

Abschlussbericht

Betrieb eines 4 kW_e-PEM-Brennstoffzellensystems mit regenerativen Brennstoffen

Michael Specht
Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung (ZSW), Stuttgart

Oliver Sawodny
Universität Stuttgart, Institut für Systemdynamik

Ulrich Nieken
Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik

Förderkennzeichen ZO4B 26010 - ZO4B 26012

Laufzeit: 1.10.2006 bis 31.3.2009

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Programms „Herausforderung Brennstoffzelle“ mit Mitteln aus der Zukunftsoffensive IV des Landes Baden-Württemberg finanziert.

Juni 2009

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Zielsetzung | 4 |
| 2 | Zusammenfassung der wesentlichen Projektergebnisse | 5 |
| 3 | Ergebnisse | 11 |
| 3.1 | Übersicht über die verwendeten Brennstoffe | 11 |
| 3.1.1 | Herstellungsmechanismen der verwendeten Brennstoffe..... | 12 |
| 3.1.1.1 | Methanol | 12 |
| 3.1.1.2 | Dimethylether..... | 13 |
| 3.1.1.3 | Ethanol..... | 14 |
| 3.2 | Untersuchungen zur Ethanol- und DME-Dampfreformierung | 15 |
| 3.2.1 | Versuchsanlage | 15 |
| 3.2.2 | Versuchsdurchführung..... | 17 |
| 3.2.3 | Thermodynamische Betrachtungen | 18 |
| 3.2.4 | Experimentelle Ergebnisse | 21 |
| 3.3 | Faltreformer | 31 |
| 3.3.1 | Voruntersuchungen | 31 |
| 3.3.2 | Auslegung und Analyse | 33 |
| 3.4 | Voruntersuchungen zur Katalysator- und Brennstoffauswahl für den FLOX [®] - Reformer..... | 55 |
| 3.5 | Ergebnisse Brennstoffselektion | 59 |
| 3.6 | Adaption/Testbetrieb FLOX [®] -Reformer mit ausgewähltem regenerativen Brennstoff | 61 |
| 3.7 | Gesamtsystembetrieb (FLOX [®] -Reformer) mit DME..... | 63 |
| 3.8 | Simulationsverbund | 68 |
| 3.8.1 | Gesamtsystemsimulation stationär mit IPSEpro | 68 |
| 3.8.2 | Stationäre Simulation der Systemwirkungsgrade mit IPSEpro | 69 |
| 3.8.3 | Ergebnisse der Wirkungsgradsimulationen..... | 72 |
| 3.8.4 | Teilmodell FLOX [®] -Reformer | 74 |
| 3.8.5 | Regelungstool..... | 77 |
| 3.8.5.1 | Simulation und Validierung des Regelungstools..... | 79 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.8.5.2 | Identifikation und Validierung der Modelle | 86 |
| 3.8.5.3 | Entwurf des Regelungstools | 89 |
| 3.8.6 | Integration und Testbetrieb | 91 |
| 3.8.6.1 | Implementierung der Reglerstruktur im Gesamtsystem | 91 |
| 3.8.6.2 | Integration des Regelungstools in das mit Erdgas betriebene Gesamtsystem | 93 |
| 3.8.6.3 | Integration des Regelungstools in das mit DME betriebene Gesamtsystem | 94 |
| 3.8.7 | Alterungseffekte | 96 |
| 4 | Projektmanagement | 99 |
| 4.1 | Vertrag | 99 |
| 4.2 | Zuständigkeiten / Projektorganisation | 99 |
| 4.3 | Systempflichtenheft | 99 |
| 4.4 | Soll / Ist – Vergleich (Milestones, Zeitplan) | 99 |
| 4.5 | Projektarbeit | 101 |

1 Zielsetzung

Ziel des Projekts war der Betrieb einer 4 kW_e-PEM-Brennstoffzellen-Demonstrationsanlage mit dem dafür am besten geeigneten leicht speicherbaren, nicht-leitungsgebundenen regenerativen Brennstoff. Durch die hocheffiziente Verstromung mit Hilfe der Brennstoffzellentechnologie bei gleichzeitigem Einsatz regenerativer Energieträger wird eine deutliche Emissionsminderung klimarelevanter Gase im Vergleich zur konventionellen Strom- und Wärmegewinnung erreicht.

Als mögliche Brennstoffe kommen dabei Ethanol, Methanol und Dimethylether (DME) sowie Pflanzenöl, Biodiesel und flüssige synthetische Kohlenwasserstoffe in Frage. Im Rahmen des Projektes wurden Ethanol, Methanol und DME vorselektiert und an Hand verschiedener Voruntersuchungen bewertet. Ein bereits erfolgreich mit dem fossilen Brennstoff Erdgas betriebenes System des ZSW wurde auf den ausgewählten Brennstoff modifiziert und betrieben. Als alternatives Reformerkonzept zu dem bisher am ZSW verwendeten FLOX[®]-Reformer wurde der am ICVT entwickelte Faltreformer untersucht und auf den ausgewählten Brennstoff hin ausgelegt. In Zusammenarbeit mit dem ISYS wurden innovative Regelungskonzepte und Betriebsführungsstrategien für den Betrieb des Brennstoffzellengesamtsystems entwickelt.

2 Zusammenfassung der wesentlichen Projektergebnisse

Im vorliegenden Projekt wurde der am besten geeignete regenerative Brennstoff für ein BZ-BHKW mit einer Nennlast von 4,2 kW_e ermittelt.

Mittels Voruntersuchungen die Brennstoff- und Katalysatorauswahl betreffend, durch Gesamtsystemsimulationen sowie durch Betrachtung der Wirkungsgrade bei der Brennstoffherstellung wurden die zur Wahl stehenden Brennstoffe Dimehtylether (DME), Methanol und Ethanol bewertet.

Infolge vergleichbarer Wirkungsgrade bei der Brennstoffherstellung sowie vergleichbarer Ergebnisse bei der Gesamtsystemsimulation ist grundsätzlich jeder der drei Brennstoffe für den Einsatz in einem μ -BZ-BHKW geeignet.

Auf Grund einer unproblematischen Dampfreformierung von DME mit kommerziellen Katalysatoren (bei Temperaturen > 700 °C), einer einfacheren Systemkomplexität (u. a. Medienzufuhr) und vergleichbaren Handhabungs- und Lagerbedingungen wie Flüssiggas wurde im Zuge des Projektes DME für den Betrieb des BZ-BHKWs ausgewählt.

Das auf Basis von realen Versuchsbedingungen entwickelte Regelungstool wurde in das Gesamtsystem implementiert. Der Betrieb der Anlage mit dem Regelungstool war sowohl im Lastwechselverhalten (Erdgas- und DME-Betrieb) als auch in der Reaktion auf Alterungseffekte (DME-Betrieb) erfolgreich.

Die Auslegung des alternativen Reformerkonzeptes (Faltreformer) erfolgte für DME und Ethanol.

Im Folgenden sind die bisherigen Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete kurz zusammengefasst.

Katalysator- und Brennstoffauswahl (Voruntersuchungen am ICVT)

Den Ausgangspunkt bilden umfangreiche experimentelle Untersuchung zur Brennstoff- und Katalysatorauswahl sowohl für Ethanol, als auch für DME. Das Ergebnis war die Bestimmung geeigneter Betriebsbedingungen für beide Brennstoffe an den jeweiligen Katalysatoren und die Ermittlung einer Datenbasis für beide Stoffsysteme, anhand derer die Parameter eines formalkinetischen Ansatzes angepasst wurden (*PREDICI*[®]). Die Ansätze fanden in den Simulationsstudien Verwendung. Anhand der gemessenen Konzentrationsprofile über der Reaktorlänge, konnten sowohl für Ethanol als auch für DME die Reaktionsabläufe aufgeklärt werden. Für die Ethanolreformierung an Nickel-Katalysatoren ergab sich hinsichtlich des möglichen Betriebstemperaturfensters eine deutliche Einschränkung aufgrund deren Tendenz zur Russbildung, für Edelmetallkatalysatoren konnte das Betriebstemperaturfenster deutlich zu niedrigeren Temperaturen erweitert werden. Ein wesentliches Ergebnis ist, dass die Ethanoldampfreformierung an beiden Katalysatoren über das Zwischenprodukt Methan abläuft, dessen Dampfreformierung Temperaturen von 700°C erfordert.

Für die DME-DR haben die Ergebnisse gezeigt, dass diese an Nickel über den Zerfall von DME abläuft wobei Methan entsteht. Dieses wird dann bei höheren Temperaturen zu einem wasserstoffreichen Gas umgesetzt. An Edelmetall-Katalysatoren verläuft die DME-DR über Methanol als Zwischenprodukt, welches dann mit Wasser an wasserstoffselektiven Katalysatoren zu H₂ und CO umgesetzt wird. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich sowohl Ethanol, als auch DME bei ausreichend hohen Temperaturen (>700°C) wie Methan dampfreformieren lassen.

Allerdings lag im Rahmen des Projekts der Schwerpunkt am ICVT auf Untersuchungen der DME-DR im Temperaturbereich bis maximal 400°C. Für diesen Temperaturbereich konnten allerdings bisher noch keine voll geeigneten gewerblichen Edelmetallkatalysatoren getestet werden. Für DME kristallisierte sich als Hauptproblem heraus, geeignete kommerziell erhältliche Edelmetallkatalysatoren zu finden.

Die Umsatzmessungen wurden zudem mit thermodynamischen Gleichgewichtsdaten verglichen, welche mit dem kommerziellen Programm-Tool *Multiflash* für beide Edukte in einem weiten Parameterbereich ermittelt wurden.

Katalysator- und Brennstoffauswahl (Voruntersuchungen am ZSW)

Innerhalb der bisherigen Projektlaufzeit wurden Voruntersuchungen bzgl. der Katalysatorauswahl für die ausgewählten Brennstoffe Dimethylether (DME), Methanol und Ethanol durchgeführt. Dabei wurde die Dampfreformierung von DME und Methanol mit kommerziellen, Nickel-basierten Katalysatoren an einem bestehenden Reaktor hinsichtlich unterschiedlicher s/c-Verhältnisse auf FLOX[®]-Temperaturniveau erfolgreich getestet. Die Gaszusammensetzung des Reformats entsprach jeweils der Gleichgewichtszusammensetzung. Für die Dampfreformierung von Ethanol auf FLOX[®]-Temperaturniveau wurden vier verschiedene kommerzielle Katalysatoren (Ni-

sowie Edelmetallkatalysatoren) untersucht. Die Gaszusammensetzung des Reformats entsprach dabei im Wesentlichen der Gleichgewichtszusammensetzung. Außer Ruß wurden keine weiteren Nebenprodukte detektiert.

Kurzstudie Biomassepotenziale in Baden-Württemberg

In der Kurzstudie wurden die Biomassepotenziale in Baden-Württemberg für die Bereitstellung von Ethanol, Methanol und Dimethylether als Energieträger für Brennstoffzellen in der Hausenergieversorgung ermittelt. Sowohl nutzbare Reststoffe (Stroh, Restholz) als auch Anbaubiomasse wurden in die Potenzialabschätzung miteinbezogen. Für eine Abschätzung des Produktpotenzials aus dem Rohstoffpotenzial wurden z. T. technische Prognosen herangezogen. Dabei zeigt sich für DME in der Zukunft ein sehr großes Potenzial.

Adaption/Testbetrieb FLOX[®]-Reformer mit regenerativen Brennstoffen

Das vorhandene Gaserzeugungssystem, bestehend aus einem FLOX[®]-Reformer mit integrierter Shift-Stufe sowie einer nachgeschalteten Gasfeinreinigung (selektive Methanisierung), wurde auf DME-Betrieb adaptiert und getestet. Dabei konnte in allen charakterisierten Lastpunkten (50 %, 70 % und 100 % Nennlast) ein brennstoffzellentaugliches Reformat (CO-Gehalt <20 ppm) erzeugt werden.

Gesamtsystembetrieb mit regenerativen Brennstoffen

Das Gesamtsystem wurde vollständig auf den Betrieb mit Dimethylether adaptiert und dieser realisiert. Die Untersuchungen des Systems ergaben dabei maximale elektrische Gesamtwirkungsgrade zwischen 28,2 % (Nennlast) und 30,0 % (70 % Last).

Voruntersuchungen und Auslegung Faltreformer

Die Funktionsfähigkeit des Faltreformers hängt in erster Linie von einer effizienten Überlagerung der endothermen Dampfreformierung mit der exothermen Verbrennungsreaktion ab. Die Wärmeversorgung der Reformierung soll innerhalb des Projektes schwerpunktmäßig mit wasserstoffreichem Anodenabgas realisiert werden. In Bezug auf die Auslegung und Analyse des Faltreformers, besteht die wesentliche Herausforderung in der direkten Überlagerung der beiden Reaktionszonen von Verbrennung und Reformierung. Die Tatsache, dass Wasserstoff auch bei niedrigen Temperaturen leicht homogen zündet, erfordert prozesstechnische Vorkehrungen. Dies gilt vor allem für das hohe Temperaturniveau der Ethanol-DR. Folglich wurde die Kopplung der Ethanolreformierung mit der Wasserstoffverbrennung im experi-

mentell in einem Modellreaktor untersucht. Die Arbeiten haben die Realisierbarkeit dieser Kopplung gezeigt. Damit wurde der Weg für die sich anschließenden Auslegungsrechnung der Faltreformer geebnet.

Beim FLOX[®]-Reformer ist die untere Grenze des Temperaturniveaus durch die FLOX[®]-Verbrennung limitiert. Daher ist der FLOX[®]-Reformer auf den Betrieb für $T > 700^{\circ}\text{C}$ beschränkt. Demgegenüber sind im Faltreformer deutlich niedrigere Temperaturen möglich, d.h. der Faltreformer kann hinsichtlich der Betriebstemperatur für den jeweiligen Brennstoff optimiert werden.

Im Rahmen des Projektes wurde eine Reformervariante für Ethanol in der Simulation ausgelegt und analysiert, die den Bereich hoher Temperaturen ($> 700^{\circ}\text{C}$) abdeckt. Der Aufbau des Reformers entspricht dem von Gritsch (Gritsch, 2007) entwickelten Prototypen, wie er auch im Antrag vorgestellt wurde.

Für DME wurde eine Reformervariante in der Simulation ausgelegt und optimiert, welche den Temperaturbereich bis 400°C abdeckt. Der Faltreformer erweitert dadurch das Spektrum der möglichen Einsatzbedingungen.

Für beide Faltreaktoren wurden die dynamischen Modellgleichungen abgeleitet. Die numerische Lösung des resultierenden Gleichungssystems, bestehend aus partiellen Differenzialgleichungen und algebraischen Beziehungen, wurde unter Verwendung der kommerziellen Softwareumgebung gPROMS gelöst.

Hinsichtlich der Auslegung und Analyse der Reformer, wurden ausführliche stationäre und dynamische Simulationsstudien durchgeführt. Die Analysen zeigen die Übertragbarkeit der bisher am ICVT entwickelten Reformervarianten auf die neuartigen Energieträger Ethanol und DME. Die Ergebnisse zeigten eine breite Lastspreizung und eine für den stationären Betrieb schnelle Dynamik.

Gesamtsystemsimulation stationär

Zielsetzung der Arbeiten war die Erweiterung der am ZSW erarbeiteten Simulationsplattform FCSYSpro. Die Modellierung der Wasserstoffversorgung für Brennstoffzellensysteme war bislang nur über die Dampfreformierung von Erdgas zugänglich. Im Zuge des Projektes wurde die Palette der im Reformer einsetzbaren Kraftstoffe um Methanol, Ethanol und Dimethylether ergänzt und die Simulationsmodelle aufgebaut. Bei der auf das System abgestimmten Simulation (im Nennlastfall) ergab sich der höchste Gesamtwirkungsgrad für DME mit 29,6 %.

Regelungstool (ISYS)

Für die modellgestützte Regelung des Brennstoffzellen-Gesamtsystems wurden mathematische Teilmodelle für alle Komponenten des Systems erstellt. Dabei wurden das mathematische Modell und insbesondere das Wärmemanagement des Refor-

mers behandelt. Da das mathematische Modell des Reformers von hoher Komplexität ist, wurden mehrere Detaillierungsstufen vorgeschlagen, die über Experimente validiert werden sollen. Zunächst wurde das mathematische Modell für die Reformierungsstufe vom ICVT erstellt. Dieses Modell ist ein System von partiellen Differentialgleichungen, das über Massen- und Energiebilanzen hergeleitet wurde. Dabei wurden quasihomogene Bedingungen und konstante Wandtemperatur angenommen. Für den angegebenen Teilprozess wurden die Ein-/Ausgangsgrößen festgelegt, die später in Kopplungsbedingungen mit anderen Systemteilen zu berücksichtigen sind. Die Analyse des erstellten mathematischen Modells hinsichtlich des Regelungsentwurfs hat gezeigt, dass das Modell Nichtlinearitäten aufweist, da der Massenstrom des zu reformierenden Gasgemisches der multiplikativ auftretenden Eingangsgröße entspricht.

Des Weiteren wurden mathematische Modelle für alle Komponenten des Systems erstellt. Da die Modelle (Reformer, Shift-Stufe, Methanisierung) aus einer Anzahl nichtlinearer partieller Differentialgleichungen bestehen und diese für eine Simulation per se schwierig zu handhaben sind, wurden Möglichkeiten vorgeschlagen, die Gleichungen mittels einer Ähnlichkeitstransformation zu vereinfachen bzw. das aus Reformer, Shift-Stufe und Methanisierung bestehende Teilsystem identifikationsbasiert zu modellieren.

Zusätzlich wurde eine Regelungsstruktur entwickelt, die den stabilen Betrieb des Brennstoffzellensystems sicher stellt und Robustheit gegenüber Parameterunsicherheiten und –veränderungen besitzt. Die Regelung entspricht dabei der Zwei-Freiheitsgrade-Struktur (2FHG), die aus einem Vorsteuerungsanteil und einer Rückführung besteht. Da die Brennstoffzelle wärmegeführt betrieben wird, ist die Sollgröße die thermische Leistung. Ausgehend von der zu erreichenden thermischen Leistung wird durch eine Systeminversion die Menge an Wasser und Brenngas errechnet, die zur Bereitstellung der Sollleistung erforderlich ist. Schwankungen im Prozess und Fehler in den Parametern (dazu gehören auch Alterungseffekte) werden durch den sich in der Rückführung befindenden Regler ausgeglichen. Damit ist sichergestellt, dass das geregelte System sowohl eine gute Führungsgrößenfolge, als auch hohe Robustheit gegenüber Modellfehlern und Alterungseffekten besitzt.

Das Regelungstool wurde im Gesamtsystem integriert und dessen Funktionsfähigkeit verifiziert. Abhängig vom Sollwert der thermischen Leistung wird der Lastpunkt des Reformers autonom angepasst, um den Wirkungsgrad des Systems hoch zu halten. Das Regelungstool wurde sowohl für den Betrieb mit Methan, als auch für den Betrieb mit DME getestet und verifiziert.

Zusätzlich zum Regelungstool wurde ein Software-Tool entwickelt, das Alterungseffekte im Gesamtsystem (z.B. Katalysatoralterung) erkennt und Maßnahmen einleitet,

um den Wirkungsgrad zu optimieren. Dieses Tool wurde in das Gesamtsystem integriert und verifiziert.

Verwertungshinweis

Eine mögliche Nutzung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit liegt in der zukünftigen Bordstromversorgung (z. B. APUs) im (Schwer-)Lastverkehr. Die Zukunft des mobilen Bereichs ist die Elektromobilität. Die dabei benötigte Energie wird entweder durch Akkumulatoren oder wasserstoffbetriebene Brennstoffzellen erfolgen. Dies ist allerdings nur im PKW-Bereich möglich. Für den Schwerlastverkehr bietet sich Dimethylether als Dieselalternative an. Auf Grund der ähnlichen Eigenschaften lässt sich DME problemlos in Dieselmotoren einsetzen und verbrennt deutlich emissions- und partikelärmer. Durch den Einsatz DME-basierter Brennstoffzellengesamtsysteme lässt sich so die Bordstromversorgung (für Kühlaggregate, etc.) dieser Fahrzeuge deutlich effizienter gestalten als auf herkömmlichen Wege über die Lichtmaschine.

Durch die Integration des Regelungstools in Brennstoffzellengesamtsysteme lässt sich deren Lastwechselverhalten optimieren. Auch ist durch die Adaption an Alterungseffekte eine längere Lebensdauer der Anlage möglich.

Eine weitere Verwertung der Ergebnisse durch Folgeprojekte sowie durch Industriekooperationen wird angestrebt.

3 Ergebnisse

Die jeweiligen Arbeiten wurden im Rahmen eines Verbundprojekts von den einzelnen Projektpartnern (ZSW, ICVT und ISYS) bzw. gemeinsam durchgeführt und sind im Folgenden dargestellt.

3.1 Übersicht über die verwendeten Brennstoffe

Grundsätzlich stehen für die Brennstoffherstellung aus Biomasse drei verschiedene Umwandlungspfade zur Verfügung:

- Thermochemische Umwandlung (Vergasung und Pyrolyse)
- Physikalisch-chemische Umwandlung (Pressung / Extraktion)
- Biochemische Umwandlung (Fermentation)

Die folgende Abbildung gibt einen Überblick über die Möglichkeiten der Energiebereitstellung aus Biomasse.

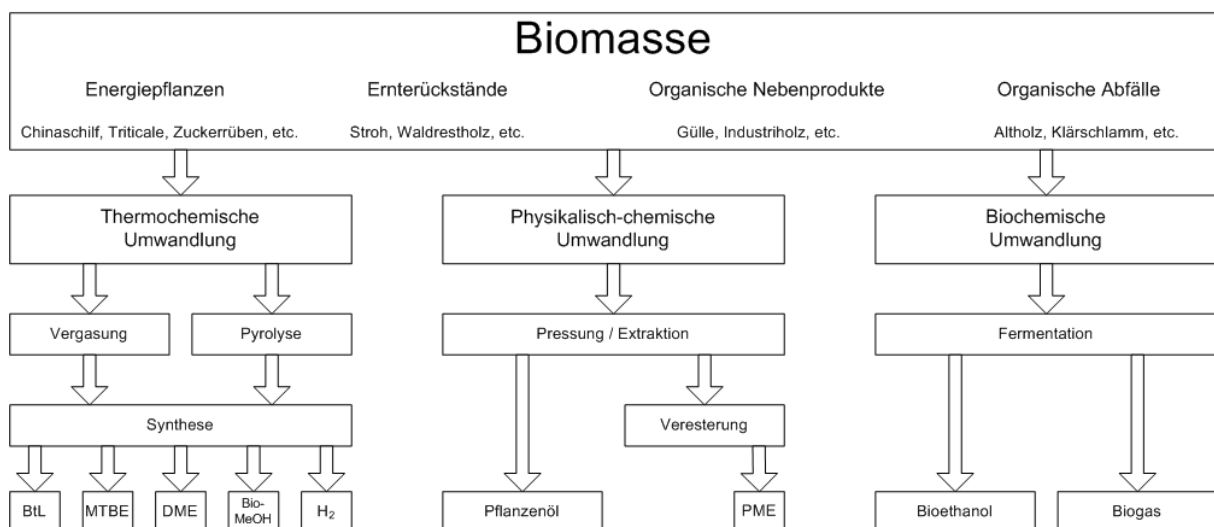


Abb. 3-1: Möglichkeiten der Energiebereitstellung aus Biomasse (adaptiert nach Kaltschmitt et al. 2003 und Quirin et al. 2004).

