch bei allen anderen AVL Mitarbeitern bedanken, die mir während meiner Arbeit vor Ort geholfen haben.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	3
1.1 Mobilität.....	3
1.2 Ausgangssituation	4
1.3 Problemstellung und Zielsetzung.....	5
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	6
2.1 Brennstoffzellen	6
2.2 Brennstoff	7
2.3 Reformierung	7
2.3.1 Katalytische partielle Oxidation (CPOX).....	8
2.3.2 Dampfreformierung (SR).....	9
2.3.3 Verdampfen des Brennstoffs	10
2.4 Anwendungsmöglichkeiten der Brennstoffzelle.....	10
2.5 Aktuelle Fahrzeugmarktsituation.....	11
3 VERSUCHE ETHANOL REFORMER.....	13
3.1 Versuchsaufbau und Messtechnik	13
3.1.1 Reformer	14
3.1.2 Energiebilanz Reformer/Verdampfen Aquanol 40/60.....	15
3.1.3 Isolierung und Heizbänder	17
3.1.4 Brennstoffpumpe, Wasserpumpe und Verdampfer	18
3.1.5 Druck- und Temperaturmessung	19
3.1.6 Mikro Gaschromatograph (GC).....	20
3.1.7 Rußmessung.....	21
3.1.8 Sicherheit	22
3.2 Durchführung	22
3.3 Testreihe Lambdavarisation	23
3.4 Testreihe Leistungsvariation	24
3.5 Testreihe Variation Rezirkulationsrate	24
3.6 Testreihe Brennstoffvariation	25
4 VERSUCHE STARTBRENNER	26
4.1 Aufbau.....	26
4.2 Testreihe Leistungsvariation	27
4.3 Testreihe Brennstoffvariation	28

4.4	Flammpunktbestimmung.....	28
5	ERGEBNISSE / DISKUSSION	30
5.1	Ethanol Reformer und Vergleich mit Simulation Matlab/Simulink	30
5.1.1	Messungen Gaschromatograph	40
5.2	Startbrenner.....	43
5.2.1	Flammpunktbestimmung.....	44
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	45
7	VERZEICHNISSE	48
7.1	Abkürzungsverzeichnis.....	48
7.2	Literaturverzeichnis.....	49
7.3	Abbildungsverzeichnis.....	51
7.4	Tabellenverzeichnis.....	53
ANHANG.....	I

Kurzfassung

Fossile Treibstoffe haben sich aufgrund ihrer hohen Energiedichte und weltweiten Verfügbarkeit durchgesetzt und bilden die Basis unserer täglichen Mobilität. Die begrenzten Ressourcen veranlassen uns mit alternativen Treibstoffen zu experimentieren und neue Möglichkeiten der Fortbewegung zu erfinden.

Ein mit Diesel betriebenes bestehendes Brennstoffzellensystem wurde auf die Einsetzbarkeit von Ethanol als Brennstoff untersucht. Dabei wurde ein Reformer am Prüfstand aufgebaut und Versuche mit reinem Ethanol durchgeführt. Es wurden das Verbrennungsluftverhältnis, die Rezirkulationsrate des Anodenabgases und die Leistung variiert. Das Produktgas wurde jeweils auf die Zusammensetzung hin untersucht und es zeigte sich in bestimmten Bereichen der katalytischen partiellen Oxidation eine beträchtliche Wasserstoffausbeute. Bei Lastwechseln des Reformers konnte auch Rußbildung beobachtet werden.

Zusätzlich wurde untersucht, ob Dampfreformierung mit dem bestehenden System möglich ist, oder ob weitere Anpassungen vorzunehmen sind. Dabei wurde Ethanol in verschiedenen Mischungsverhältnissen mit Wasser vermischt und als Brennstoff verwendet. Validiert wurden die Ergebnisse im Rahmen einer parallel durchgeführten Masterarbeit mittels einer Simulation des Reformers und des Gesamtsystems im Programm MathWorks Matlab/Simulink.

Darüber hinaus wurde untersucht, ob der Startbrenner des Brennstoffzellensystems mit den hohen Wassergehalten im Treibstoff noch zuverlässig zündet und das System auf die für die Reformierung erforderliche Temperatur bringen kann. Es ist zu erwarten, dass nach weiterführenden Untersuchungen und entsprechender Weiterentwicklung der Wirkungsgrad des mit Ethanol betriebenen Brennstoffzellensystems noch gesteigert werden kann.

Abstract

Feasibility study of ethanol-operated solid oxide fuel cell system as range extender

Fossil fuels have established themselves because of their high energy density and their global availability and form the basis of our daily mobility. The limited resources force us to experiment with alternative fuels and to invent new ways of transport.

An existing auxiliary power unit (APU) was powered with diesel and investigated if ethanol can be used as fuel. A reformer was set up on a testbed and experiments were performed with pure ethanol. The main variations were the air-fuel ratio, the recirculation rate of the anode exhaust gas and the power. The product gas was in each case examined for its components and it showed in certain areas of the catalytic partial oxidation a considerable hydrogen yield. When the load of the reformer changed soot formation was observed.

Additionally it was investigated whether steam reforming with the existing set up is possible or whether further adjustments should be made. In this case ethanol was mixed in varying proportions with water and used as fuel. The results have been validated within a parallel masterthesis using a simulation of the reformer and the entire APU in the program MathWorks Matlab/Simulink.

Further it was examined whether the startup burner of the APU can ignite the fuel with those high amounts of water in ethanol and whether it can still heat up the system to the required temperature. It is to be expected that after additional investigations and adequate improvement of the APU the efficiency can be further increased.

1 Einleitung

1.1 Mobilität

Mobilität ist seit den Nomaden ein Grundbedürfnis des Menschen und unterliegt schon immer einem gewissen Wandel. Pferdekutschen, Eisenbahnen und letztlich das Automobil haben uns in den letzten 3 Jahrhunderten entscheidend geprägt. Ende des 19. Jahrhunderts entstanden die ersten Fahrzeuge mit Verbrennungs- und Elektromotor. Als Benzin kommerziell verfügbar war, begann der Siegeszug des Automobils mit Verbrennungsmotor. Dieser dominiert bis heute mit der Verbrennung von fossilen Brennstoffen in den jährlichen Zulassungszahlen.

Die Umwelt fordert von unserer Gesellschaft ein Umdenken in dieser Hinsicht. Um eine gleichbleibende Verfügbarkeit von Kohle, Öl und Gas zu gewährleisten und dem zusätzlichen Bedarf aufstrebender Wirtschaften gerecht zu werden sind neue kostenintensive Technologien notwendig (Fracking, Fördern von Ölsanden), die vermehrt Auswirkungen auf die Umwelt haben. Kohlenstoff, der über viele Millionen Jahre in Form von fossilen Brennstoffen gebunden wurde, wird jetzt in einer vergleichsweise kurzen Zeit durch Verbrennungsprozesse freigesetzt. Die Umweltauswirkungen dieser in geologischen Zeiträumen „sofortigen“ Freisetzung von CO₂ führen zu einem stetig messbaren Anstieg der CO₂ Konzentration in der Atmosphäre und diese verursacht laut den führenden Klimaforschern einen Anstieg der Jahresdurchschnittstemperatur – kurz: Klimawandel [1, 2].

Um die Auswirkungen des menschlichen Einflusses auf den Klimawandel möglichst gering zu halten, ist es unsere Aufgabe als Forscher und Wissenschaftler nach Alternativen zu suchen und die Einschnitte in das tägliche Leben aller Menschen möglichst gering zu halten. Ob dieses ambitionierte Ziel – mit dem zweifellos Opfer für jeden Einzelnen von uns zu bringen sind – erreicht wird, wird sich in den nächsten 1-2 Jahrhunderten zeigen. Eine Tendenz dazu wird sich aber schon in den nächsten Jahren (bis 2030) speziell in führenden Industrienationen und aufstrebenden Wirtschaftsmächten abzeichnen.

Welche Mobilitätslösungen können diesen Ansprüchen gerecht werden?

Es ist heute bereits möglich mit Elektrofahrzeugen lokal emissionsfrei zu fahren. In einer Gesamtbilanz ist aber auch die Stromherkunft miteinzubeziehen. In Österreich, der Schweiz und in nördlichen Teilen Europas ist es aus ökologischer Sicht derzeit besser ein Elektrofahrzeug als ein vergleichbares Diesel- oder Benzinfahrzeug zu lenken, weil große Mengen an Strom aus erneuerbaren Energien bereitgestellt werden. In China oder Polen ist es jedoch aufgrund der hohen Anzahl an Kohlekraftwerken ökologisch sinnvoller, ein Fahrzeug mit Verbrennungsmotor zu fahren. In Frankreich stößt man zwar nur wenig CO₂ aus, aber ein Großteil der Stromproduktion findet in Atomkraftwerken statt. Es ist also eine gesonderte Betrachtung für jedes Land bzw. jede Region erforderlich. Verschiedene Leistungsanforderungen und unterschiedliche Reichweiten werden mittelfristig auf jedes Konzept individuell abgestimmt sein müssen. Beginnend von der leichten Elektrifizierung der Antriebe (Mildhybrid) über rein elektrisches Fahren bis hin zur Brennstoffzellenanwendung mit mehreren

hundert Kilometern Reichweite werden in den nächsten Jahren alle Konzepte ihren Weg auf den Markt finden [3, 4, 5].

Eine mögliche Lösung um die Nachteile von Elektrofahrzeugen in den Griff zu bekommen, könnte der Einsatz einer Brennstoffzelle sein. Das Elektroauto benötigt Strom und dieser kann mithilfe der Brennstoffzelle im Auto direkt produziert werden. Damit ist, bei Verwendung von Wasserstoff als Brennstoff, auch – abgesehen von Wasserdampf – emissionsfreies Fahren möglich. Außerdem verfügt eine Brennstoffzelle über einen sehr guten Wirkungsgrad (auch im Teillastbereich) und die Nachteile von Batterien (Herstellkosten, Gewicht) können entsprechend verkleinert werden.

Bei der gesamtheitlichen Betrachtung ist es unerlässlich, die Herkunft des für die Brennstoffzelle benötigten Wasserstoffs zu berücksichtigen. Derzeit wird nur ein verschwindend geringer Anteil an Wasserstoff nachhaltig erzeugt. 40 % der weltweiten Wasserstoffproduktion fällt als Nebenprodukt bei Raffinerieprozessen wie Methanolherstellung und Benzinreformierung an. Rund 60 % werden großtechnisch erzeugt – hier ist die Reformierung von fossilen Kohlenwasserstoffen am weitesten verbreitet. Für eine nachhaltige Lösung der Energieprobleme ist die Erzeugung von Wasserstoff aus regenerativen Energien unerlässlich [6, 7].

1.2 Ausgangssituation

In den letzten Jahren wurde von der Firma AVL List GmbH in Graz bereits ein Brennstoffzellensystem als APU in 2. Generation entwickelt, welches mit Diesel betrieben wird. Darüber hinaus wurde zusätzlich auch noch an der Diesel-Reformierung und an Startbrennern geforscht. Auf Basis der APU Generation 2 wurden die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche durchgeführt, und die Erkenntnisse sollen in die Entwicklung der nächsten APU Generationen einfließen.

Wie in Abbildung 1 dargestellt, wird Diesel über eine Kraftstoffpumpe in den Startbrenner geführt und dort mittels eines Glühstiftes gezündet. Damit wird die für die Reformierung erforderliche Wärme bereitgestellt. Der Diesel für die Reformierung wird über eine zweite Kraftstoffpumpe vor dem Reformier verdampft und strömt anschließend in diesen ein. Der entstehende Wasserstoff wird zur Anode eines Hochtemperaturbrennstoffzellen- (SOFC-)Stacks geleitet. Zeitgleich wird Luft über einen Wärmetauscher vorgewärmt und zur Kathode geführt. Die Abgase der beiden Elektroden werden um den Reformier herumgeführt und dort katalytisch nachverbrannt. Ein Teil des Anodenabgases wird in den Reformier zurückgeführt, um die zum Verdampfen benötigte Wärme bereitzustellen.

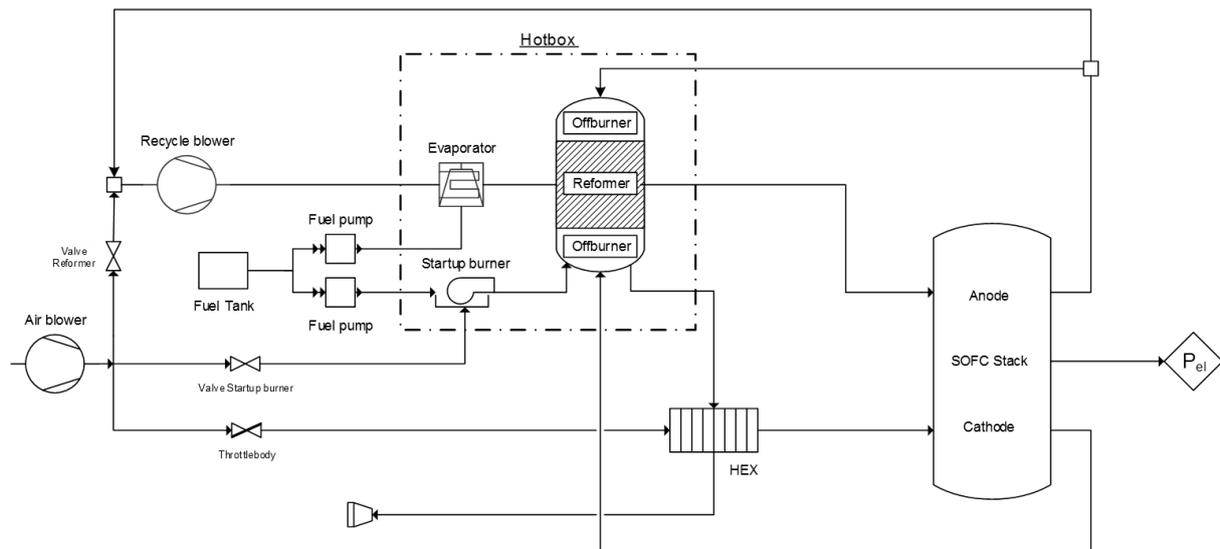


Abbildung 1: 2. Generation APU System für den Betrieb mit Diesel

Da Ethanol in anderen Teilen der Welt (Nord- und Südamerika) großflächig verfügbar ist, und eine insgesamt positivere Umweltbilanz aufweisen kann, gibt es die Überlegung eine APU oder einen Range Extender auch mit Ethanol zu betreiben.

1.3 Problemstellung und Zielsetzung

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit gliedert sich im Wesentlichen in 2 Teile:

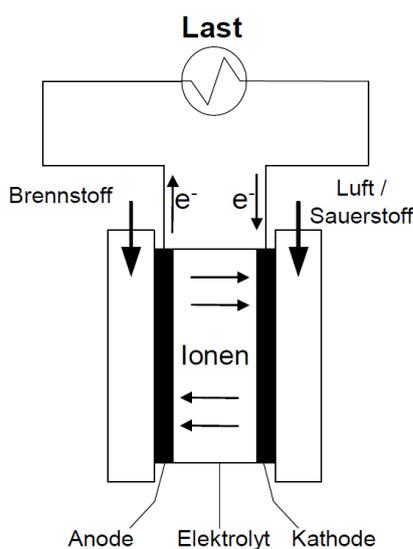
- ◇ 1. Teilziel ist die Untersuchung der Ethanol Reformierung unter Variation verschiedener Betriebsbedingungen mit einem vorgegebenen Katalysator. Dabei soll ein optimaler Betriebsbereich gefunden werden, bei dem die Ausbeute an brennbaren Gasen hoch und keine Rußbildung zu erwarten ist. Dabei wird zuerst reines Ethanol als Brennstoff eingesetzt und anschließend u.a. eine Mischung aus 40-vol% Ethanol und 60-vol% Wasser.
- ◇ 2. Teilziel ist die Untersuchung des Startbrenners für die Hochtemperaturbrennstoffzelle. Zuerst wird der Versuch mit reinem Ethanol durchgeführt und die Leistung variiert. Anschließend wird untersucht, ob der Startbrenner mit einer Mischung aus 40-vol% Ethanol und 60-vol% Wasser noch zuverlässig startet und reibungslos funktioniert.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Brennstoffzellen

Die Brennstoffzellenentwicklung begann bereits vor dem Einsatz von Verbrennungskraftmaschinen. Schon 1802 spürte Sir Humphry Davy nach einem Experiment einen elektrischen Schlag und konnte diesen nicht einordnen. Schönbein und Grove führten um 1840 fast zeitgleich Versuche in Basel und London durch. Es gelang ihnen die Umkehr der H_2/O_2 -Elektrolyse – eine einfache Brennstoffzelle war hergestellt. Mitte des 19. Jahrhunderts wurden verschiedene Brennstoffzellentypen untersucht und bereits am Ende des 19. Jahrhunderts wurde das Potential der Brennstoffzelle erkannt. Sie war mit einem Wirkungsgrad von über 50% im Vergleich zu den damaligen Dampfmaschinen sehr effizient. Eine Brennstoffzelle wandelt die chemisch im Brennstoff gespeicherte Energie direkt in elektrische Energie um [8, 9].

Der Brennstoff bzw. Sauerstoff wird an den Elektroden in Ionen umgewandelt. Diese können durch den Elektrolyten (ionisch leitend, elektrisch nicht leitend) fließen und es entsteht eine Spannungsdifferenz. Dadurch fließen Elektronen über den Verbraucher von der Anode zur Kathode – siehe Abbildung 2. Die höchste von einer Einzelzelle erreichbare Spannung heißt Leerlaufspannung und



stellt sich ein, wenn kein Verbraucher eingebunden ist. Brennstoffzellen können auf verschiedenste Arten charakterisiert werden. Eine gängige Klassifizierung ist die Einteilung nach der Zelltemperatur, weil die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten meist stark temperaturabhängig ist. Während die Zelltemperatur bei Niedertemperaturbrennstoffzellen unter 100°C liegt, kann sie bei Hochtemperaturbrennstoffzellen im Bereich von $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ liegen. Bei diesen hohen Temperaturen laufen die Reformierungsreaktionen einiger Brennstoffe ab und es können auch andere fossile Energieträger eingesetzt werden [1, 8].

Abbildung 2: Aufbau Brennstoffzelle [8]

Wie in Abbildung 3 dargestellt, unterscheiden sich die verschiedenen Brennstoffzellentypen nicht nur hinsichtlich ihrer Zelltemperatur, ihres Wirkungsgrades oder des verwendeten Brennstoffs, sondern weisen auch unterschiedliche Elektrolyte auf. Elektrolyte können Flüssigkeiten (Phosphorsäure), Feststoffe (Keramiken, Polymere) oder auch Schmelzen (Karbonatschmelzen) sein. Brennstoffzellen decken ein sehr breites Leistungsspektrum ab. Zwischen wenigen Watt zum Laden eines Mobiltelefons bis hin zu mehreren Megawatt im Kraftwerksbereich ist alles möglich [8].

Klasse	Brennstoffzellen-Typ	Elektrolyt	Temp. (Zelle)	Herstell-technik	Brenn-gas	Oxida-tor	Kommentar
Nieder-temperatur BZ	Alkalische BZ ABZ / AFC	KOH	60°C – 100°C	Polymer-/Kunststoff-technik	H ₂	O ₂	CO ₂ - und CO-empfindlich
	Membran BZ PMBZ / PEFC	Protonen-leitende Membran	60°C – 80°C		H ₂ , Methanol	O ₂ , Luft	CO-empfindlich*
Mittel-temperatur BZ	Phosphorsaure BZ PSBZ / PAFC	H ₃ PO ₄	160°C – 220°C	Polymer-/Kunststoff-technik	H ₂ , Erdgas	O ₂ , Luft	CO-empfindlich
Hoch-temperatur BZ	Karbonat-schmelzen BZ KSBZ / MCFC	Li ₂ CO ₃ + K ₂ CO ₃	600°C – 660°C	HT-Material-technik (Stähle, Keramik)	H ₂ , CO, Erdgas, Kohlegas	O ₂ , Luft	CO ₂ muss im Kreislauf geführt werden
	Oxidkeramische BZ OKBZ / SOFC	ZrO ₂	800°C – 1000°C		H ₂ , Erdgas, Kohlegas		evtl. ohne Reformierung von Brenngas

Abbildung 3: Mögliche Klassifizierung von Brennstoffzellen [8]

Bei mobilen Brennstoffzellensystemen ist aufgrund der hohen Anzahl an Start- und Stopppzyklen ein besonders robustes Design notwendig. Im Vergleich zu stationären Systemen müssen mobile Systeme sehr oft von Raumtemperatur auf Betriebstemperatur wechseln. Der Aufbau der Brennstoffzelle kann tubulär oder planar sein [1, 10].

2.2 Brennstoff

Hochtemperaturbrennstoffzellen können neben reinem Wasserstoff auch mit Synthesegas (CO-H₂), Erdgas und höheren Kohlenwasserstoffen (z.B. Diesel, Benzin) und Ethanol betrieben werden. Ethanol kann sowohl mit Wasser als auch mit Benzin gemischt werden. Eine Mischung aus Ethanol und Wasser bezeichnet man als „Aquanol“. Darunter versteht man einen Ethanolbrennstoff dem bis zu 30% Wasser beigemischt wurden. Dieser kann auch in Verbrennungskraftmaschinen verwendet werden und senkt dort die Verbrennungstemperatur im Zylinder. Dadurch haben wasserhaltige Brennstoffe einen weitaus geringeren NO_x-Ausstoß [7, 11, 12].

Die vorliegende Arbeit behandelt neben reinem Ethanol eine Mischung mit noch höherem Wasseranteil als „Aquanol“: 40-vol% Ethanol und 60-vol% Wasser. Der leichteren Lesbarkeit geschuldet, wurde für die Mischung in dieser Arbeit der Ausdruck „Aquanol 40/60“ verwendet.

2.3 Reformierung

Der Begriff Reformierung bezeichnet die Herstellung von Wasserstoff aus einem Brennstoff. Der gewonnene Wasserstoff kann anschließend in der Brennstoffzelle zu elektrischem Strom umgewandelt werden. Das Ziel einer erfolgreichen Reformierung ist also immer eine möglichst hohe

Wasserstoffausbeute. Dabei muss aber auch auf die Rahmenbedingungen geachtet werden, um beispielsweise Rußbildung oder die Bildung unerwünschter Gase zu vermeiden.

Für mobile Anwendungen kann Wasserstoff in Tanks unter hohem Druck sowohl in flüssiger Form als auch als Gas gespeichert werden. Allerdings verflüchtigt sich Wasserstoff als kleinstes und leichtestes Element schnell aus diesen Tanks und ist nicht über einen längeren Zeitraum mit vertretbarem Energieaufwand speicherbar. Daher ist es sinnvoll einen anderen Brennstoff in den Tank des Fahrzeugs zu füllen und den benötigten Wasserstoff direkt dort zu erzeugen, wo er anschließend sofort verwendet werden kann. Die Reformierung erfolgt meist extern, d.h. vor dem Einleiten des Brennstoffs in die Brennstoffzelle. Im Falle der Direktmethanolbrennstoffzelle bzw. der keramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle mit Betriebstemperatur $\geq 800^\circ\text{C}$ kann die Reformierung auch direkt an der Elektrode erfolgen [13].

Wie in Abbildung 4 dargestellt, können 3 verschiedenen Arten der Reformierung unterschieden werden:

- ◇ partielle Oxidation (Partial Oxidation)
- ◇ Dampfreformierung (Steam Reforming)
- ◇ autotherme Reformierung (Autothermal Reforming)

Die autotherme Reformierung kann als Kombination von Dampfreformierung und partieller Oxidation verstanden werden. Die benötigte Wärmemenge für das Ablaufen der Reaktion ist hierbei minimal, weil sich die Reaktion praktisch durch die Oxidation selbst mit der entsprechenden Wärme versorgt.