Als nicht-leitungsgebundene Energieträger für den Einsatz im stationären Bereich kommen dabei Pflanzenöl, Biodiesel und flüssige synthetische Kohlenwasserstoffe sowie Dimethylether (DME), Methanol und Ethanol in Frage. Im Rahmen des Projektes wurden Pflanzenöl, Biodiesel und flüssige synthetische Kohlenwasserstoffe vorzeitig ausselektiert, da deren Flächenerträge ($\text{kWh}_{\text{Kraftstoff}}/\text{Flächeneinheit}$) um den Faktor 1,5 – 3 geringer sind als für DME, Methanol und Ethanol. Auch erscheint die

Erzeugung eines brennstoffzellentauglichen Reformats bei Pflanzenöl, Biodiesel und flüssigen synthetischen Kohlenwasserstoffen nur über einen autothermen Reformierungsschritt realisierbar. Hieraus ergeben sich deutliche Effizienz Nachteile gegenüber der allothermen Reformierung, da das Anodenrestgas nur bedingt prozessintern verwendet werden kann.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der verwendeten Brennstoffe:

Tab. 3-1: Eigenschaften der verwendeten Brennstoffe

| | | Dimethylether | Methanol | Ethanol |
|-----------------------|-------------------|----------------------|-----------------|----------------|
| Heizwert H_u | MJ/kg | 28,4 | 19,7 | 26,6 |
| Molmasse | g/mol | 46,07 | 32,04 | 46,07 |
| Dichte | kg/m ³ | 2,06 (gasf.) | 811 | 806,4 |
| Siedetemperatur | °C | -24,8 | 64,5 | 78,3 |
| Verdampfungsenthalpie | kJ/kg | 463 | 1101 | 839 |

3.1.1 Herstellungsmechanismen der verwendeten Brennstoffe

Für die Methanol- und Dimethylethersynthese kommen nahezu alle kohlenstoffhaltigen Ressourcen (u. a. Anbaubiomasse, Reststoffe etc.) in Frage. Die Herstellung von Ethanol basiert momentan noch auf Anbaubiomasse (in Deutschland v. a. Kartoffeln und Getreide). Für die Herstellung von Ethanol aus Reststoffen (sog. Cellulose-Ethanol) existieren erste Pilotanlagen zu Forschungszwecken.

Im Folgenden werden die Möglichkeiten der biogenen Herstellung der einzelnen Brennstoffe näher erläutert.

3.1.1.1 Methanol

Für die Herstellung des für die Methanolherstellung benötigten Synthesegases kommen u. a. Biogas (durch Dampfreformierung oder partielle Oxidation in Synthesegas umgewandelt) sowie Produktgase aus der thermochemischen Vergasung von Biomasse oder Reststoffen in Frage. Dabei entsteht ein Synthesegas mit den Hauptbestandteilen CO, CO₂ und H₂.

Die Synthese von Methanol erfolgt nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Dieser Prozess findet bei Temperaturen von 220 – 250°C und Drücken von 40 – 110 bar unter Einsatz von Katalysatoren auf Cu/Zn-Basis statt (Höhlein et al. 2003, Möllenstedt et al. 2003). Da das Synthesegas nur bis zu einem bestimmten Grad umgesetzt werden kann, wird ein hoher Kohlenstoffumsatz durch Kreislaufführung des Prozessgases (Recycle-Loop) unter Ausschleusung inerter Gasbestandteile sowie der kondensierbaren Produkte (Methanol, Wasser) erreicht. Das entstandene Rohmethanol wird aus dem Kreislauf ausgeschleust und je nach gewünschtem Reinheitsgrad aufdestilliert.

Eine weitere Möglichkeit der regenerativen Herstellung von Methanol kann durch Zerfall von Pektinen bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe entstehen. Dies allerdings erfordert eine aufwändige Aufarbeitung, da dabei auch ein wasserhaltiges Teerprodukt entsteht.

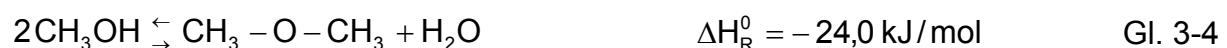
3.1.1.2 Dimethylether

Wie für die Herstellung von Methanol kommt für die DME-Herstellung eine Vielzahl von Ausgangsstoffen in Frage. Dazu zählen biogene Reststoffe (u. a. Holz- und Strohreste sowie Siedlungsabfälle und Abfälle von Zellstoff- und Papierfabriken) genauso wie Anbaubiomasse (z. B. aus Kurzumtriebsplantagen).

Die Synthese von DME kann ein- oder zweistufig (über Methanol als Zwischenschritt) erfolgen. Beim zweistufigen Verfahren (u. a. angewendet von Lurgi) finden die Erzeugung von Methanol und die Dehydratisierung zu DME in getrennten Reaktoren statt. Die einstufige Synthese hingegen bietet ein vorteilhafteres chemisches Verhalten (u. a. angewendet von Haldor Topsoe). Durch das permanente Abreagieren des Methanols zu DME verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Produktseite hin. Dadurch werden ein höherer CO-Umsatz und eine bessere DME-Ausbeute erreicht. Die Reaktion von Synthesegas zu DME erfolgt an Hand folgender Gleichung:



Diese lässt sich in zwei Schritte unterteilen; die Synthese von Methanol (Gl. 3-1 und Gl. 3-2) sowie dessen Dehydratisierung zu DME (siehe Gl. 3-4):



Als Katalysator für die einstufige Synthese kann ein Gemisch aus den üblichen, für Methanolsynthese und Dehydratisierung verwendeten Katalysatoren verwendet werden. Für die Methanolsynthese kommen dabei Cu/Zn-Al₂O₃-Katalysatoren zum Einsatz. Die Dehydratisierungsreaktion läuft an reinem γ -Al₂O₃ oder an verschiedenen Zeolithen wie H-ZSM5 ab.

3.1.1.3 Ethanol

Im Gegensatz zu Ölen, welche direkt aus Pflanzen hergestellt werden können, muss Ethanol durch einen Gärprozess der in Pflanzen enthaltenen Rohstoffe gewonnen werden.

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

Bei stärkehaltigen Rohstoffen wird die enthaltene Stärke durch enzymatische Zerlegung in niedermolekulare Zucker umgewandelt:



Die Umwandlung von Zucker zu Ethanol erfolgt durch Fermentation unter Zugabe von Hefe nach Gl. 3-6.



Die dabei gebildete Maische wird erhitzt und zum Sieden gebracht. Der dabei im Dampfgemisch entweichende Alkohol wird aufgefangen und zu einer wässrigen Ethanolösung kondensiert. Durch Rektifikation der Rohlösung werden bei der Gärung entstandene Nebenbestandteile entfernt und der Rohethanol aufkonzentriert.

Bei der Verarbeitung lignozellulosehaltiger Rohstoffe (Holz- und Strohreste oder Holz aus Kurzumtriebsplantagen) erfolgen die Aufspaltung der Zelluloseketten sowie die Zerlegung in Zucker in einem vorgeschalteten Verfahrensschritt. Dieser Zelluloseaufschluss kann durch Säureaufschluss (entweder in konzentrierter oder verdünnter Form) oder durch enzymatischen Aufschluss erfolgen. Die gewonnenen Zucker werden durch Fermentation in Ethanol umgewandelt. Nicht aufgeschlossene Zellulose, Lignin und ungelöste Reststoffe werden zum Zwecke der Strom- oder Dampferzeugung verbrannt (Schmitz, 2003).

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

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

3.2 Untersuchungen zur Ethanol- und DME-Dampfreformierung

3.2.1 Versuchsanlage

Am ICVT wurde im zu Projektbeginn eine Kinetikanlage für die Untersuchungen an Schüttungskatalysatoren aufgebaut und modifiziert. Die Messstrecke besteht aus einem 33 cm langen Zapfstellenrohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 8 mm (Abb. 3-2, oben). Über fünf Seitenabzüge können die Konzentrationsprofile über der Reaktorlänge aufgenommen werden. Mittels in die Seitenabzüge eingebrachter Thermolemente kann das Temperaturprofil über der Reaktorlänge gemessen werden. Die Bestückung des Reaktors ist in Abb. 3-2 (unten) dargestellt. Im ersten Segment dient eine inerte Kugelschüttung (SiO_2) der Temperierung und gleichmäßigen Verteilung der Edukte. Die weiteren Segmente sind mit Katalysator befüllt. Im Bereich der Seitenabzüge werden einige Kugeln Inertmaterial eingebracht. Dies ermöglicht eine verfälschungsfreie Temperaturmessung und vermeidet, dass katalytisch aktives Material in die Seitenabzüge gelangen kann.

Das Reaktionsrohr ist in elektrisch beheizte Stahlplatten eingebettet, die thermisch voneinander entkoppelt sind, i.e. die Temperatur der einzelnen Segmente kann separat geregelt werden. Dadurch kann ein Temperaturprofil aufgeprägt werden, so dass isotherme Bedingungen auch im Bereich der Reaktionszone eingestellt werden können. Dadurch, sowie aufgrund des geringen Reaktordurchmessers kann ein isothermer Betrieb gewährleistet werden. Somit ist eine einfache mathematische Beschreibung des Reaktors möglich.

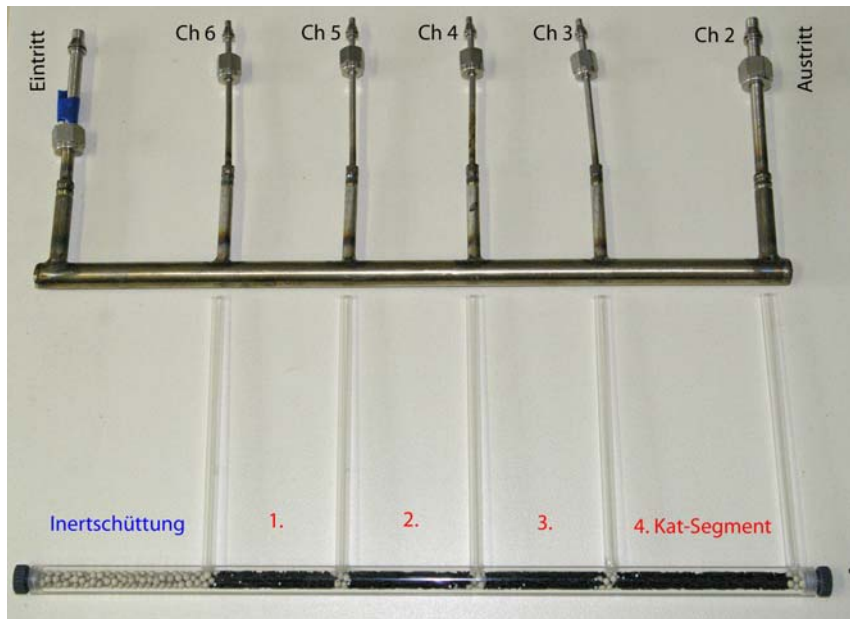


Abb. 3-2: Rohrkinetikreaktor aus Stahl mit Seitenabzügen (oben) und bestücktes Plexiglasmodell (unten).

Die Anlagenperipherie ist in Abb. 3-3 schematisch dargestellt. Die Zudosierung erfolgt über zwei HPLC-Pumpen (Merck-HITACHI L-6200), wobei die Verdampfung in pulsationsfreien Elektroverdampfern (Freund, 2006) realisiert wird. Die Dosierung von DME erfolgt mit einem *Kalrez*-gedichteten thermischen Massendurchflussregler (*Bronkhorst*) Am Reaktoreingang ist ein Hochtemperatur-Drucksensor (*BD-Sensors*) zur Überwachung des Druckverlustes über der Reaktorlänge angebracht. Die einzelnen Seitenabzüge werden über ein beheiztes Multipositionsventil auf die Analyseleitung aufgeschaltet. Das heiße Produktgas wird zur Entfernung kondensierbarer Komponenten über einen eisgekühlten Kondensator geführt und durchströmt anschließend einen Vordruckregler. Für die Messungen wird ein Überdruck von 0,3-0,5 bar eingestellt, so dass eine einfache Durchströmung der Analyseleitung und GC-Probenschleife ermöglicht wird. Die Dosier- und Analyseleitungen sind begleitbeheizt. Bei der Kinetikanlage wurde vor allem auf eine zuverlässige Analytik Wert gelegt, die die Untersuchung der Bildung von unerwünschten Nebenprodukten bei der Dampfreformierung der o.g. Brennstoffe ermöglicht. Die qualitative und quantitative Bestimmung der Produktgaskomponenten im feuchten Gas erfolgt über einen *Thermo Quest Trace* Gaschromatographen (GC), der mit einem WL-Detektor ausgestattet ist. Verwendet wird eine *Haysep T*- und eine *Molsieb 5X*-Säule. Die Messungen mit DME erfolgte mit einem von der Firma *jas* ausgestatteter Agilent-GC vom Typ 7890 A, der mit zwei WLD-Detektoren und einem FID-Detektor ausgestattet ist. Für die Separation der Komponenten im feuchten Produktgas wird eine *Porabond U*-Säule und eine *Molsieb MS4*-Säule eingesetzt.

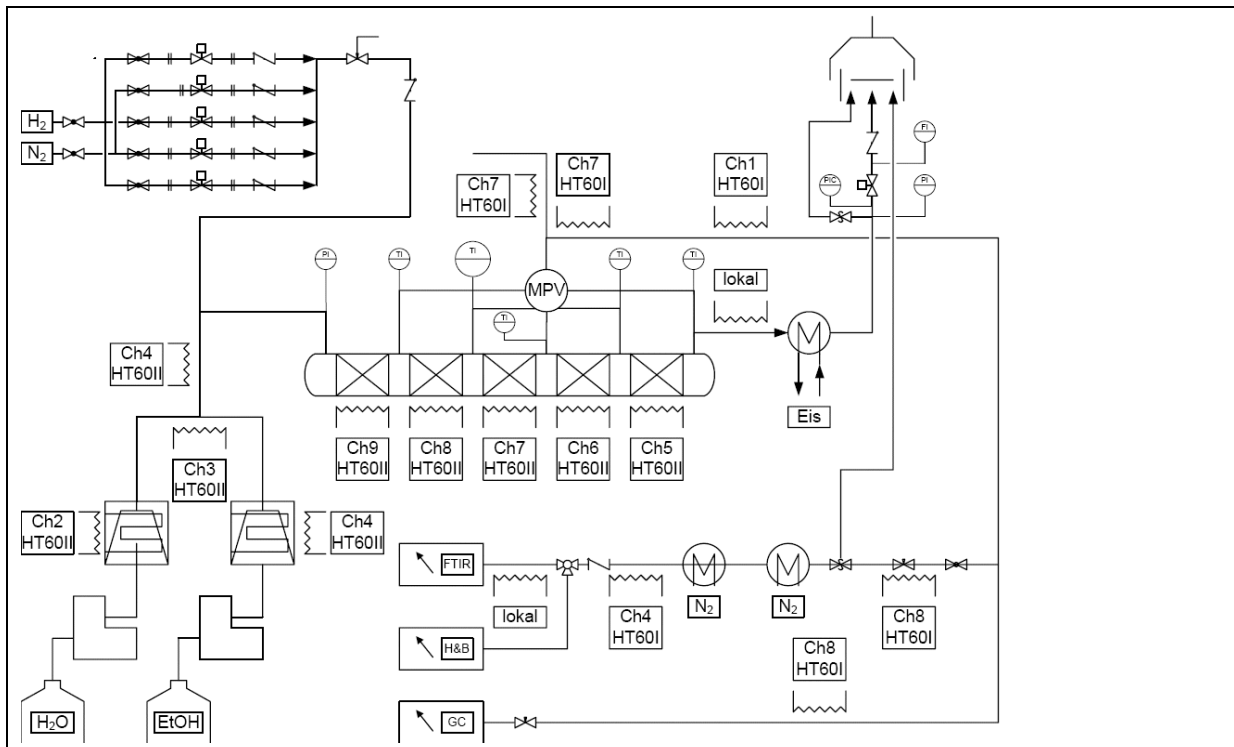


Abb. 3-3: Fließbild der Versuchsanlage, bestehend aus Zudosierung, Messstrecke, Analytik und Abgasnachbehandlung.

Eine online-Analyse des trockenen Produktgases kann über eine NDIR- und WLD-Analytik für die Komponenten H_2 , CO , CO_2 und CH_4 unter Verwendung eines *Hartmann & Braun* Analysators zum Vergleich erfolgen. Hierzu wird das feuchte Produktgas über zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfallen geleitet. Die Kühlfallen sind hierbei in der Gasphase positioniert. Die Kühlfallenposition und die Durchströmungsgeschwindigkeit wurden so gewählt, dass in der Kühlfalle kein CO_2 ausfällt. Dies wurde mittels Prüfgasen überprüft.

3.2.2 Versuchsdurchführung

Die verwendeten Katalysatoren wurden zunächst entsprechend der jeweiligen Vorgaben mit einer H_2/N_2 -Mischung reduziert. Nach Erreichen stationärer Bedingungen (ca. nach 30 min) wurden die Konzentrationsprofile vermessen. Der Ausgangskanal wurde jeweils zu Beginn und am Ende einer Messreihe gemessen um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu überprüfen. Die Güte der jeweiligen Messungen wird anhand der C-, H- und O-Atombilanzen bestimmt. Für Untersuchungen mit Nickelkatalysatoren wurde teilweise zwischen dem Anfahren neuer Betriebspunkte Steaming betrieben um zu gewährleisten, dass der Katalysator in einem definierten Ausgangs-

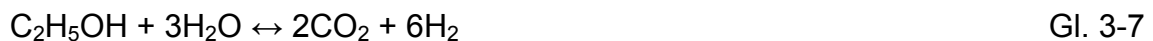
zustand vorlag. Die Inertheit der eingesetzten SiO₂-Inertkugeln wurde im Vorfeld mit einem Testreaktor überprüft und konnte bestätigt werden.

Im Rahmen der hier beschriebenen Arbeiten wurden gewerblich erhältliche Nickel und Edelmetallkatalysatoren verwendet. Für den Betrieb im angestrebten Reformerkonzept mit einer Kopplung zwischen Reformierung und Verbrennung lag der Fokus auf Edelmetallkatalysatoren, die sich durch ihre hohe Temperaturbeständigkeit auszeichnen. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich von 500-700°C, S/C-Verhältnissen zwischen S/C=2-4 und Verweilzeiten zwischen 7200-244001/h bei Umgebungsdruck.

3.2.3 Thermodynamische Betrachtungen

Die experimentellen Aktivitäts- und Kinetikmessungen werden durch thermodynamische Betrachtungen gestützt.

Ethanol besitzt ein hohes H/C-Verhältnis von H/C=3. Im Idealfall können durch dessen Dampfreformierung sechs H₂-Moleküle erhalten werden. Dies ergibt als Bruttoreaktion:



Daraus ist ersichtlich, dass das minimal notwendige S/C-Verhältnis S/C=1,5 beträgt. Gleiches gilt für DME mit einer Bruttoreaktion von



Anhand der Betrachtung der Gleichgewichtszusammensetzung konnte eine erste Abschätzung über den Einfluss der Betriebsparameter auf die zu erwartende Produktgaszusammensetzung erfolgen.

Für Ethanol und DME wurden die Gleichgewichtskonzentrationen für Temperaturen zwischen 200-800°C und S/C-Verhältnisse zwischen S/C=1,5-4 berechnet. Hierzu wird das kommerzielle Software-Tool *Multiflash* eingesetzt. Abb. 3-4 zeigt exemplarisch die Gleichgewichtskonzentrationen der Ethanoldampfreformierung über der Temperatur für S/C = 2, 3 und 4.

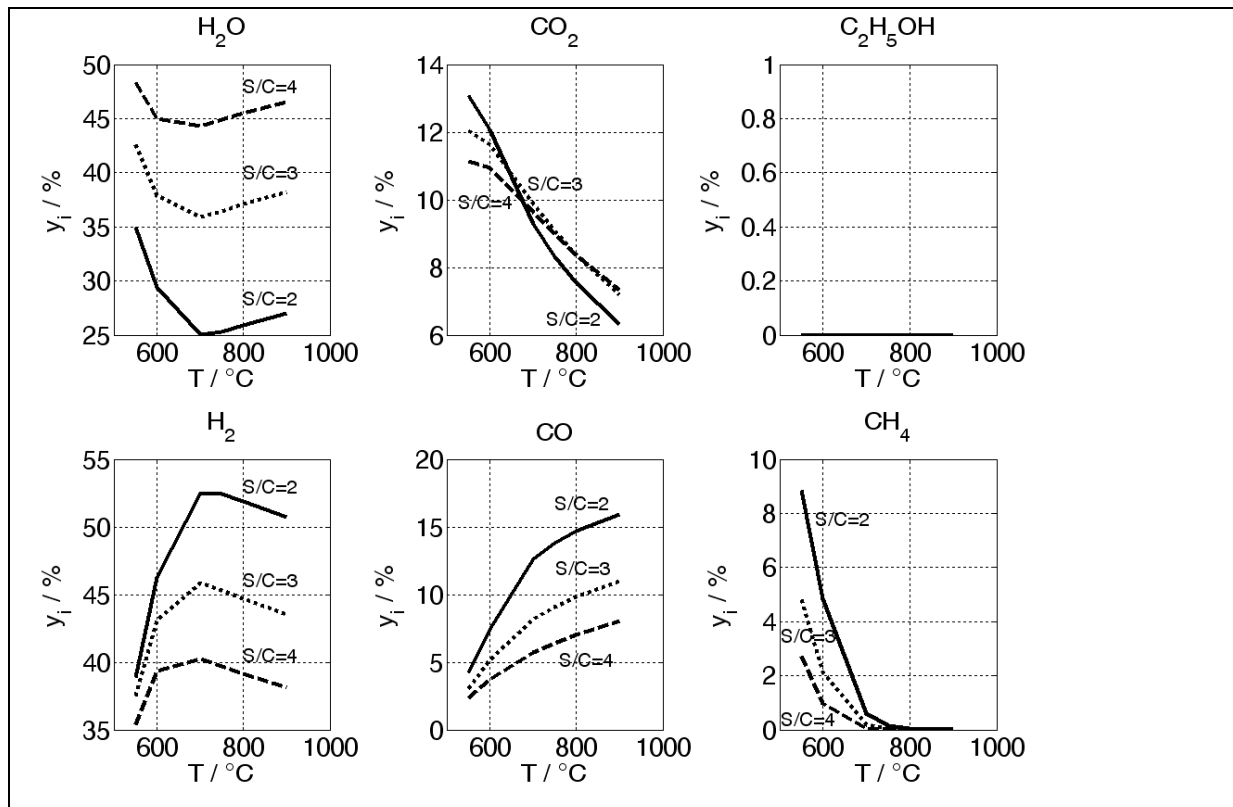


Abb. 3-4: Gleichgewichtskonzentrationen für die Ethanol-DR in Abhängigkeit der Temperatur für S/C= 2, 3 und 4.

Ethanol ist im gesamten Temperaturbereich vollständig umgesetzt. Die Wasserkonzentration sinkt für alle S/C-Verhältnisse bis zu einer Temperatur von 700°C. Ab 700°C steigt die H₂O-Konzentration wieder leicht an. Dies korrespondiert mit dem Verlauf der CH₄-Konzentrationen. Bis 700°C sinkt die Methankonzentration zusammen mit Wasser ab. Ab 700°C ist fast kein Methan mehr im Produktgas enthalten. Mit zunehmender Temperatur steigt die CO-Konzentration weiter an, während die Wasserstoffkonzentration leicht abnimmt. Dies weist auf die umgekehrte Wassergasshift-Reaktion (rWGS) hin. Die CO₂-Konzentrationen sind bei niedrigen Temperaturen am höchsten und sinken kontinuierlich mit zunehmender Temperatur. Entsprechend der positiven Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes bei überstöchiometrischer Wasserzugabe sind bei höchstem S/C-Verhältnis die CO- und CH₄-Konzentrationen am geringsten. Für Wasserstoff zeigt sich, dass der Verdünnungseffekt durch die erhöhte Wasserzugabe einen größeren Einfluss besitzt, als die positive Gleichgewichtsverschiebung, so dass die H₂-Konzentrationen für das kleinste S/C-Verhältnis von S/C=2 am höchsten sind.

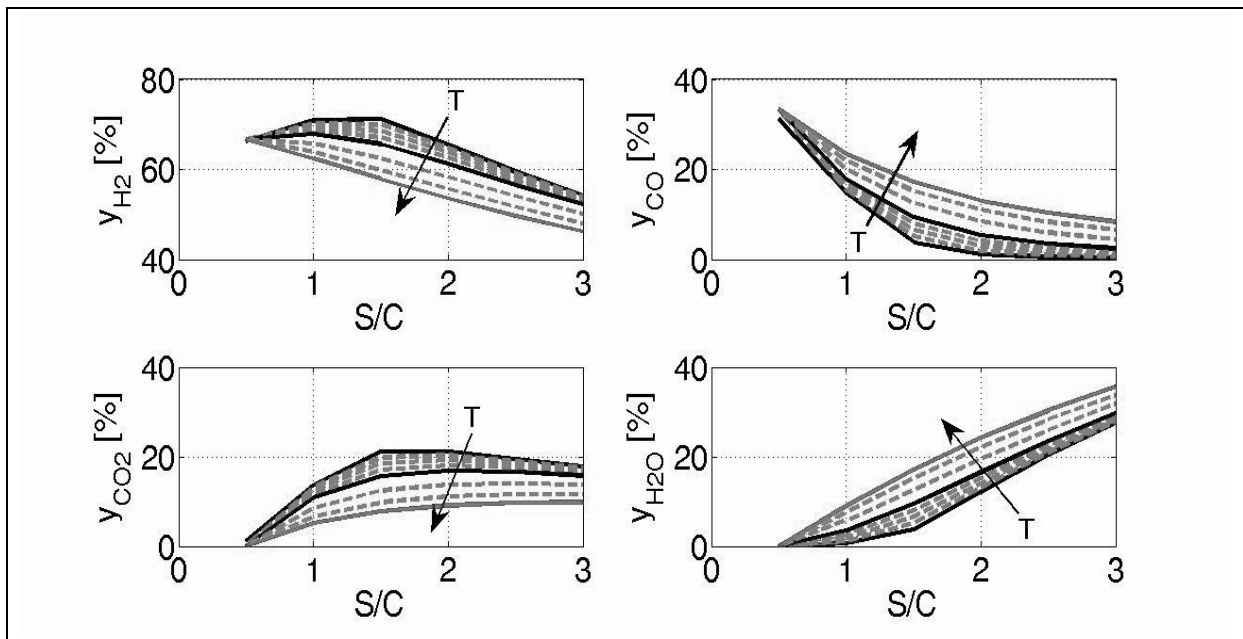


Abb. 3-5: Gleichgewichtskonzentrationen für die DME-DR in Abhängigkeit des S/C-Verhältnisses für Temperaturen zwischen 240-700°C.

Abb. 3-5 zeigt die Konzentrationen für die DME-DR über dem S/C-Verhältnis für Temperaturen zwischen 240°C und 800°C (graue durchgezogene Linie). Die mittlere durchgezogene Linie entspricht $T=400^{\circ}\text{C}$. Methan wurde hier nicht als mögliches Produkt berücksichtigt. DME ist im gesamten Temperaturfenster vollständig umgesetzt und deshalb nicht dargestellt. Für die niedrigste Temperatur von $T=240^{\circ}\text{C}$ und einem stöchiometrischen S/C-Verhältnis von $S/C=1,5$ ist die H_2 -Konzentration mit 72% am höchsten und liegt sehr nah am theoretisch erreichbaren Maximum von 75%. Die CO_2 -Konzentrationen zeigen dort gleichfalls ein Maximum, was mit einer sinkenden CO -Konzentration von 4% bei 240°C einhergeht. Die CO -Konzentrationen nimmt erwartungsgemäß mit höherem S/C-Verhältnis aufgrund der positiven Gleichgewichtsverschiebung ab. Allerdings sinkt auch die H_2 -Konzentration aufgrund der größeren Verdünnung. Für ein S/C-Verhältnis von 2 bei 400°C liegt die Gleichgewichtskonzentration von CO bei 5%. Um bei identischer Temperatur die gleichen Gleichgewichtskonzentrationen von CO zu erhalten wie bei der Methanol-DR muss bei der DME-DR das S/C-Verhältnis verdoppelt werden.

Die Konzentrationsverläufe bei der Berücksichtigung von Methan als möglicher Produktkomponente ist in Abb. 3-6 über der Temperatur für stöchiometrische Zusammensetzung dargestellt. Dadurch wird verdeutlicht, dass Methan im interessierenden Temperaturbereich zwischen 300-400°C das thermodynamisch stabile Produkt ist. Dies erfordert entsprechend Katalysatoren die H_2 -selektiv sind, so dass die Bildung von Methan kinetisch gehemmt wird.

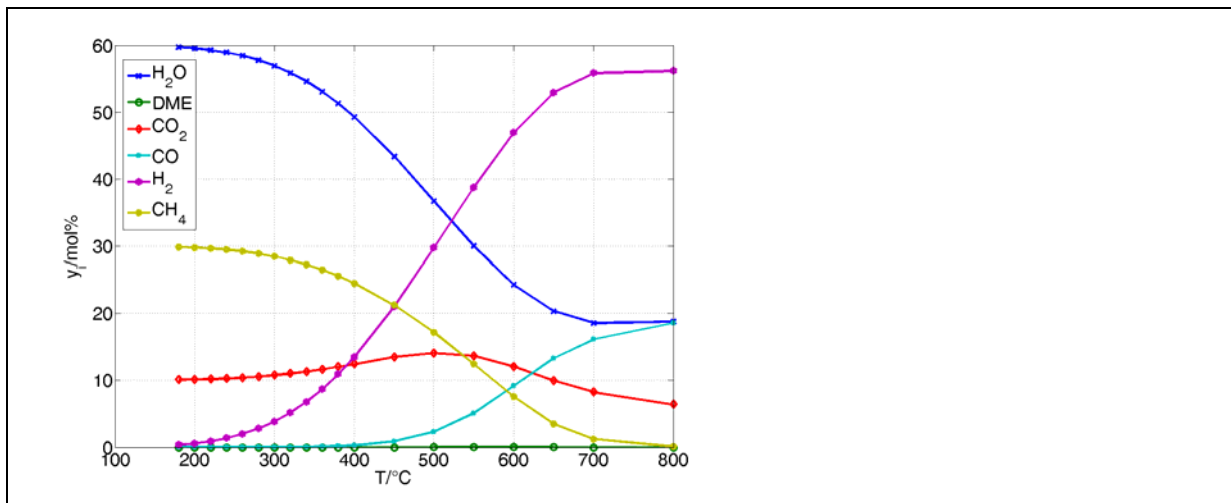


Abb. 3-6: Gleichgewichtsdaten für die DME-DR abhängig von der Temperatur für ein S/C-Verhältnis von S/C=1,5 unter Berücksichtigung von Methan als mögliches Produkt.

3.2.4 Experimentelle Ergebnisse

Aktivitäts- und kinetische Messungen wurden im Temperaturbereich zwischen 500-800°C, S/C-Verhältnissen zwischen 2-4 und Verweilzeiten zwischen GHSV = 7200-24400 1/h für Nickel- und Edelmetallkatalysatoren durchgeführt.

Die Untersuchungen konzentrierten sich auf kommerziellen Schüttungskatalysatoren. Hierzu kamen zwei Ni-Katalysatoren zum Einsatz sowie drei Edelmetallkatalysatoren. Mittels der beschriebenen Versuchsanlage wurden die Konzentrationsverläufe über der Reaktorlänge bei konstanter Temperatur aufgenommen.

Abb. 3-7 zeigt exemplarisch die Konzentrationsverläufe an Nickel (Südchemie, G90B) der Ethanol-DR über der Reaktorlänge für 700°C, 750°C und 800°C. Die entsprechenden Gleichgewichtswerte sind zur Orientierung am rechten Rand dargestellt. Entsprechend der thermodynamischen Voruntersuchungen ist Ethanol sehr rasch verbraucht. Für 750 und 800°C ist Ethanol bereits nach dem zweiten Katalysatorsegment bei $z=90$ mm vollständig umgesetzt. In den Bereichen, in welchen der Ethanolumsatz sehr hoch ist, liegt die Methankonzentration deutlich über dem jeweiligen Gleichgewichtswert. Sobald Ethanol vollständig umgesetzt ist, wird kein weiteres Methan mehr gebildet und das vorhandene Methan reagiert im Temperaturbereich von über 700°C bis zum Gleichgewichtswert ab, wobei H_2 und CO gebildet werden. Bei einer Reaktortemperatur von 700°C wird der Vollumsatz von Ethanol erst am Reaktorende erreicht. Dies weist auf eine beginnende kinetische Limitierung hin. Die CO_2 -Konzentrationen steigen generell sehr schnell in Richtung des Gleichgewichtswertes und nehmen aufgrund der umgekehrten Wassergasshift-Reaktion (rWGS) wieder leicht ab. Zeitgleich steigt die CO-Konzentration, während die Wasserkonzentration konstant bleibt. Dies kann damit erklärt werden, dass das durch die rWGS entstehende Wasser durch die Reformierung von Methan wieder verbraucht

wird. Variationen hinsichtlich des S/C-Verhältnisses haben gezeigt, dass bei 800°C, CO-Werte von weniger als 10% nur für ein S/C-Verhältnis von 4 möglich sind. Für ein S/C-Verhältnis von 2 zeigt sich eine kinetische Limitierung, wobei vollständiger Ethanolumsatz erst am Reaktorende erreicht wird, während die Wasserstoffkonzentration weiter ansteigt, da zeitgleich Restethanol und Methan reformiert werden.

Aufgrund der erheblichen Tendenz zur Rußbildung war die Durchführung von kinetischen Messungen nicht zugänglich und die Untersuchungen wurden auf Edelmetallkatalysatoren erweitert.

Untersuchungen an Ruthenium (Degussa, Noblyst 3500) zeigten zwar einen vollständigen Ethanolumsatz, allerdings auch eine erhebliche Tendenz zur Bildung der unerwünschten Nebenprodukte Ethylen und Acetaldehyd. Zur Gewährleistung der Umsetzung der unerwünschten Nebenprodukte war eine Verdopplung der Verweilzeit notwendig. Somit wurde dieser Katalysator als ungeeignet verworfen.

Abb. 3-8 zeigt im Vergleich die Konzentrationsverläufe über der Reaktorlänge exemplarisch an Platin (Südchemie) für einen Edelmetall-basierten Katalysator. Das S/C-Verhältnis betrug $S/C=3$ und das Temperaturfenster lag zwischen 600 und 800°C. Ethanol wird bereits im Eintrittsbereich fast vollständig umgesetzt. Aufgrund der relativ niedrigen Temperaturen liegen die Methankonzentrationen im Prozentbereich und die CO- wie auch die H₂-Konzentrationen steigen stetig an. Für Reaktionstemperaturen um 600°C liegt die Methankonzentration am Reaktorausstritt über dem Gleichgewichtswert, da die Methandampfreformierung in diesem

Temperaturbereich kinetisch limitiert ist und Methan nicht mehr vollständig umgesetzt werden kann. Ethanol reagiert unter den eingestellten Bedingungen im ersten Katalysatorsegment zu 100% ab. Die Konzentrationsverläufe über der Reaktorlänge weisen darauf hin, dass CO₂ aus der EOH-DR entsteht, während CO durch die Dampfreformierung des Zwischenproduktes Methan entsteht.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass alle untersuchten Katalysatoren für die Ethanol-DR aktiv waren.

Für Nickel ergaben die Messungen ein sehr enges Betriebsfenster zwischen 700-800°C und einem empfohlenen S/C-Verhältnis von $S/C=4$. Die Verwendung des Nickel-Katalysators war in erster Linie durch einsetzende Rußbildung stark eingeschränkt. Im Betrachteten Temperaturfenster konnten allerdings keine weiteren unerwünschten Nebenprodukte detektiert werden.

Alle Edelmetallkatalysatoren konnten in einem breiten Temperaturfenster zwischen 500-800°C ohne einsetzende Rußbildung betrieben werden. Eine Verringerung des S/C-Verhältnisses bis auf $S/C=2$ war problemlos möglich. Bei Unterschreitung der genannten Grenzen traten unerwünschte Nebenprodukte auf. Acetaldehyd und Ethylen wurden als Hauptnebenprodukte identifiziert. Allerdings konnte gezeigt werden, dass sich deren Bildung durch die Wahl eines geeigneten Katalysators und geeigneter Betriebsbedingungen vermeiden lässt. Die Bildung des Zwischenproduktes Methan lässt sich nicht vermeiden. Durch die Wahl ausreichend hoher Temperaturen

wird dieses jedoch durch Dampfreformierung zu einem wasserstoffreichen Gas umgesetzt und reagiert bis zum Gleichgewichtswert ab.

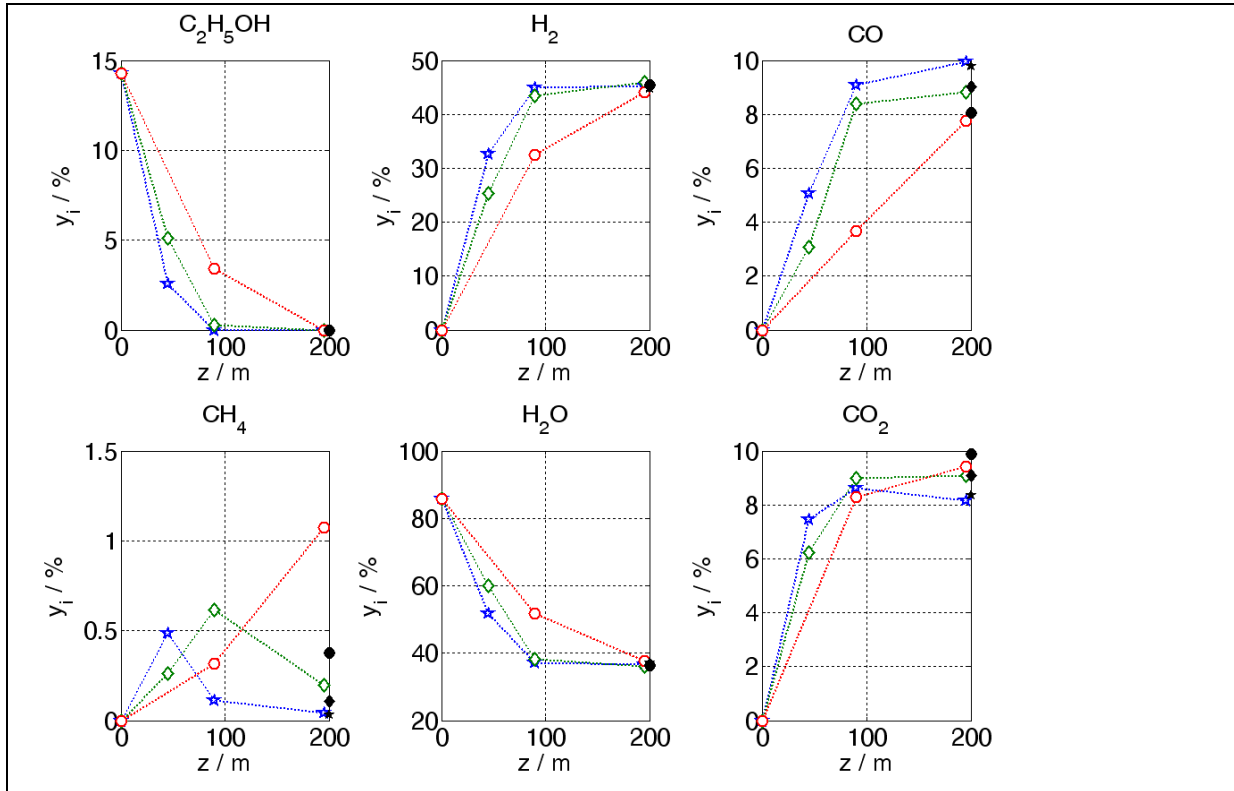


Abb. 3-7: Konzentrationsprofile über der Reaktorlänge an Nickel für $T = 700, 750$ und $800^\circ C$, $S/C = 3$.

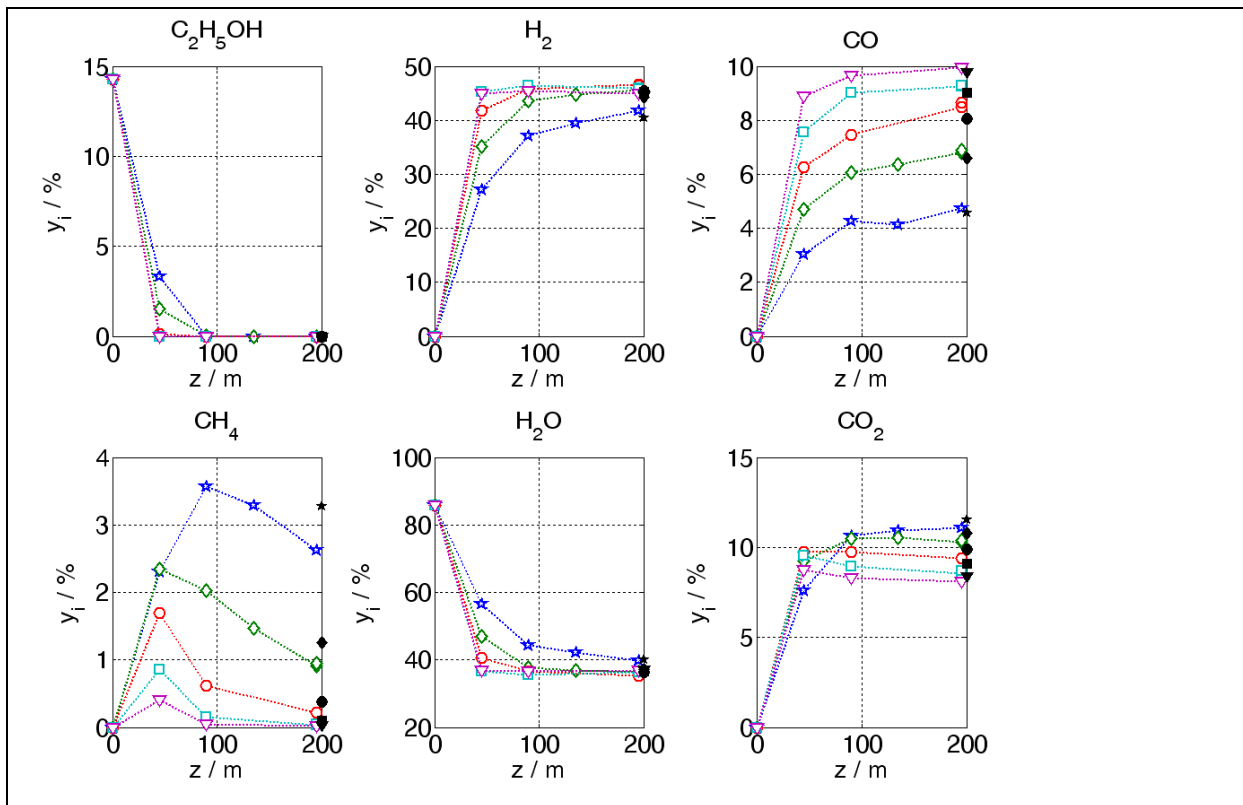
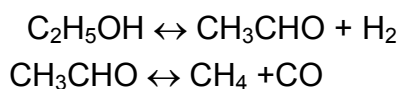


Abb. 3-8: Konzentrationsprofile über der Reaktorlänge an Platin für $T=600-800^{\circ}\text{C}$ im Abstand von 50 K.

Die Ethanoldampfreformierung lässt für den Prozess zwei Optionen offen. Einerseits die Umsetzung von Ethanol zu Methan bei niedrigen Temperaturen an Edelmetall und die anschließende Dampfreformierung von Methan an einem kostengünstigen Nickel-Katalysator bei hohen Temperaturen. Andererseits die direkte Reformierung des Ethanols bei Temperaturen, die die parallel ablaufende Dampfreformierung des Zwischenproduktes Methan ermöglichen. Im Rahmen dieses Projektes wurde sich für letztere Variante entschieden.

Dem deutlich erweiterten Betriebsfenster von Edelmetallkatalysatoren stehen allerdings die hohen Katalysatorkosten gegenüber. Optional kann daher eine Katalysatorschüttung aus wenigen Zentimetern Schütthöhe mit Edelmetallkatalysator gefolgt von einem Nickelkatalysator eingesetzt werden. Damit wird einsetzende Rußbildung vermieden, wenn die Edukte relativ kalt auf den Katalysator treffen.

Die experimentellen Beobachten entsprechen Angaben in der Literatur. Danach verläuft die Ethanol-DR, abhängig vom eingesetzten Katalysator, entweder über die Dehydrolyse von Ethanol zu Acetaldehyd oder die Dehydrierung von Ethanol zu Ethylen. Erstere entsprach den hier gemachten Beobachtungen im Experiment.



Gl. 3-9

Gl. 3-10

Die Decarbonylierung verläuft dabei so schnell, dass letztlich nur folgende Bruttoreaktionen auftreten (WGS berücksichtigt):



Die DME-DR wurde zunächst an einem kommerziellen Methanolreformierungskatalysator (BASF-K3) untersucht. Allerdings konnte kein Umsatz von DME festgestellt werden. Dies liegt darin begründet, dass die Hydrolyse von DME aufgrund der fehlenden sauren aktiven Plätze nicht katalysiert wird. Allerdings liegt der Fokus im Rahmen dieses Projektes auf der Verwendung edelmetallbasierter Katalysatoren, aufgrund der deutlich höheren Temperaturstabilität im Vergleich zu Kupferkatalysatoren.