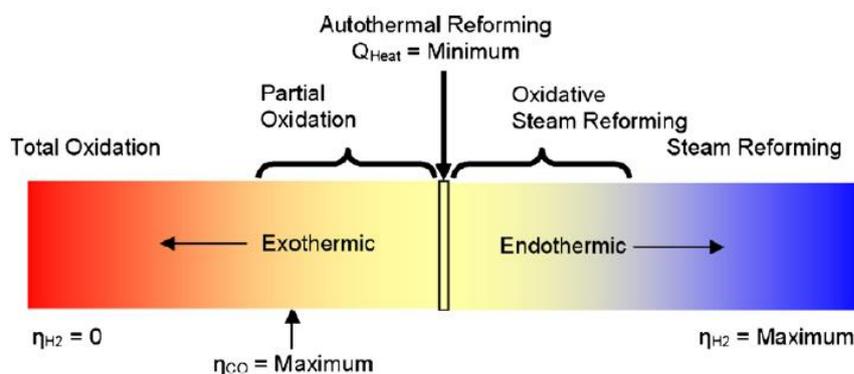
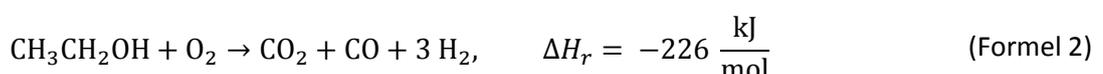
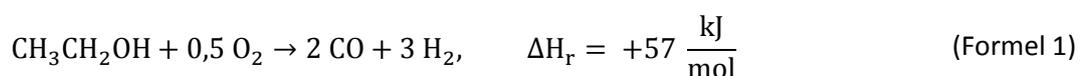
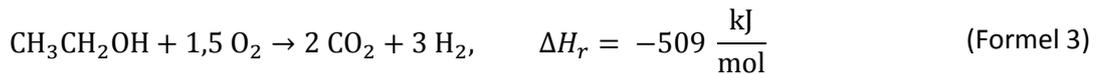


Abbildung 4: Einteilung Reformierung [6]

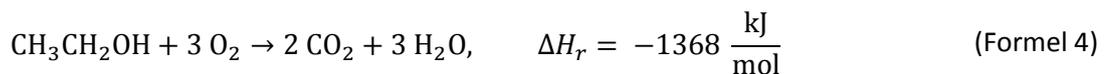
2.3.1 Katalytische partielle Oxidation (CPOX)

Die partielle Oxidation von Ethanol kann sowohl endotherm als auch exotherm ablaufen [6]:





Der Parameter ΔH_r bezeichnet hierbei die Reaktionsenthalpie. Je mehr Sauerstoff für die Oxidation verwendet wird, desto exothermer wird die Reaktion und dementsprechend steigt auch die Temperatur. Der Vorteil der partiellen Oxidation liegt also darin, dass Wärme entsteht und möglicherweise genutzt werden kann, um andere Bereiche des Brennstoffzellensystems vorzuwärmen. Im Gegensatz zur Dampfreformierung muss hierbei kein Wasser verdampft werden. Bei vollständiger Oxidation ist die Wärmeausbeute am höchsten. Dieser Zustand wird zum Beispiel im Startbrenner angestrebt [6].



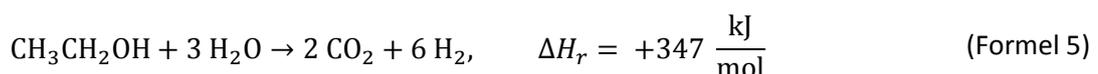
Für die partielle Oxidation wird meist Luft als Trägergas verwendet. Die Erwärmung und Förderung von großen Mengen Stickstoff wirkt sich nachteilig auf den Wirkungsgrad aus. Bei höheren Stromdichten muss mit weiteren Einbußen gerechnet werden, weil der Stickstoff den Transport von Sauerstoff zur Elektrode limitiert. Sauerstoff als Trägergas wäre zwar grundsätzlich möglich, aber nicht ökonomisch. Luft hingegen ist auch im mobilen Einsatz im Fahrzeug praktisch überall verfügbar.

Eine charakteristische Größe für diese Art der Reformierung ist das O/E Verhältnis. Hierbei wird die Anzahl von Sauerstoff- und Ethanolmolekülen ins Verhältnis zueinander gesetzt (mol O₂/mol Ethanol). Das Verhältnis gibt also an, wie viel Sauerstoff für die Reaktion zur Verfügung steht. Bei Temperaturen über 600°C und einem O/E Verhältnis kleiner 1,5 sind hohe Wasserstoffausbeuten zu erwarten. Bei einem O/E Verhältnis kleiner als 0,8 kann es hingegen zur Rußbildung kommen [6].

Auch die Art des Katalysatormaterials hat einen Einfluss auf das Reformierungsprodukt. Als Beispiel können gewisse Katalysatoren die Methanbildung hemmen und so ein reineres Produkt im Vergleich zu herkömmlichen Katalysatoren erzeugen. Dadurch kann die Reformierung bei geringerer Temperatur und energetisch auf einem günstigeren Niveau ablaufen.

2.3.2 Dampfreformierung (SR)

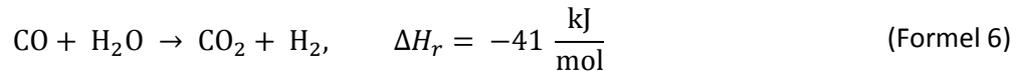
Im Gegensatz zur partiellen Oxidation ist bei der Dampfreformierung Wasser erforderlich. Es können theoretisch aus jedem Ethanolmolekül bis zu 6 Wasserstoffmoleküle entstehen. Dampfreformierung ist ein endothermer Prozess [6]:



Diese Reaktion bringt die höchsten Wasserstoffausbeuten mit sich. Die benötigte Energie muss aber von außen zugeführt werden. Somit muss von Fall zu Fall entschieden werden, welche Art der Reformierung für den geplanten Verwendungszweck am besten geeignet ist.

Bei niedrigen Temperaturen sind als Reaktionsprodukte CH₄, CO₂ und eine eher geringe Wasserstoffausbeute zu erwarten. Wird die Temperatur auf über 550°C erhöht, sinkt der CH₄-Anteil

zugunsten der Wasserstoffausbeute deutlich ab. Außerdem steigt über 500°C der Gehalt an CO stark an. Dieses Verhalten kann auf die Wassergas-Shift Reaktion zurückgeführt werden. In diesem Fall muss eine geeignete Brennstoffzelle ausgewählt werden, welche durch CO nicht geschädigt wird [6].



Eine charakteristische Größe für diese Art der Reformierung ist das S/E Verhältnis – (Steam to Ethanol Ratio). Hierbei wird die Anzahl von Wasser- und Ethanolmolekülen ins Verhältnis gesetzt (mol H₂O/mol Ethanol). Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Mischung Aquanol 40/60 entspricht einem S/E Verhältnis von 4,86.

2.3.3 Verdampfen des Brennstoffs

Um den Brennstoff zu reformieren, muss er in gasförmiger Phase vorliegen. Die Verdampfung wurde in der 2. Generation der APU in einem eigenen Verdampfer realisiert. Aus thermodynamischen Überlegungen und um den begrenzten Bauraum optimal auszunutzen, wurde überlegt die Verdampfung des Brennstoffs in den Reformer zu integrieren. Dazu wurde eine thermodynamische Berechnung durchgeführt. In Abbildung 5 sind Reformer und Nachbrenner im Schnitt dargestellt.

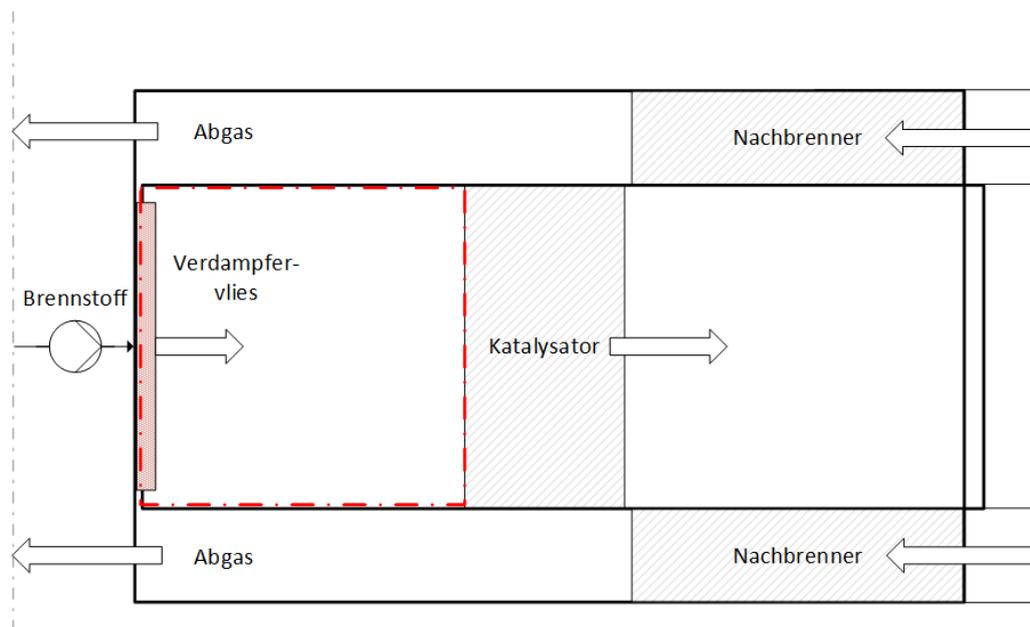


Abbildung 5: Schnitt Reformer und Nachbrenner in der APU

2.4 Anwendungsmöglichkeiten der Brennstoffzelle

An die elektrischen Systeme in einem heute produzierten Fahrzeug werden stetig steigende Anforderungen gerichtet. Die Aufrechterhaltung des erwarteten Fahrzeugkomforts, wie etwa eine Standklimatisierung, oder das Fernsteuern bestimmter Funktionen mithilfe des Mobilfunkdatennetzes erfordern über einen längeren Zeitraum verhältnismäßig große Mengen an Strom bei abgestelltem

Motor. Das ist mitunter ein Grund warum in neuen Fahrzeuggenerationen von einem 12 Volt Bordnetz auf 48 Volt umgestellt wird.

Die Fahrer von Schwerfahrzeugen lassen, insbesondere in den USA, im Standbetrieb oft auch über Nacht den Motor laufen, um die Schlafkabine zu klimatisieren. Speziell in diesem Bereich könnte eine Brennstoffzelle (SOFC-APU) große ökologische und auch ökonomische Einsparung bedeuten, weil sich damit ein höherer Wirkungsgrad realisieren lässt. Dazu ist auch noch eine erheblich geringere Lärmbelastung zu erwarten.

2.5 Aktuelle Fahrzeugmarktsituation

Wie in Tabelle 1 dargestellt, war das meistverkaufte Elektrofahrzeug (BEV – battery electric vehicle) in Europa im Jahr 2014 der Nissan LEAF. Dahinter folgt ein Modell von Renault (ZOE) und auf Platz 3 rangiert Tesla mit dem Model S [14].

Tabelle 1: Absatzzahlen Europa und Fahrzeugbasispreis Deutschland (Stand 25. April 2015)

Modell	Verkaufte Fahrzeuge	Basispreis inkl. MwSt. in Deutschland [€]
Nissan LEAF	14 658	29 690 (inkl. Batteriekauf)
Renault ZOE	11 227	21 700 (exkl. Batteriemiete)
Tesla Model S	8 734	76 240 (inkl. Batteriekauf)



Abbildung 6: Toyota Mirai (links) und Hyundai ix35 Fuel Cell (rechts) [15]

Toyota und Hyundai bringen 2015 mit dem Mirai und dem ix35 Fuel Cell jeweils die ersten Brennstoffzellenfahrzeuge (FCV) auf den deutschen Markt (Abbildung 6). Im Vergleich zu BEV wie dem LEAF und dem ZOE liegen die Kosten für den Toyota bei 78 540 und für den Hyundai bei 65 450 €. Das Model S von Tesla liegt zwar in derselben Preiskategorie, ist jedoch eine andere Fahrzeugklasse, verfügt über deutlich mehr Leistung, und ist somit kaum vergleichbar.

In Abbildung 7 ist anhand des Toyota Mirai dargestellt, dass der Wasserstoff in Tanks unter hohem Druck mitgeführt und im Brennstoffzellenstack in elektrische Energie umgewandelt wird. Mit dieser Energie wird die mitgeführte Batterie aufgeladen bzw. je nach Bedarf direkt der Elektromotor des Fahrzeugs angetrieben. Zusätzlich zu einem BEV sind hier Wasserstoff und die Brennstoffzelle mitzuführen.

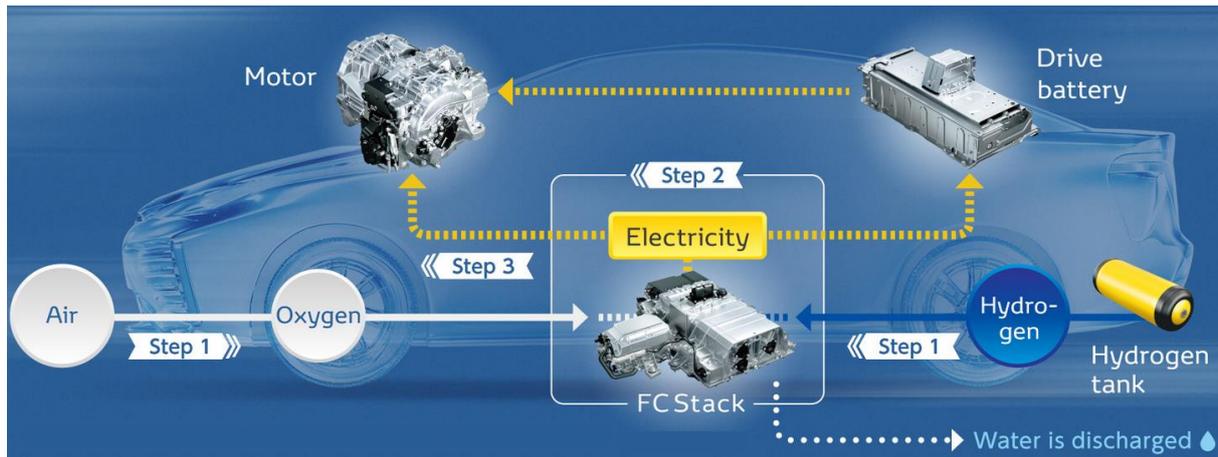


Abbildung 7: Schema Toyota Mirai [16]

Fahrzeuge mit Range Extender - ein Fahrzeug mit elektrischem Hauptantrieb und dazugehörigem elektrochemischen Energiespeicher - sind heute bereits erhältlich. BMW hat mit dem i3 ein Modell mit optionalem Range Extender auf den Markt gebracht. Der Basispreis liegt bei 35 700 €. Das Modell mit Range Extender kann für rund 40 400 € bestellt werden. Die Reichweite liegt im rein elektrischen Betrieb bei maximal 190 km. Ein 9-Liter Tank versorgt den Range Extender (2-Zylinder: 650 cm³ Hubraum, 28 kW) mit Benzin und erzeugt elektrischen Strom um die Batterie zu laden. Dadurch erhöht sich die Reichweite um weitere 150 km. Das gefürchtete „Liegenbleiben“ mit leerer Batterie kann so umgangen werden. Opel bietet mit dem Ampera ein ähnliches Konzept an (4-Zylinder: 1400 cm³ Hubraum, 63 kW, 35-Liter Benzin Tank) – damit sind Reichweiten von 500 km und mehr möglich [17].

3 Versuche Ethanol Reformier

3.1 Versuchsaufbau und Messtechnik

Das Brennstoffzellenlabor der AVL List GmbH besteht aus 6 Prüfständen. Die folgenden Versuche wurden am Prüfstand MS 2 durchgeführt. Dort stehen verschiedene Gase aus dem Labornetz zur Verfügung (Luft, N₂, H₂, CO₂, Arcal F5,...), erforderliche Hardware von National Instruments ist bereits verbaut und zum Steuern des Prüfstands steht ein Computer mit LabView bereit. Die Luft im Prüfstand wird über einen Abzug an die Umwelt abgegeben. Im Umfeld arbeitende Personen sind durch Plexiglasscheiben an allen Seiten geschützt. Die im Betrieb erforderlichen Flüssigkeiten sind unter dem Prüfstandsaufbau zu finden und werden nach Bedarf hochgepumpt.

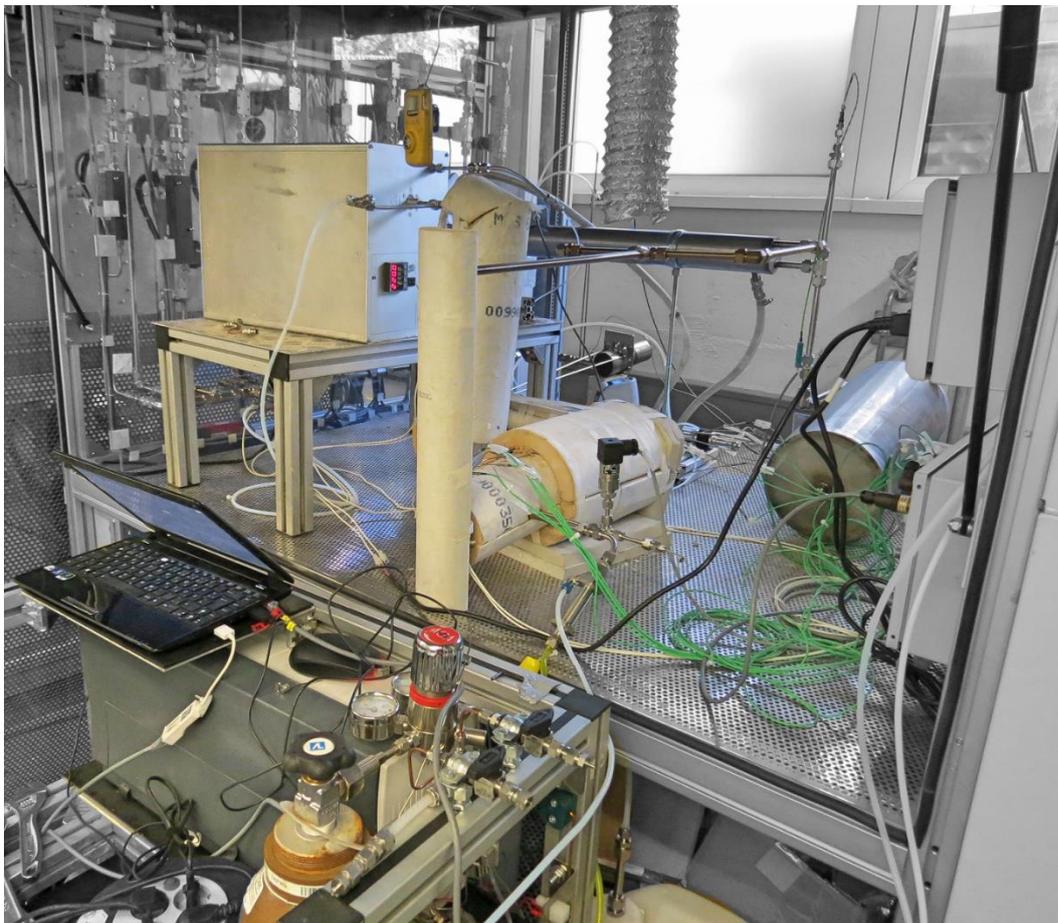


Abbildung 8: Versuchsaufbau MS2 Prüfstand

In Abbildung 8 ist im Vordergrund links der Micro Gaschromatograph mit Notebook und der Trägergasflasche (Helium) zu sehen. Rechts im Bild befindet sich der Kondensatabscheider und in der Mitte ist der Reformier in der Isolation mit Halbschalen zu sehen. Im Hintergrund befindet sich der Abgaskühler und links davon der Wasserverdampfer.

3.1.1 Reformer

Der erste Versuchsaufbau war ein einfaches 3-teiliges Rohr (Segmente 1-3) aus vorangegangenen Versuchen. Entsprechend den Anforderungen wurde der Reformer mit weiteren Temperaturmessstellen, einer Druckmessstelle und einem Glühstift angepasst. Die Verrohrung wurde dabei so gewählt, dass im Prüfstand bei Bedarf weitere Versuche aufgebaut werden können.

Wie in Abbildung 9 und Abbildung 10 dargestellt, strömt der vorgewärmte Gasstrom radial in die erste Reaktionskammer (Segment 1, Abbildung 9 links; Abbildung 10 rechts) ein. Der Brennstoff wird axial mit einer Kraftstoffpumpe auf ein Vlies eingebracht und verdampft dort. Durch die Verdampfungswärme von Ethanol ist hier die niedrigste Temperatur im gesamten Reaktor zu erwarten. Am anderen Ende des Reformers (Segment 3, Abbildung 9, Abbildung 10) befindet sich der Gasaustritt.

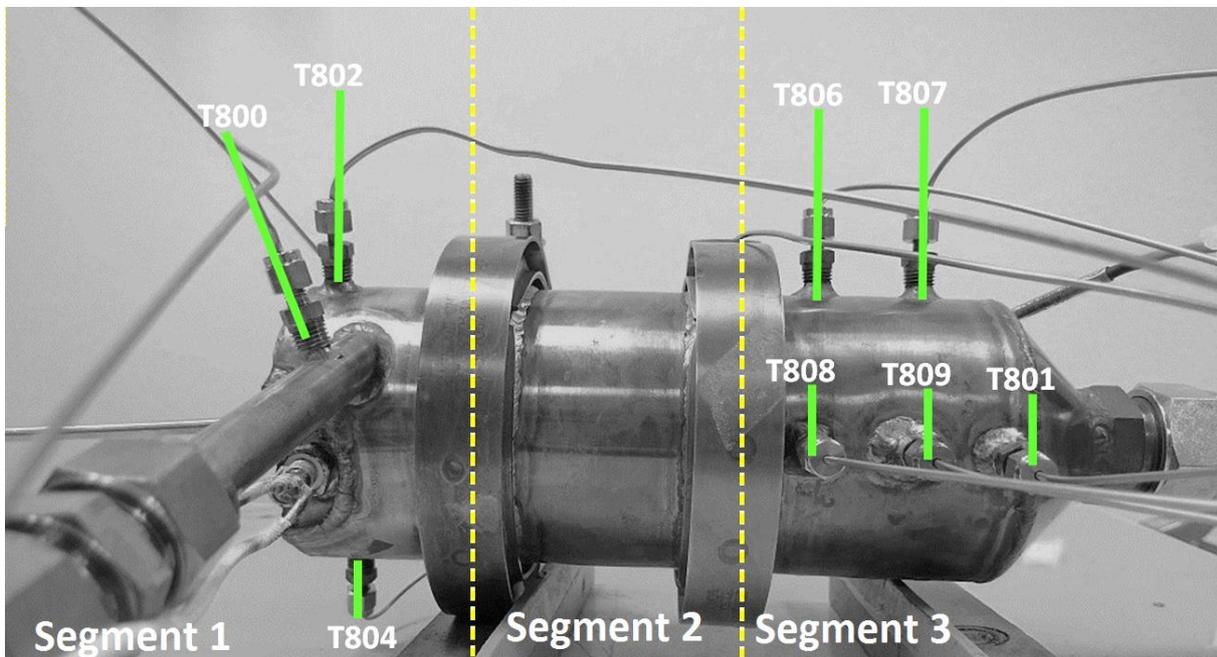


Abbildung 9: Reformer Seitenansicht 1

Im 3. Segment befindet sich der Katalysator. Dort wurden entsprechend auch die meisten Temperaturmessstellen gesetzt, um einen genauen Überblick über den Prozess in diesem Bereich zu haben. Genaue Kenntnis der Temperaturen ist unter anderem für die vergleichende Simulation in Matlab/Simulink wichtig.

Wie auf beiden Bildern zu sehen, sind die einzelnen Segmente über V-Band Schellen und entsprechend ausgeschnittene Dichtungen miteinander verbunden. Die Schellen geben die notwendige Stabilität und gewährleisten in Verbindung mit den Dichtungen, dass das System gasdicht ist. Werden die übrigen Öffnungen fest verschlossen, kann durch Anlegen eines leichten Überdrucks festgestellt werden, ob das System dicht ist.