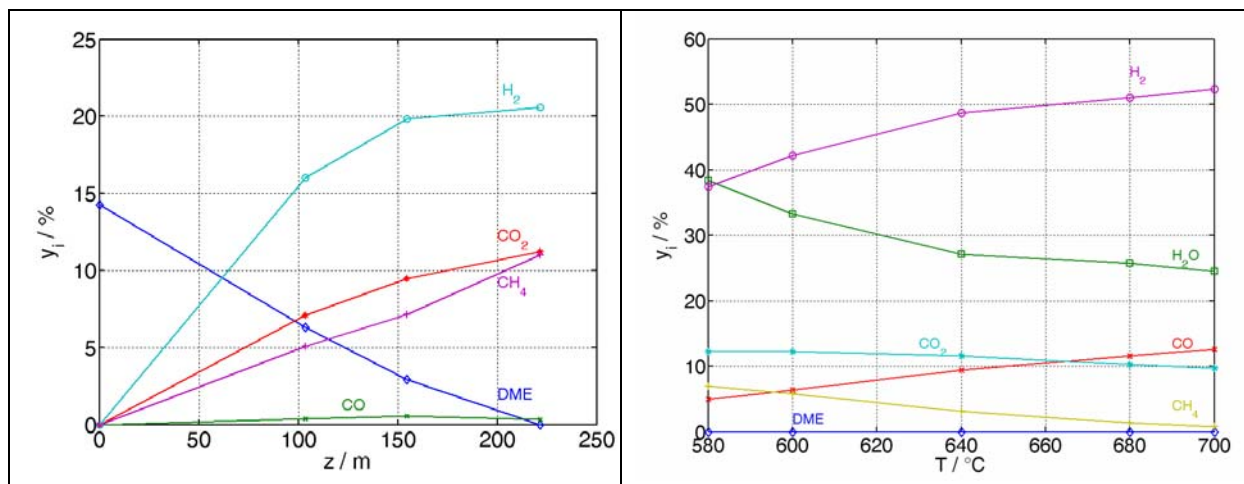


Abb. 3-9: Gemessene Konzentrationsverläufe der DME-DR an Nickel für S/C=3 und T = 400°C (links) und am Rektorausgang für S/C=3 abhängig von der Temperatur (rechts).

Erste Messungen zur DME-DR wurden an Nickel (BASF-srm2) durchgeführt. Abb. 3-9 zeigt die Konzentrationsverläufe im feuchten Gas für S/C=3 und 400°C. Anhand der über dem Ort aufgelösten Profile wird deutlich, dass DME über der Reaktorlänge vollständig umgesetzt wird. Dabei entstehen neben Wasserstoff CO₂ und CH₄. Dies weist darauf hin, dass an Nickel der Reaktionspfad über den DME-Zerfall bevorzugt wird. Bei höheren Temperaturen ist die Reaktion gleichgewichtslimitiert, d.h. bereits nach dem ersten Katalysatorsegment ist DME vollständig umgesetzt, gefolgt von der Dampfreformierung des gebildeten Methans.

In Abb. 3-9 sind daher die Konzentrationen am Rektorausgang abhängig von der Temperatur dargestellt. Die erhaltenen Konzentrationen entsprechen den jeweiligen Gleichgewichtswerten.

Die DME-DR an Edelmetall zeigte einen anderen Reaktionsverlauf. Ab 330°C für ein S/C-Verhältnis von 3 konnte bereits ein nennenswerter Umsatz von DME erreicht

werden. Die Ergebnisse sind im Folgenden beispielhaft für 350 und 360°C und einem S/C-Verhältnis von 2 als Konzentrationsverläufe über der Reaktorlänge gezeigt. DME reagiert bis zu einem Umsatz von ca. 80% ab. Methanol entsteht als Zwischenprodukt in geringen Konzentrationen. H₂, CO und CO₂ sowie zunächst geringe Mengen Methan werden gebildet. Im letzten Katalysatorsegment steigen die Methankonzentrationen deutlich an während die Konzentrationsverläufe von CO und H₂ leicht negativ gekrümmt verlaufen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass H₂ und CO durch die Methanisierungsreaktion verbraucht werden. Die Tatsache, dass am Edelmetallkatalysator für höhere Verweilzeiten vermehrt der Wasserstoff mit CO in

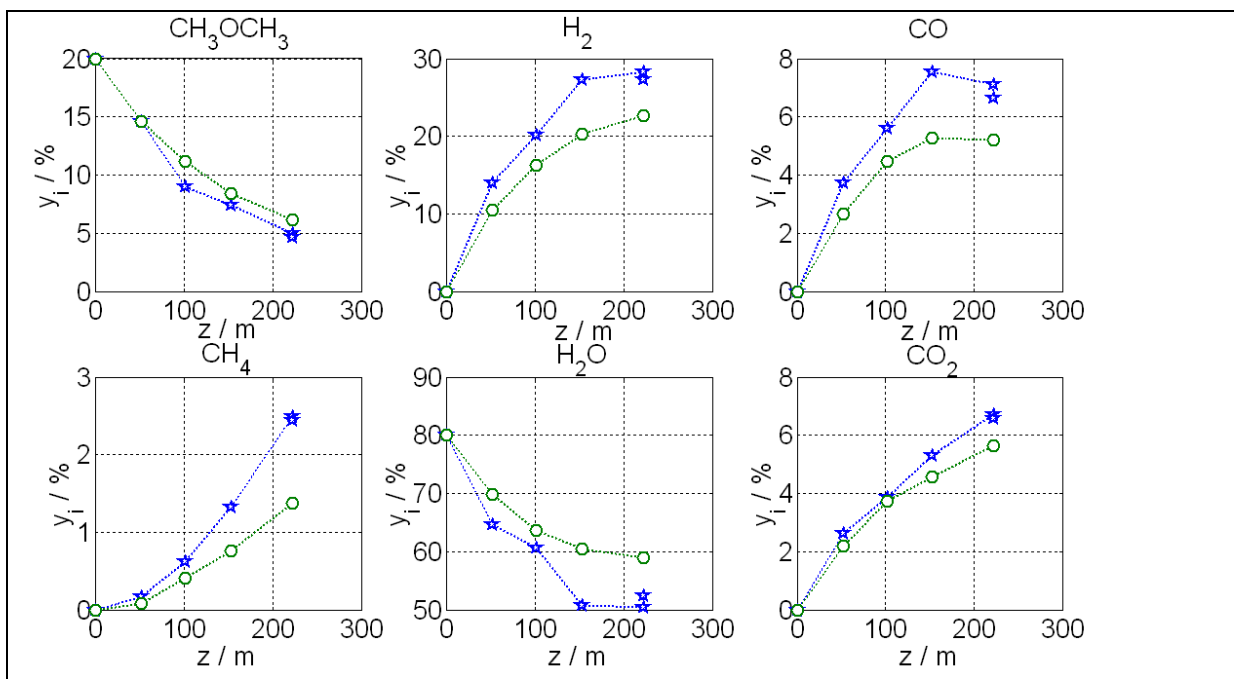


Abb. 3-10: DME an Edelmetall für S/C = 1,5 und T = 350 und 360°C.

das thermodynamisch stabile Produkt Methan umgewandelt wird, konnte anhand von ansteigenden Temperaturen und weiteren Messungen (hier nicht gezeigt) bestätigt werden. D.h. bei den Untersuchungen an diesem Katalysator, welcher zwar eine hohe Aktivität für die DME-Dampfreformierung aufweist, ist die Verweilzeit so zu wählen, dass der entstandene Wasserstoff im Anschluss an die Reformierung nicht methanisiert wird. Das Verhalten der DME-DR an Ruthenium (Degussa, Noblyst 3500) war annähernd identisch. Für S/C-Verhältnisse größer S/C=2 konnten zwar geringere CO-Konzentrationen erreicht werden, allerdings ist ein S/C-Verhältnis von 2 aufgrund der außergewöhnlich guten Wasserstoffausbeute zu bevorzugen.

Zusammenfassend lässt festhalten, dass für die DME-Dampfreformierung weder eine Tendenz zur Bildung von Ruß noch die Bildung unerwünschter Nebenprodukte festgestellt werden konnte. Die Bildung von Methan kann durch die Verwendung ei-

nes geeigneten Katalysators unterdrückt werden. Zudem muss DME im Prozess nicht verdampft werden, was sich positiv auf den Gesamtwirkungsgrad auswirkt.

An Nickel sind die Hauptreaktionen der DME-Zerfall zu Methan und dessen anschließende Dampfreformierung zu H_2 und CO . Somit entspricht die DME-DR an Nickel letztlich einer Methan-DR.



An Edelmetallkatalysatoren verläuft die DME-DR entsprechend der Literatur über Methanol als Zwischenprodukt:



Abhängig vom eingesetzten Katalysator findet die unerwünschte Methanisierungsreaktion statt:



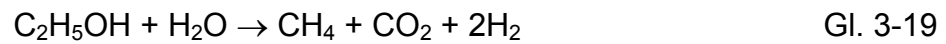
Für den interessierenden Temperaturbereich konnte allerdings in der Projektlaufzeit noch keine voll geeigneten Edelmetallkatalysatoren getestet werden.

Kinetische Anpassung

Unter Verwendung des Software-Pakets *PREDICI* wurde ein mathematisches, quasihomogenes Modell des Kinetikreaktors entwickelt.

Die für die Anpassung erforderliche Datenbasis für Ethanol wurde an mit Palladium als aktive Komponente beschichteten Katalysatorblechen ermittelt, wie sie auch für den konkreten Einsatz im Faltreformer verwendet werden. Hierzu wurde ein Flachbettkinetikreaktor eingesetzt (Springmann, 2003), der dem prinzipiellen Aufbau des oben beschriebenen Rohrkinetikreaktors entspricht. Die Beobachtungen bezüglich des Reaktionsverlaufs, sind den an Schüttungen ermittelten analog.

Für die Anpassung wurden folgende Reaktionen zugrunde gelegt:



Die WGS-Reaktion wurde als Hin- und Rückreaktion implementiert.

Der nachfolgende formalkinetische Ansatz soll in die mathematischen Teilmodelle eingebunden werden. Die Gleichgewichtsabhängigkeit wird durch den Term $(1-\alpha)$ berücksichtigt.

$$r_1 = k_1 p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Gl. 3-22}$$

$$r_2 = k_2 p_{\text{CH}_4}^{m*} p_{\text{H}_2\text{O}}^{n*} (1-\alpha) \quad \text{Gl. 3-23}$$

$$\alpha = 1/K_2 p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2} / (p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}) \quad \text{Gl. 3-24}$$

$$r_3 = k_3 p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Gl. 3-25}$$

$$r_4 = k_4 p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2} \quad \text{Gl. 3-26}$$

$$k_i = k_0 \exp(-E/(R \cdot T)) \quad \text{Gl. 3-27}$$

Die Anpassung mit PREDICI ergab folgende Parameter, das dazugehörige Paritätsdiagramm zeigt Abb. 3-11.

| | |
|-------|---|
| k_1 | $5,711 \cdot 10^9 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-2}$ |
| k_2 | $5,782 \cdot 10^7 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-(m+n)}$ |
| k_3 | $3,424 \cdot 10^2 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-2}$ |
| k_4 | $1,385 \cdot 10^4 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-2}$ |
| E_1 | 157,05 kJ/mol |
| E_2 | 135,44 kJ/mol |
| E_3 | 59,90 kJ/mol |
| E_4 | 92,33 kJ/mol |

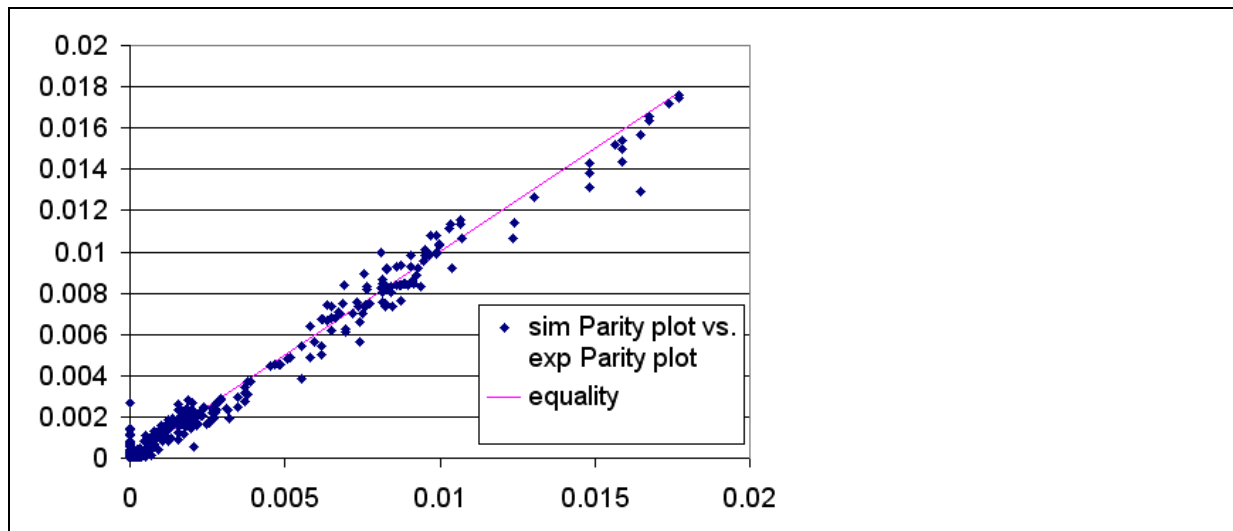


Abb. 3-11: Parity Plot für die Anpassung der kinetischen Parameter der EtOH-Dampfreformierung am Pd-Katalysator.

Die Modellkinetik für die DME-DR wurde am beschriebenen EM-Katalysator an ein phänomenologisches Modell angepasst. Die Beschreibung des Reaktionssystems erfolgt anhand der oben gezeigten Reaktionsgleichungen, wodurch sich folgende kinetische Ansätze ergeben:

$$r_{\text{DME}} = k_{\text{DME}}(T) p_{\text{DME}}^n p_{\text{H}_2\text{O}}^m \quad \text{Gl. 3-28}$$

$$r_{\text{MeOH}} = k_{\text{MeOH}}(T) p_{\text{MeOH}} p_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Gl. 3-29}$$

$$r_{\text{WGS,hin}} = k_{\text{WGS,hin}}(T) p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Gl. 3-30}$$

$$r_{\text{WGS,r}} = k_{\text{WGS,r}}(T) p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} \quad \text{Gl. 3-31}$$

$$r_{\text{MeOH,Z}} = k_{\text{MeOH,Z}}(T) p_{\text{MeOH}} \quad \text{Gl. 3-32}$$

$$r_{\text{Me}} = k_{\text{Me}}(T) p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3 \quad \text{Gl. 3-33}$$

Verwendet wurde gleichfalls ein quasihomogenes Reaktormodell. Für die DME-DR wurde ein Ansatz n-ter Ordnung im DME-Partialdruck sowie m-ter Ordnung im Wasserpartialdruck angepasst. Alle anderen Reaktionen werden erster Ordnung bzgl. der Partialdrücke angenommen. Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der reaktionskinetischen Konstanten erfolgt wiederum nach dem Arrhenius-Ansatz.

| | k_i [kmolj/m ³ /s/bar ²] | E [kJ/mol] |
|-----------------------|---|--------------|
| r_{DME} | $2,843 \cdot 10^6$ | 101,90 |
| r_{MeOH} | $2,235 \cdot 10^7$ | 84,63 |
| $r_{\text{WGS,hin}}$ | 2,484 | 19,54 |
| $r_{\text{WGS,rück}}$ | $2,102 \cdot 10^4$ | 16,37 |
| $r_{\text{MeOH,Z}}$ | $1,837 \cdot 10^8$ | 89,19 |
| r_{Me} | 1,510 | 3,49 |

Die Kinetiken für die Wasserstoff und Methanverbrennung wurden aus (Gritsch, 2007) übernommen. Für die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) wurde die Literaturkinetik von Amadeo et al. (Amadeo, 1994) und (Springmann, 2003) verwendet.

3.3 Faltreformer

3.3.1 Voruntersuchungen

Anhand der experimentellen Untersuchungen konnten die bevorzugten Betriebsbedingungen für die Reformierung der beiden Einsatzstoffe abgeleitet werden. Hinsichtlich der Bereitstellung der notwendigen Prozesswärme im Falтреaktor sollte wasserstoffreiches Anodenrestgas eingesetzt werden.

Die Hauptherausforderung hinsichtlich des Betriebs des Faltreformers besteht in einer direkten Überlagerung beider Reaktionsbereiche, so dass die exotherme Verbrennungsreaktion durch die endotherme Reformierungsreaktion quasi gequenchet wird.

Aufgrund der niedrigen Zündtemperatur von Wasserstoff sollte daher experimentell untersucht werden.

Zur Überprüfung der Kopplung der Wasserstoffverbrennung auf der einen Seite mit der Ethanolreformierung auf der anderen Seite, wurde ein sogenannter Dreikanal-Reaktor gefertigt. Dieser Reaktor stellt quasi einen Ausschnitt des Faltreformers dar und besteht aus einem Brenngaskanal, der von zwei Reformiergaskanälen umgeben ist. Abb. 3-12 (links) zeigt schematisch den Aufbau mit den entsprechenden seitlichen Zudosierungen für Wasserstoff und im Vergleich dazu die fertigungstechnische Realisierung. Die durchgeführten Untersuchungen an einem auf strukturierten Blechen aufgetragenen Katalysator zeigen eine Leistung des Modellreaktors von 1kW_{th} , bei erfolgreicher Überlagerung beider Reaktionen. Die Messungen ermöglichten eine nahezu vollständigen Umsatz mit moderaten Temperaturverläufen. Die wies daraufhin, dass die Kühlwirkung der endothermen Reaktion ein Durchgehen der Verbrennungsreaktion verhindert.

Die Beurteilung der Kopplung erfolgte anhand der Temperatur und Umsatzprofile. Hierzu wurden acht Thermolemente auf der Wand des Reformiergaskanals aufgebracht. Das Temperaturprofil des Brenngaskanals wurde mittels eines axial beweglichen Thermolementes seitlich am Brenngaskanal in einer aufgeschweißten Hülse aufgenommen.

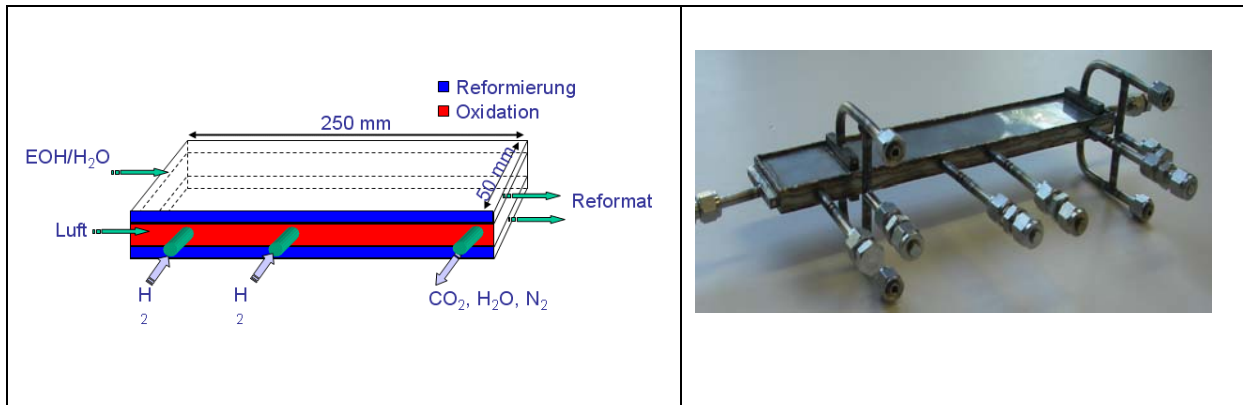


Abb. 3-12: Dreikanal-Reaktor zur experimentellen Überprüfung der Kopplung zwischen exothermer Wasserstoffverbrennung mit endothermer EOH-DR.

Abb. 3-13 zeigt exemplarisch die im Brenngas erhaltenen Temperaturprofile über der Reaktorlänge mit einer Seiteneinspeisung. Die Gesamtmenge des zudosierten Wasserstoffs wurde zwischen 0,9 slpm und 1,9 slpm variiert. Die Verteilung auf die beiden Einspeisungsstellen visualisiert das rechte Balkendiagramm.

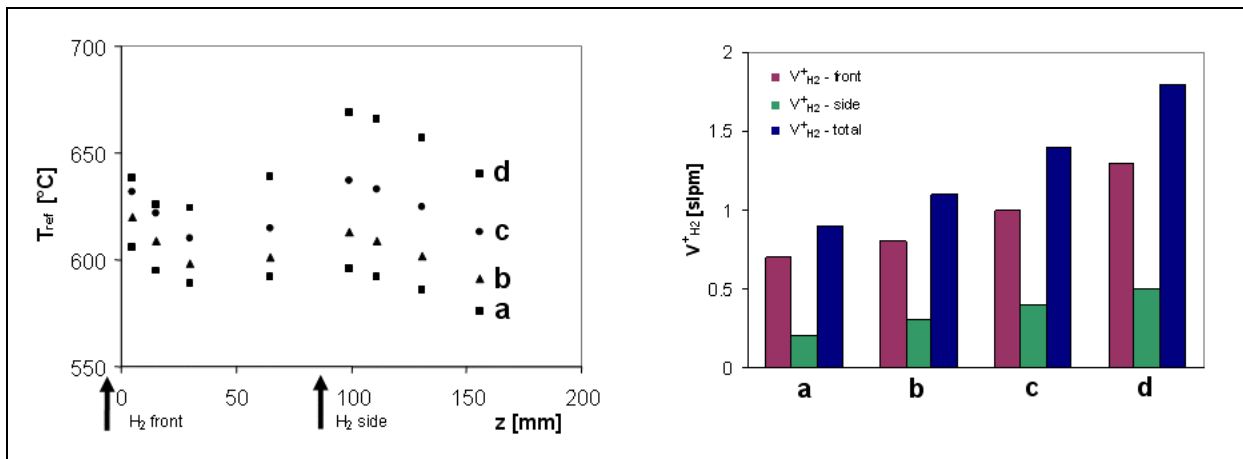


Abb. 3-13: Temperaturprofile im Brenngaskanal abhängig vom eingebrachten Wasserstoff für vier Fälle.

Für den Fall „d“ ist es möglich die Ausgangstemperatur im Brenngaskanal so anzuheben, dass ein ausreichendes treibendes Temperaturgefälle für den nachfolgenden Wärmetausch vorliegt.

Anhand der experimentellen Voruntersuchungen konnte die Kontrollierbarkeit der Verbrennungsreaktion durch eine axiale Verteilung der Brenngaszufuhr nachgewiesen werden. Somit war der Weg für eine Auslegung des Faltreformers in der Simulation gebnet.

3.3.2 Auslegung und Analyse

Im Rahmen des Projektes sollte der Faltreformer als mögliche Alternative zum FLOX[®]-Reformer untersucht werden. Während beim FLOX[®]-Reformer das Temperaturniveau durch die FLOX[®]-Verbrennung auf über 700°C festgelegt ist, kann die Auslegung eines Faltreformers für den jeweiligen Brennstoff optimiert werden. Die entsprechenden Simulationsstudien sind im Folgenden erläutert.

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen hatte sich herauskristallisiert, dass Ethanol idealer Weise an Edelmetallkatalysatoren bei Temperaturen um 700°C und einem S/C-Verhältnis von mindestens S/C=3 reformiert werden sollte. Die Ethanol-DR entspricht bei hohen Temperaturen letztlich der Methandampfreformierung.

Die DME-DR kann bei Temperaturen unterhalb von 400°C realisiert werden. Dadurch, dass DME nicht zur Rußbildung und aufgrund der fehlenden C-C-Bindung auch nicht zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte tendiert, kann ein S/C-Verhältnis von S/C = 2 eingestellt werden, so dass eine hohe Wasserstoffausbeute erreicht werden kann. Die Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases durch DME-Dampfreformierung hat zudem energetische Vorteile, dadurch dass DME nicht zusätzlich zu Wasser verdampft werden muss.

Aufgrund der genannten Zusammenhänge wurde die Entscheidung getroffen, zwei Reformertypen auszulegen. Einen Gleich-Gegenstrom-Reformer für die Dampfreformierung von Ethanol und einen Gegenstromreformer für die DME-DR. Das Reformerkonzept für die Ethanol-Dampfreformierung deckt den Bereich hoher Temperaturen zwischen 650 - 750°C ab, das Reformerkonzept für DME deckt den Temperaturbereich um 400°C ab. Beide Reformerkonzepte wurden für eine thermische Leistung von maximal 15 kW_{th} ausgelegt, was den Betriebsbereich eines 4 kW_{el} - Gesamtsystems voll abdeckt. Das methodische Vorgehen basiert auf der Arbeit von (Gritsch, 2007).

Beide Reformer unterscheiden sich in der Strömungsführung und werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Der Ethanolreformers gleicht letztlich dem Methanreformer wie er in (Gritsch, 2007) entwickelt und als Prototyp realisiert wurde. Die Wärmeversorgung der endothermen Reaktion wird durch die Verbrennung von Methan oder eines wasserstoffreichen Abgases im Gleichstrom realisiert. Die Rückgewinnung der Wärme der heißen Prozessgase erfolgt in Gegenstromwärmetauschern, die gleichfalls nach dem Faltprinzip aufgebaut sind. Basierend auf ausführlichen früheren Untersuchungen am ICVT wurde eine Gleichstromführung der Prozessgase gewählt, da die Gegenstromführung eine inhärente Tendenz zur Trennung beider Reaktionsbereiche aufweist (Frauhammer, 2003). Innerhalb der Reaktionszone wird durch seitliche Brennstoffzudosierung das reformiergasseitige Temperaturniveau im Bereich der endothermen Reaktion auf hohem Niveau gehalten und über die Eingangstemperatur angehoben. Somit steht

ein ausreichendes treibendes Temperaturgefälle für einen effizienten Wärmetausch zur Verfügung. Daraus resultiert der angestrebte Grundaufbau des Ethanolreformers, wie er in Abb. 3-14 skizziert ist. Die Ethanol/Wasser-Mischung wird im Verhältnis $S/C=3$ verdampft. Wärmehaushalt Wärmehaushalt I zugeführt. Die Aufheizung auf Reaktionstemperatur erfolgt durch Wärmetausch mit dem heißen Reformat. Der zur Verbrennung notwendige Luftstrom wird in Wärmetauscher II mit dem heißen Abgas aufgeheizt. Die Rückgewinnung der sensiblen Wärmen schlägt sich in einer Erhöhung des Wirkungsgrades nieder. Mit über die Länge verteilt zugeführtem wasserstoffreichen Gas wird die Prozesswärme zur Verfügung gestellt.

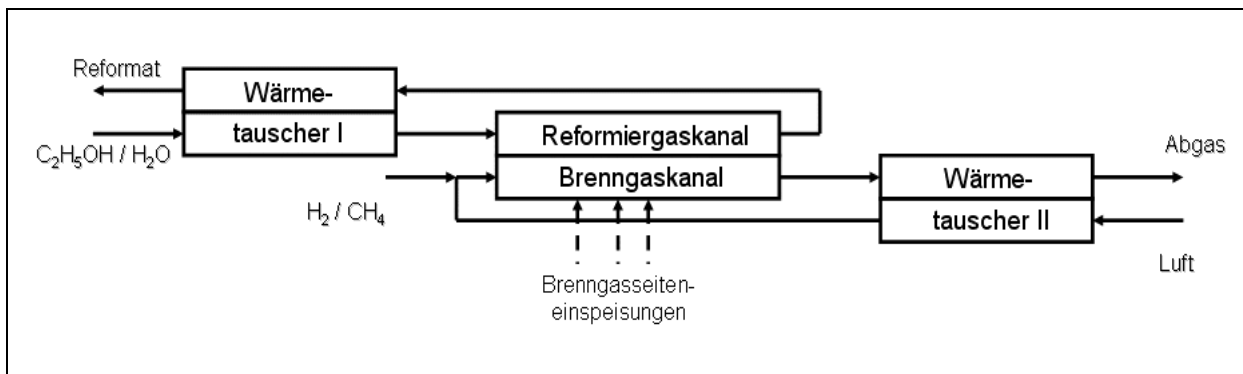


Abb. 3-14: Schematische Darstellung der Strömungsführung im Ethanolreformers.

Auf dem niedrigen Temperaturniveau des DME-Reformers ist die separate Wärmehaushalt in Gegenstromwärmehaushalt nicht zielführend. Vielmehr wird eine vollständige Gegenstromführung gewählt. Damit entspricht der Aufbau und die gewählte Strömungsführung dem in (Morillo, 2007) entwickelten Methanolreformers und ist in Abb. 3-15 schematisch aufgezeigt.

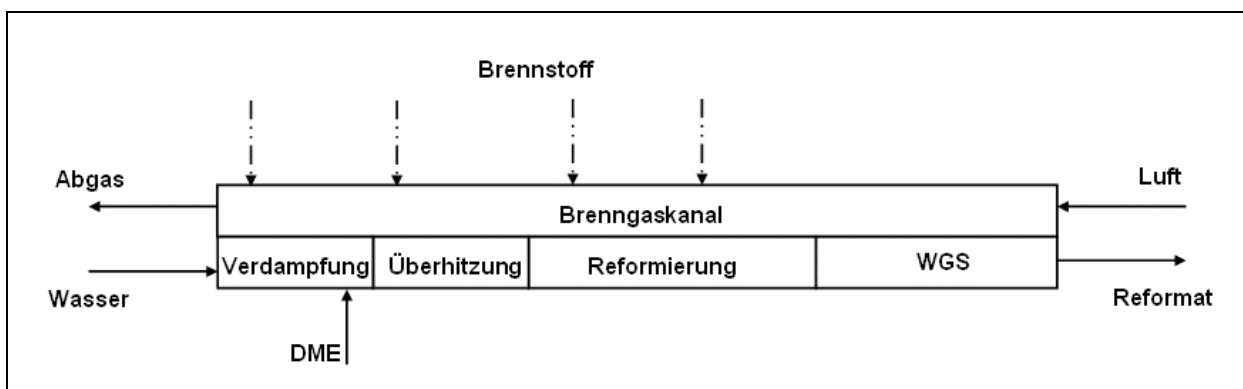


Abb. 3-15: Schematische Darstellung der axialen Strukturierung und Strömungsführung im DME-Reformer.

Die Verdampfung wird innerhalb des Reformers realisiert. Für die konstruktive Gestaltung des Verdampfers wird auf (Morillo, 2007) verwiesen. Der Verdampfung des

Wassers schließt sich die Überhitzung des Wasser/DME-Gemischs im Verhältnis $S/C=2$ auf Reaktionstemperatur durch Wärmetausch mit den heißen Abgasen an. Dann folgt die eigentliche Reformierstufe mit einer anschließenden Wassergas-Shift-Stufe. Die Prozesswärme wird entsprechend mit wasserstoffreichem Brenngas realisiert. Der Brenngaskanal ist derart mit katalytischen und inerten Spacern strukturiert, dass die notwendige Wärme gezielt freigesetzt werden kann.

Die Auslegung beider Reformer konzentriert sich im Rahmen der hier durchgeführten Arbeiten auf die Festlegung der geometrischen Abmessungen für die festgelegte Leistung. Dies bezieht sich neben der Länge des Reformers auf die notwendige Anzahl der Reformier- und Brenngaskanäle.

Hinsichtlich der Optimierung des Betriebsverhaltens waren die Rahmenbedingungen ein reformiergasseitiger Umsatz von mind. 98% bei Vollumsatz auf der Brenngasseite. Gleichzeitig wurde auf einen hohen thermischer Wirkungsgrad abgezielt. Für den Betrieb des Reformers in einem Brennstoffzellengesamtsystem für die Hausenergieversorgung, ist eine hohe Lastspreizung bei schneller Dynamik unabdingbar. Daher wurden sowohl stationäre, als auch dynamische Simulationsstudien durchgeführt.

Die Wärmeversorgung der Reformierung soll innerhalb des Projekts durch die Verbrennung von wasserstoffreichem Anodenabgas realisiert werden.

Im Hinblick auf die konkrete Einbindung des DME-Reformers ist ein methanfreies, wasserstoffhaltiges Brenngas erforderlich. Soll das entsprechende Anodenabgas der Brennstoffzelle als Brenngas benutzt werden, so muss der Methangehalt niedrig gehalten werden, weshalb als CO-Feinreinigung keine Methanisierung sondern nur eine PROX in Frage kommt.

Demgegenüber besteht diese Einschränkung bei der Ethanolreformierung nicht, da auch Methan im Brenngas bei den erforderlichen Temperaturen $\geq 700^\circ\text{C}$ katalytisch vollständig verbrannt wird. D.h. der beschriebene Ethanolreformer kann ohne weitere Einschränkungen in das System integriert werden.

Modellgleichungen

Modellannahmen

Der Faltapparat wird durch fünf quasihomogene Phasen beschrieben. Diese sind die beiden Gasphasen, die wellenförmigen katalytischen Strukturen ("Spacer") in beiden Phasen, welche in definierten Bereichen katalytisch beschichtet sind sowie das Faltblech, welches mit dem Gehäuse als Wandphase zusammengefasst wird. Jede Phase geht in die Bilanzgleichungen mit ihrem Phasenanteil ε_i und ihrer spezifischen Oberfläche $a_{v,i}$, bezogen auf das Gesamtvolumen, ein.

Folgende Vereinfachungen und Annahmen wurden bei der Erstellung des mathematischen Modells berücksichtigt:

- Die Modellgleichungen werden als eindimensionale Bilanzgleichungen nur in axialer Richtung betrachtet.
- Als Transportmechanismen werden in den beiden Gasphasen sowohl Konvektion als auch Dispersion berücksichtigt. In den Feststoffphasen erfolgt nur axiale Wärmeleitung, kein axialer Stofftransport.
- Der radiale Wärme- und Stoffübergang wird in Form von linearen Triebkraftansätzen modelliert. Der Enthalpietransport durch Stoffübergang wird vernachlässigt.
- Der Wärmeverlust an die Umgebung wird ebenfalls durch einen linearen Triebkraftansatz beschrieben und der Wandphase zugeordnet.
- Der Druckverlust in den Kanälen wird als vernachlässigbar angenommen.
- Die Gasphasen werden als ideal und die Stoffwerte der Feststoffphasen als konstant angesehen.
- Die Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten sowie die Diffusions- und Wärmeleitkoeffizienten werden für eine gemittelte Temperatur berechnet und als konstant betrachtet. Dabei wird bei der Berechnung der Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten von der Analogie der Wärme- und Stoffübertragung ausgegangen.
- Die Materialbilanzen der Katalysatorphasen werden als quasistationär berücksichtigt.
- Die Einmischung der Seiteneinspeisung(en) auf Brenngasseite in den Hauptstrom erfolgt instantan.

Bilanzgleichungen

Die Herleitung der eindimensionalen Bilanzgleichungen für Masse und Energie erfolgte an einem differenziellen Bilanzelement. In den Bilanzen werden folgende Anteile berücksichtigt:

- Akkumulationsterme zur Berücksichtigung der Speicherung im Bilanzelement,
- Transportterme durch Konvektion und Dispersion über die stirnseitigen Querschnittsflächen in axialer Richtung,
- Austauschsterme mit der Nachbarphase über die radialen Austauschflächen,
- Quellterme für die Entstehung und den Verbrauch von Massenanteilen und Energie durch Reaktion

Materialbilanz

Der Massenanteil der Komponente j in den beiden Gasphasen k des Bilanzelementes ändert sich durch Konvektion, Dispersion, Austausch mit den katalysatorbeschichteten Strukturphasen und durch homogene Reaktion. Im Falle der konvektiven

Strömung entgegen der Reaktorcoordinate (Gegenstrombetrieb) wird das Vorzeichen vor dem konvektiven Anteil positiv.

Die Komponentenmaterialbilanz der Gasphasen lauten [kg/s]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_k^g \cdot \rho_k^g \cdot \frac{\partial w_{j,k}^g}{\partial t} &= \mp \dot{m}_k \cdot \frac{\partial w_{j,k}^g}{\partial z} + \varepsilon_k^g \cdot \rho_k^g \cdot D_{ax}^g \cdot \frac{\partial^2 w_{j,k}^g}{\partial z^2} \\ &+ a_{v,k}^{g,s} \cdot \rho_k^g \cdot \beta_k \cdot (w_{j,k}^s - w_{j,k}^g) \\ &+ MW_j \cdot \sum_{i=1}^I \nu_{ij} r_{i,k}^g \end{aligned}$$

Als Randbedingungen werden an beiden Enden die Danckwerts-Randbedingungen in Abhängigkeit der Strömungsrichtung formuliert:

$$\begin{aligned} \dot{m}_k \cdot (w_{j,k}^{g,+} - w_{j,k}^g(z=0/L)) &= -\varepsilon_k^g \cdot \rho_k^g \cdot D_{ax}^g \cdot \frac{\partial w_{j,k}^g}{\partial z} \Big|_{z=0/L} \\ \frac{\partial w_{j,k}^g}{\partial z} \Big|_{z=L/0} &= 0 \end{aligned}$$

Die Anfangsbedingung lautet:

$$w_{j,k}^g(t=0, z) = w_{j,k}^{g,0}$$

Komponentenmaterialbilanz der Katalysatorphasen [kgj/m³s]

In den katalytisch beschichteten Strukturphasen wird, wie bereits zuvor erwähnt, der axiale Stofftransport vernachlässigt und Quasistationarität angenommen. Damit ändert sich der Massenanteil der Komponente j in der Katalysatorphase k ausschließlich durch Stoffaustausch mit der benachbarten Gasphase und durch katalytische Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird auf die äußere Oberfläche des Katalysators bezogen.

Damit ergibt sich die Komponentenmaterialbilanz zu:

$$0 = MW_j \cdot a_{v,k}^{g,s} \cdot \sum_{i=1}^I \nu_{ij} \cdot r_{i,k}^s - a_{v,k}^{g,s} \cdot \rho_k^g \cdot \beta_k \cdot (w_{j,k}^s - w_{j,k}^g)$$

Die Anfangsbedingungen für die Katalysatorphasen lauten:

$$w_{j,k}^s(t=0, z) = w_{j,k}^{s,0}$$

Energiebilanz

Energiebilanz der Gasphasen [kW/m³]:

In den Energiebilanzen der Gasphasen k werden Akkumulation, konvektiver Wärmetransport, Wärmeleitung, Wärmetönung durch eventuelle Homogenreaktion der Austausch mit den Nachbarphasen berücksichtigt. Der Index k steht hierbei für eine der fünf Phasen. Der Wärmeaustausch erfolgt im Falle der Gasphasen mit der jeweils benachbarten Strukturphase sowie mit der Wandphase.

$$\begin{aligned} \varepsilon_k^g \cdot \rho_k^g \cdot c_{p,k}^g \cdot \frac{\partial T_k^g}{\partial t} &= \mp \dot{m}_k \cdot c_{p,k}^g \cdot \frac{\partial T_k^g}{\partial z} + \varepsilon_k^g \cdot \lambda_{ax}^g \cdot \frac{\partial^2 T_k^g}{\partial z^2} \\ &+ a_{v,k}^{g,s} \cdot \alpha_k^{g,s} \cdot (T_k^s - T_k^g) + a_{v,k}^{g,w} \cdot \alpha_k^{g,w} \cdot (T^w - T_k^g) \\ &+ \sum_{i=1}^I (-\Delta h_R)_i \cdot r_{i,k}^g \end{aligned}$$

Ebenso wie bei der Komponentenmaterialbilanz ist bei der Energiebilanz die Formulierung zweier Randbedingungen und einer Anfangsbedingung notwendig. Dankwerts-Randbedingungen für die Energiebilanzen lauten je nach Strömungsrichtung:

$$\begin{aligned} \dot{m}_k \cdot c_{p,k}^g \cdot (T_k^{g,+} - T_k^g(z=0/L)) &= -\varepsilon_k^g \cdot \lambda_{ax}^g \cdot \frac{\partial T_k^g}{\partial z} \Big|_{z=0/L} \\ \frac{\partial T_k^g}{\partial z} \Big|_{z=L/0} &= 0 \end{aligned}$$

Die Anfangsbedingung für die Energiebilanz der Gasphasen zum Zeitpunkt $t=0$ ist:

$$T_k^g(t=0, z) = T_k^{g,0}$$

Energiebilanz der Strukturphasen [kW/m³]:

In den Katalysatorphasen ändert sich die Temperatur durch axiale Wärmeleitung, Wärmeaustausch mit der benachbarten Gasphase und der Wandphase sowie durch katalytische Reaktion.

$$\begin{aligned} \varepsilon_k^s \cdot \rho_k^s \cdot c_{p,k}^s \cdot \frac{\partial T_k^s}{\partial t} &= + \varepsilon_k^s \cdot \lambda_{ax}^s \cdot \frac{\partial^2 T_k^s}{\partial z^2} \\ &+ a_{v,k}^{g,s} \cdot \alpha_k^{g,s} \cdot (T_k^g - T_k^s) + a_{v,k}^{s,w} \cdot \alpha_k^{s,w} \cdot (T^w - T_k^s) \\ &+ \sum_{i=1}^I (-\Delta h_R)_i \cdot r_{i,k}^s \end{aligned}$$

An den axialen Enden werden die Strukturphasen als adiabat betrachtet. Damit ergeben sich als Randbedingungen:

$$\left. \frac{\partial T_k^s}{\partial z} \right|_{z=0/L} = 0$$

Die Anfangsbedingungen für die Strukturphasen lauten:

$$T_k^s(t = 0, z) = T_k^{s,0}$$

Energiebilanz der Wandphase [kW/m³]:

Die Temperaturänderung in der Wandphase erfolgt ausschließlich durch axiale Wärmeleitung und Wärmeaustausch mit den Nachbarphasen. Die Faltblechwand tauscht die Wärme im Gegensatz zu den anderen vier Phasen jedoch mit allen anderen Phasen sowie mit der Umgebung aus:

$$\begin{aligned} \varepsilon_k^w \cdot \rho_k^w \cdot c^w \cdot \frac{\partial T^w}{\partial t} = & + \varepsilon_k^w \cdot \lambda_{ax}^w \cdot \frac{\partial^2 T^w}{\partial z^2} \\ & + \sum_{k=1}^K (a_{v,k}^{g,w} \cdot \alpha_k^{g,w} \cdot (T_k^g - T^w) + a_{v,k}^{s,w} \cdot \alpha_k^{s,w} \cdot (T_k^s - T^w)) \\ & + a_v^{w,u} \cdot \alpha^{w,u} \cdot (T^u - T^w) \end{aligned} \quad (6)$$

Die Randbedingungen ergeben sich durch die Annahme adiabater Bedingungen an den axialen Rändern zu:

$$\left. \frac{\partial T^w}{\partial z} \right|_{z=0/L} = 0$$

Die Anfangsbedingung für die Wandphase ist:

$$T^w(t = 0, z) = T^{w,0}$$

Um das Temperaturprofil im Reformier zu kontrollieren zu können und es über die gesamte Reaktorlänge auf hohem Niveau zu halten, ist im Faltreformer die Möglichkeit von Seiteneinspeisungen auf der Brenngasseite gegeben. Zudem kann dadurch der benötigte Brenngasstrom reduziert und damit die Effizienz der Reformierung verbessert werden. Am Punkt der Seiteneinspeisung wird ideale und verzögerungsfreie Einmischung des Seitenstroms in den Hauptstrom angenommen. Für die zusätzlichen Randbedingungen an den Einspeisstellen werden für die Material- und Energiebilanzen der Gasphasen die Danckwerts-Randbedingungen formuliert. Die Strukturphasen werden entsprechend den axialen Enden als adiabat angenommen. Für die an den Einspeisstellen durchgängige Faltblechwand wird ein glatter Temperaturverlauf mit gleichen Temperaturen und gleichen Temperaturgradienten links und rechts der Einspeisung angesetzt.

Das oben beschriebene Modell wurde anhand der Methandampfreformierung mit den Ergebnisse des von Gritsch (Gritsch, 2007) entwickelten Prototypenreformers validiert.

Die Beurteilung des Reformers erfolgte anhand der Temperatur- und Umsatzprofile. Als Leistungskenngrößen dienten der Wirkungsgrad, welcher definiert ist als der untere Heizwert aller Produkte bezogen auf den unteren Heizwert aller Einsatzstoffe.

Simulationsergebnisse

Gleich-Gegenstrom-Reaktor

Zunächst wurden ausführlich systematische Untersuchungen zur Brennstoffzufuhr durchgeführt. Die stationären Simulationsstudien bezogen sich auf die Anzahl der Seiteneinspeisungen, deren Ort und die Zusammensetzung des Brenngases.

Hierzu wurde der Reformer zunächst ohne die beiden Wärmetauscher betrachtet. Das Verhalten des Reformers wurde für reinen Wasserstoff und Wasserstoff/Methan-Mischungen in Luft ermittelt. Diese Betrachtungen wurden zunächst ohne Seiteneinspeisung, dann mit einer Seiteneinspeisung und schließlich mit zwei Seiteneinspeisungen durchgeführt. Die Wasserstoffkonzentration wurde zwischen 5-8% variiert. Die Rahmenbedingungen lieferte die Forderung nach einem reformiergasseitigen Methanumsatz von 98% sowie einer Temperaturdifferenz von 70 K zwischen Eingang- und Ausgang der Reformierung als treibende Temperaturdifferenz für den Wärmetauscher. Simulationsergebnis sind folglich die beiden Eingangstemperaturen und der benötigte Brenngasstrom.