Die Temperaturmessstellen wurden händisch an den Reformer geschweißt. Hier musste aufgrund der Feinheit der Temperaturmessstellen mit besonderer Sorgfalt gearbeitet werden, um Gasdichtheit zu erreichen, und notfalls die Schweißnaht mehrmals nachgeschweißt werden.

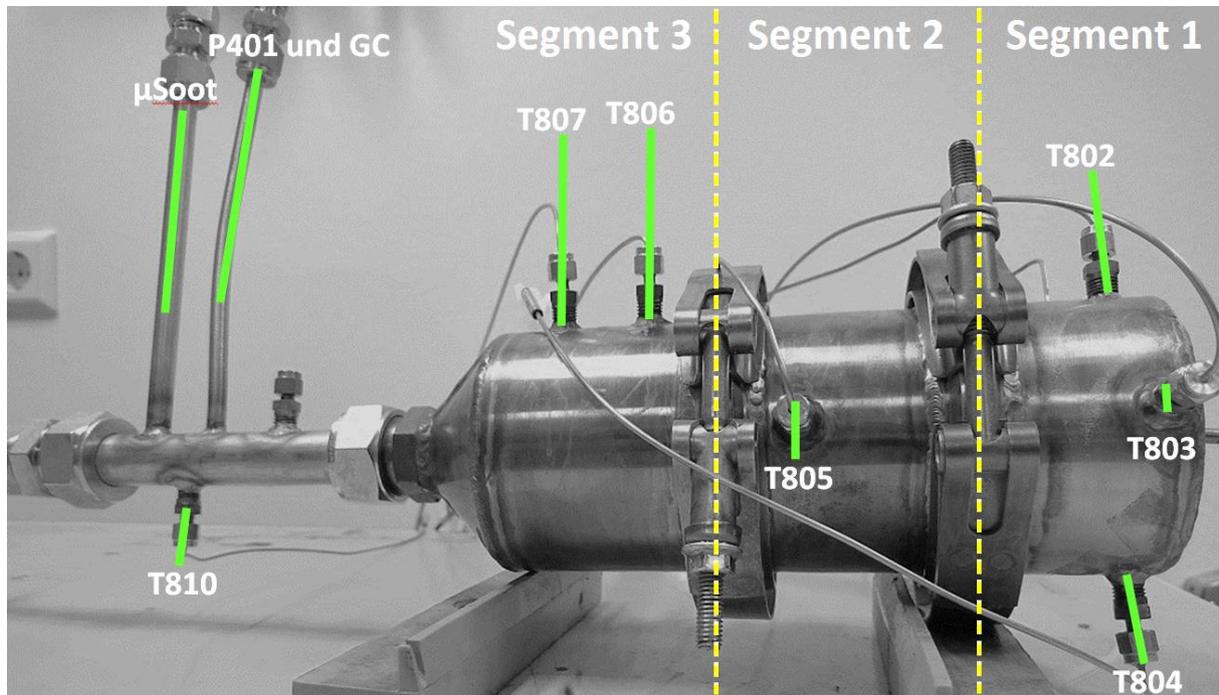


Abbildung 10: Reformer Seitenansicht 2

3.1.2 Energiebilanz Reformer/Verdampfen Aquanol 40/60

In Tabelle 2 sind die Massenströme des Ethanol Reformers zusammengefasst. In Abbildung 11 sind die einzelnen Massenströme schematisch dargestellt. Einzelne Versuche wurden ohne Rezirkulation gefahren – daher ist $\dot{m}_{\text{Rezirkulation}}$ nur strichliert eingezeichnet. \dot{Q}_{zu} bezeichnet die Wärme aus dem Nachbrenner, die an den Reformer übertragen wird. Durch die zylindrische Form des Reformers ergibt sich ein von allen Seiten gleichmäßiger Wärmeeintrag.

Die Ethanol- und Wassermischung wird zuerst verdampft und anschließend weiter aufgeheizt und überhitzt. Die notwendige Energie hierfür wird aus dem Nachbrenner bereitgestellt. Der Wärmebedarf für eine Zielleistung von $1 \text{ kW}_{\text{elektrisch}}$ (=384 g Ethanol/h) wurde über die Wärmekapazitäten und Verdampfungswärmen berechnet und mittels einer Simulation validiert.

Tabelle 2: Massenströme Ethanol Reformer

Kürzel	Name	Eigenschaften	Spezies	Anmerkungen
$\dot{m}_{\text{Wasser}} + \dot{m}_{\text{Ethanol}}$	Ethanol und Wasser	flüssig, 20°C	C ₂ H ₆ O, H ₂ O	~ 384 g/h für 1 kW P _{elektrisch}
$\dot{m}_{\text{Rezirkulation}}$	Gaszufuhr	gasförmig, 375-400°C	H ₂ , CO ₂ , N ₂ , H ₂ O	simuliertes Rezirkulationsgas
\dot{m}_{Dampf}	Gasaustritt	gasförmig, ca. 750°C	H ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄ , N ₂ ,	Summe aller Massenströme

Da die Wärmekapazitäten temperaturabhängig sind, werden diese über den zu betrachtenden Temperaturbereich integriert und gemittelt. Als Ausgangsbasis wurden 25°C gewählt. Zur einfacheren Berechnung wurde der Punkt der Verdampfung mit 90°C angenommen. Der jeweilige Umgebungsdruck beeinflusst den Siedepunkt im späteren Betrieb nur minimal. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Wärmekapazitäten sind angesichts der hohen Verdampfungswärme sehr gering und können daher in der Berechnung vernachlässigt werden. Mit sinkendem Luftdruck sinkt auch der Siedepunkt der Mischung.

Formel 7 stellt die Abhängigkeit der Temperatur von der Wärmekapazität für die Spezies i , \overline{cp}_i , dar [18]:

$$cp_i = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^4 \quad (\text{Formel 7})$$

Durch Integration über den Temperaturbereich und Division durch die Temperaturdifferenz kann eine mittlere Wärmekapazität \overline{cp}_i berechnet werden – siehe Formel 8

$$\overline{cp}_i = \frac{\int_{T_1}^{T_2} A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^4 dt}{T_2 - T_1} \quad (\text{Formel 8})$$

In Formel 9 ist die Berechnung für flüssiges Ethanol im Temperaturbereich von 25°C bis 90°C dargestellt

$$\overline{cp}_E = \frac{A_E T + \frac{B_E T^2}{2} + \frac{C_E T^3}{3} + \frac{D_E T^4}{4} + \frac{E_E T^5}{5} \Big|_{298}^{363}}{363 - 298} = 125,43 \frac{J}{mol K} \quad (\text{Formel 9})$$

Die mittlere Wärmekapazität \overline{cp}_i kann nun mit der pro Stunde zu verdampfenden Menge des jeweiligen Brennstoffs und der Temperaturdifferenz ΔT_i multipliziert werden. Man erhält den Wärmebedarf in J/h. Eine Division durch 3600 ergibt J/s also Watt.

$$\dot{Q}_{zuE} = \frac{\dot{n}_{Ethanol} * (\overline{cp}_{Efl} * \Delta T_{fl} + \Delta H_v + \overline{cp}_{Eg} * \Delta T_g)}{3600} [Watt] \quad (\text{Formel 10})$$

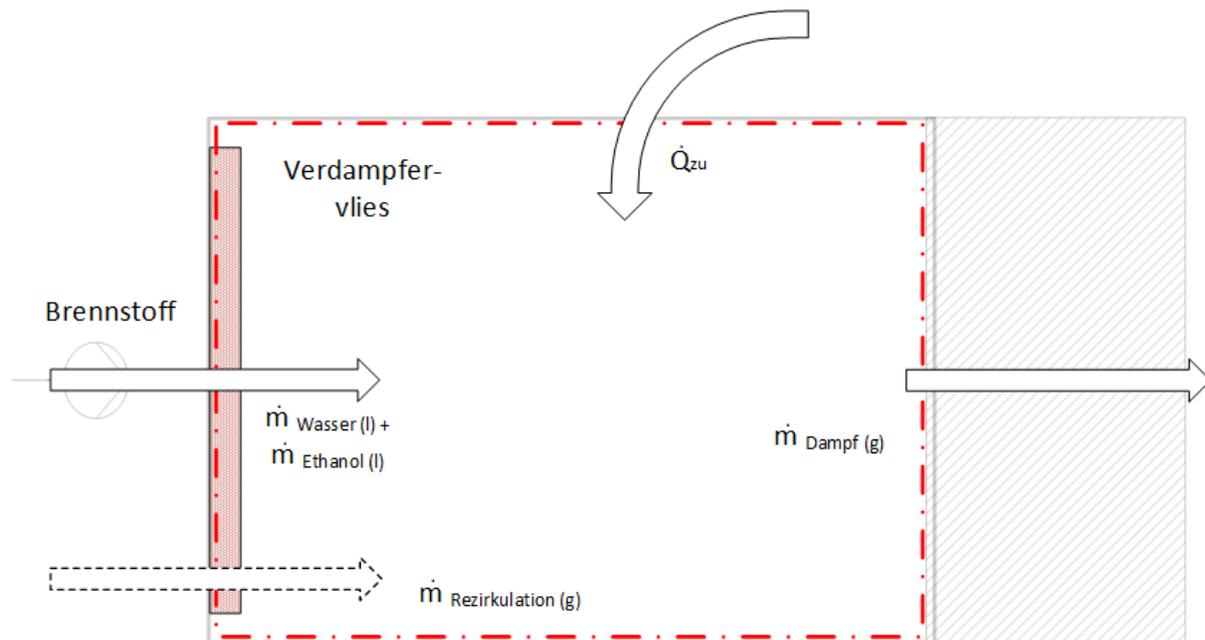


Abbildung 11: Bilanzierung Reformer Segment 1

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Berechnung zu sehen. Für 1 kW elektrische Zielleistung müssen 8,3 mol Ethanol und 40,5 mol Wasser verdampft und überhitzt werden. Wie erwartet, ist ein Großteil (rund 58 %) der Gesamtenergie für das Verdampfen von Wasser erforderlich. Obwohl die Verdampfungsenthalpien von Wasser (40,7 kJ/mol) und Ethanol (38,8 kJ/mol) ähnlich groß sind, ergibt sich durch die unterschiedliche Molmasse, das Mischungsverhältnis und die unterschiedliche Dichte, für die Verdampfung von Ethanol ein viel geringerer Wärmebedarf – rund 11 % der Gesamtenergie. Insgesamt beläuft sich der Wärmebedarf auf 781 W.

Tabelle 3: Wärmebedarf Verdampfen von Aquanol 40/60

Wasser von 25°C auf 90°C erhitzen	55 W
Wasser verdampfen	458 W
Wasserdampf von 90°C auf 350°C erhitzen	103 W
Summe Wasser	616 W

Ethanol von 25°C auf 90°C erhitzen	19 W
Ethanol verdampfen	90 W
Ethanol Dampf von 90°C auf 350°C erhitzen	57 W
Summe Ethanol	165 W

Summe Wasser + Ethanol	781 W
------------------------	-------

3.1.3 Isolierung und Heizbänder

Bevor die elektrischen Heizbänder um den Reformer gewickelt werden können, muss der Reformer elektrisch isoliert werden. Dazu kann ein Glasfaserklebeband und Glaswolle verwendet werden. Anschließend können die Heizbänder sorgfältig um die entsprechenden Reaktorsegmente gewickelt

werden. Dabei ist auf ausreichend große Radien bei Biegungen – typischerweise mindestens 1-2 cm - zu achten, um die Heizbänder nicht zu beschädigen. Danach muss der Reaktor erneut mit Glaswolle (thermisch) isoliert werden, um Konvektion in den Halbschalen (sehr geringer Wärmedurchgangskoeffizient) zu vermeiden. Dabei sind sämtliche Messstellen äußerst vorsichtig zu behandeln. Filigrane Thermoelemente könnten sehr leicht abknicken und der Übergang vom Thermoelement zur Ausgleichsleitung muss außerhalb der Isolierung und auch außerhalb von etwaigen Strahlungseinflüssen liegen.

Der Reformer in der APU wird vom Abgas des Brennstoffzellenstacks aufgeheizt. Im hier beschriebenen Versuchsaufbau ist jedoch kein Stack vorgesehen. Aufgrund des fehlenden Abgases ist daher eine zusätzliche elektrische Heizung in Form von Heizbändern notwendig. Folgende Heizbänder (Horst HSQ 900°C) wurden verwendet:

- ◇ HC 1: 4 m Heizband (700 W – vor Segment 1) vom Wasserverdampfer und der Gaszuleitung bis zum radialen Eintritt in den Reformer
- ◇ HC 2: 2,1 m Heizband (370 W – um Segment 1 und 2) um das Verdampfervlies und die 1. Reaktionszone
- ◇ HC 3: 1 m Heizband (170 W – um Segment 3) im Bereich um den Katalysator

Die Temperaturregelung der Heizbänder erfolgt über Labview (siehe 3.1.5).

Das Wickeln der Heizbänder kann erst nach dem Wickeln der elektrischen Isolierung erfolgen, da sonst ohne entsprechende Sicherheitsmaßnahmen im Kurzschlussfall der gesamte Reaktor unter Spannung stehen könnte. Wird der Versuch umgebaut, bzw. die Halbschalen entfernt, sind die Thermoelemente und die Heizbänder mit besonderer Vorsicht zu behandeln. Durch die hohen Temperaturen um den Reformer werden die Heizbänder sehr spröde. Sie können beispielsweise brechen oder die Isolierung könnte Schaden nehmen.

Nachdem die Heizbänder einmalig die vorgesehene hohe Temperatur erreicht haben und entsprechend ausgedampft sind, kann sofort von Raumtemperatur auf über 650°C aufgeheizt werden.

3.1.4 Brennstoffpumpe, Wasserpumpe und Verdampfer

Als Brennstoffpumpe wurde eine bereits am Prüfstand vorhandene Pumpe verwendet - PREDOS® green Piston Pump P326 – maximales Fördervolumen 4700 ml/h. Die Pumpe musste entsprechend dem gewünschten Massendurchfluss kalibriert werden. Die einfachste Kalibrierung führte über den Massenverlust des mit Ethanol gefüllten Behälters nach einer vorgegebenen Zeit. Der Korrekturfaktor musste anschließend in der Messsoftware Labview angepasst werden. Zu beachten war jeweils die unterschiedliche, nicht linear verlaufende Dichte der verwendeten Mischung aus Ethanol und Wasser.

Die Wasserpumpe (KNF Lab Simdos 10) war vor den Verdampfer geschaltet und gewährleistete eine ausreichende Wasserversorgung. Anfangs war die Pumpe manuell zu bedienen. Da sich die erforderliche Wassermenge im Versuchsablauf ständig ändert, war eine Fernsteuerung der Pumpe über Labview sinnvoll und beschleunigte den Versuch. Die Pumpe wurde in weiterer Folge über einen

0-10 V Analoganschluss (NI-Analogmodul 9205) angesteuert, die Kalibration erfolgte jedoch weiterhin an der Pumpe selbst.

Ein plötzlich auftretender Schaden an der Pumpe „Motor-Error 1“ war auf Verunreinigung in der Wasserzufuhr zurückzuführen. Inzwischen konnte der Versuch mit einer Ersatzpumpe (KNF Lab Simdos 10) nach dem Anpassen der maximalen Förderleistung (1200 ml/h) in Labview problemlos fortgeführt werden.

Eine Umkehrosmoseanlage (TKA-LAB-UPW) erzeugt deionisiertes Wasser. Verunreinigungen können beim Umfüllen in den Betriebskanister auftreten. Dort können durch das Umfüllen auch Verunreinigungen aufgewirbelt werden.

Ein Verdampfer (aDrop Direktverdampfer aTHMOS) am Prüfstand wurde dazu verwendet um die Rezirkulation zu simulieren. Das Wasser für die Reformierung wurde im realen Betrieb in Form von Dampf in den Reformer eingebracht. Im kleineren Maßstab des gegenständlichen Versuchs wurde das Wasser vollständig verdampft, überhitzt und anschließend mit der berechneten Gasmischung vermischt.

3.1.5 Druck- und Temperaturmessung

Über den gesamten Reformer sind insgesamt 12 Temperaturmessstellen verbaut. Zusätzlich wurde ein mobiler Temperatursensor angeschlossen. Dieser kann nach Bedarf im Prüfstand montiert werden und dort Auskunft über die Temperatur geben. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die verbauten Temperaturmessstellen. Die Gradangaben beziehen sich auf die Einbaulage im Reformer aus Sicht des Gasaustritts (0° oben, 90° rechts, 180° unten usw.).

Tabelle 4: Übersicht Temperaturmessstellen

Bezeichnung am Prüfstand	Bereich	Position	Anmerkung
T800	Zuleitung	Gaseintritt	regelt HC 1
T801	3.Segment 90°	nach Katalysator	regelt HC 2
T802	1.Segment 0°	Einlass (Vlies)	regelt HC 3
T803	1.Segment 90°	Einlass (Vlies)	
T804	1.Segment 180°	Einlass (Vlies)	
T805	2.Segment 90°	Mitte	
T806	3.Segment 0°	im Katalysator	
T807	3.Segment 0°	im Katalysator	
T808	3.Segment 90°	vor Katalysator	
T809	3.Segment 90°	im Katalysator	
T810	Abgasrohr	Gasaustritt	
T811	Abgasrohr	Gas nach Kühlung	
T812	Variabel	Variabel	mobiler Sensor

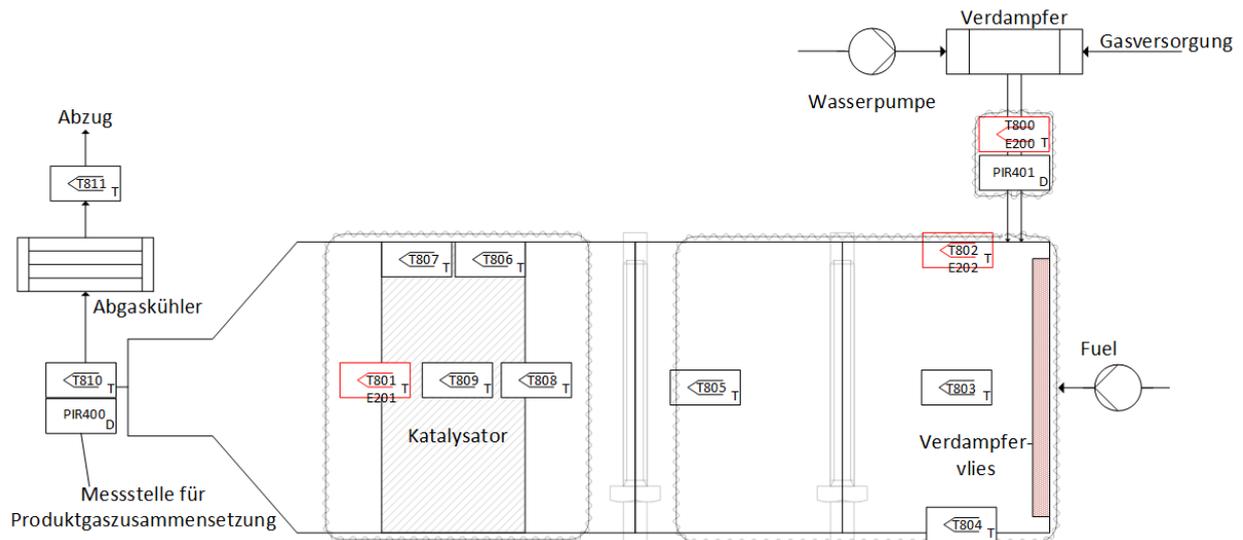


Abbildung 12: Anordnung Temperaturmessstellen im Versuchsaufbau

Ein Drucksensor wurde nach dem Reformer verbaut um den Druck zu überwachen. Im weiteren Verlauf soll auch beim Gaseinlass ein Drucksensor verbaut werden um das Verbrennen von Ethanol frühzeitig erkennen zu können und entsprechend vermeidende Maßnahmen zu setzen.

3.1.6 Mikro Gaschromatograph (GC)

Die Gaszusammensetzungen aus dem Reformierungsprozess wurden von einem Mikro-GC (Agilent 490 Micro GC) gemessen. Dieses muss mindestens 24 h vor Beginn der Messung aufgeheizt werden, um die Messsäulen entsprechend von Störstoffen zu befreien. Im laufenden Betrieb sind sämtliche Erschütterungen zu vermeiden, da diese die Messergebnisse verfälschen können.

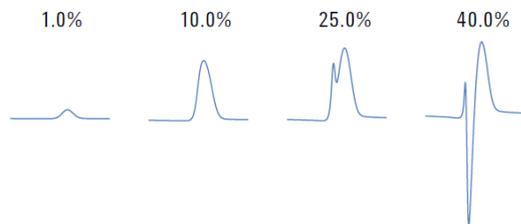
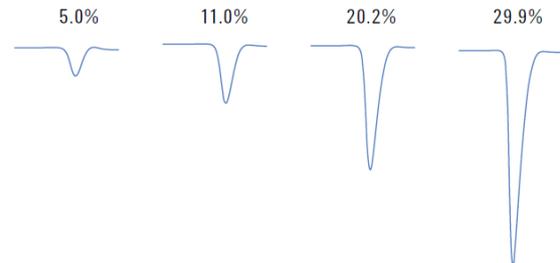
Die Kalibration des GC wurde mit der Software „EZ Chrome Elite“ durchgeführt. Es wurde ein Prüfgas mit einer Zusammensetzung, die einem Abgas von einem Brennstoffzellenstack entspricht verwendet – siehe Tabelle 5.

Tabelle 5: Zusammensetzung Prüfgas

16 %	H ₂
14 %	CO
10 %	CO ₂
3 %	CH ₄
100 ppm	O ₂
Rest	He

Die Messung der Gaszusammensetzung kann unter Umständen zu Problemen führen. Normalerweise wird Wasserstoff mithilfe der veränderten Wärmeleitfähigkeit eines Trägergases bestimmt. Argon eignet sich sehr gut für die Wasserstoffdetektion, allerdings kann dadurch die Messung anderer Gase ungenauer werden. Im Versuch wurde Helium als Trägergas verwendet. Die Mischung von Wasserstoff

und Helium weist in der Wärmeleitfähigkeit keinen linearen Verlauf auf und führt zu inversen S-förmigen Peaks wie in Abbildung 13 gezeigt. Eine Aussage über den genauen Wasserstoffgehalt war im Brennstoffzellenlabor so nicht zu erreichen. Als Trägergas kann auch eine Mischung aus 8,5 % H₂ und 91,5 % Helium verwendet werden. Damit wird der unstetige Bereich in der Wärmeleitfähigkeit überwunden und es entstehen negative Peaks – siehe Abbildung 14 [19].

Abbildung 13: inverse H₂ Peaks [19]Abbildung 14: negative H₂ Peaks [19]

Inverse Peaks traten im Versuch ab ca. 20 % H₂ auf. Es wurde in der Auswertung trotzdem ein Weg gefunden mit dem der Wasserstoff ausreichend genau bestimmt werden konnte (siehe 5 Ergebnisse / Diskussion).

Der zur Verfügung gestellte Katalysator von Lieferant A weist eine Edelmetallbeschichtung auf und passt aufgrund seiner Abmessungen nicht in den Reformer, also wurde er mithilfe einer Säge passend zu einer Zylinderform zugeschnitten (Länge 40 mm, Durchmesser 61 mm). Das Volumen beträgt daher 116 899 mm³.

Die Raumgeschwindigkeit kann bei CPOX über das Katalysatorvolumen und den N₂-Gehalt bestimmt werden. Die eingesetzte Menge an Stickstoff ist bekannt. Er nimmt nicht an der Reaktion teil und die Konzentration im Abgas ist ebenso bekannt.

- ◇ 800 NI/h Gas → ca. 6 800 /h
- ◇ 1900 NI/h Gas → ca. 16 300 /h
- ◇ 3000 NI/h Gas → ca. 25 700 /h



Abbildung 15: Katalysator Lieferant A

3.1.7 Rußmessung

Nach Verfügbarkeit wird ein Gerät zur Rußmessung (AVL MircoSootSensor) eingesetzt, um im laufenden Betrieb die Rußbildung zu messen. Der MSS wurde im Haus entwickelt und besteht aus 2 Aufbauten. Erstens die Verdünnungseinheit, die einen Druckluftanschluss mit maximal 1,1 bar erfordert. Den zweiten Teil bildet die Rußmessung selbst. Hierfür werden die Rußpartikel in der

Messzelle durch einen Laser angeregt und über die Schwingungen können Rückschlüsse auf die Rußmenge gezogen werden.