Für den Betrieb ohne Seiteneinspeisung überstiegen die Maximaltemperaturen unmittelbar im Eintrittsbereich die gesetzte Grenze von 1000°C. Der erforderliche Wärmeeintrag korrespondiert mit einer entsprechenden Brenngasmenge. Zur Unterschreitung der unteren Explosionsgrenze, musste das Brenngas mit einem sehr hohen Luftstrom vermischt werden. Dies führt dazu, dass die Wärme konvektiv aus dem Reformer ausgetragen wird, ohne effizient für die Reformierung genutzt zu werden. Durch das Aufteilen des Brenngases auf eine oder mehrere Seiteneinspeisungen kann die notwendige Luftmenge reduziert werden und es zeigt sich eine Verringerung der Maximaltemperaturen. Die erreichten Verbesserungen mit einer Seiteneinspeisung waren allerdings noch nicht zufrieden stellend. Eine deutliche Verbesserung konnte durch die Hinzufügung einer zweiten Seiteneinspeisung erreicht werden. Als Brenngas werden nur H₂ und CH₄ betrachtet, CO₂, marginale CO und H₂O-Mengen werden in der Simulation nicht berücksichtigt, da diese in der Kinetik keinen Einfluss nehmen. Wasserstoff und Methan wurden im Verhältnis 9/1 zudosiert. Eine gleichverteilte Brenngaszufuhr zeigte das beste Ergebnis. Die Zugabe geringer Mengen Methan erweist sich als deutlicher Vorteil, da Methan einen höheren volumenspezifischen Energiegehalt besitzt. Dadurch konnte der Wasserstoffvolumenstrom reduziert werden, wodurch sich die Explosionsgrenzen deutlich verschoben, so dass

der erforderliche Luftvolumenstrom verringert werden kann. Die brenngasseitige Maximaltemperatur konnte mit dieser Konfiguration auf maximal 950°C begrenzt werden, so dass ein kontrollierter Ablauf der Verbrennungsreaktion gewährleistet werden kann. Der Wasserstoff verbrennt ausschließlich in der Gasphase. Die Umsetzung der vorhandenen Methanmengen verläuft katalytisch.

Als Ergebnis der geschilderten Analysen stand die endgültige Konfiguration des Reformers mit zwei Seiteneinspeisungen, eine bei 4 cm und die zweite 13 cm nach Reaktoreintritt. Wobei das erforderliche Brenngas auf alle Einspeisungen gleich verteilt wurde. Die Gesamtlänge des Reformers wurde bei der geforderten Flächenlast auf 0,2 m festgelegt.

Der Festlegung der endgültigen Abmessungen gingen umfangreiche Simulationsstudien bezüglich des Einflusses der Geometrieparameter voraus.

Die Geometriedaten des Reformers zusammen mit den hier vorweg gegriffenen Daten der Wärmetauscher fasst Tab. 3-2 zusammen.

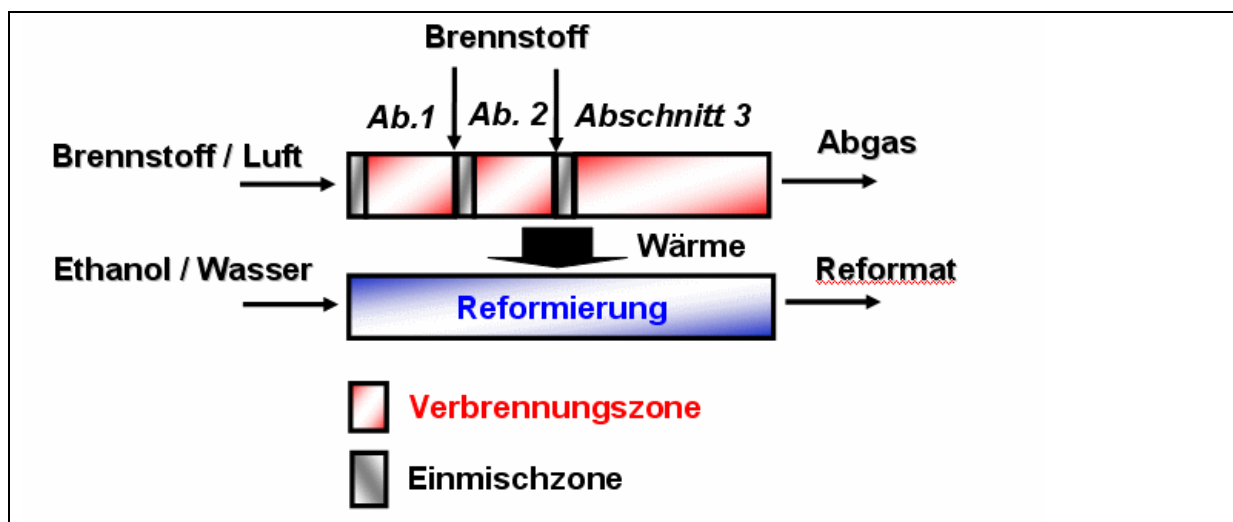


Abb. 3-16: Schematische Darstellung des finalen Konzepts des Ethanolreformers (ohne Wärmetauscher).

Abb. 3-16 zeigt die Unterteilung der Verbrennungskanäle in drei katalytisch aktive Bereiche mit zwei Seiteneinspeisungen. Die Reformierkanäle sind durchgängig katalytisch beschichtet. Der Katalysator auf der Verbrennungsseite dient beim Anfahren des Reaktors zur Zündung der Wasserstoffverbrennung auf niedrigem Temperaturniveau und im normalen Betrieb zur katalytischen Methanverbrennung.

Abb. 3-17 zeigt die stationären Profile über der Reaktorlänge für den Reformer im optimierten Auslegungszustand mit einer Reaktorleistung von 10 kW_{th}. Tab. 3-3 zeigt die dazugehörigen Eingangsgrößen. Die Temperaturprofile (links oben) sind zusammen mit den Umsatz- und Konzentrationsprofilen dargestellt (rechts oben und untere Reihe). Das Temperaturniveau der Reformiergasseite (schwarz) wird in Strömungsrichtung stufenweise angehoben.

Der reformiergasseitige Umsatz berücksichtigt die Methanbildung und ist wie folgt definiert:

$$X_{ref}(x) = 1 - \frac{w_{CH_4,ref}(x) \frac{MW_{EOH}}{MW_{CH_4}} + w_{EOH,ref}(x)}{w_{EOH,ref}^+}$$

Die Temperaturprofile verdeutlichen, dass die Ethanolreformierung durch die verteilte Brenngaszuführung auf einem hohen Temperaturniveau im Bereich zwischen 650 und 700°C gehalten werden kann. Die letzte Seiteneinspeisung führt auf den geforderten reformiergasseitigen Umsatz von 98% und hebt die Austrittstemperatur auf einen bestimmten Wert über die Eintrittstemperatur an, was für einen effizienten Betrieb der Wärmetauscher essentiell ist.

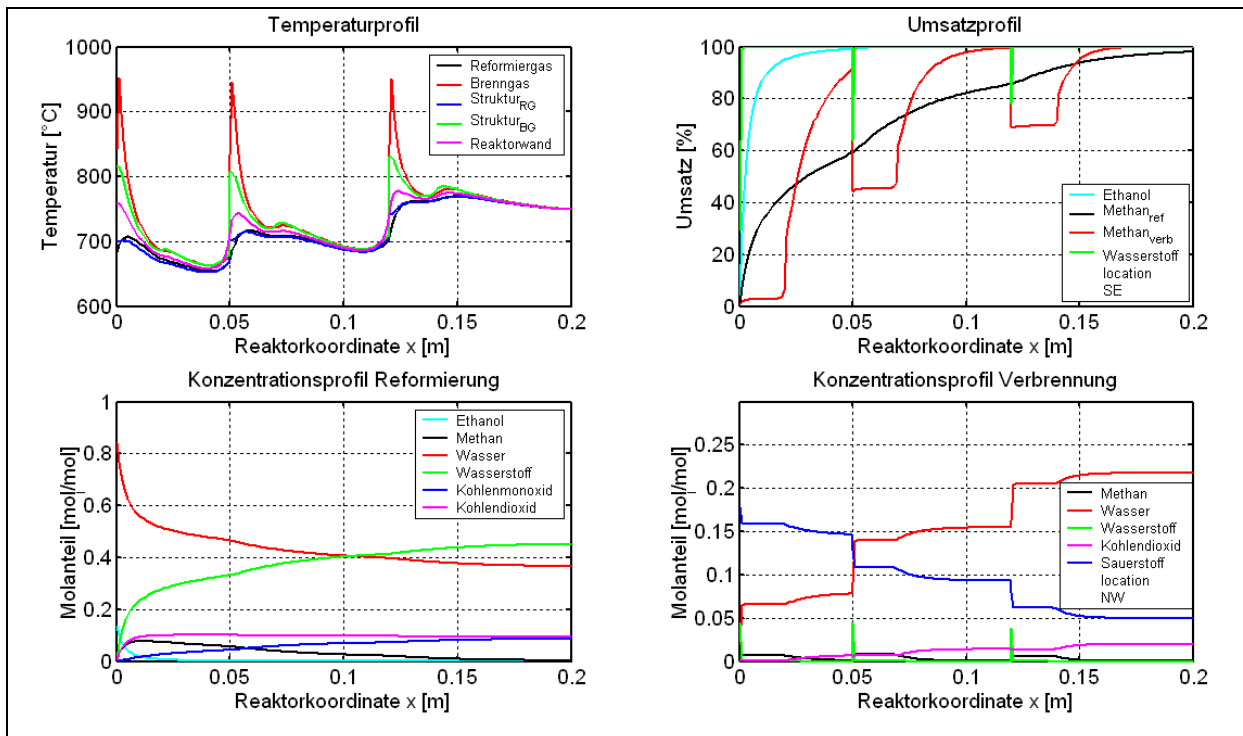


Abb. 3-17: Stationäre Profile für den in Abbildung 8 beschriebenen Reaktor im Auslegungszustand.

Die Brenngastemperaturen (rot), steigen in der Gasphase steil an. Die katalytische Abreaktion des Methans findet zeitverzögert zum Wasserstoff statt und äußert sich in einem kleinen Maximum, jeweils nach dem Peak der H₂-Verbrennung. Die Umsatzverläufe zeigen, dass Ethanol, wie bei den kinetischen Messungen beschrieben, bereits nach 0,05 m vollständig umgesetzt ist. Das dabei entstandene Methan wird dann über der Reaktorlänge dampfreformiert. Der Methanumsatz steigt kontinuierlich an, was die sehr gute Kopplung zwischen Verbrennung und Reformierung widerspiegelt bei gleichzeitig sehr guter Reaktorausnutzung. Wasserstoff wird bereits am Ort der Einspeisung vollständig umgesetzt und Methan erreicht ab der 1. Seitenein-

speisung 100% Umsatz. Die Konzentrationsprofile zeigen die erwarteten Verläufe, wobei H₂ und CO kontinuierlich entstehen und CO₂ sehr schnell den Gleichgewichtswert erreicht hat. Die Wasserstoffkonzentration beträgt im feuchten Gas 45 mol%. Die CO-Konzentrationen liegen bei ca. 10 mol% und entsprechen denen einer Methan-DR. Alle beteiligten Brennstoffe werden vollständig umgesetzt, wobei 5% Restsauerstoff verbleiben.

Im Anschluss an die eingehenden Untersuchungen und Festlegung der geometrischen Parameter des Reformers erfolgte die Erweiterung um die Wärmetauscher. Die Optimierung der Wärmetauscher hinsichtlich Länge und Kanalanzahl führte zu den in Tab. 3-2 gezeigten Geometrie- und Auslegungsgrößen. Tab. 3-3 fasst die Zulaufgrößen zusammen und Tab. 3-4 die hierfür resultierenden Kenngrößen.

Tab. 3-2: Geometrie- und Auslegungsgrößen des Ethanolreformers.

| Reformer: | |
|---------------------------------|--------|
| Gesamtlänge Reformer | 0,2 m |
| Ort der 1. Seiteneinspeisung | 0,04 m |
| Ort der 2. Seiteneinspeisung | 0,13 m |
| Länge der inerten Einmischzonen | 0,02 m |
| Anzahl der Reformiergaskanäle | 10 |
| Anzahl der Brenngaskanäle | 11 |
| Bauvolumen | 0,6 l |
| Wärmetauscher: | |
| Gesamtlänge Wärmetauscher | 0,3 m |
| Anzahl der Zulaufkanäle | 11 |
| Anzahl der Ablaufkanäle | 12 |
| Bauvolumen | 0,8 l |

Das Betriebsverhalten des Gesamtsystems, bestehend aus dem Reformer und zwei Gegenstromwärmetauschern wurde analysiert und optimiert. Die Eingangstemperaturen in den Reaktionsbereich sind nun durch den Wärmetausch bestimmt und somit lastabhängig. Für die Optimierung wurden folgende Aspekte berücksichtigt:

- Möglichst hoher Ethanolumsatz mit möglichst hoher Wasserstoffausbeute, geringer CO-Gehalt,
- möglichst gute Wärmeeinkopplung,
- 100% Umsatz verbrennungsseitig,
- moderate Maximaltemperaturen.

Tab. 3-3: Eingangsgrößen für den optimierten Auslegungszustand.

| | |
|-------------------------------|---------------------------------------|
| Brenngas | H ₂ /CH ₄ (9:1) |
| Zulauf Brenngas | 81,60 NI/min |
| Zulauf Reformiergas | 115,28 NI/min |
| 1. Seiteneinspeisung | 5,06 NI/min |
| 2. Seiteneinspeisung | 5,06 NI/min |
| S/C | 3 |
| Zulauftemperatur Brenngas | 25°C |
| Zulauftemperatur Reformiergas | 120°C (verdampft) |

Tab. 3-4: Kenngrößen für den Auslegungszustand

| | |
|-----------------------------|-------|
| Reformiergasseitiger Umsatz | 98% |
| Brenngasseitiger Umsatz | 100% |
| Maximaltemperaturen | 950°C |
| Wirkungsgrad | 91% |

Abb. 3-18 zeigt die für den Referenzzustand erhaltenen stationären Temperatur – und Umsatzverläufe für den Betrieb des Gesamtapparats im Auslegungszustand. Die Eintrittstemperaturen der Eduktströme in den Reformier sind nun abhängig von der Wärmeübertragung in den Wärmetauschern. Die Eduktströme der Reformierung treten links verdampft in den Wärmetauscher ein und werden durch die heißen Produktströme auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Auf der rechten Seite tritt der brenngasseitige Luftstrom mit 25°C ein und wird durch die heißen Abgase aufgeheizt. Die Wasserstoffverbrennung erfolgt in der Gasphase im Bereich der Einspeisung, während Methan zeitverzögert katalytisch abreagiert, was auch an den Umsatzverläufen Abb. 3-18 (rechts) deutlich wird. Auf der Reformiergasseite ist Ethanol zwischen 0,2-0,25 m vollständig umgesetzt, während das Zwischenprodukt Methan kontinuierlich abreagiert.

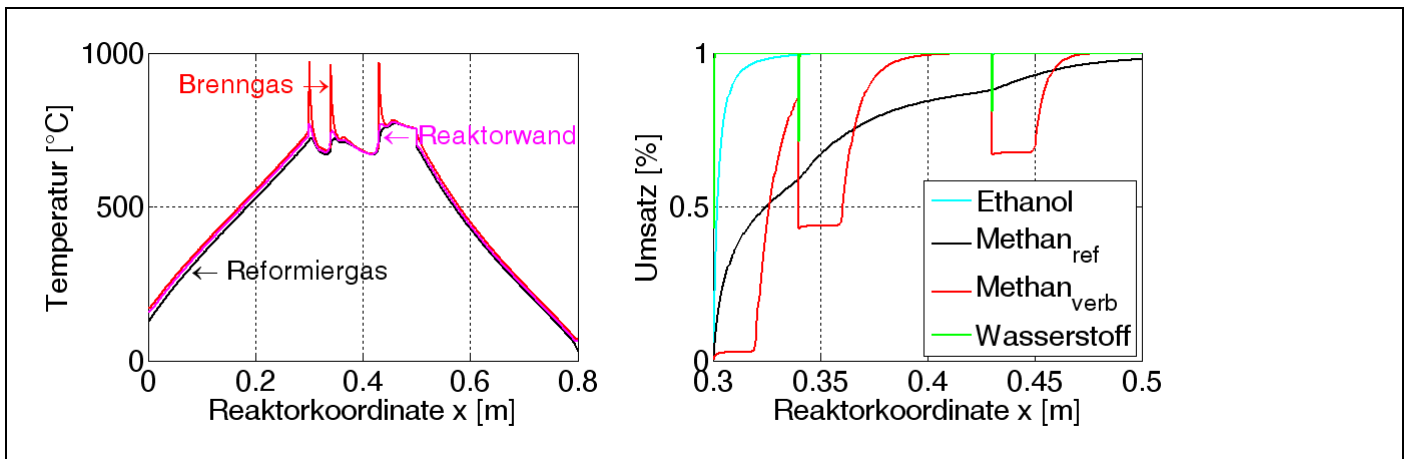


Abb. 3-18: Temperatur- und Umsatzprofile für den Gesamtapparat am Auslegungszustand. Reformiergasseitiges Methan ist als unterbrochene Linie dargestellt, Ethanol als durchgezogene Linie und brenngasseitiges Methan gepunktet.

Für den Betrieb des Reformers in einem stationären BZ-Gesamtsystem ist eine breite Lastspreizung und schnelle Dynamik essentiell. Diese wurde daher ausgiebig in stationären und dynamischen Simulationsstudien und anhand von Optimierungsrechnungen untersucht. Zielgröße war ein reformiergasseitiger Umsatz von 98% und 100% Umsatz verbrennungsseitig bei Maximierung des Wirkungsgrads. Die Last wurde zwischen 20 und 150% variiert. 100% Last entsprechen einer Reformierleistung von 10kW_{th} , welche für eine Leistung von 4kW_{el} im System erforderlich ist. Das Ergebnis war der hierfür notwendige Brenngasstrom. Abb. 3-19 zeigt den Wirkungsgrad des Reformers in Abhängigkeit der Last, der im gesamten berücksichtigten Bereich zwischen 85-91% liegt (Abb. 3-19, oben links). Mit reduzierter Reformierleistung kommen die Wärmeverluste an die Umgebung stärker zum Tragen, d.h. ein größerer Anteil der im Brenngas enthaltenen Wärme wird zur Kompensation dieser Verluste benötigt. Die Maximaltemperaturen im Bereich der Seiteneinspeisungen liegen außer für Vollast unterhalb von 1000°C . Die Brenngasströme sowie der brenngasseitige Gesamtstrom sind in (Abb. 3-19, links bzw. rechts) dargestellt. Von Vorteil ist der lineare Verlauf der Brenngasströme mit ansteigender Last, was eine perspektivisch einfache Steuerung und Regelung des Reformers ermöglicht.

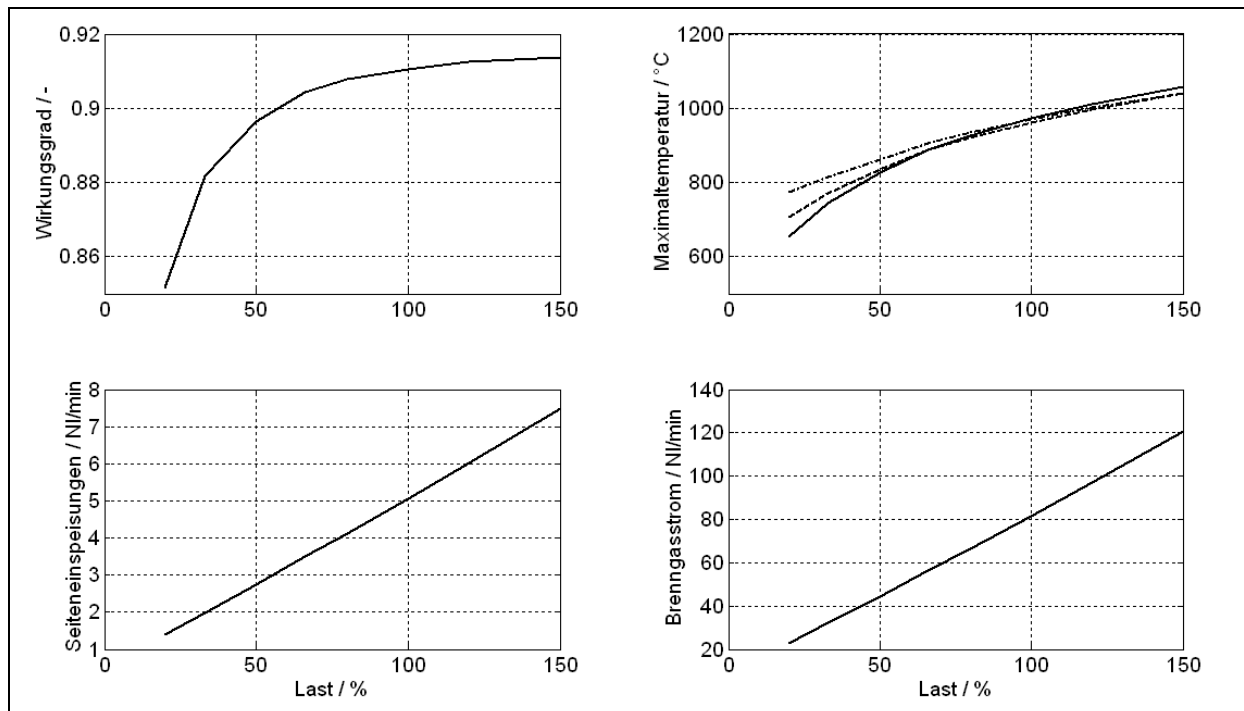


Abb. 3-19: Kennlinien für eine Lastvariation zwischen 20-150%. 100% stellen den Betriebspunkt von 10kW_{th} für den Einsatz im 4kW_e -BZ-System dar.

Im Rahmen der dynamischen Simulationsstudien wurde zunächst das Kaltstartverhalten des Gesamtapparats auf $2/3$ der Nennlast untersucht. Das System befindet sich zu Beginn bei Raumtemperatur. Auf der Reformiergasseite wird zunächst 300 s mit N_2 gespült, nach 550 s wird Wasserdampf zugegeben um die Wärmekapazität des Gasstroms zu erhöhen. Auf der Brenngasseite wird während dessen mit ca. 50% des Volumenstroms bei $2/3$ der Nennlast H_2/CH_4 verbrannt. Nach 300s wird der Volumenstrom erhöht. Nach 700s wird Ethanol zugegeben und mit Wasser ein S/C-Verhältnis von 3 eingestellt. Die reformiergasseitige Last liegt dann bei 50%. Nach 800s wird diese auf $2/3$ der Nennlast erhöht. Die Ergebnisse zeigen, dass die geforderte Reformierleistung, nach Zugabe der Edukte auf der Reformiergasseite, nach wenigen Sekunden verfügbar ist. Aufgrund des beschriebenen Kaltstartverlaufs ist es möglich Übertemperaturen auf der Brenngasseite zu vermeiden. Abb. 3-20 zeigt den Verlauf von Umsatz- und Wirkungsgrad (links), die Maximaltemperaturen (mittig) und den Verlauf der H_2 - und CO -Konzentration (rechts). Die geforderte Leistung ist nach maximal 900s verfügbar, obgleich die Einstellung stationärer Temperaturprofile 3000s beansprucht. Ein Anfahren des Reformers ist folglich innerhalb von 20 min möglich.