Für den Abgasschlauch ist die Verwendung von Tygon-Schläuchen (Innenseite weist eine sehr geringe Rauigkeit auf) unerlässlich. Ansonsten können sich Rußpartikel an der Innenseite des Schlauches festsetzen und dadurch das Messergebnis verfälschen.

3.1.8 Sicherheit

Im Prüfstand befindet sich ein fest verbauter CO-Warner. Der Messwert kann am angeschlossenen PC, über den auch der Prüfstand gesteuert wird, abgelesen werden. Sollte die Konzentration im Prüfstand über einen bestimmten Wert steigen, werden automatisch alle Prüfstände mit einem inerten Gas (zum Beispiel Arcal F5, 5 % H₂ und 95 % N₂) gespült und die Stromzufuhr umgehend unterbrochen. Um Sicherheitsabschaltungen zu vermeiden, bzw. um mildernde Maßnahmen treffen zu können, ist zusätzlich noch ein Handsensor über dem Reformer angebracht. Dieser gibt bereits bei 30 ppm ein optisches und akustisches Alarmsignal ab. Zusätzlich muss bei außerordentlichen Arbeiten am laufenden Prüfstand noch ein Handwarngerät in der Nähe des Kopfes getragen werden, weil die zu erwartenden Abgase mehr als 10 % CO enthalten können und im Falle einer Undichtigkeit ein großes Sicherheitsrisiko darstellen.

3.2 Durchführung

Im Reformierungsprozess soll zunächst ein Referenzpunkt bestimmt werden, bei dem die Reformierung stabil (keine großen Druck- oder Temperaturschwankungen) läuft und ein Produkt mit ausreichender Qualität (hoher Heizwert - H₂/CO, wenig O₂) zu erwarten ist. Von diesem Referenzpunkt ausgehend werden dann jeweils einzelne Parameter in separaten Testreihen variiert, um Aussagen über den Einfluss des jeweiligen Parameters treffen zu können.

Aus Vorversuchen mit Diesel sind folgende Werte bekannt, welche als Ausgangspunkt für die Ethanol Reformierung dienen:

- ◇ 1 kW elektrische Leistung am fiktiven SOFC-Stack (Pziel)
- ◇ 35 % Gesamtwirkungsgrad (ETA)
- ◇ 70 % Fuel utilization (fuelut)
- ◇ 40% Rezirkulationsrate (rezirate)
- ◇ 0,35 Lambda

Mit den entsprechenden Daten für Brennstoff und Luft [20]:

- ◇ 26,8 MJ/kg Ethanol (HW)
 - ◇ Molmasse Ethanol 46,07 g/mol
 - ◇ Dichte der Luft: 1,293 kg/m³
 - ◇ Luftbedarf von Ethanol 9 kg/kg (Luftratio)
-

Es ergibt sich aus Formel 11 die erforderliche Brennstoffmenge (fuelmass):

$$fuelmass \left[\frac{g}{h} \right] = \frac{Pziel * 3600}{ETA} * \frac{100}{HW} \quad (\text{Formel 11})$$

Aus Formel 12 ergibt sich die erforderliche Luftmenge (airmass):

$$airmass \left[\frac{Nl}{h} \right] = \frac{Pziel * 3600}{ETA} * \frac{100}{HW} * \frac{Luftratio * Lambda}{rho} \quad (\text{Formel 12})$$

Aus Formel 13 ergibt sich die erforderliche Stickstoffmenge (N₂mass):

$$N_2mass \left[\frac{Nl}{h} \right] = \frac{Pziel * 3600}{ETA} * \frac{100}{HW} * \frac{Luftratio * Lambda}{rho} * 0,79 * rezirate \quad (\text{Formel 13})$$

Aus Formel 14 ergibt sich die erforderliche Masse Wasser (H₂Omass):

$$H_2Omass \left[\frac{g}{h} \right] = \frac{Pziel * 3600}{ETA} * \frac{100}{HW} * \frac{3 * fuelut * rezirate * 18}{Mmasse} \quad (\text{Formel 14})$$

Aus Formel 15 ergibt sich die erforderliche Masse an Wasserstoff (H₂mass):

$$H_2mass \left[\frac{Nl}{h} \right] = \frac{Pziel * 3600}{ETA} * \frac{100}{HW} * \frac{3 * (1 - fuelut) * rezirate * 22,414}{Mmasse} \quad (\text{Formel 15})$$

Aus Gründen der Sicherheit wurde auf die Zudosierung von H₂ verzichtet. Der Versuch wird am Referenzwert gestartet, der aus der Dieselreformierung bekannt ist – siehe Tabelle 6. Für die Berechnung wird eine Last von 1 kW am Stack angenommen.

Tabelle 6: Startwerte für erste Versuche

Lambda	0,35
Rezirkulationsverhältnis	0,4
Brennstoffmenge	384 g/h
Brennstoff	100 % Ethanol

3.3 Testreihe Lambdavaration

Das Verbrennungsluftverhältnis Lambda gibt das Verhältnis von tatsächlich zur Verfügung stehender Luftmasse zu minimal notwendiger Luftmasse für eine stöchiometrisch vollständige Verbrennung an. Die für den Start vorgegebene Luftmasse ist in Tabelle 7 ersichtlich. Für den Vergleich mit der Simulation sind die Werte in Normliter pro Stunde angegeben.

Lambda soll in Bereichen der katalytischen partiellen Oxidation von 0,2 bis 0,4 variiert werden. In höheren Bereichen des Lambdawertes ist die obere Temperaturgrenze des Katalysators sehr schnell erreicht. Die maximale Arbeitstemperatur des verwendeten Katalysators liegt bei 950°C. Höhere Temperaturen zerstören den Katalysator.

Tabelle 7: Startwerte Lambdavaration

Input Lambdavaration								
Name	var	fuel [NI/h]	O ₂ [NI/h]	N ₂ [NI/h]	H ₂ O [NI/h]	S/C [-]	S/E [-]	O/E [-]
Lama7	0,43	187	241	1407	216	0,58	1,16	1,29
Lama6	0,4	187	224	1182	157	0,42	0,84	1,20
Lama5	0,38	187	213	1123	157	0,42	0,84	1,14
Lama1	0,35	187	196	1034	157	0,42	0,84	1,05
Lama2	0,3	187	168	886	157	0,42	0,84	0,90
Lama3	0,25	187	140	739	157	0,42	0,84	0,75
Lama4	0,2	187	112	591	157	0,42	0,84	0,60

3.4 Testreihe Leistungsvariation

Für eine elektrische Last am Stack von 1 kW werden 384 g Ethanol pro Stunde verwendet. Die Leistung soll sowohl nach oben als auch nach unten hin variiert werden um den Reformierungsprozess genauer zu charakterisieren – siehe Tabelle 8

Tabelle 8: Startwerte Leistungsvariation

Input Lambdavaration								
Name	Pziel [kW]	fuel [NI/h]	O ₂ [NI/h]	N ₂ [NI/h]	H ₂ O [NI/h]	S/C [-]	S/E [-]	O/E [-]
P.1	0,7	131	137	724	110	0,42	0,84	1,05
P.2	0,8	149	157	827	125	0,42	0,84	1,05
P.3	0,9	168	177	931	141	0,42	0,84	1,05
P.4	1	187	196	1034	157	0,42	0,84	1,05
P.5	1,2	224	236	1241	188	0,42	0,84	1,05
P.6	1,4	261	275	1448	220	0,42	0,84	1,05
P.7	1,6	299	314	1655	251	0,42	0,84	1,05

Es zeigt sich, dass ausgehend vom Referenzpunkt eine Leistung von 0,7 – 1,6 kW problemlos am Prüfstand eingestellt werden kann. Leistungen über 1,6 kW verursachen durch ungünstige Anordnung des CO-Sensors im Prüfstand erhöhte CO-Konzentrationen und können zum Abschalten aller Prüfstände führen. Daher wurde auf höhere Leistung verzichtet. Nach unten hin ist der Versuch mit 0,7 kW begrenzt, weil die verwendeten Massflowcontroller eine gewisse Mindestmenge an Gas erfordern und diese bereits im Bereich über 0,7 kW liegt.

3.5 Testreihe Variation Rezirkulationsrate

Die Rezirkulationsrate gibt an, welcher Anteil vom Anodenabgas zurück in den Reformer geführt und nicht im Nachbrenner oxidiert wird. Sie beeinflusst die Temperatur, die Gaszusammensetzung und auch die Stabilität des Reformierungsprozesses, da N₂ als Trägergas wirken kann. Der Startwert liegt bei 0,4.

Nach oben wurde die Rezirkulationsrate mit 0,6 begrenzt. Bei höheren Rezirkulationsraten sinkt der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle, weil sehr viel N_2 im Kreis gepumpt wird. Gleichzeitig wird der Wasserdampf aus der Rezirkulation benötigt, um genügend H_2 für die Reformierung zur Verfügung zu stellen. Nach unten ist die Rezirkulationsrate durch die verwendeten Massflowcontroller für N_2 mit 0,25 begrenzt.

Tabelle 9: Startwerte Variation Rezirkulationsrate

Input								
	rezirate [-]	fuel [NI/h]	O2 [NI/h]	N2 [NI/h]	H2O [NI/h]	S/C [-]	S/E [-]	O/E [-]
R.1	0,6	187	196	1182	235	0,63	1,26	1,05
R.2	0,55	187	196	1145	216	0,58	1,16	1,05
R.3	0,5	187	196	1108	196	0,53	1,05	1,05
R.4	0,45	187	196	1071	176	0,47	0,95	1,05
R.5	0,4	187	196	1034	157	0,42	0,84	1,05
R.6	0,35	187	196	997	137	0,37	0,74	1,05
R.7	0,3	187	196	960	118	0,32	0,63	1,05
R.8	0,25	187	196	923	98	0,26	0,53	1,05

Die Rezirkulation am Prüfstand wird über genau dosierte Gasmengen simuliert. Es wird also kein Abgas wieder in den Reformer eingeführt. So kann die Temperatur und die Masse des rezirkulierten Gases leichter variiert werden. Durch das Heizband HC 1 mit 700 W Leistung wird das Rezirkulationsgas entsprechend vorgeheizt und auch die Wärmezufuhr simuliert.

3.6 Testreihe Brennstoffvariation

Bei den Testreihen 1-4 wurde ausschließlich reines Ethanol (E100) verwendet um Referenzwerte zu erhalten. Im späteren Verlauf wurde der Wasseranteil im Brennstoff schrittweise auf bis zu 60 vol-% Wasser erhöht – siehe Tabelle 10. Die Versuche mit reinem Ethanol werden zusätzlich mit Wasserdampf gefahren um genügend Wasserstoffatome für die Reformierung in das System einzubringen. Bei höheren Konzentrationen von Wasser im Brennstoff ist dies nicht notwendig. Der Verdampfer kann abgeschaltet werden.

Tabelle 10: Startwerte Brennstoffvariation

Input								
	Wasseranteil [vol-%]	fuel [NI/h]	O2 [NI/h]	N2 [NI/h]	H2O [NI/h]	S/C [-]	S/E [-]	O/E [-]
W4030	40	187	168	633	404	1,08	2,16	0,90
W4035	40	187	196	739	404	1,08	2,16	1,05
W4038	40	187	213	802	404	1,08	2,16	1,14
W5030	50	187	168	633	606	1,62	3,24	0,90
W5035	50	187	196	739	606	1,62	3,24	1,05
W5040	50	187	224	844	606	1,62	3,24	1,20
W6035	60	187	196	739	909	2,43	4,86	1,05

4 Versuche Startbrenner

4.1 Aufbau

Der Startbrenner besteht aus einem einfachen ca. 50 cm langen Rohr. Am linken Ende befinden sich wie in Abbildung 16 zu sehen die Luftzufuhr, das Vlies und die Anschlüsse für die beiden Glühstifte, die mit je 75 W beheizt werden. Die Luft wird rund um das Vlies in das Rohr eingeblasen um eine gleichmäßige Verbrennung zu gewährleisten. Entlang des Rohres wurden 6 Temperaturmessstellen verbaut, um zu sehen ob die Verbrennung läuft und ungefähr einschätzen zu können wo sich die Flamme – abhängig von der Gasgeschwindigkeit – gerade befindet. Am rechten Ende befindet sich der Gasaustritt. Die gesamte Apparatur ist dem Startbrenner einer Standheizung für Fahrzeuge sehr ähnlich.

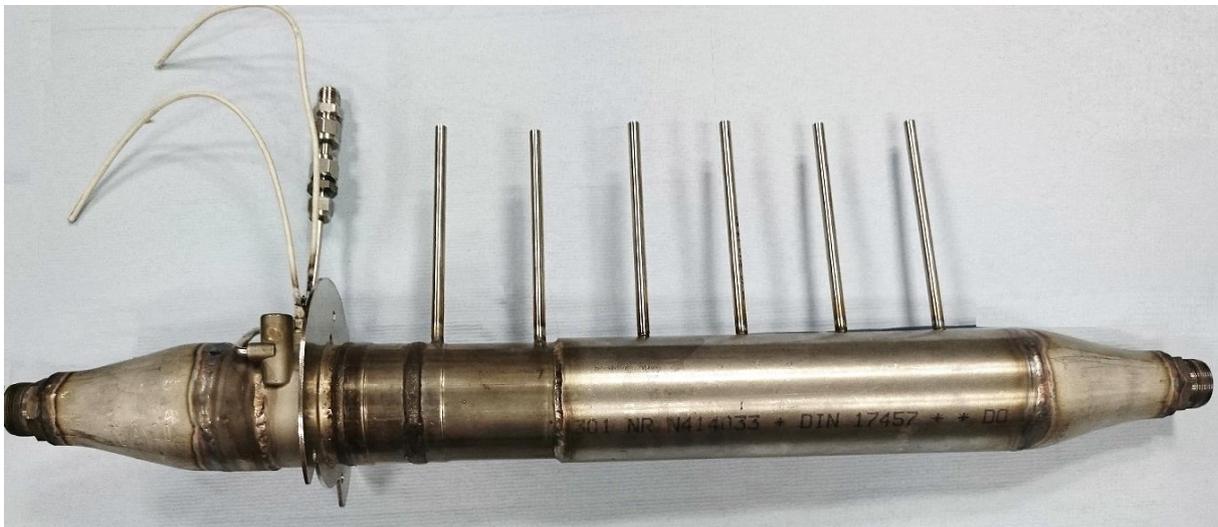


Abbildung 16: Startbrenner

Der Startbrenner wird am AVL-PUMA-Prüfstand aufgebaut. Auf diesem Prüfstand können Versuche manuell durchgeführt werden und es ist keine aufwändige Programmierung notwendig. Eine Isolierung um den Brenner selbst und die Abgasleitung wurde angebracht, um die Wärmeabstrahlung auf den restlichen Prüfstand zu vermindern. Analog zu den anderen Versuchen wird eine Abgaskühlung verwendet. Die Brennstoffmenge wird über eine Pumpe eingestellt. Der Brennstoffbehälter ist auf einer Waage platziert. Die eingesetzte Brennstoffmenge wird über den Massenverlust des Behälters festgestellt. Sobald der Brenner gezündet hat und auf Betriebstemperatur ist werden die Glühstifte abgeschaltet.



Abbildung 17: glühender Startbrenner am Puma - Prüfstand

4.2 Testreihe Leistungsveriation

Im ersten Versuch wird als Brennstoff reines Ethanol verwendet. Der Einfluss des Wassers wird hierbei noch nicht berücksichtigt. In Tabelle 11 ist das geplante Testprogramm mit den erforderlichen Mengen an Luft und Ethanol dargestellt. Dabei wird die Feuerungswärmeleistung zwischen 2 und 10 kW variiert. Als Basis dient dabei ein Brennwert von Ethanol von 26,8 MJ/kg. Die Mindestluftmenge für die vollständige Verbrennung von 1 kg Ethanol beträgt 9 kg [20].

Tabelle 11: Startbrenner Leistungsveriation

TEST 1 (2-10 kW, E100)					$\lambda=1,3$	$\lambda=2,0$	$\lambda=3,0$	
Brennerleistung	Menge reines Ethanol				erfordert diese Menge an Luft	Erforderliche Luftmenge (NI/h)		
2 kW	7200	kJ/h	268,7	g/h		2431	3740	5610
3 kW	10800	kJ/h	403,0	g/h		3647	5610	8415
4 kW	14400	kJ/h	537,3	g/h		4862	7480	11220
5 kW	18000	kJ/h	671,6	g/h		6078	9350	14025
6 kW	21600	kJ/h	806,0	g/h		7293	11220	16830
7 kW	25200	kJ/h	940,3	g/h		8509	13090	19635
8 kW	28800	kJ/h	1074,6	g/h		9724	14960	22440
9 kW	32400	kJ/h	1209,0	g/h		10940	16830	25245
10 kW	36000	kJ/h	1343,3	g/h		12155	18700	28050

Aus früheren Projekten der AVL List GmbH mit ähnlichen Startbrennern ist bekannt, dass der Versuch mit einem Luftüberschuss von 1,3 gestartet werden kann. Wird die Temperatur im laufenden Betrieb zu heiß, muss der Luftüberschuss von 2 auf 3 erhöht werden, um Schäden zu vermeiden.

4.3 Testreihe Brennstoffvariation

Es werden verschiedene Wasser/Ethanol-Mischungen hergestellt und der Reihe nach sukzessive immer mehr Wasser eingesetzt. Um die spätere Verwendung der Messergebnisse zu erleichtern, wird das jeweilige Mischungsverhältnis in vol-% angegeben. Die verwendeten Werte können Tabelle 12 entnommen werden. Diese Versuche werden bei einer Basis von 5 kW Feuerungswärmeleistung gefahren. Die verbrannte Menge an Ethanol bleibt also gleich, es wird nur jeweils mehr Wasser zum Brennstoff gemischt. Dabei soll untersucht werden, ob auch ein Kaltstart mit Aquanol 40/60 möglich ist.

Tabelle 12: Startbrenner Brennstoffvariation

TEST 2 (E100-E40 -auf Basis von 5 kW)					
100 vol-% Ethanol	0 vol-% Wasser	845,1 ml/h Ethanol		0 ml/h Wasser	
90 vol-% Ethanol	10 vol-% Wasser	845,1 ml/h Ethanol		93,9 ml/h Wasser	
80 vol-% Ethanol	20 vol-% Wasser	845,1 ml/h Ethanol		211,3 ml/h Wasser	
70 vol-% Ethanol	30 vol-% Wasser	845,1 ml/h Ethanol	und	362,2 ml/h Wasser	
60 vol-% Ethanol	40 vol-% Wasser	845,1 ml/h Ethanol		563,4 ml/h Wasser	
50 vol-% Ethanol	50 vol-% Wasser	845,1 ml/h Ethanol		845,1 ml/h Wasser	
40 vol-% Ethanol	60 vol-% Wasser	845,1 ml/h Ethanol		1267,6 ml/h Wasser	

4.4 Flammpunktbestimmung

Die Flammpunktbestimmung von Aquanol 40/60 wurde mit der Methode nach Pensky Martens durchgeführt. Der Behälter des Messgeräts wird bis zur vorgegebenen Markierung mit Aquanol 40/60 gefüllt und anschließend gleichmäßig aufgeheizt (ca. 1°C pro Minute). Die Temperatur des Brennstoffs wurde mit einem Thermoelement gemessen. Ein Rührer sorgt für eine gleichmäßige Temperaturverteilung in der Flüssigkeit. Sowohl Prüf- als auch Stützflamme werden mit Erdgas befeuert. Mit der Prüf- flamme wird in Abständen von 30 Sekunden überprüft, ob der Flammpunkt schon erreicht ist. Die Apparatur ist in Abbildung 18 dargestellt.

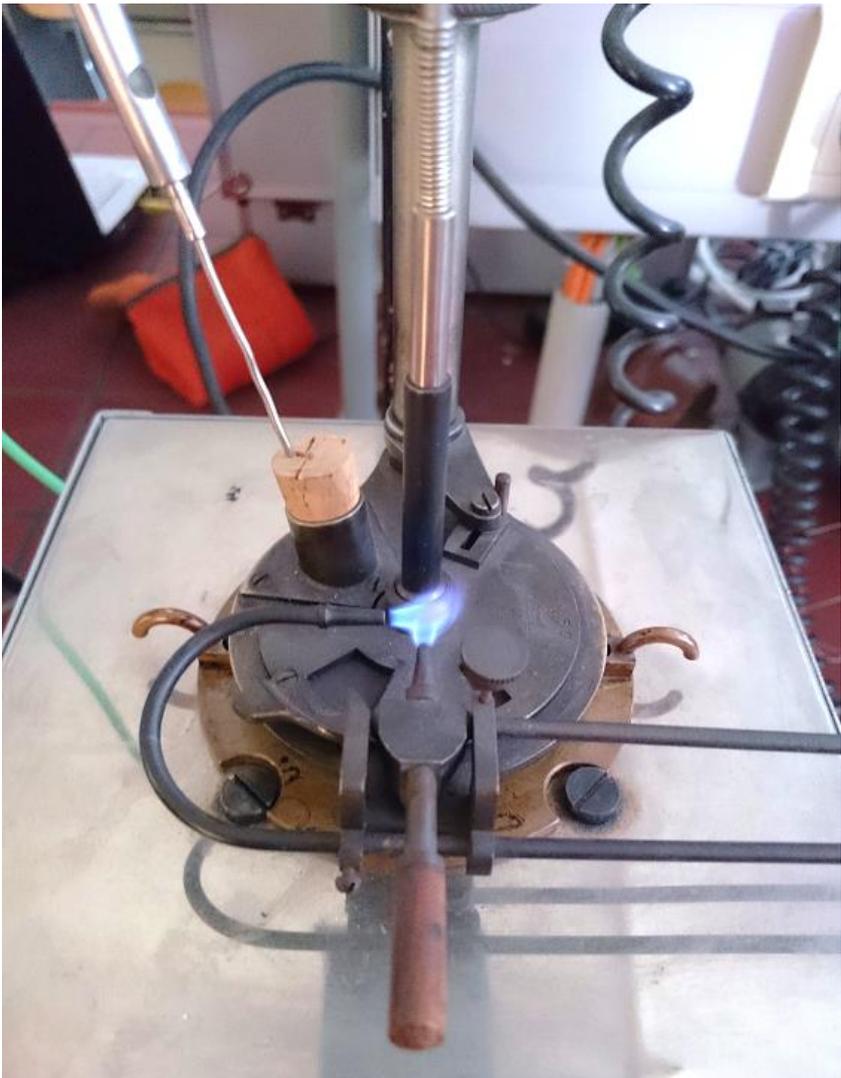


Abbildung 18: Flammpunktbestimmung nach Pensky Martens

5 Ergebnisse / Diskussion

In diesem Abschnitt werden nur die wichtigsten Messwerte aufgelistet. Weiterführende Messwerte sind im Anhang zu finden.

5.1 Ethanol Reformer und Vergleich mit Simulation Matlab/Simulink

Basierend auf einer bestehenden Modellbibliothek wurde ein Brennstoffzellensystem in Matlab/Simulink von einem Kollegen (Bernd Reiter, siehe Masterarbeit „Thermodynamische Analyse eines Ethanol SOF Range Extender Systems“, TU Graz, 2015) aufgebaut. Zuerst wurde der Reformer an Ethanol und Aquanol 40/60 als Brennstoff angepasst. Diese Ergebnisse wurden mit den Werten aus dem realen Versuch am Prüfstand abgeglichen. Dabei wurden alle real angefahrenen Punkte simuliert.

In Abbildung 19 ist der Aufbau der Simulation des Verdampfers und des Reformers in Simulink dargestellt. Eine Gaszusammensetzung wird dem System übergeben und es berechnet unter vorgegebener Temperatur in wenigen Sekunden die Zusammensetzung des Produktgases. Im Vergleich zum praktischen Versuch können hier in kurzer Zeit viele verschiedene Betriebszustände simuliert werden.

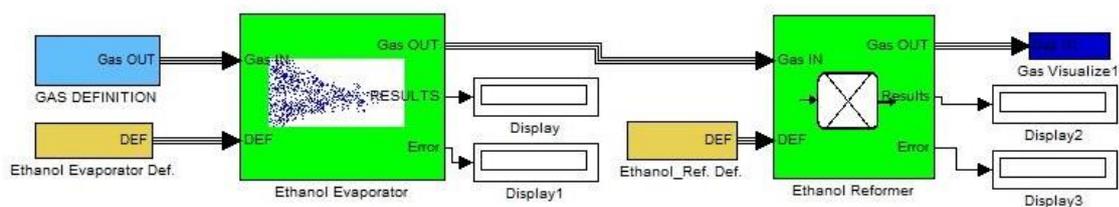


Abbildung 19: Simulation Verdampfer und Reformer in Matlab/Simulink [21]

Die Simulation weist einen Wasserdampfgehalt im Produktgas auf. Dieser ist auch in der Realität zu erwarten und zu beobachten. Die gemessenen Produktgaszusammensetzungen am GC werden auf trockene Luft bezogen. Daher wurde die Produktgaszusammensetzung aus der Simulation auf trockene Luft umgerechnet. In Abbildung 20, Abbildung 22 und Abbildung 23 ist zu sehen, dass die Werte der Simulation und des experimentellen Versuchs bis auf kleine Abweichungen gut übereinstimmen. Die Simulation wurde mithilfe von HSC Chemistry (Programm für chemische Gleichgewichte) validiert [21].

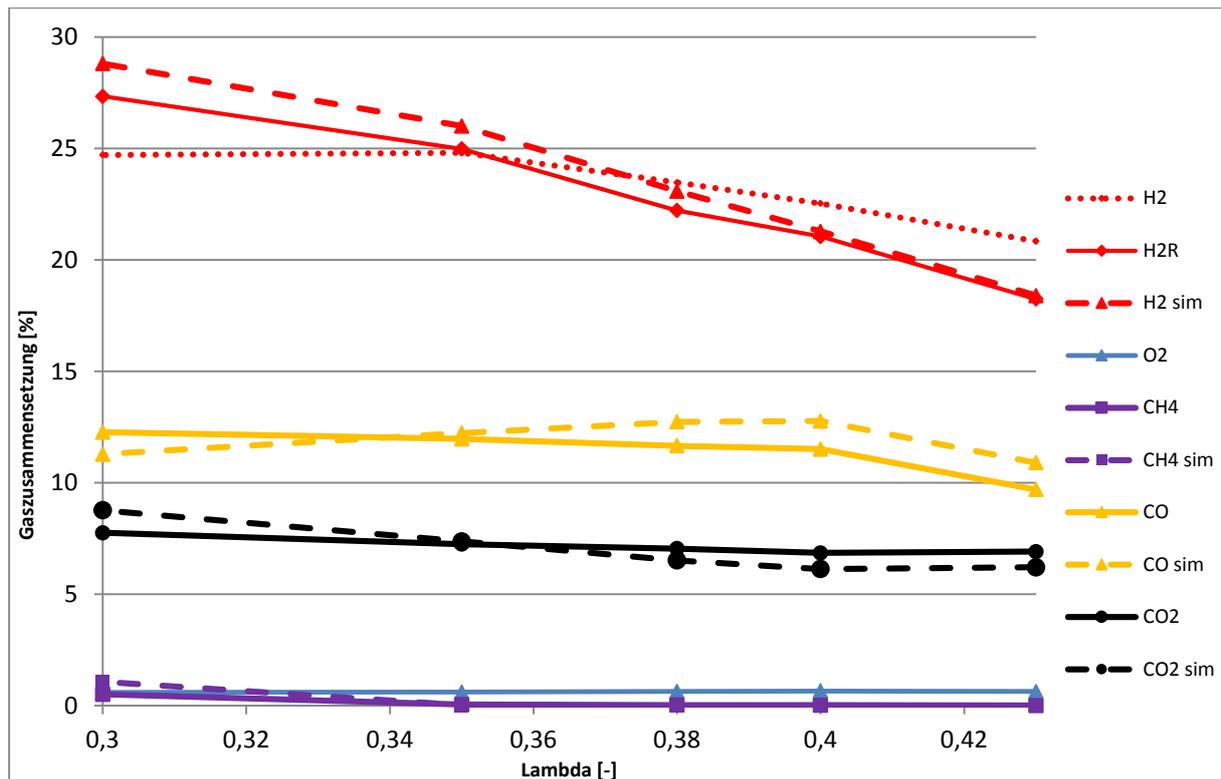


Abbildung 20: Validierung Lambdavarisation (E100; P = 1 kW; R = 0,4)

Es ist deutlich zu sehen, dass H₂-Konzentrationen über 25 % mit dem vorhandenen Trägergas im GC schlecht messbar sind, denn sowohl in der Simulation als auch in der Berechnung von H₂R treten höhere Konzentrationen auf. In der Auswertung am GC sind dabei auch inverse H₂-Peaks zu sehen, die von der Software ohne Korrekturmaßnahmen falsch interpretiert werden - Abbildung 21. In der Simulation entsteht bei geringerem Luftüberschuss mehr H₂ und auch CH₄. Im experimentellen Versuch wird kaum CH₄ gemessen, weil der Katalysator die Bildung verhindert. Bei einem Lambda von 0,43 lag die Temperatur im Katalysator schon bei 950°C. Die Rezirkulation wurde deshalb in diesem Punkt auf 0,55 erhöht um den Katalysator nicht irreparabel zu beschädigen. Darum ergeben sich für Lambda = 0,43 andere Prozessverhältnisse in Tabelle 7. Die Raumgeschwindigkeit variiert in diesem Versuch zwischen 7 600 und 18 000 /h.

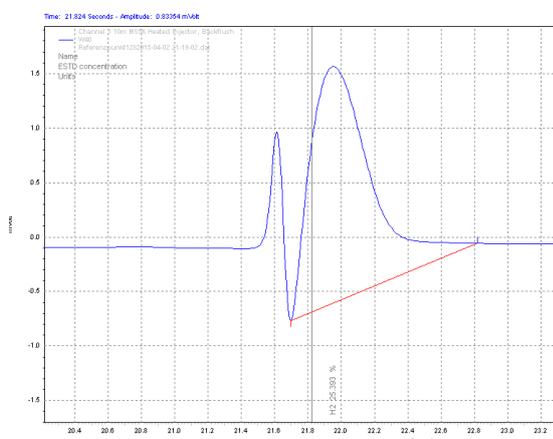


Abbildung 21: inverser H₂-Peak im experimentellen Versuch

Versuch zwischen 7 600 und 18 000 /h.

Da in der Simulation kein elementarer Sauerstoff gebildet wird, wurde in den Diagrammen auf die Darstellung verzichtet. Bei allen Versuchen zeigten sich doch hin und wieder Konzentrationen von bis zu 0,7 % O₂. Da der GC unter anderem mit Umgebungsluft kalibriert wurde, kann dieser Wert auch Argon beinhalten. Als inertes Edelgas ist es aber in solch geringen Mengen für die Brennstoffzelle nicht relevant. Die N₂-Konzentration im Produktgas (bis zu 60 %) wurde hier aufgrund der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

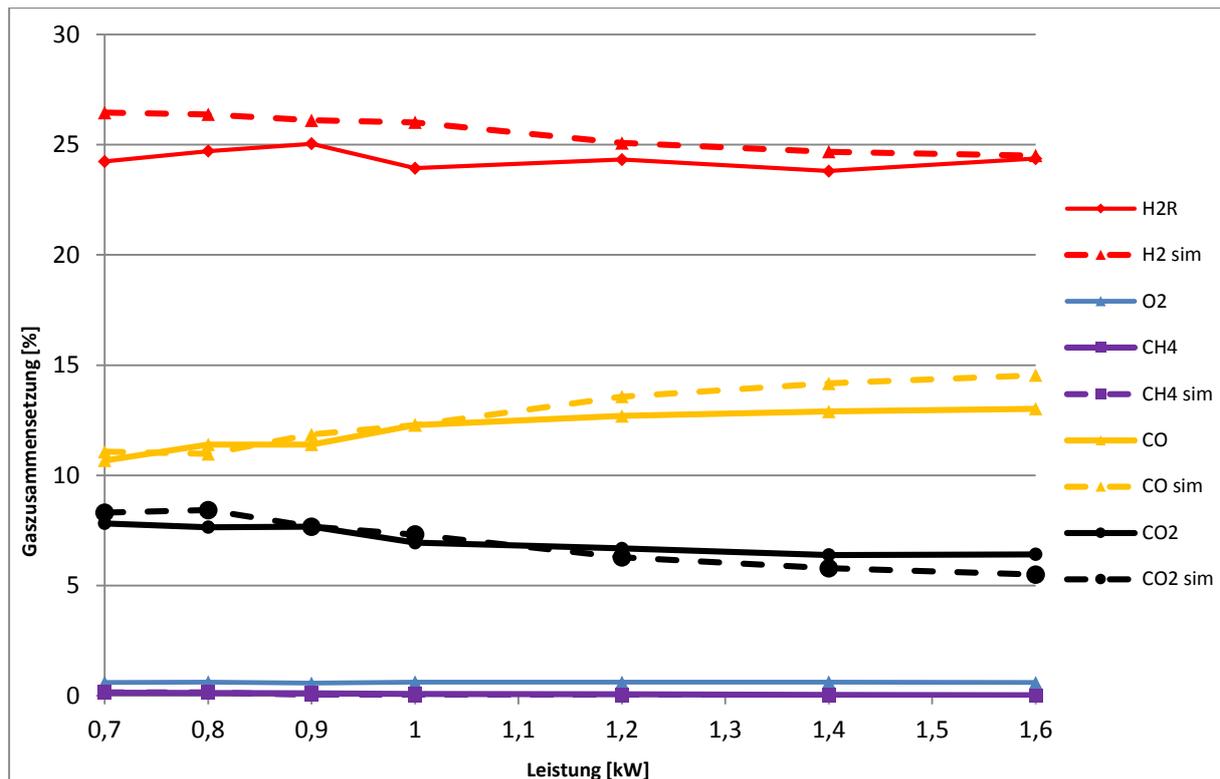


Abbildung 22: Validierung Leistungsveränderung (E100; R = 0,4; Lambda = 0,35)

Bei der Leistungsveränderung wurden nur die absoluten Massenströme verändert. Die Verhältnisse der einzelnen Komponenten zueinander blieben unverändert – siehe Tabelle 8. Wie zu erwarten, ändert sich auch in der Produktgaszusammensetzung wenig. Dennoch kommt es zu Änderungen – die CO-Konzentration steigt mit der Leistung an, während die CO₂-Konzentration absinkt.

Durch den höheren Massenstrom in und durch den Reformer verändern sich die Strömungsverhältnisse. Die Strömungsgeschwindigkeit im Reformer verdoppelt sich mit der Verdoppelung der Massenströme. Gleichzeitig sinkt jedoch die Verweilzeit im Reformer und damit auch im Katalysator. Die geänderten Durchmischungsverhältnisse sorgen also für Schwankungen in der Produktgaszusammensetzung. Die Raumgeschwindigkeit liegt für größere Leistungen bei ca. 25 000 /h.

Die Temperatur im Reformer kann nicht konstant gehalten werden. Die unterschiedlichen Massenströme verlangen nach unterschiedlichen Heizleistungen. Obwohl mit Halbschalen isoliert wurde, ändert sich die Wärmeabstrahlung mit der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit der Gase im Reformer. Es ist aber eine Tendenz zu erkennen. Eine höhere Leistung ergibt im Bereich der partiellen Oxidation grundsätzlich eine höhere Austrittstemperatur.

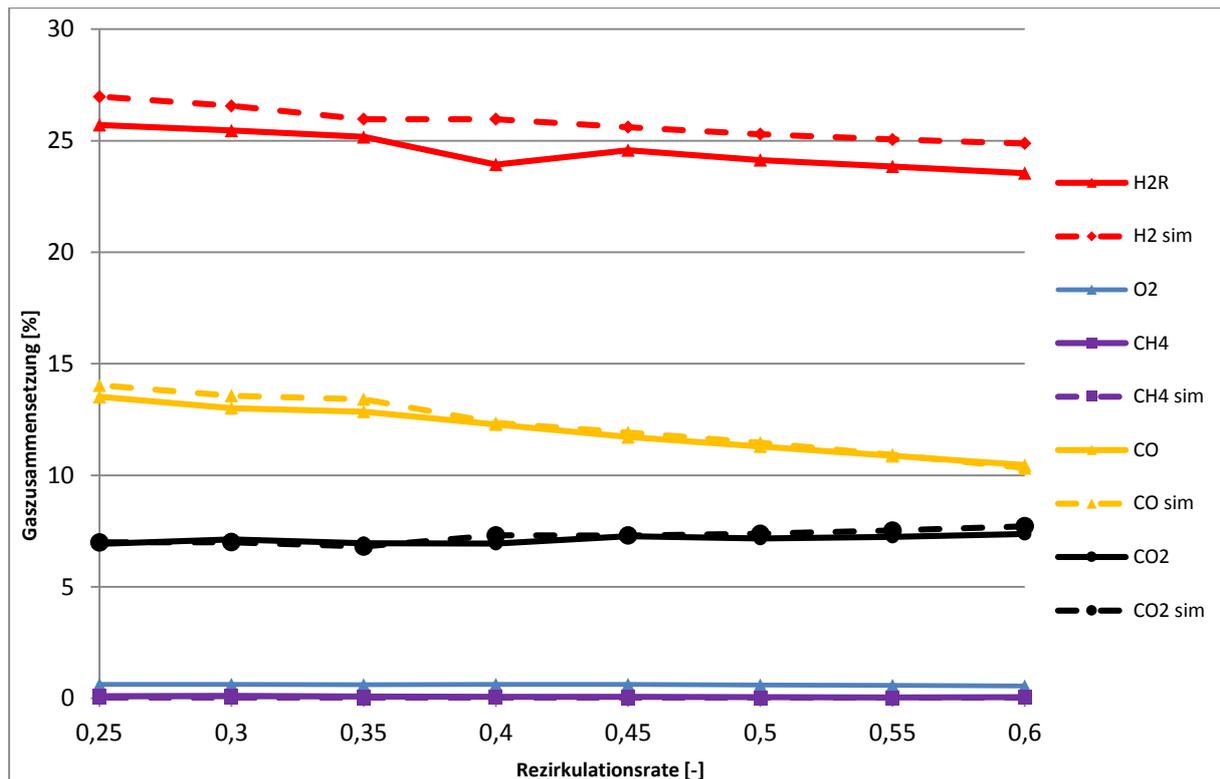


Abbildung 23: Validierung Variation Rezirkulationsrate (E100; P = 1 kW; Lambda = 0,35)

Bei der Erhöhung der Rezirkulationsrate ändert sich sowohl das S/C als auch das S/E Verhältnis, weil mehr Wasserdampf in den Reformer eingebracht wird. Es verändert sich auch die Menge des Abgases. Die H₂- und CO-Ausbeuten sinken bei steigender Rezirkulationsrate. Um ein heizwertreiches Gas zu erhalten ist eine geringere Rezirkulation zu empfehlen. Gleichzeitig läuft der Prozess durch den erhöhten N₂-Eintrag aber stabiler und es werden Temperaturspitzen im Reformer minimiert. Die Raumgeschwindigkeit liegt in diesem Versuch bei ca. 15 000 /h.

Eine Rezirkulationsrate von 0,25 wurde nochmals bei deutlich höherer Temperatur untersucht. Es zeigt sich, dass bei 860 statt 630°C vor dem Katalysator keine messbar höhere H₂-Ausbeute zu erwarten ist.

Der nächste Schritt in der Simulation des Brennstoffzellensystems war die Modellierung eines Verdampfers für Aquanol 40/60. Dieser wurde komplett neu aufgebaut. Der Wärmebedarf für die Verdampfung aus der Simulation stimmt mit den berechneten Werten überein [21].

Die Simulation eines gesamten Brennstoffzellensystems beinhaltet neben den genannten Teilen auch Nachbrenner, Brennstoffzellenstack, Wärmetauscher und Gebläse. Der Aufbau der Simulation ist in Abbildung 24 dargestellt.

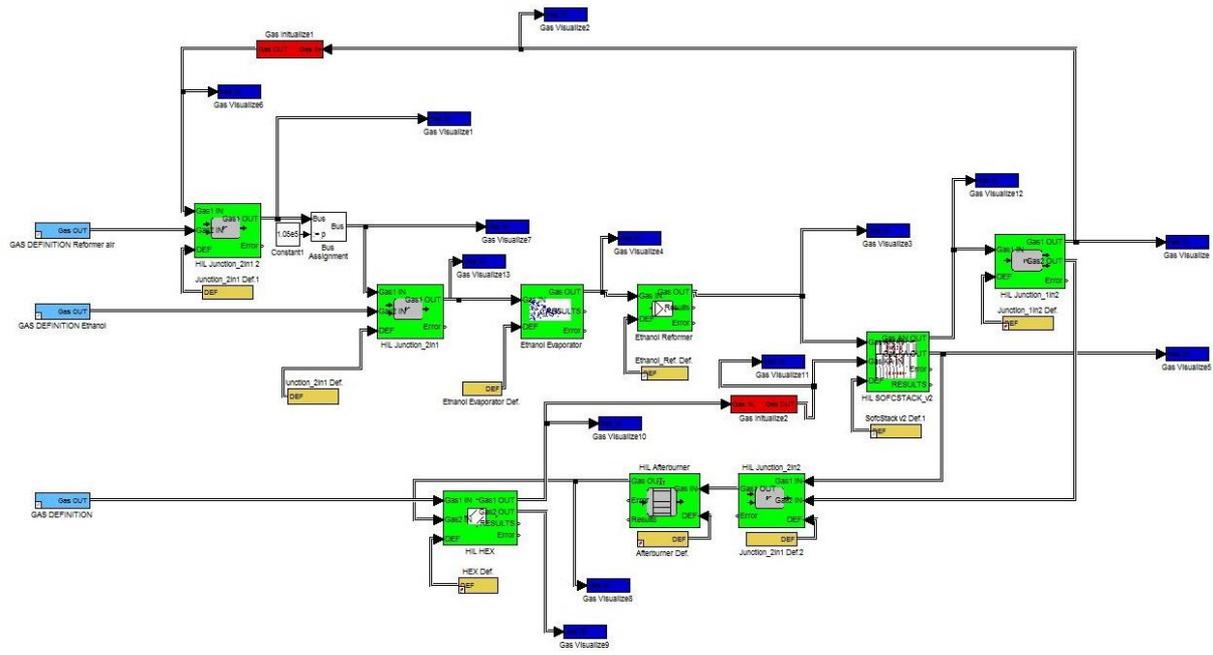


Abbildung 24: Simulation SOFC System in Matlab/Simulink [21]

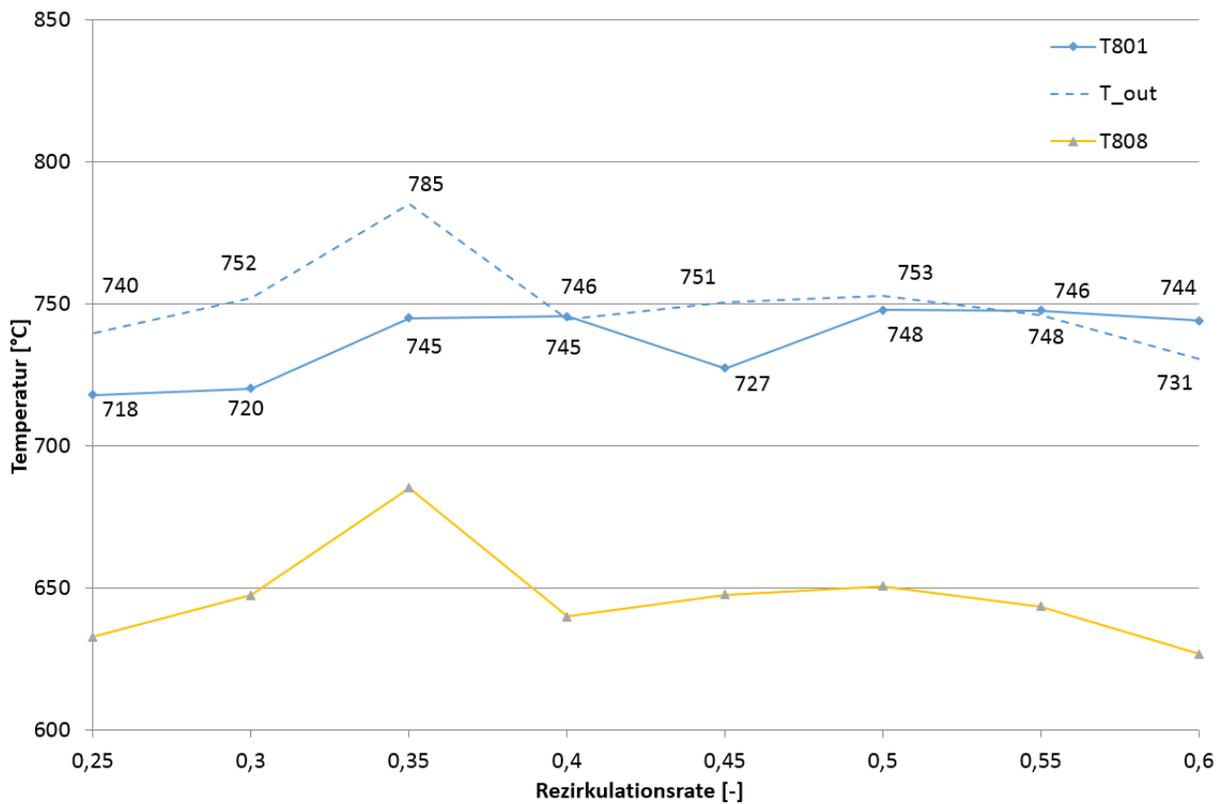


Abbildung 25: Temperaturen bei Variation der Rezirkulationsrate

In Abbildung 25 sind die Temperaturen im Reformer über die Variation der Rezirkulationsrate dargestellt. T808 ist die Temperatur vor dem Katalysator aus dem Versuch. T801 zeigt die Temperatur nach dem Katalysator. T_out ist die simulierte Temperatur am Austritt. Es ist zu sehen, dass im Katalysator eine exotherme Reaktion stattfindet. Die Unterschiede der Austrittstemperaturen sind bis

auf wenige Ausreißer in diesem Versuch gering. Ausgehend vom Referenzwert und beinahe unabhängig von der Rezirkulationsrate stellt sich eine Austrittstemperatur zwischen 720 und 750°C ein. Der Temperaturverlauf über die Lambda- und Leistungsvariation ist im Anhang zu finden.

Der Wärmeverlust in der Simulation wurde mit 525 W angenommen. In mittleren Temperaturbereichen stellt dieser Wert eine gute Abschätzung dar. Bei höheren Temperaturen ist die reale Temperatur nach dem Katalysator oft geringer als in der Simulation. Das lässt darauf schließen, dass der Wärmeverlust mit steigender Temperatur im realen Versuch stark ansteigt. Diese Vermutung deckt sich mit dem Stefan-Boltzmann-Gesetz. Eine von der Temperatur abhängige Funktion zur Berechnung der Abwärme wäre ein weiterer logischer Schritt [22].