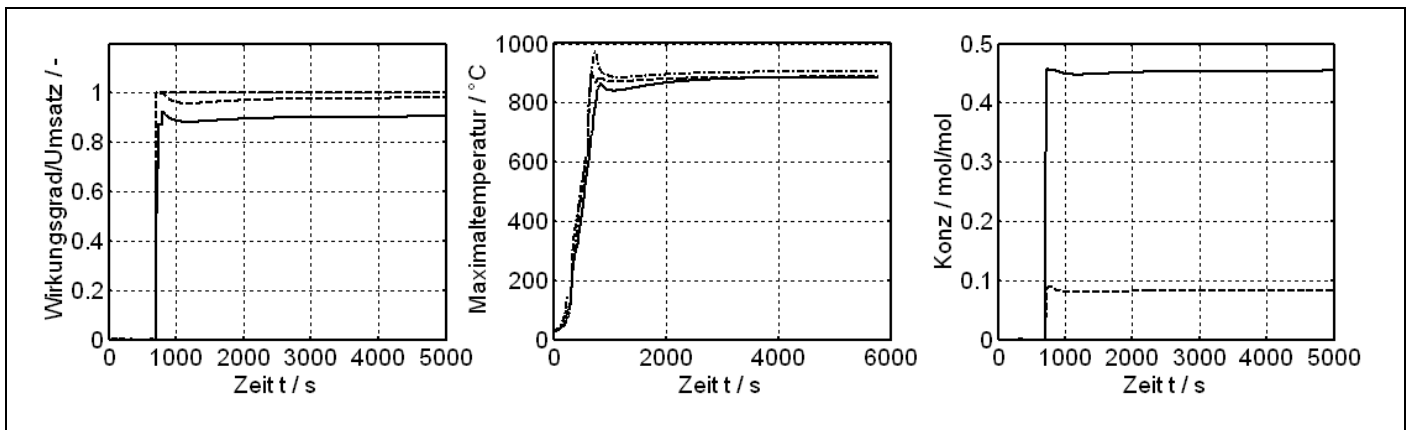


Abb. 3-20: Wirkungsgrad- und Umsatzverläufe während dem Kaltstart (links) sowie die Maximaltemperaturen (mittig) an den drei Einspeisstellen und die H₂ (obere Linie) und CO-Konzentration (untere Linie).

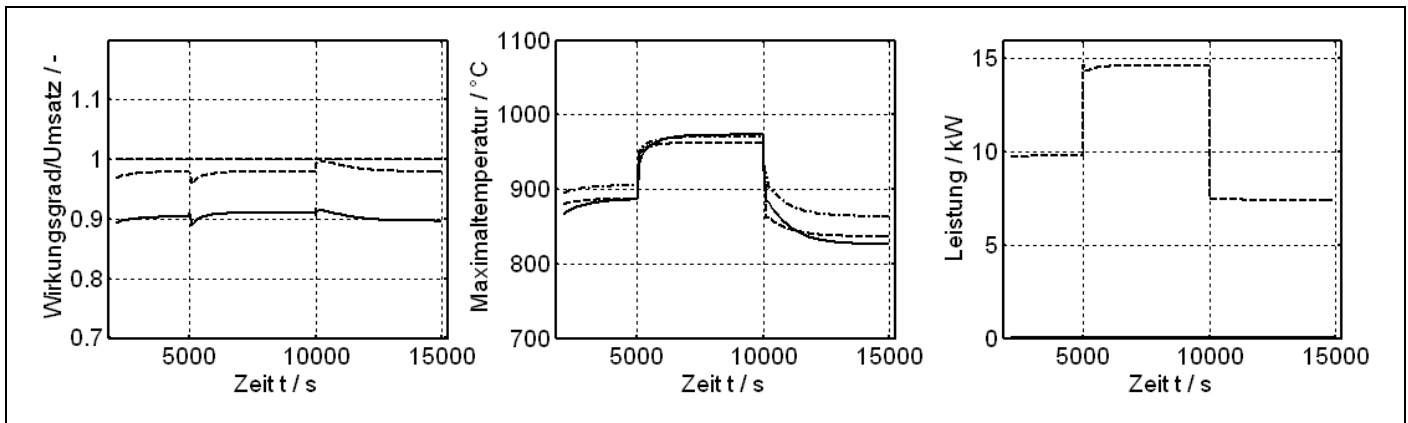


Abb. 3-21: Umsätze und Wirkungsgrad (links) , Maximaltemperaturen (mittig) und Leistung [kW_{th}] (rechts) über der Zeit für einen Lastwechsel von 2/3 Volllast über Volllast auf 1/3 Volllast.

Des Weiteren wurde das dynamische Verhalten des Reformers bei Lastwechseln untersucht. Hierzu wurde in der Simulation ein Lastwechsel von 2/3 der Nennlast auf Nennlast, gefolgt von einem Lastsprung von Nennlast auf 1/3 der Last, betrachtet.

Es ist zu erkennen (Abb. 3-21), dass der geforderte Wasserstoffstrom nach wenigen Sekunden erreicht ist, ohne dass unerwünschte Übertemperaturen entstehen. Trotzdem die Temperaturprofile etwa 3000 Sekunden brauchen bis sie wieder stationär sind, ist die Leistung rasch verfügbar. Gleiches gilt für den Lastsprung von Volllast auf 1/3 der Last. Die neue Leistung ist folglich innerhalb von wenigen Sekunden abrufbar, während das Einstellen der neuen Temperaturprofile im Minutenbereich liegt. Allerdings sind die Änderungen innerhalb dieser Zeit so gering, dass dies keinen Einfluss auf die Konzentrationsprofile hat.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sich das Konzept des Faltreformers einfach auf den Betrieb mit Ethanol übertragen lässt. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da die Ethanoldampfreformierung an Edelmetallkatalysatoren über Methan als Zwi-

schenprodukt verläuft und somit letztlich mit einer Methandampfreformierung vergleichbar ist. Da die kinetischen Untersuchungen von DME an Nickel bei Temperaturen oberhalb von 700°C ebenfalls ein mit der Methan-DR vergleichbares Verhalten aufwiesen kann damit gerechnet werden, dass ein wie oben beschrieben ausgelegter Reformier für die DME-DR ein entsprechendes Ergebnis liefert.

Gegenstromreformer

Die Auslegung für DME bei 400°C, erfolgte nach dem in Abb. 3-15 schematisch aufgezeigten Gegenstromprinzip. Neben der Festlegung auf geometrische Kenngrößen wurde das stationäre und dynamische Betriebsverhalten des Reformers analysiert. Die maximal angestrebte Leistung beträgt 15 kW_{th}. Ein wesentlicher Vorteil von DME ist die Tatsache, dass dieses auch bei Temperaturen zwischen 300 und 400°C reformiert werden kann. Daher war es Ziel der Untersuchung, einen DME-Reformer mit einer Reformiertemperatur von 400°C für die Einbindung in ein Brennstoffzellensystem auszulegen und zu analysieren. Unter diesen Bedingungen ist die vergleichsweise aufwendige Gegenstromführung in den Wärmetauschern in Verbindung mit der Gleichstromführung im Reaktionsbereich gemäß Abb. 3-14 nicht mehr erforderlich. Stattdessen werden abweichend vom oben beschriebenen Ethanolreformer, die brenngas- und reformiergasseitigen Ströme gemäß Abb. 3-15 im einfachen Gegenstrom geführt, so dass der eintretende Eduktstrom durch das heiße Prozessgas der Verbrennung aufgeheizt wird (Überhitzungszone) und die eintretenden Brenngase von den heißen Produktströmen der Reformiergasseite. Basierend auf dem erfolgreich am ICVT entwickelten Methanol-Prototypenreformer (Morillio, 2008) sollen die Verdampfung, Überhitzung und Wassergasshift-Stufe in einem Apparat integriert sein. Das Grundkonzept ist in Abb. 3-22 oben gezeigt. Der Eduktstrom bestehend aus DME und Wasser wird gemeinsam verdampft und überhitzt und tritt dann in die Reformierzone ein. An den Stellen an denen Wärme benötigt wird, wird gezielt Wasserstoff in den Luftstrom eindosiert. Für die Simulationsstudien wurde allerdings die Verdampfung nicht mitberücksichtigt. Die Verbrennungsluft wird im Gegenstrom zum Reformierstrom geführt. Zur Gewährleistung eines effizienten Wärmetauschs wird der Wärmekapazitätsstrom der Verbrennungsluft an den des Reformierstroms angepasst. Basierend auf den Vorarbeiten mit Methanol wurde zunächst angestrebt, die Wassergasshift-Stufe (WGS) in den Reformier zu integrieren. Aufgrund des um ca. 150°C höheren Temperaturniveaus und den deutlich höheren CO-Werten im Vergleich zur Methanolreformierung würde dies allerdings auf ein sehr hohes Reaktorvolumen führen. Stattdessen wird eine externe Ringspalt-WGS-Stufe als Lösung vorgeschlagen (Abb. 3-22, unten), welche eine Ringspalt-Geometrie besitzt und Schüttungskatalysator enthält. Durch das Innerrohr wird der Brennluftstrom geführt, welcher so eine Aufheizung erfährt.

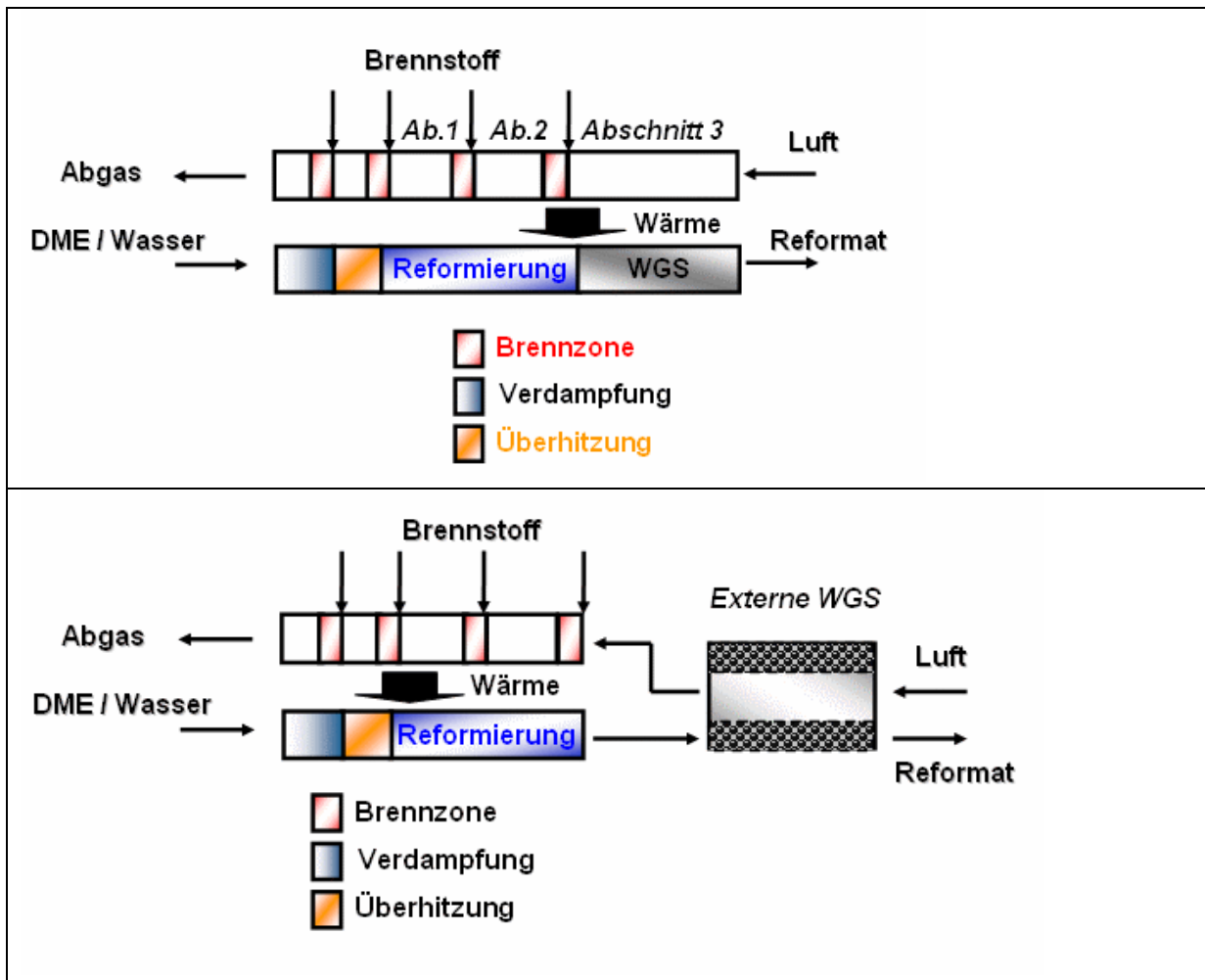


Abb. 3-22: In der Simulation untersuchte Konzeptvarianten für die DME-DR. Gegenstrom-Faltreaktor mit integrierter Verdampfung, Überhitzung und Wassergasshift-Stufe (oben) und analoges Konzept mit externer Shift-Stufe.

Eine Einschränkung bei der Auslegung und Analyse des Konzeptes war die Tatsache, dass im Rahmen der Projektlaufzeit kein kommerzieller EM-basierter Katalysator gefunden wurde, welcher die DME-Hydrolyse katalysierte und gleichzeitig die Methanisierungsreaktion unterdrücke. Die notwendige Unterdrückung der unerwünschten Nebenreaktion schlug sich in einer Einschränkung des Betriebsfensters nieder. Als Anforderungen für den DME-Reformer wurden ein vollständiger DME-Umsatz, ein möglichst geringen CO-Anteil im Reformat und eine optimalen Wärmeintegration festgelegt. Da die DME-DR über Methanol als Zwischenprodukt abläuft ist der reformiergasseitige Umsatz wie folgt definiert:

$$X_{ref}(x) = 1 - \frac{w_{CH_3OH,ref}(x) \frac{2 \cdot MW_{DME}}{MW_{CH_3OH}} + w_{DME,ref}(x)}{w_{DME,ref}^+}$$

Dies schließt folglich die Umsetzung von Methanol mit ein. Analog zum Ethanol-Reformer wurden auch hier zunächst die Brennstoffzudosierung und die örtliche Verteilung der Seiteneinspeisung untersucht, wofür die H₂-Konzentration sowie die Orte der Brennstoffzudosierung variiert wurden. Am Brenngaseingang wird Luft zugeführt, der Wasserstoff wird seitlich eindosiert. Der Oxidationskatalysator befindet sich unmittelbar im Bereich der Zudosierung, so dass an diesem die Zündung direkt erfolgt. Nach der Optimierung der Orte der Seiteneinspeisung wurde die am besten geeignete Geometrie des Reformers für die angestrebte Leistung ermittelt. Aufgrund der relativ langen notwendigen Verweilzeit wurde die Reaktorlänge auf 0,4 m festgelegt. Am Auslegungspunkt soll eine maximale Wasserstoffproduktion von 5 Nm³/h erreicht werden. Die weiteren aus den Studien erhaltenen Geometriedaten fasst Tab. 3-5 zusammen.

Tab. 3-5: Geometriedaten des Gegenstromreaktors und der WGS-Stufe.

| Reformer: | |
|-------------------------------|----------|
| Gesamtlänge Reformer | 0,4 m |
| Ort der 1. Seiteneinspeisung | 0,20 m |
| Ort der 2. Seiteneinspeisung | 0,26 m |
| Ort der 3. Seiteneinspeisung | 0,32 m |
| Höhe | 0,0989 m |
| Breite | 0,0522 m |
| Anzahl der Reformiergaskanäle | 19 |
| Anzahl der Brenngaskanäle | 20 |
| Bauvolumen | 2,06 l |
| WGS-Stufe: | |
| Gesamtlänge | 0,2 m |
| Innendurchmesser mit Spirale | 0,05 m |
| Außendurchmesser | 0,07 m |
| Bauvolumen | 0,77 l |

Abb. 3-23 zeigt die stationären Profile des Reaktors ohne Shift-Stufe für den Auslegungszustand. DME (blau) wird über der gesamten Reaktorlänge verbraucht, während H₂ (türkis), CO₂ und CO entstehen. Wie bereits erläutert bildet sich auch Methan mit bis zu 3%. Die Temperaturprofile zeigen ein Temperaturband um 400°C mit Spitzen aufgrund der lokalen Wasserstoffverbrennung. Die letzte Einspeisung hebt die Ausgangstemperatur des Reformats an, so dass ein ausreichender Temperaturgradient für den Gegenstromwärmetausch vorliegt. Der reformiergasseitige Umsatz (rechts) steigt kontinuierlich an, was eine effiziente Wärmeversorgung aufgrund der H₂-Verbrennung bestätigt. Die apparative Realisierung erfordert allerdings einen voll

geeigneten Katalysator, der die Methanisierung besser unterdrückt. Trotzdem kann anhand der gezeigten Simulationen die Leistungsfähigkeit des Gegenstromfallreaktors bestätigt werden.

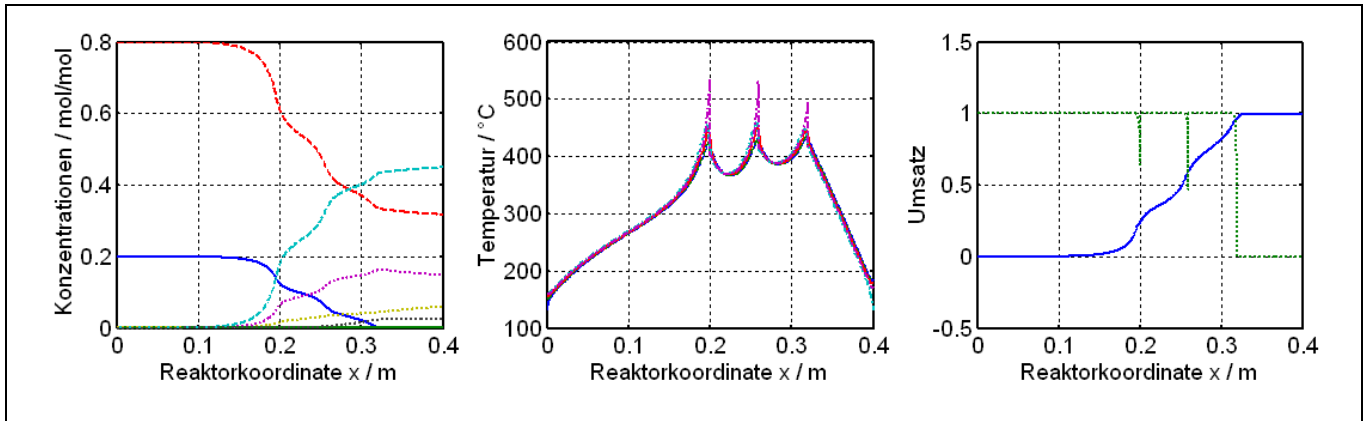


Abb. 3-23: Stationäre Konzentrations- (links), Temperatur (mittig) und Umsatzprofile für den DME-Reaktor ohne Shift-Stufe im Auslegungszustand. Blau: DME, Rot: Wasser, Türkis: Wasserstoff, Lila: Kohlenmonoxid, Schwarz: Methan, Gelb: Kohlendioxid

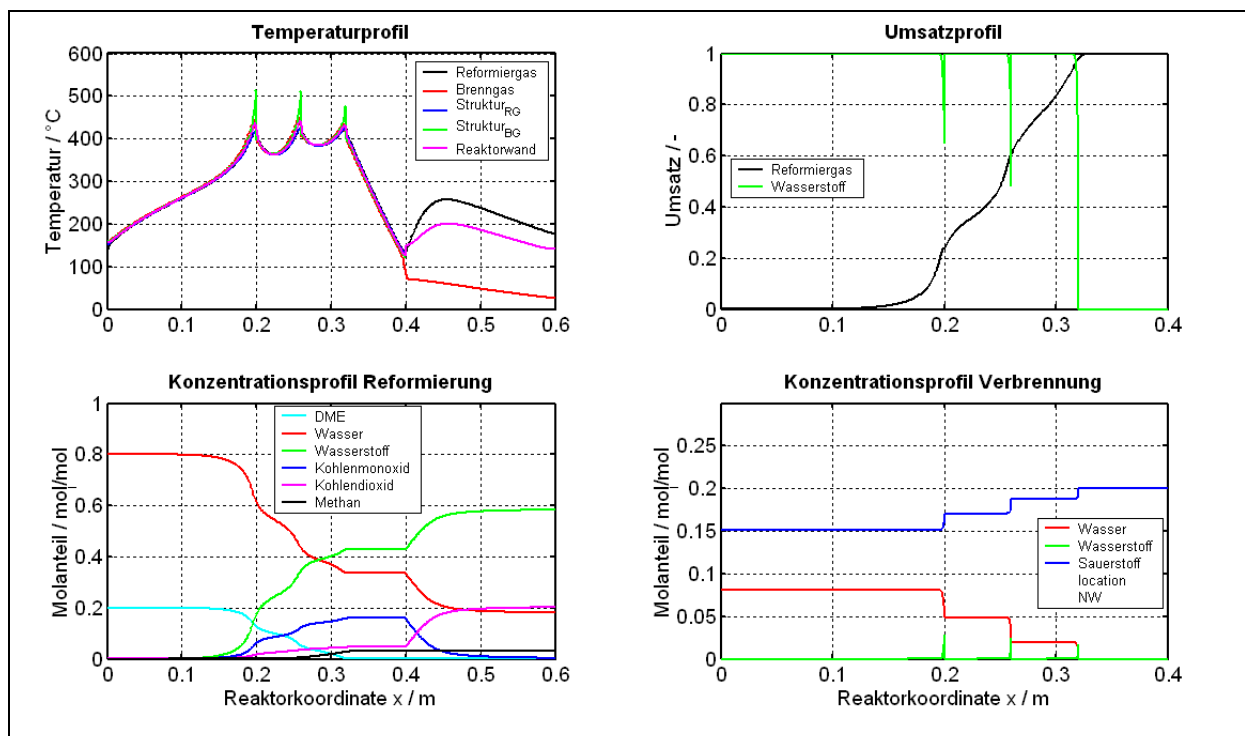


Abb. 3-24: Stationäre Profile für den Gesamtapparat mit Shift-Stufe. Die Shift-Stufe liegt zwischen 0,4-0,6 m.

In Abb. 3-24 sind die stationären Umsatzprofile, die Temperaturen sowie die Konzentrationsverläufe des Gesamtapparates einschließlich der Wassergasshift-Stufe dargestellt.

Der verdampft eintretende Eduktstrom wird im Gegenstrom auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Im Reaktionsbereich kann eine Temperaturband um 400°C aufrecht erhalten werden. Aufgrund des Gegenstromwärmetauschs zur Vorwärmung der Verbrennungsluft, kann die Eintrittstemperatur in die Shiftstufe unter 200°C reduziert werden. Dadurch kann die Ausgangskonzentration von CO auf weniger als 1% reduziert werden, was anhand der Konzentrationsprofile (Abb. 16, links unten) deutlich wird.