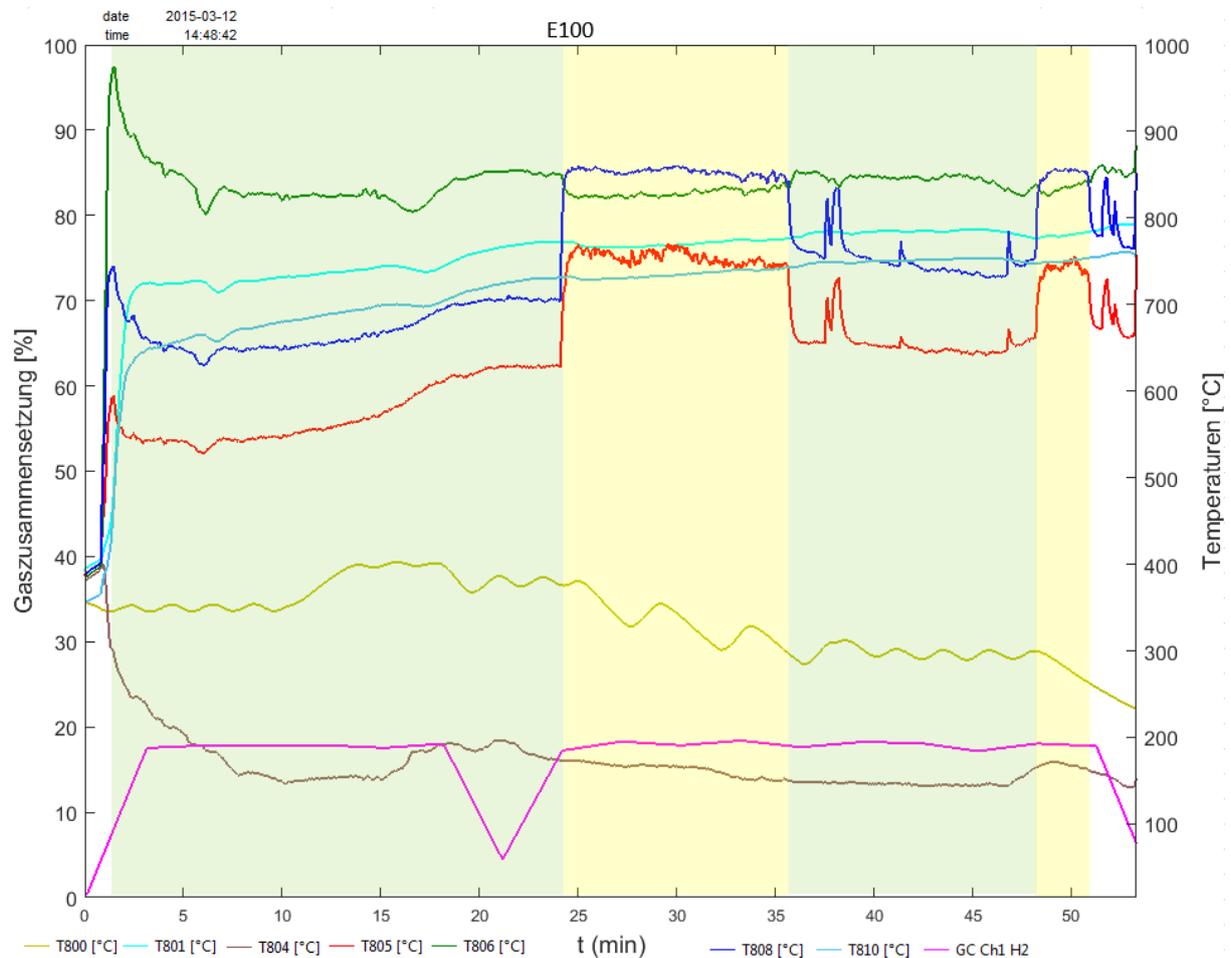


Abbildung 26: Betrieb mit E100 - Temperaturverteilung

In Abbildung 26 ist ein Ausschnitt des Temperaturverlaufs im Betrieb mit reinem Ethanol zu sehen. In den grünen Bereichen sind stark unterschiedliche Temperaturverteilungen im Ethanol Reformer zu beobachten. In den gelben Bereichen steigt die Temperatur vor dem Katalysator plötzlich stark an und ist höher als im Katalysator selbst (blaue Linie über der grünen Linie). Dieses Verhalten kann durch „Zünden“ des Brennstoffs vor dem Katalysator erklärt werden. Es ist jedoch keine Auswirkung auf die H_2 -Ausbeute (pinke Linie) oder die Rußbildung zu beobachten.

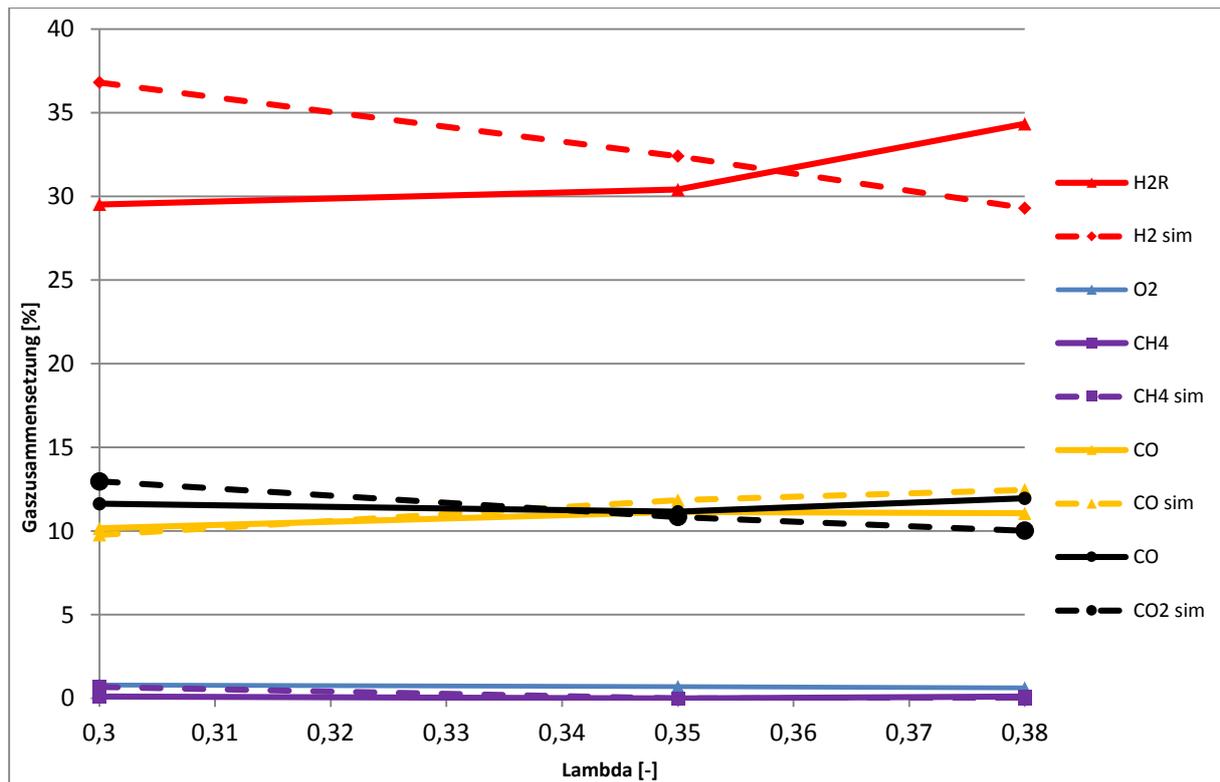


Abbildung 27: Validierung Aquanol 60/40

In Abbildung 27 und Abbildung 28 sind die Vergleiche der experimentellen Ergebnisse mit der Simulation dargestellt. Als Brennstoff wurde erstmals Aquanol verwendet. Die Versuche waren mit Lambda 0,3 – 0,4 geplant. Aufgrund von zu hohen Temperaturen (ca. 950°C im Katalysator) im Reformier wurde die Obergrenze des Luftüberschusses im Versuch Aquanol 60/40 bei 0,38 gesetzt. Die Austrittstemperatur der Simulation ist in diesem Punkt um beinahe 200°C höher als im experimentellen Versuch. Die Abwärme ist in solchen Fällen noch anzupassen. In diesem Versuch weicht die Austrittstemperatur sonst um maximal 50°C ab.

Die H₂-Konzentration des experimentellen Versuchs liegt durchgehend unter den Werten der Simulation. Die Simulation kann auch als theoretisch maximal mögliche Umsetzung betrachtet werden. Damit zeigen die Versuche, dass sie teilweise schon nahe am Optimum laufen. Bei Versuchen mit Aquanol ergaben sich größere Differenzen zwischen Versuch und Simulation. Selbst kleine Abweichungen in Temperatur oder Gaszusammensetzung können Differenzen verursachen.

Die Simulation zeigt in Abbildung 28 eine deutliche CH₄-Bildung. Im Versuch ist diese nicht zu beobachten. Der Katalysator hemmt die Bildung von CH₄, und wird in der Simulation nicht extra berücksichtigt. In diesem Bereich könnte die Simulation noch näher an die Ergebnisse aus dem experimentellen Versuch angepasst werden. In abgeschwächter Form ist dies auch in Abbildung 27 zu beobachten.

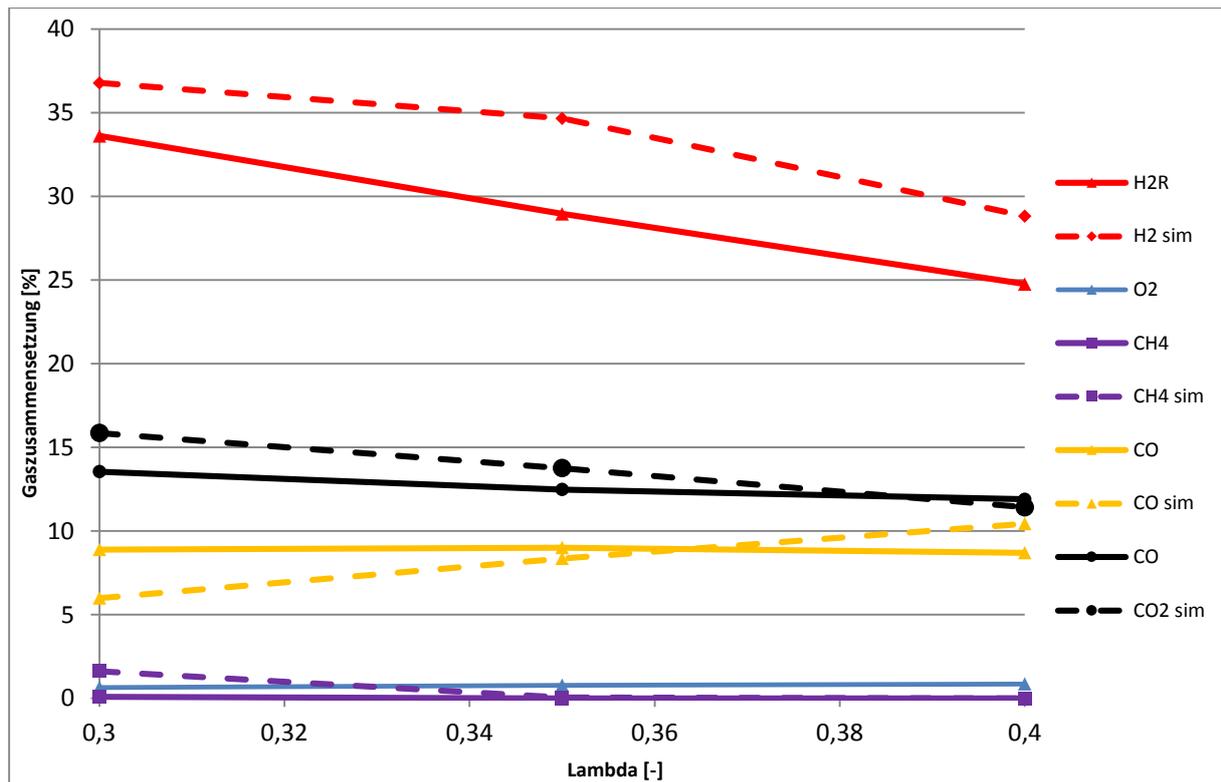


Abbildung 28: Validierung Aquanol 50/50

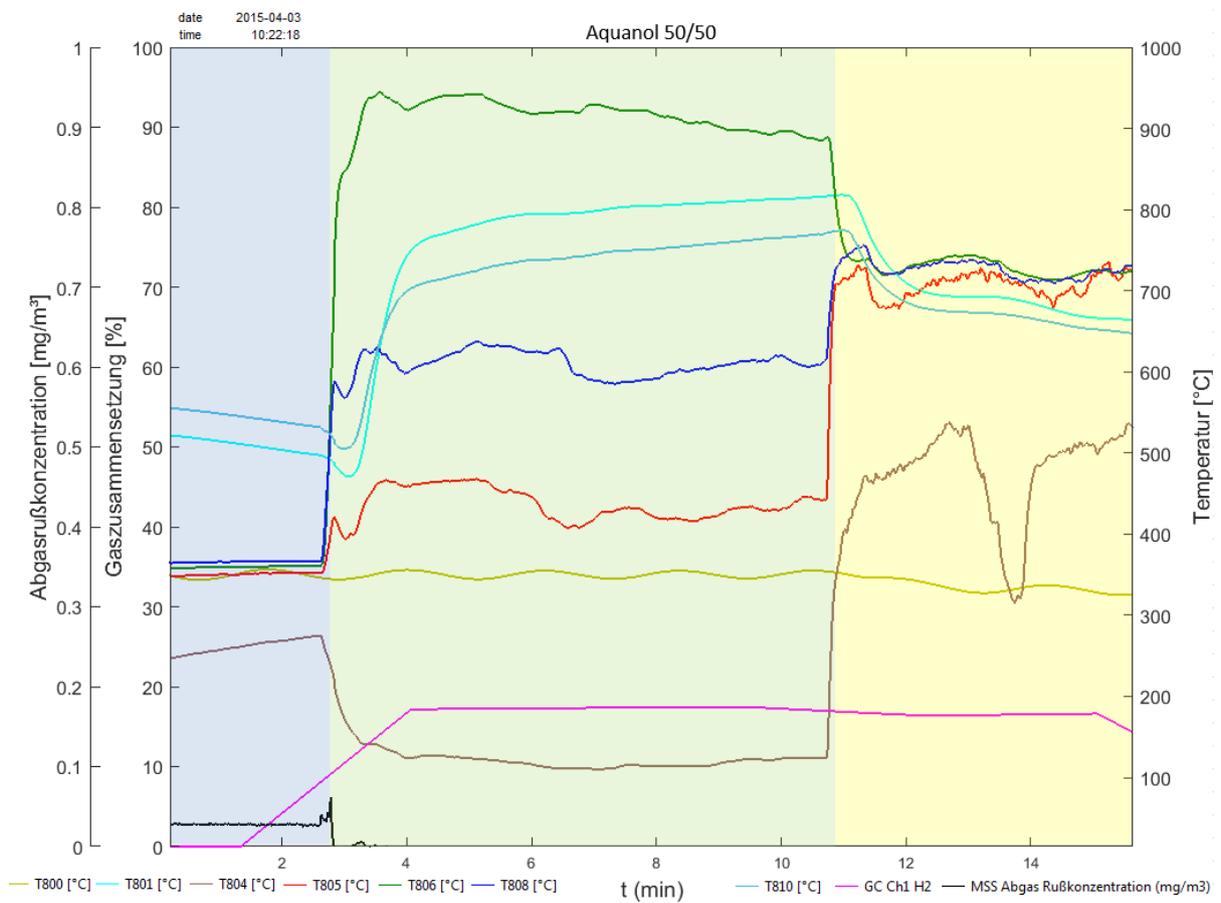


Abbildung 29: Betrieb mit Aquanol 50/50 – Temperaturverteilung

In Abbildung 29 ist ein Ausschnitt vom Betrieb des Ethanol Reformers mit Aquanol 50/50 dargestellt. Im blauen Bereich wurde der Versuch vorgewärmt und es ist Rußbildung zu erkennen (schwarze Linie). Der grüne Bereich markiert den laufenden Betrieb. Während die Rußkonzentration nicht mehr messbar ist, steigt die H₂-Ausbeute auf knapp 20 %. Es ist eine stark ungleichmäßige Temperaturverteilung im Reformer zu beobachten. T804 ist die Temperatur im 1.Segment und pendelt um 125°C. T806 (rund 925°C) wird im, T801 (rund 800°C) nach dem Katalysator gemessen. Der starke Temperaturabfall lässt auf SR (endotherme Reaktion) schließen. Im gelben Bereich „zündet“ die Reaktion und es ist eine gleichmäßigere Temperaturverteilung (T804 steigt, T806 und T801 sinken und nähern sich an) zu sehen. Ob dieser Bereich für die Reformierung besser geeignet ist kann nicht abschließend beurteilt werden. Die Zusammensetzung des Produktgases ändert sich nur unwesentlich. Allerdings ist es möglich, dass die Produktgase durch den geringen Überdruck mehrere Minuten benötigen um am GC anzukommen. Dieses „Zündverhalten“ konnte in vielen Versuchen beobachtet werden – siehe auch Abbildung 26.

In Abbildung 30 ist die Rußbildung im Betrieb mit Aquanol 40/60 unter Luftzufuhr dargestellt. In den grünen Bereichen läuft die Reformierung (rund 20 % H₂, pinke Linie) und es konnte keine Rußbildung festgestellt werden. In den roten Bereichen läuft die Reformierung nicht (keine Brennstoffzufuhr) und es kommt zu minimaler Rußbildung (schwarze Linie, ca. 0,05-0,1 mg/m³).

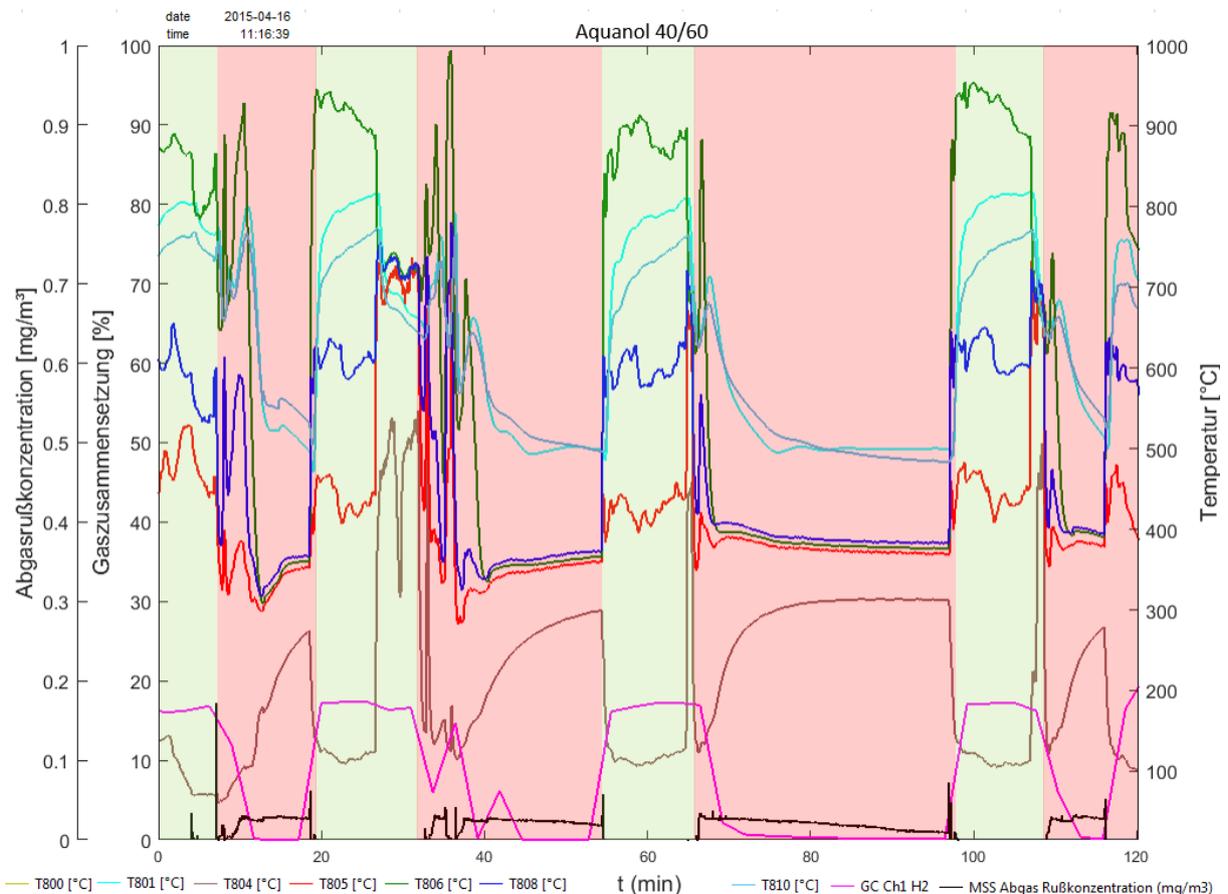


Abbildung 30: Betrieb mit Aquanol 40/60 – teilweise Rußbildung

Aquanol 40/60 konnte mit $\lambda = 0,35$ reformiert werden. Dabei wurden bei einer Temperatur von 690°C rund 27 % H_2 erzeugt. In den nächsten Schritten wurde die Luftzufuhr verringert und λ zwischen 0,3 und 0,4 variiert. Dabei konnten aufgrund der GC-Probleme keine Produktgaszusammensetzungen gemessen werden.

Es wurde versucht mit Aquanol 40/60 unter Luftabschluss SR zu betreiben. Die Temperaturen liegen im Reformer zwischen 550 und 650°C . Es wurde kein Trägergas eingesetzt und es konnten keine Ergebnisse in der Gasmessung erzielt werden. Durch das Verdampfen wird der Brennstoff von seiner flüssigen Form in eine gasförmige Phase überführt. Diese Expansion erhöht den Druck im Ethanol Reformer minimal und sorgt für einen Abtransport des Produktgases. Der Druck ist aber so gering, dass das Produktgas am GC nicht ankommt und nicht messbar ist. Es ist auch möglich, dass durch den hohen Wasserdampfgehalt im Abgas die Messgasleitung durch Kondensattropfen blockiert wird. Der CO -Warnsensor wurde kurz in den Abgasstrom gehalten und zeigte eine Warnung von >1000 ppm CO an.

Es sind noch weitere Versuche für die Findung eines optimalen Betriebspunktes erforderlich. Sinnvoll erscheint aus derzeitiger Sicht der Einsatz eines Injektors zur Einbringung von Brennstoff in das System. Durch die Zerstäubung entsteht eine wesentlich größere Oberfläche und der Wärmeübergang kann dadurch signifikant verbessert werden.

Ein weiterer Ansatz ist, die Energie aus dem Abgas des Brennstoffzellensystems zu nutzen. Die Energie könnte mit einem Wärmetauscher übertragen werden und reicht aus um Aquanol 40/60 zu verdampfen und zu überhitzen. Damit sollte der Energieeintrag aus dem Nachbrenner für die Reformierung groß genug sein und eine Rezirkulation überflüssig machen. Die H-Atome werden über den hohen Wasseranteil im Brennstoff bereitgestellt. Es entfallen sämtliche für die Rezirkulation notwendigen Leitungen und das Rezirkulationsgebläse – siehe Abbildung 31. Die Kosten sinken, das Brennstoffzellensystem wird kompakter und der Wirkungsgrad steigt, weil das Rezirkulationsgebläse eingespart werden kann.

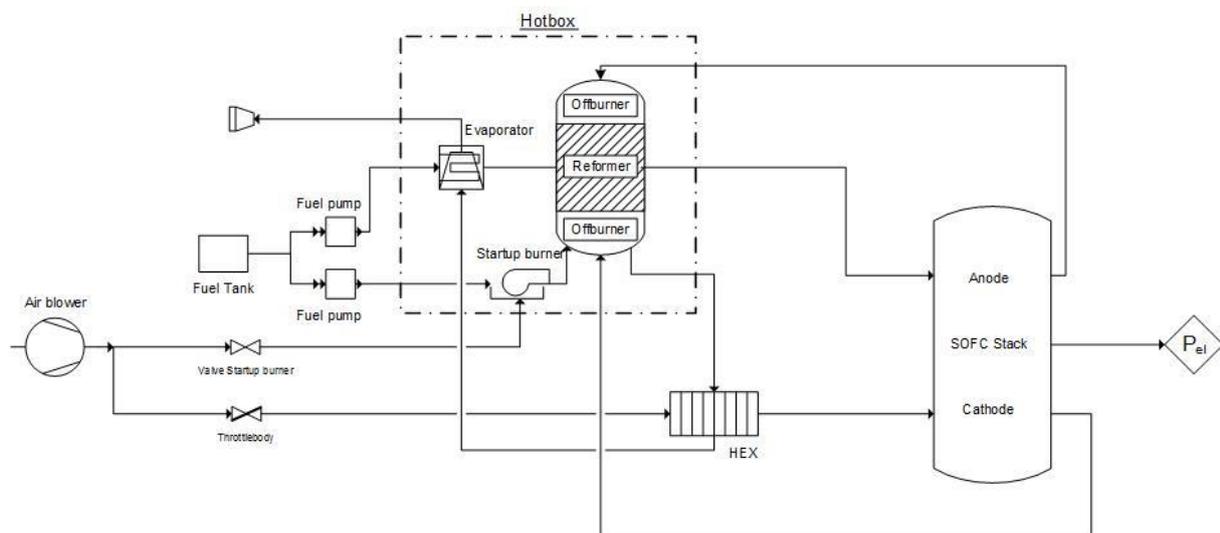


Abbildung 31: 2. Generation APU System – Anpassung: keine Rezirkulation

5.1.1 Messungen Gaschromatograph

Der Gaschromatograph benötigt für eine Gasanalyse etwas mehr als 2 Minuten. Die Gaszusammensetzungen zeigen also jeweils eine Momentaufnahme des am Ende der Messleitung ankommenden Produktgases. Der Mittelwert aus je 3 Messungen (rund 7 Minuten) wurde in der Auswertung verwendet. Damit können kurzzeitige Schwankungen eliminiert werden.

Die Messung des Wasserstoffanteils gestaltete sich insbesondere bei hohen Konzentrationen schwierig. Nach Absprache mit Dr. Vincent Lawlor (AVL List GmbH) wurde folgendes Auswertungsschema angewendet:

Die Spezies (CO, CO₂, CH₄, N₂, O₂) im Produktgas wurden am Prüfstand kalibriert und es wurde angenommen, dass von anderen Gasen keine relevanten Mengen zu erwarten sind. Die Summe der fünf Gase wurde berechnet und der Rest als Wasserstoff angenommen. Diese errechnete Wasserstoffkonzentration wurde als „H₂Rest“ also H₂R bezeichnet. Diese Werte sind näher an der Simulation (bezeichnet als H₂sim) als die gemessenen H₂-Werte.

Die ersten Messungen mit dem GC brachten bereits ein sehr gutes Ergebnis (gemessen: 17 % H₂; nominell: 16 % H₂). Im Verlauf der weiteren Messungen kam es allerdings zu folgenden Problemen:

- ◇ Die Messgasleitung vom Reformeraufbau zum GC ist eine 1/16 Zoll Leitung und kann somit sehr leicht durch Rußablagerungen verstopfen. Es ist keine zuverlässige Messung der Gaszusammensetzung mehr möglich.
- ◇ Der Gasstrom durch die Messgasleitung ist sehr gering. In Folge dessen gibt der Gasstrom sehr schnell seine Wärme an die Umgebung ab und kühlt auf Raumtemperatur ab. Dadurch kann Wasserdampf in der Messgasleitung kondensieren und somit den Gasstrom blockieren.
- ◇ Der leichte Überdruck im Reformier reicht nicht aus, um sicherzustellen, dass stets das aktuell erzeugte Gas auf die Zusammensetzung hin untersucht wird. Versuche am Referenzpunkt zeigten auch 5 Minuten nachdem die Brennstoffzufuhr unterbrochen wurde noch H₂ in der Analyse. Dies deutet darauf hin, dass die Gase eine gewisse Zeit brauchen, um vom Reformier zum GC zu gelangen. Um diesem Problem entgegenzuwirken, wurde am GC eine kleine Pumpe mit Kondensatabscheider verbaut. Diese Pumpe soll sicherstellen, dass stets die aktuelle Gaszusammensetzung am GC vorbeigepumpt wird, und bei einer Messinjektion wird dieser Gasstrom kurz in das GC umgeleitet. Bei Versuchen mit laufender Pumpe wurde überdurchschnittlich viel O₂ (bis zu 20 %) im Gas gemessen. Es besteht der Verdacht auf eine Undichtigkeit im Ansaugsystem. Mehrere Schaltabläufe wie folgt erbrachten keine zufriedenstellende Lösung:
 - GC-Pumpe ein, Messung starten, GC-Pumpe laufen lassen
 - GC-Pumpe ein, mit N₂ spülen, GC-Pumpe aus, Messung starten
 - Messung starten, GC-Pumpe nur zum Injektionspunkt einschalten
 - Messung starten, GC-Pumpe zwischendurch zum Spülen einschalten

Als zuverlässigste Methode stellte sich eine kontinuierliche Gasmessung (150 Sekunden Abstand) heraus. Bei nicht erklärbaren Gaszusammensetzungen wurde die Pumpe kurz zum Spülen eingeschaltet. Dazu wurde der Reformer mit 3000 NI/h N₂ gespült und so leichter Überdruck erzeugt. Die Verunreinigungen lösen sich so teilweise aus der Messgasleitung und es kann wieder eine zuverlässige Gasmessung durchgeführt werden.



Abbildung 32: oben Messgasleitung 1/16“, unten Zwischenstück mit Silikagel

War selbst nach einer Spülung keine aussagekräftige Gasmessung möglich, wurde die Leitung getauscht. Anfangs betrug die Leitungslänge noch ca. 1 m. Nach mehrmaligem Tauschen wurden die Leitungen auf das notwendigste gekürzt – ca. 0,5 m. Zusätzlich wurde die Leitung mittig nach oben gebogen, um etwaigen Kondensattropfen das Abfließen zu erleichtern.

Eine Membran am Agilent Genie-Filter 170 der GC-Pumpe und ein Pumpenschlauch wurden aufgrund von Verschmutzungen ausgetauscht – siehe Abbildung 33 und Abbildung 34.



Abbildung 33: GC-Pumpe Membran alt/neu



Abbildung 34: GC-Pumpe Schlauch alt/neu

Für weitere Reformierungsversuche sollte ein anderes Trägergas (siehe 3.1.6) verwendet werden, welches die Messung von H₂ in höheren Konzentrationen erlaubt und die Sensitivität gegenüber anderen Gasen nicht verringert.

Um weitere Versuche im Bereich der Dampfreformierung (SR) durchzuführen, sollte die Länge der Messgasleitung möglichst kurz gehalten werden. Des Weiteren sollte sie thermisch isoliert oder beheizt werden, um das Auskondensieren zu verhindern.

Die GC-Pumpe sollte instandgesetzt, auf Dichtheit überprüft und notfalls ersetzt werden. Sind auch dann keine zuverlässigen Messungen möglich, muss über den Einsatz eines inerten Trägergases nachgedacht werden. Dieses ist jedoch im mobilen Betrieb nicht verfügbar und kann in weiterer Folge nur zur Charakterisierung der Reformierung im Labor zum Einsatz kommen.

5.2 Startbrenner

Der jeweilige Brennstoff wurde im Versuch auch mit „E“ und „Anteil Ethanolgehalt“ bezeichnet. E60 steht also für Aquanol 60/40. E100 steht für reines Ethanol.

Die Leistungsvariation - also der Betrieb mit reinem Ethanol - des Startbrenners funktioniert problemlos. Die Reihenfolge für die Startprozedur ist essentiell. Nachdem sich der Brennstoff in wenigen Sekunden gleichmäßig am Vlies verteilt hat, und die notwendige Wärme durch die Glühstifte bereitgestellt wurde, kann die Luftzufuhr erhöht werden. So kann der Versuch reibungslos gestartet werden. Bei zu heißen Temperaturen kann der Luftüberschuss erhöht werden, um die Belastung für das Material zu verringern.

In Abbildung 35 sind die Versuchsdaten des Startbrenners zu sehen. Es zeigt sich, dass ein Betrieb von 2-10 kW mit reinem Ethanol möglich ist. Bei geringen Leistungen ist zu sehen, dass die Temperatur bei $\lambda = 2$ weit über 1000°C ansteigt. Die Luftzufuhr wurde auf $\lambda = 3$ erhöht und die Temperatur pendelte sich zwischen 900 und 950°C ein.

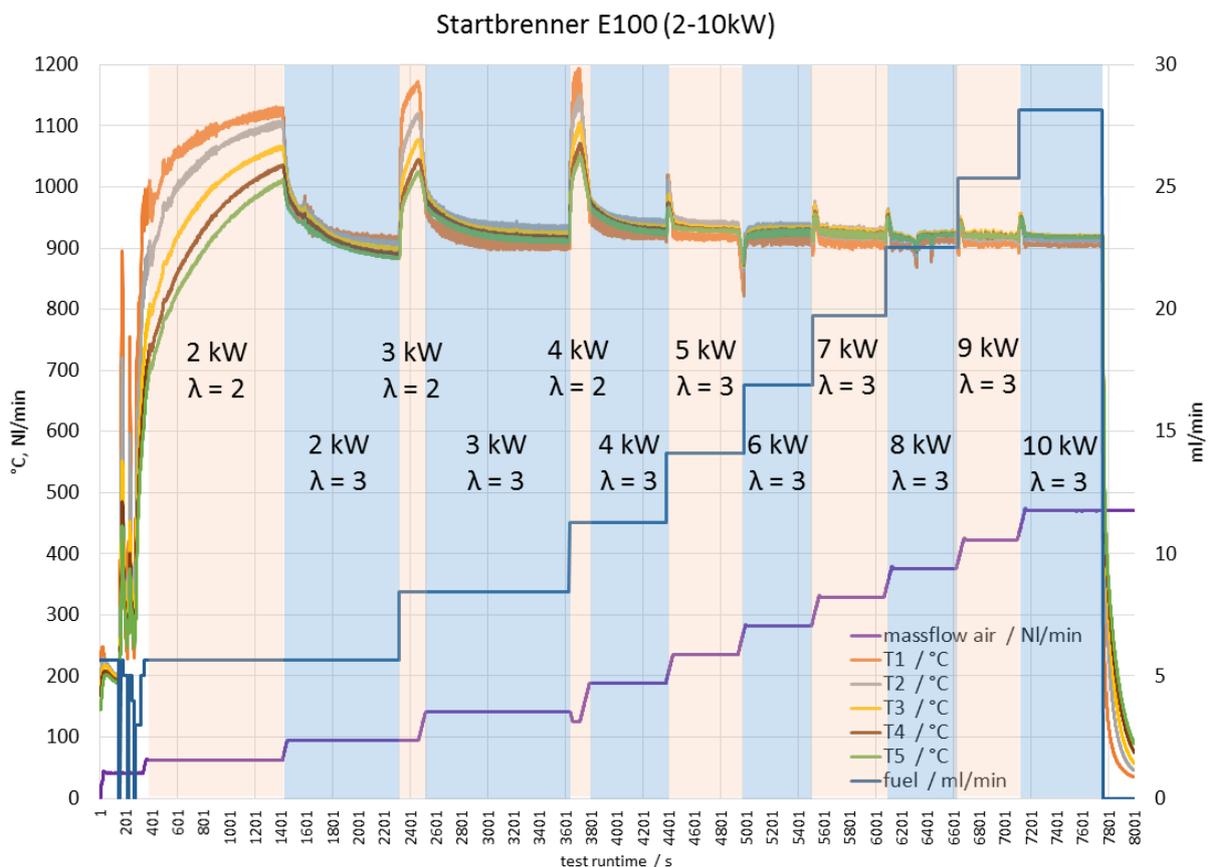


Abbildung 35: Startbrennerversuche E100 (Leistungsvariation)

Die Diagramme der Brennstoffvariationen Aquanol 90/10, 80/20, 70/30 sind im Anhang zu finden. Die Verbrennungstemperatur sinkt mit zunehmendem Wassergehalt, weil die Verdampfungswärme von Wasser aufgebracht werden muss. Bei Aquanol 70/30 sinkt die Verbrennungstemperatur bei $\lambda = 3$ auf rund 500°C ab [23].

In Abbildung 36 ist der Startbrennerversuch mit Aquanol 60/40 dargestellt. Während die Glühstifte eingeschaltet sind, ist die Verbrennung bei geringem Luftüberschuss möglich. Wird allerdings diese zusätzliche Wärmequelle abgeschaltet, erlischt der Startbrenner nach wenigen Minuten. Ein stabiler Betrieb ist, wenn überhaupt, nur bei $\lambda < 1,3$ möglich.

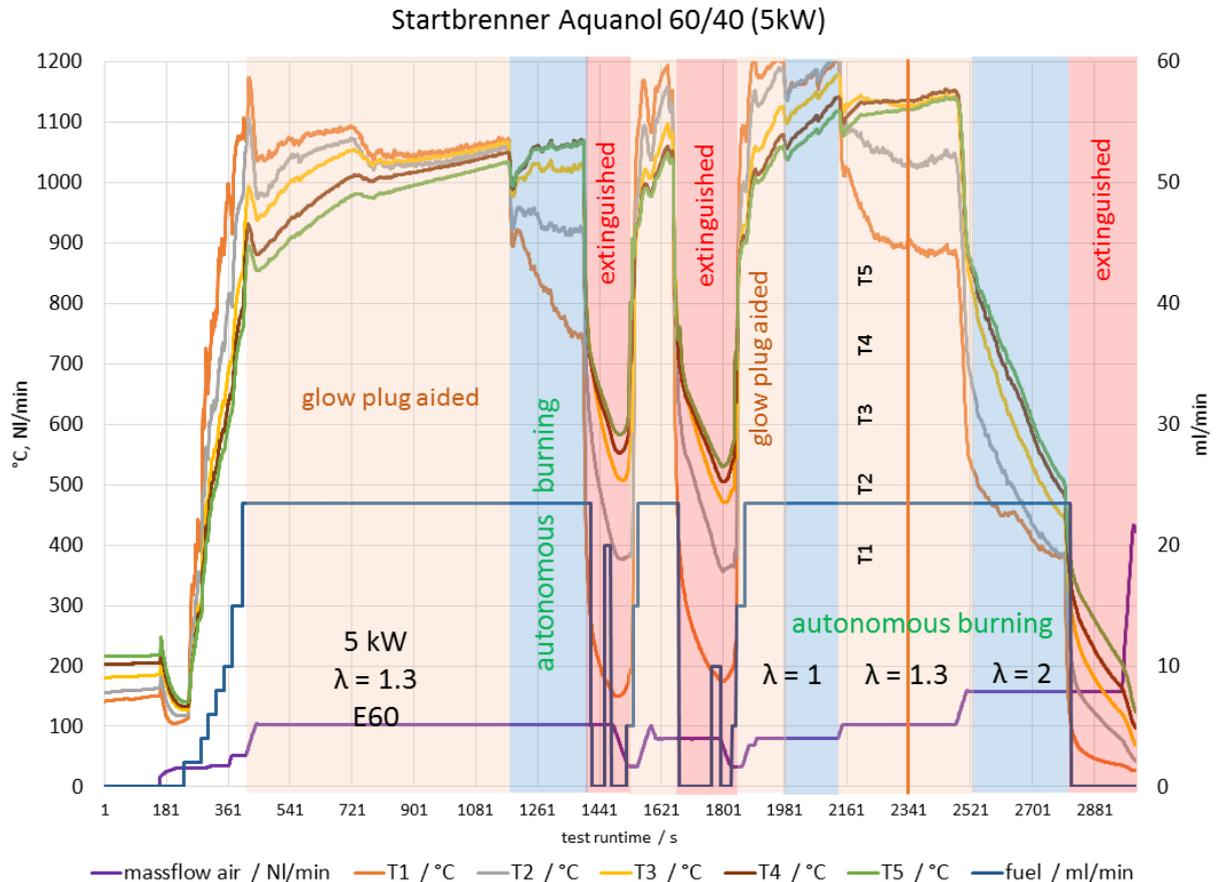


Abbildung 36: Startbrennerversuche Aquanol 60/40 5kW

Die Mischung Aquanol 50/50 und Mischungen mit noch höherem Wassergehalt (Aquanol 40/60) können im Startbrenner nicht mehr gezündet werden.

5.2.1 Flammpunktbestimmung

Die Abschätzung des Flammpunktes nach Pensky-Martens liegt bei einem Umgebungsdruck von 1043 mbar bei $23,7^{\circ}\text{C}$. Da diese Messung auf ca. 600 m Höhe an der Montanuniversität Leoben mit einem älteren Messgerät durchgeführt wurde, ist dieses Ergebnis als Schätzung zu sehen.

Bei Normaldruck (1013 mbar) erniedrigt sich der Flammpunkt um $0,75^{\circ}\text{C}$ und liegt somit bei rund 23°C . Damit fällt Aquanol 40/60 im Sinne der Verordnung über brennbare Flüssigkeiten in die Kategorie „brennbare Flüssigkeiten der Gruppe B“ und - da der Flammpunkt über 21°C liegt - in Gefahrenklasse II: entzündlich [24].

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der Firma AVL List GmbH in Graz werden Brennstoffzellensysteme und deren Teilsysteme untersucht. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Brennstoffen Ethanol und Aquanol 40/60 – eine Mischung aus 40-vol% Ethanol und 60-vol% Wasser. Gegenstand der Untersuchung waren die Einsatzmöglichkeiten dieser Brennstoffe in einem Brennstoffzellen - Range Extender für ein Elektroauto.

Hierfür wurde am Prüfstand ein Ethanol Reformer aufgebaut. Damit konnte reines Ethanol in ein Produktgas (u.a. H₂ und CO) umgewandelt werden. Einflüsse der Variation von Lambda, Rezirkulation und Leistung wurden untersucht.

Auch Aquanol 40/60 konnte reformiert werden. Durch den hohen Wassergehalt gestalteten sich die Reformierung und auch die Gasmessung schwieriger. Im Gegensatz zur katalytischen partiellen Oxidation muss bei diesen Versuchen Wärme mit Heizbändern zugeführt werden, um den endothermen Prozess auf Temperatur zu halten. Für eine vollständige Dampfreformierung ist im Versuchsaufbau eine Wärmemenge von rund 800 Watt notwendig. Im Zuge des technischen Einsatzes im Brennstoffzellensystem soll diese von der katalytischen Nachverbrennung bereitgestellt werden. Für die Dampfreformierung ergibt sich ein bevorzugter Betriebspunkt zwischen 550 und 650°C und einem S/E-Verhältnis größer 4 [6]. Dabei konnten folgende Werte ermittelt werden - Tabelle 13:

Tabelle 13: Ergebnisse Reformierung mit Aquanol

Brennstoff	Lambda	H ₂ R [%]	O ₂ [%]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]	CO [%]	CO ₂ [%]	T [C°]	S/E-Verhältnis
Aquanol 60/40	0,35	30,4	0,7	46,6	0,0	11,1	11,2	659	2,16
Aquanol 50/50	0,35	29,0	0,8	48,7	0,0	9,0	12,5	554	3,24
Aquanol 40/60	0,35	27,4	1,4	51,1	0,0	6,7	13,5	562	4,86

Die Rußbildung wurde mit einem AVL MicroSootSensor untersucht. Im stationären Reformierungsbetrieb konnte keine Rußbildung nachgewiesen werden; sehr wohl jedoch im Bereich von Lastwechseln, also beim An- und Abfahren des Versuchs.

Die Ergebnisse aus dem Versuch wurden mit einer Simulation in Matlab/Simulink validiert. CO- und CO₂-Konzentrationen weichen im Versuch und in der Simulation nur wenig voneinander ab. Die H₂-Konzentration der Simulation liegt praktisch durchgehend über den real gemessenen Werten. Gründe dafür können eine unzureichende Gasmessung oder auch eine unvollständige Umsetzung sein.

Außerdem wurde ein Startbrenner untersucht. Dieser soll im Brennstoffzellensystem in erster Linie den Reformer, aber auch die weiteren Komponenten, auf die erforderliche Temperatur bringen. Dazu sind insbesondere wegen der hohen Verdampfungsenthalpie von Wasser große Heizleistungen notwendig. Es wurden sowohl Versuche mit reinem Ethanol als auch mit Aquanol in verschiedenen Zusammensetzungen durchgeführt. Folgende Schlussfolgerungen konnten gezogen werden:

- Der Startbrenner ist für den Betrieb von 2-10 kW mit reinem Ethanol geeignet.
- Aquanol 60/40 ist im Startbrenner nur unter besonderen Voraussetzungen einsetzbar – es ist ein geringer ($\lambda < 1,3$) Luftüberschuss erforderlich. Es kann keine stabile Verbrennung garantiert werden.
- Aquanol 50/50 kann im Startbrenner nicht mehr gezündet werden.
- Aquanol 40/60 enthält noch einen höheren Anteil an Wasser und kann demzufolge auch nicht mehr gezündet werden.

Für weiterführende Untersuchung ist ein praktischer Versuchsaufbau mit einem kompletten Brennstoffzellensystem zu planen und in Betrieb zu nehmen. Die Versuche können mit der Simulation des gesamten Brennstoffzellensystems abgeglichen werden.

Die Simulation kann im Hinblick auf eine Funktion zur Berechnung der Abwärme noch verbessert werden. Zur leichteren Vergleichbarkeit könnte eine Anpassung der Eingabewerte (Masse in Gramm pro Stunde anstatt Normliter pro Stunde) und die automatische Berechnung des Produktgases als trockene Zusammensetzung eingepflegt werden.

Eine Vorwärmung des Brennstoffs könnte das Startverhalten zumindest geringfügig verbessern. Größere Vorteile - sowohl im Reformier als auch im Startbrenner - würde der Einsatz eines Injektors versprechen. In der Anwendung als mobiles Brennstoffzellensystem muss aber auf Kosten, Bauraum und Komplexität Rücksicht genommen werden. Ein Vlies ist weiterhin ein zuverlässiges und robustes Mittel, um Stoffe zu verdampfen und zu verbrennen.

Aus derzeitiger Sicht ist eine Ethanol-Hochtemperaturbrennstoffzelle noch nicht für die Anwendung als Range Extender im Elektrofahrzeug geeignet. Dazu sind noch nähere Untersuchungen im Speziellen von Brennstoffzellensystemen notwendig. Es können sich durch das Wegfallen der Rezirkulation des Anodenabgases hinsichtlich des Wirkungsgrades Vorteile ergeben. Die Wärme für die Verdampfung des Brennstoffs kann über einen Wärmetauscher aus dem Abgas bereitgestellt werden.

Die Rahmenbedingungen für die Ethanol-Reformierung konnten in der vorliegenden Arbeit bereits festgelegt werden. Es ist jedoch unerlässlich weitere Versuche durchzuführen, um einen idealen Betriebspunkt zu finden. Dieser soll eine stabile, möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung aufweisen um die Werkstoffe zu schonen und außerhalb der Rußbildungszone liegen.

Anschließend muss das Brennstoffzellensystem an die Bedingungen im Fahrzeug angepasst werden. Es muss unempfindlich gegenüber Temperatur-, Luftdruck- und Luftfeuchteschwankungen sein. Bis zur Marktreife muss gezeigt werden, dass eine Vielzahl an Kaltstarts reibungslos möglich ist und eine Dauerbelastung keine nennenswerten Auswirkungen auf die Zuverlässigkeit und Leistung des Brennstoffzellensystems hat.

Sollte sich die Ethanol-SOFC als sehr effizient und robust herausstellen, könnten damit in Zukunft Range Extender für Elektrofahrzeuge vergleichsweise klimaschonend betrieben werden. Auch eine

Verwendung am LKW als Stromversorgung für Nebenaggregate wie Elektrogeräte oder Klimaanlage im „Idle“ Modus ist vorstellbar und wäre entsprechend umweltfreundlich und leise.

Auch wenn sich für Ethanol-betriebene Brennstoffzellensysteme speziell in Nord- und Südamerika Chancen ergeben, werden sie in Österreich in naher Zukunft keine bedeutende Rolle spielen. Dennoch könnte Österreich mit der Erzeugung von Wasserstoff aus Ethanol die Abhängigkeit vom Import fossiler Brennstoffe verringern, neue Technikrends aktiv mitgestalten und einen Beitrag zur Reduzierung von Treibhausgasemissionen leisten.

7 Verzeichnisse

7.1 Abkürzungsverzeichnis

APU	Auxiliary Power Unit	Hilfsaggregat
°C		Grad Celsius
CPOX	catalytic partial oxidation	katalytische partielle Oxidation
etc.		et cetera
GC		Gaschromatograph
SR	steam reforming	Dampfreformierung
SOFC	solide oxide fuel cell	Hochtemperaturbrennstoffzelle

7.2 Literaturverzeichnis

- [1] J. Töpler, Wasserstoff und Brennstoffzelle, J. Lehmann, Hrsg., Heidelberg: Springer Vieweg, 2014.
 - [2] M. Conte, „Hydrogen Economy,“ in *Encyclopedia of electrochemical power sources*, Rome, Italy, Elsevier B.V., 2009.
 - [3] Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena), *Studie zur Frage: "Woher kommt der Wasserstoff in Deutschland bis 2050?"*, 2006.
 - [4] M. Lienkamp, Elektromobilität - Hype oder Revolution?, Berlin Heidelberg: Springer Vieweg, 2012.
 - [5] G. Jungmeier, J. B. Dunn, A. Elgowainy, S. Ehrenberger und R. Widmer, „Environmental effects of the Electric Vehicles worldwide,“ Graz, 2015.
 - [6] G. Rabenstein und V. Hacker, „Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 185, pp. 1293-1304, 2008.
 - [7] D. Cordon, E. Clarke, S. Bayerlein, J. Steciak und M. Cherry, „Catalytic igniter to support combustion of ethanol-water/air mixtures in internal combustion engines,“ Moscow, Idaho, 2002.
 - [8] R. Zahoransky, *Energietechnik*, Berlin Heidelberg: Vieweg, 2013.
 - [9] F. B. Wede, Konzept für eine 10 kW SOEC-Elektrolyseanlage, Masterarbeit TU Graz, 2013.
 - [10] M. Kusnezoff, „Membranes,“ in *Encyclopedia of electrochemical power sources*, Dresden, Elsevier B.V., 2009, pp. 34-50.
 - [11] S. Beyerlein, D. McIlroy, D. Blackketter, J. Steciak, E. Clarke und A. Morton, „Homogeneous charge combustion of aqueous ethanol,“ Idaho, 2001.
 - [12] P. Senthilkumar, Theoretical and experimental investigation of performance and emission characteristics of aquanol in a single cylinder four-stroke diesel engine, Chennai, 2009.
 - [13] J. Lehmann und T. Luschtinetz, Wasserstoff und Brennstoffzellen, Heidelberg: Springer, 2014.
 - [14] Nissan Deutschland, Nissan, 2015. [Online]. Available: <http://www.newsroom.nissan-europe.com/de/de-de/Media/Media.aspx?mediaid=128573>. [Zugriff am 25 April 2015].
-

- [15] A. Borchmann, „Das erste Wasserstoffduell der Welt,“ *Auto Bild*, pp. 34-39, 24 April 2015.
- [16] Toyota Motor cooperation, „Powering the future,“ Toyota, 2015. [Online]. Available: http://www.toyota-global.com/innovation/environmental_technology/fuelcell_vehicle/index.html. [Zugriff am 25 April 2015].
- [17] P. Knapp, VKM-Varianten für den Einsatz als kleiner Range Extender in einem Elektrofahrzeug, Diplomarbeit TU Graz, 2010.
- [18] J. d. P. Peter W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [19] T. Arnold und R. van Loon, *Hydrogen Detection with a TCD using Mixed Carrier Gas on the Agilent Micro GC*, Netherlands, 2013.
- [20] M. Kaltschmitt und H. Hartmann, *Energie aus Biomasse*, Heidelberg: Springer Verlag, 2009.
- [21] B. Reiter, *Thermodynamische Analyse eines Ethanol SOFC Range Extender Systems*, Masterarbeit TU Graz, 2015.
- [22] (GVC), Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, *VDI-Wärmeatlas*, Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2006.
- [23] R. F. Puffing, *Auslegung, Aufbau und Test eines Reformers für ein SOFC-System*, Diplomarbeit FH Joanneum Graz, 2011.
- [24] H. Kern, „Übung zur Anlagensicherheit - Flammpunktbestimmung,“ *Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik an der Montanuniversität Leoben*, Sommersemester 2015.
- [25] H. Eichlseder und M. Klell, *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik*, Graz: Springer Vieweg, 2012.
- [26] P. Bajpai, *Advances in Bioethanol*, New Dehli: Springer, 2013.
- [27] S. Douvartzides und P. Tsiakaras, „Performance of a SOFC Powered with External Ethanol Steam Reforming,“ *Volos, Greece, Ionics 7*, 2001.
-

7.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: 2. Generation APU System für den Betrieb mit Diesel	5
Abbildung 2: Aufbau Brennstoffzelle [8]	6
Abbildung 3: Mögliche Klassifizierung von Brennstoffzellen [8]	7
Abbildung 4: Einteilung Reformierung [6]	8
Abbildung 5: Schnitt Reformer und Nachbrenner in der APU	10
Abbildung 6: Toyota Mirai (links) und Hyundai ix35 Fuel Cell (rechts) [15]	11
Abbildung 7: Schema Toyota Mirai [16]	12
Abbildung 8: Versuchsaufbau MS2 Prüfstand	13
Abbildung 9: Reformer Seitenansicht 1	14
Abbildung 10: Reformer Seitenansicht 2	15
Abbildung 11: Bilanzierung Reformer Segment 1	17
Abbildung 12: Anordnung Temperaturmessstellen im Versuchsaufbau	20
Abbildung 13: inverse H ₂ Peaks [19]	21
Abbildung 14: negative H ₂ Peaks [19]	21
Abbildung 15: Katalysator Lieferant A	21
Abbildung 16: Startbrenner	26
Abbildung 17: glühender Startbrenner am Puma - Prüfstand	27
Abbildung 18: Flammpunktbestimmung nach Pensky Martens	29
Abbildung 19: Simulation Verdampfer und Reformer in Matlab/Simulink [21]	30
Abbildung 20: Validierung Lambdavarisation (E100; P = 1 kW; R = 0,4)	31
Abbildung 21: inverser H ₂ -Peak im experimentellen Versuch	31
Abbildung 22: Validierung Leistungsvariation (E100; R = 0,4; Lambda = 0,35)	32
Abbildung 23: Validierung Variation Rezirkulationsrate (E100; P = 1 kW; Lambda = 0,35)	33
Abbildung 24: Simulation SOFC System in Matlab/Simulink [21]	34
Abbildung 25: Temperaturen bei Variation der Rezirkulationsrate	34
Abbildung 26: Betrieb mit E100 - Temperaturverteilung	35
Abbildung 27: Validierung Aquanol 60/40	36
Abbildung 28: Validierung Aquanol 50/50	37
Abbildung 29: Betrieb mit Aquanol 50/50 – Temperaturverteilung	37

Abbildung 30: Betrieb mit Aquanol 40/60 – teilweise Rußbildung.....	38
Abbildung 31: 2. Generation APU System – Anpassung: keine Rezirkulation.....	39
Abbildung 32: oben Messgasleitung 1/16“, unten Zwischenstück mit Silikagel.....	41
Abbildung 33: GC-Pumpe Membran alt/neu	41
Abbildung 34: GC-Pumpe Schlauch alt/neu	41
Abbildung 35: Startbrennerversuche E100 (Leistungsvariation)	43
Abbildung 36: Startbrennerversuche Aquanol 60/40 5kW	44

7.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Absatzzahlen Europa und Fahrzeugbasispreis Deutschland (Stand 25. April 2015)	11
Tabelle 2: Massenströme Ethanol Reformier.....	15
Tabelle 3: Wärmebedarf Verdampfen von Aquanol 40/60.....	17
Tabelle 4: Übersicht Temperaturmessstellen	19
Tabelle 5: Zusammensetzung Prüfgas.....	20
Tabelle 6: Startwerte für erste Versuche	23
Tabelle 7: Startwerte Lambdavariable.....	24
Tabelle 8: Startwerte Leistungsvariation	24
Tabelle 9: Startwerte Variation Rezirkulationsrate.....	25
Tabelle 10: Startwerte Brennstoffvariation	25
Tabelle 11: Startbrenner Leistungsvariation.....	27
Tabelle 12: Startbrenner Brennstoffvariation.....	28
Tabelle 13: Ergebnisse Reformierung mit Aquanol.....	45

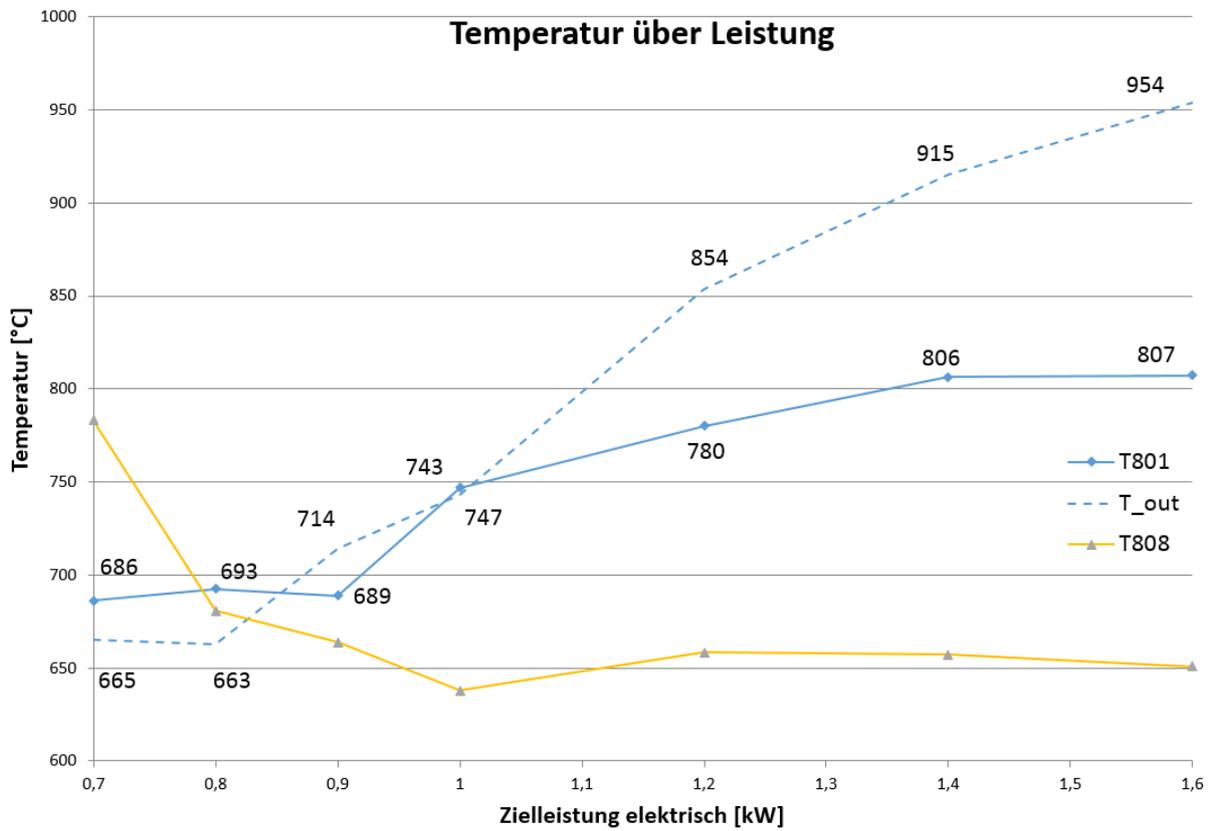
Anhang

Raumgeschwindigkeit des Katalysators für die Versuchsreihen mit E100

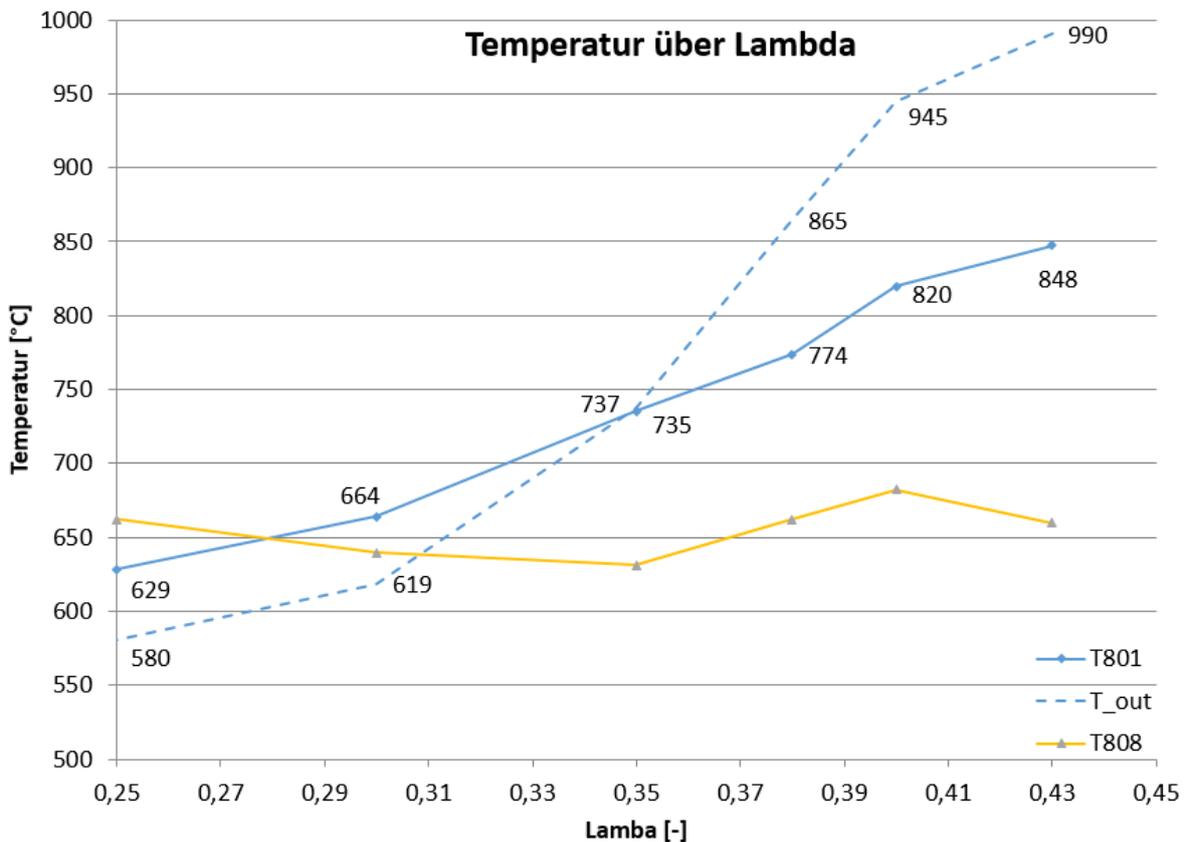
	Gasmenge Produkt [NI/h]	Raumgeschwindigkeit [h]
Lama7	2181	18658
Lama6	1973	16876
Lama5	1923	16447
Lama1	1876	16046
Lama2	1720	14714
Lama3	1310	11210
Lama4	887	7591
P.1	1281	10957
P.2	1490	12749
P.3	1686	14420
P.4	1842	15757
P.5	2231	19086
P.6	2574	22017
P.7	2977	25470
R.1	2038	17430
R.2	1995	17062
R.3	1952	16699
R.4	1921	16436
R.5	1842	15757
R.6	1835	15701
R.7	1789	15303
R.8	1738	14871
R.8-2	1722	14726

Output Lambdavaration	H ₂ R	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Lama7	18,2	0,6	64,4	0,0	9,7	6,9
Lama6	21,0	0,6	59,9	0,0	11,5	6,8
Lama5	22,2	0,6	58,4	0,0	11,6	7,0
Lama1	24,9	0,6	55,1	0,0	11,9	7,2
Lama2	27,3	0,5	51,5	0,5	12,2	7,7
Lama3	23,3	3,2	56,3	0,2	10,8	5,9
Lama4	13,2	11,3	66,5	0,2	4,8	3,7
Output Leistungsvariation	H ₂ R	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
P.1	24,2	0,6	56,5	0,1	10,6	7,82
P.2	24,7	0,6	55,5	0,1	11,3	7,65
P.3	25,0	0,5	55,2	0,1	11,4	7,67
P.4	23,9	0,6	56,1	0,0	12,2	6,94
P.5	24,3	0,6	55,6	0,0	12,7	6,68
P.6	23,8	0,6	56,2	0,0	12,8	6,39
P.7	24,3	0,6	55,5	0,0	13,0	6,42
Output Variation Rezirkulationsrate	H ₂ R	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
R.1	23,5	0,5	58,0	0,0	10,4	7,3
R.2	23,8	0,5	57,4	0,0	10,8	7,2
R.3	24,1	0,6	56,7	0,0	11,3	7,1
R.4	24,5	0,6	55,7	0,0	11,7	7,2
R.5	23,9	0,6	56,1	0,0	12,2	6,9
R.6	25,1	0,6	54,3	0,0	12,8	6,9
R.7	25,4	0,6	53,6	0,1	13,0	7,1
R.8	25,7	0,6	53,1	0,1	13,5	6,9
Output Variation Brennstoff	H ₂ R	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
W4030	29,5	0,8	47,8	0,1	10,2	11,6
W4035	30,4	0,7	46,6	0,0	11,1	11,2
W4038	34,3	0,6	41,9	0,1	11,1	12,0
W5030	33,6	0,7	43,2	0,1	8,9	13,5
W5035	29,0	0,8	48,7	0,0	9,0	12,5
W5040	24,8	0,9	53,8	0,0	8,7	11,9
W6035	27,4	1,4	51,1	0,0	6,7	13,5

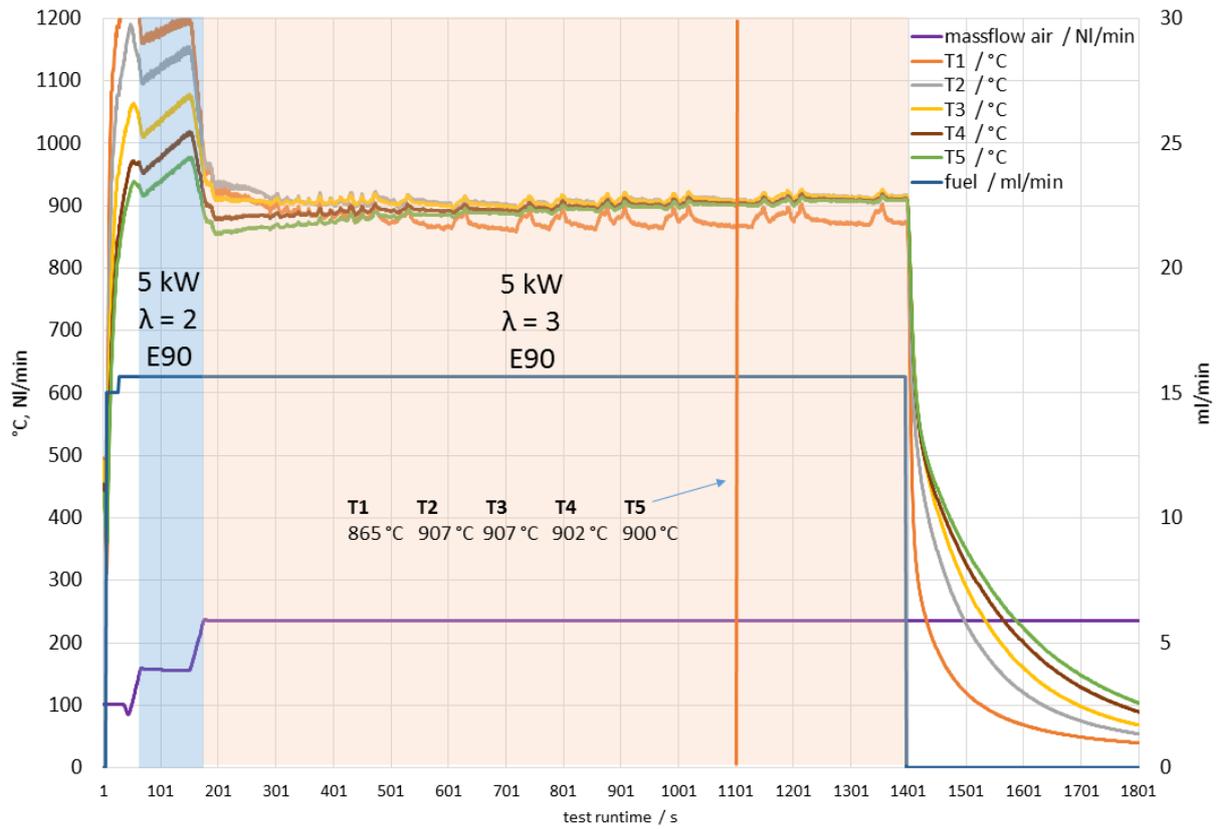
Temperatur am Reformerauslass in der Leistungsvariation



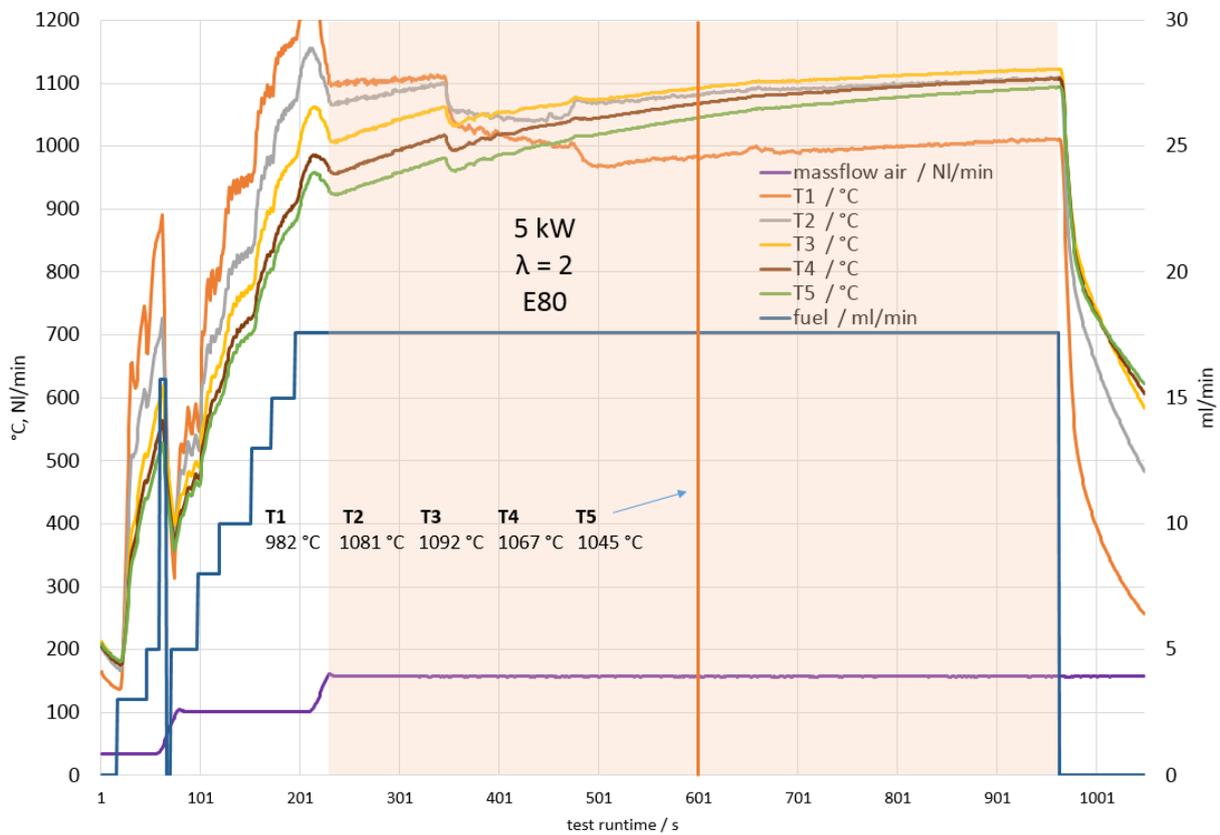
Temperatur am Reformerauslass in der Lambdavariation



Startbrenner Aquanol 90/10 (5kW)



Startbrenner Aquanol 80/20 (5kW)



Startbrenner Aquanol 70/30 (5kW)