Die Kenngrößen des Reformers für eine stationäre Lastvariation von 50-100% zeigt Abb. 3-25. Aufgrund der geringen Methanbildung werden zwei Wirkungsgrade berechnet, einen, der Methan berücksichtigt (durchgezogene) und ein Maß für die Wärmeintegration darstellt und einen der die Methanbildung nicht berücksichtigt und somit die Verluste hinsichtlich des Wirkungsgrades aufgrund von Methan darstellt (gestrichelte Linie). Hinsichtlich der Variation der Reformerleistung muss darauf geachtet werden, dass die Eintrittstemperatur der Shift-Stufe 250°C nicht überschreitet. Eine Einschränkung ergibt sich bei Lasten unter 50% durch die bei höherer Verweilzeit ablaufende Methanisierungsreaktion.

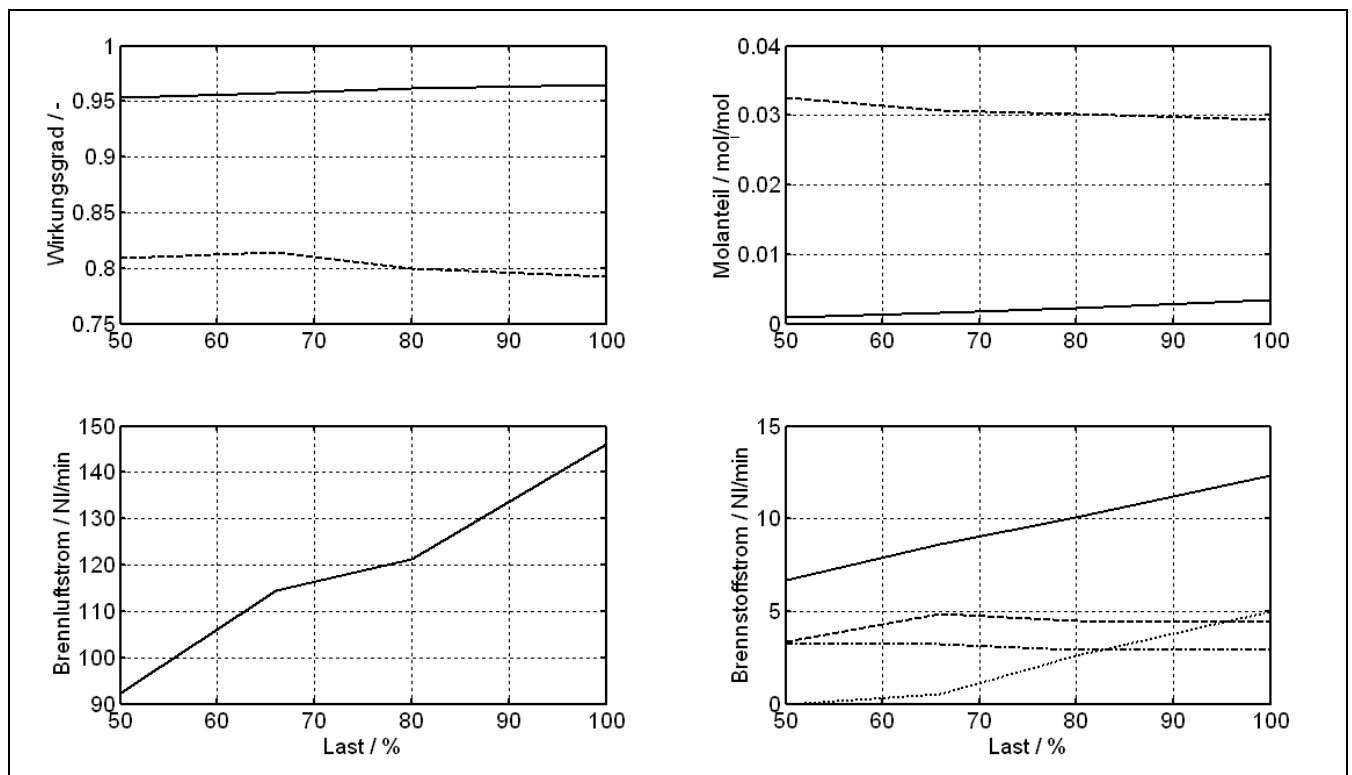


Abb. 3-25: Wirkungsgradverlauf (links oben), Methan- und CO-Konzentration (gestrichelte und durchgezogene Linie rechts oben) sowie den Luftstrom (links unten) und die Zuströme an den Seiteneinspeisungen (rechts unten) in Abhängigkeit der Last.

Im untersuchten Lastbereich zeigt fällt der Gesamtwirkungsgrad annähernd linear mit zunehmender Last ab, liegt allerdings trotzdem noch um 80%, was die thermische

Effizienz des Faltreformers zum Ausdruck bringt. Der Gesamtwirkungsgrad der den Heizwert des unerwünschten Nebenproduktes Methan berücksichtigt steigt mit zunehmender Last leicht an. Der Brennluftbedarf im Reformer ist annähernd linear von der eingestellten Last abhängig, allerdings zeigt sich in Abb. 3-25, rechts unten eine unterschiedliche Verteilung des Brennstoffes auf die Seiteneinspeisungen. Dies ist auf die Temperaturvorgaben innerhalb des Reformers zurückzuführen.

Anhand von dynamischen Simulationen wurde das Verhalten des Reformers bei einem Lastwechsel von 2/3 der Last am Auslegungspunkt auf 80% Last und zurück auf 2/3 der Last betrachtet. Die Ergebnisse sind in Abb. 3-26 veranschaulicht. Die linke Abbildung zeigt die Leistung des Reformers in kW, die beiden unterschiedlich definierten Wirkungsgrade sind mittig dargestellt und die die Wasserstoffkonzentration nach der Shift-Stufe (durchgezogene Linie) ist zusammen mit der Wasserstoffkonzentration am Reaktorausgang gezeigt.

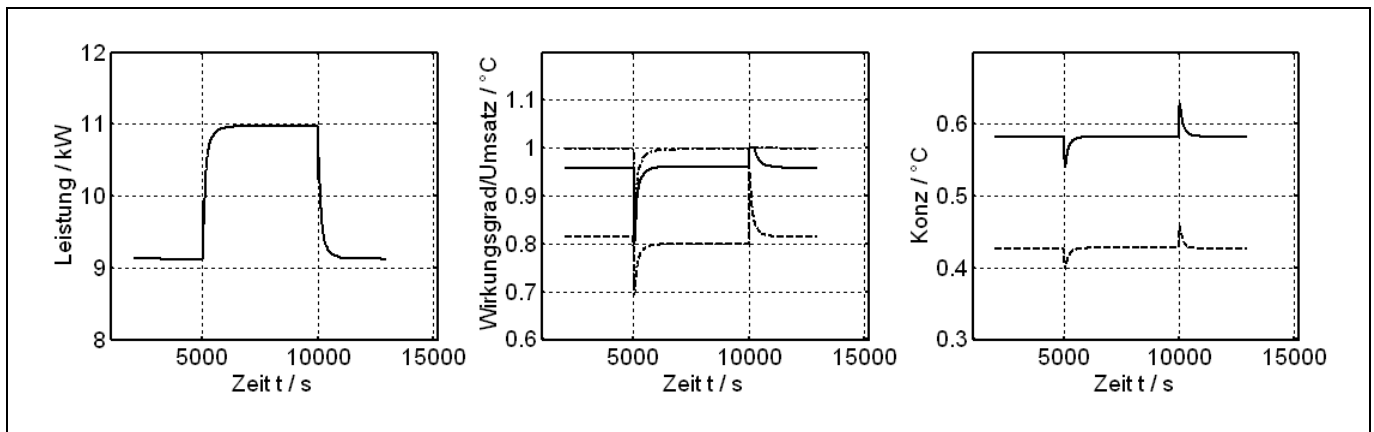


Abb. 3-26: Reformerverleistung (links), Wirkungsgrad und Umsatz (mittig) und die H₂- und CO-Konzentrationen (rechts) für einen Lastsprung von 2/3 Last auf 80%, zurück auf 2/3.

Die Darstellung der Leistung zeigt, dass bei einem Lastsprung innerhalb von 200-400s die geforderte Leistung zur Verfügung steht. Trotz deutlicher Einschränkungen aufgrund der nicht idealen Kinetik zeigt das Faltreformerkonzept eine sehr gute Leistungscharakteristik für die Einbindung in ein stationäres Brennstoffzellengesamtsystem. Das dynamische Verhalten entspricht den Anforderungen eines stationären BZ-Gesamtsystems.

Tab. 3-6: Eingangsgrößen des Gesamtapparats im Auslegungszustand

| | |
|----------------------|---------------|
| Zulauf Reformiergas | 77,16 NI/min |
| Zulauf Brenngas | 146,13 NI/min |
| 1. Seiteneinspeisung | 5,00 NI/min |
| 2. Seiteneinspeisung | 4,40 NI/min |
| 3. Seitenspeisung | 2,92 NI/min |
| T_{\max} | 425°C |
| X_{ref} | 99,5% |
| T_{WGS} | 130<T<280°C |

3.4 Voruntersuchungen zur Katalysator- und Brennstoffauswahl für den FLOX[®]-Reformer

In Bezug auf die Katalysator- und Brennstoffauswahl wurde am ZSW Dimethylether, Methanol (MeOH) und Ethanol (EtOH) an einer bestehenden Versuchsanlage auf FLOX[®]-Temperaturniveau untersucht. Die Versuche zur Dampfreformierung von DME und Methanol (MeOH) wurden in einem s/c-Bereich von 2,5 – 5,5 (DME) bzw. 2 – 4 (MeOH) mit einem gewerblichen Nickel-Katalysator durchgeführt. Die gemessenen Gaszusammensetzungen entsprachen im Wesentlichen den jeweiligen Gleichgewichtszusammensetzungen. Auch wurden keine Nebenprodukte im Reformatgas detektiert. Mit steigendem s/c-Verhältnis nimmt der CO-Anteil im Reformatgas sowohl beim DME als auch beim MeOH auf Grund der durch die größere Wassermenge verstärkt unterstützt ablaufende Shift-Reaktion ab (siehe Abb. 3-27 am Beispiel DME).

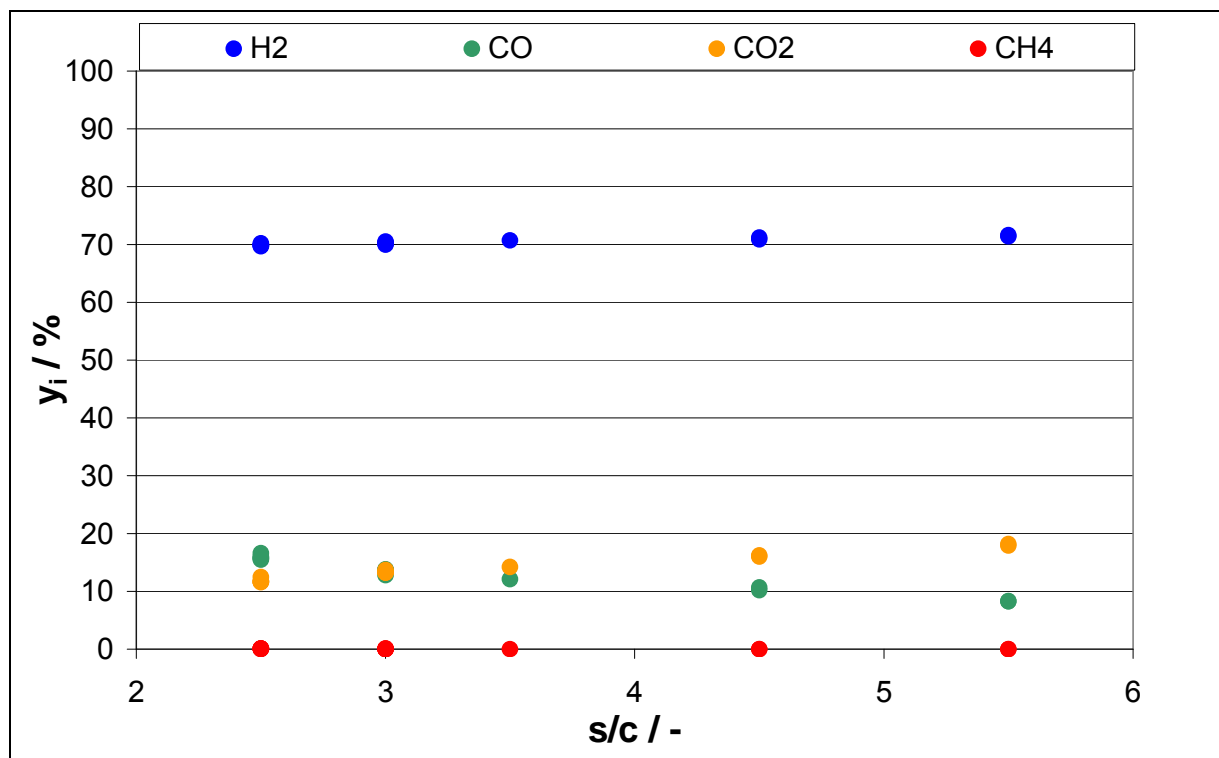


Abb. 3-27: Gaszusammensetzung bei der Dampfreformierung von DME auf FLOX[®]-Temperaturniveau bei unterschiedlichen s/c-Verhältnissen.

Für die Dampfreformierung von Ethanol wurden Versuche unter FLOX[®]-Bedingungen mit vier verschiedenen gewerblichen Katalysatoren bei s/c-Verhältnissen von 2,5 und 4 durchgeführt.

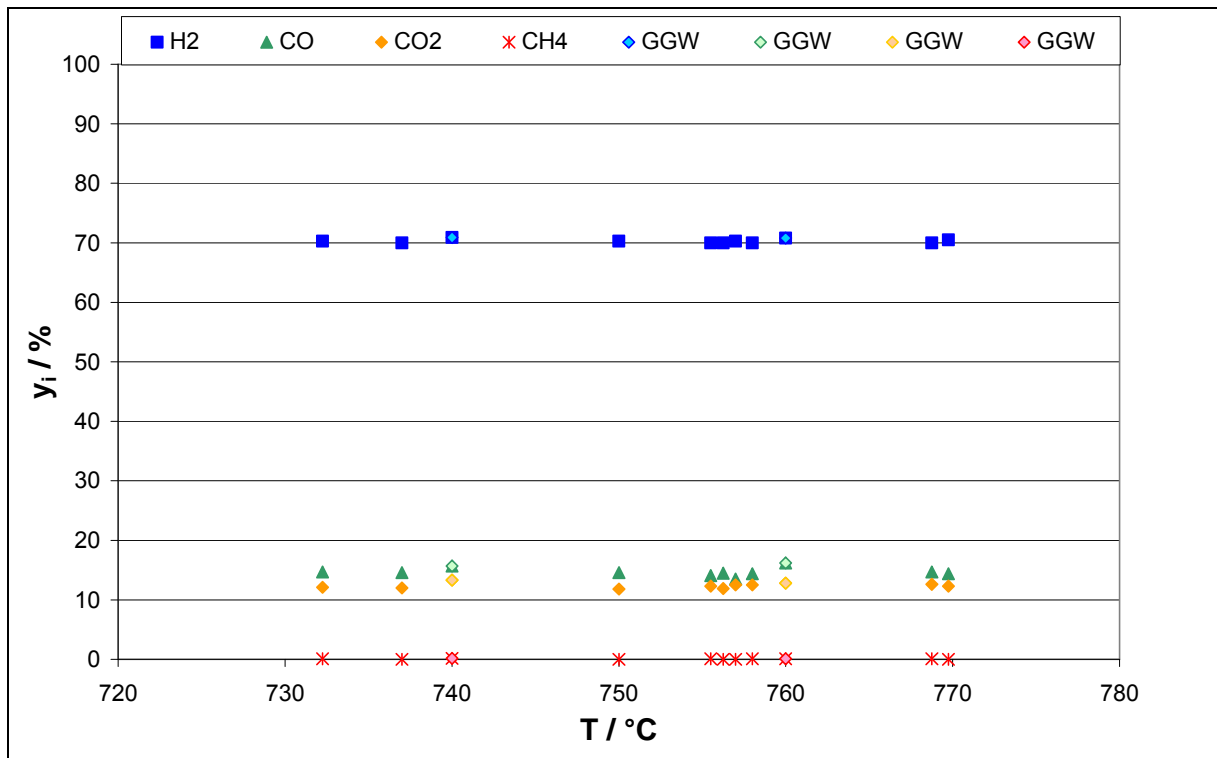


Abb. 3-28: Gas- und Gleichgewichtszusammensetzung bei der Dampfreformierung von Ethanol, Temperaturvariation bei $s/c = 2,5$ (unterschiedliche Katalysatoren; SV zwischen 1200 h⁻¹ und 1610 h⁻¹).

Während die Gaszusammensetzung weitgehend der Gleichgewichtszusammensetzung entsprach (siehe Abb. 3-28), ergab sich je nach Katalysator, s/c -Verhältnis und Versuchsdauer eine unterschiedliche Menge an Russablagerungen. Andere unerwünschte Nebenprodukte wurden bei einer gaschromatographischen Analyse des Reformats nicht detektiert. Die Russablagerungen wurden durch Steaming (H₂O-Zugabe bei einer Temperatur von ca. 800°C) bestimmt (siehe Anhang A1).

In einer ersten Versuchsreihe wurden die einzelnen Katalysatoren bei identischen Versuchsbedingungen (FLOX[®]-Temperaturniveau, Versuchsdauer ca. 12 Stunden) mit einer Ethanol-Wasser-Mischung mit einem s/c -Verhältnis von 2,5 beaufschlagt. Abb. 3-29 stellt eine graphische Zusammenstellung der gemessenen C-Ab lagerungen unterschiedlicher Katalysatoren dar. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass der gewöhnliche Nickel-Katalysator "A" eine starke Tendenz zur Verrußung zeigt. Mit zunehmendem Edelmetallgehalt der Katalysatoren nimmt diese ab.

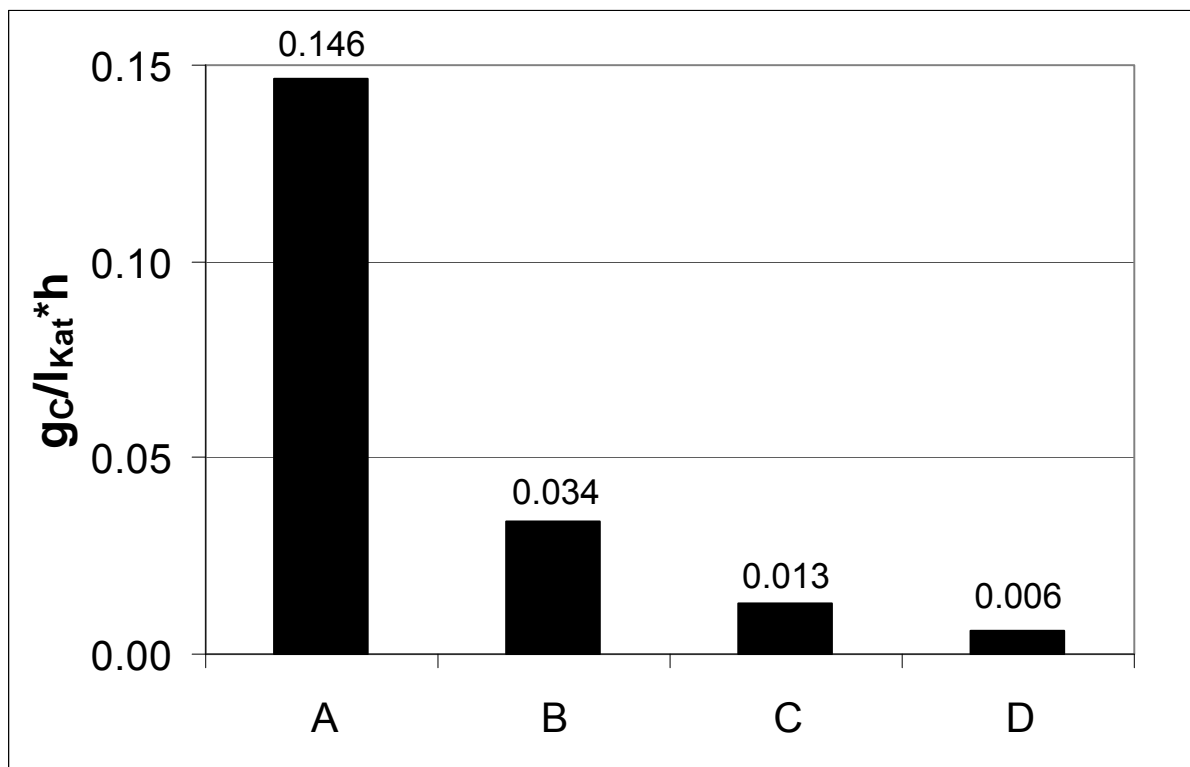


Abb. 3-29: Durch Steaming bestimmte C-Ablagerungen auf unterschiedlichen Katalysatoren bei der Dampfreformierung von Ethanol bei einer Versuchsdauer von 12 h, SV = 1200h-1, 1610h-1, s/c = 2,5.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Verrußungstendenzen des kommerziellen Nickel-Katalysators „A“ sowie des Edelmetallkatalysators „D“ (beide Fa. Süd-Chemie) unter verschiedenen ATR-Bedingungen bei einem höheren s/c-Verhältnis gemessen. Dabei wurden zu den „normalen“ Dampfreformierungsbedingungen (T_{Reaktor} ca. 800 °C, s/c = 4) jeweils unterschiedliche Mengen an Luft zudosiert. Durch Reaktion des Kohlenstoffs mit dem Luftsauerstoff bzw. durch Reaktion der Vorprodukte mit O_2 kommt es so zu einer Verringerung der Russablagerungen. Die bei den Versuchen zudosierten Luftmengen entsprachen einem molaren O_2 /EtOH-Verhältnis von 0,12 bzw. 0,25. Die gemessenen Gaszusammensetzungen entsprechen wiederum den jeweiligen Gleichgewichtszusammensetzungen (siehe Abb. 3-30).

Abb. 3-31 gibt einen Überblick über die gemessenen C-Ablagerungen bei der ATR-Versuchsreihe. Mit zunehmender Luftmenge nimmt die Menge der Kohlenstoffablagerungen deutlich ab. Diese Tendenz ist sowohl beim Edelmetallkatalysator als auch beim Nickelkatalysator erkennbar. Während sich die C-Menge beim Edelmetallkatalysator auf 58% (O_2 /EtOH = 0,12) bzw. 50% (O_2 /EtOH = 0,25) bezogen auf „Normalbedingungen“ bei gleicher Versuchsdauer (2 Stunden) reduziert, verringert sie sich beim Nickel-Katalysator auf 82% (O_2 /EtOH = 0,12) bzw. 34% (O_2 /EtOH = 0,25).

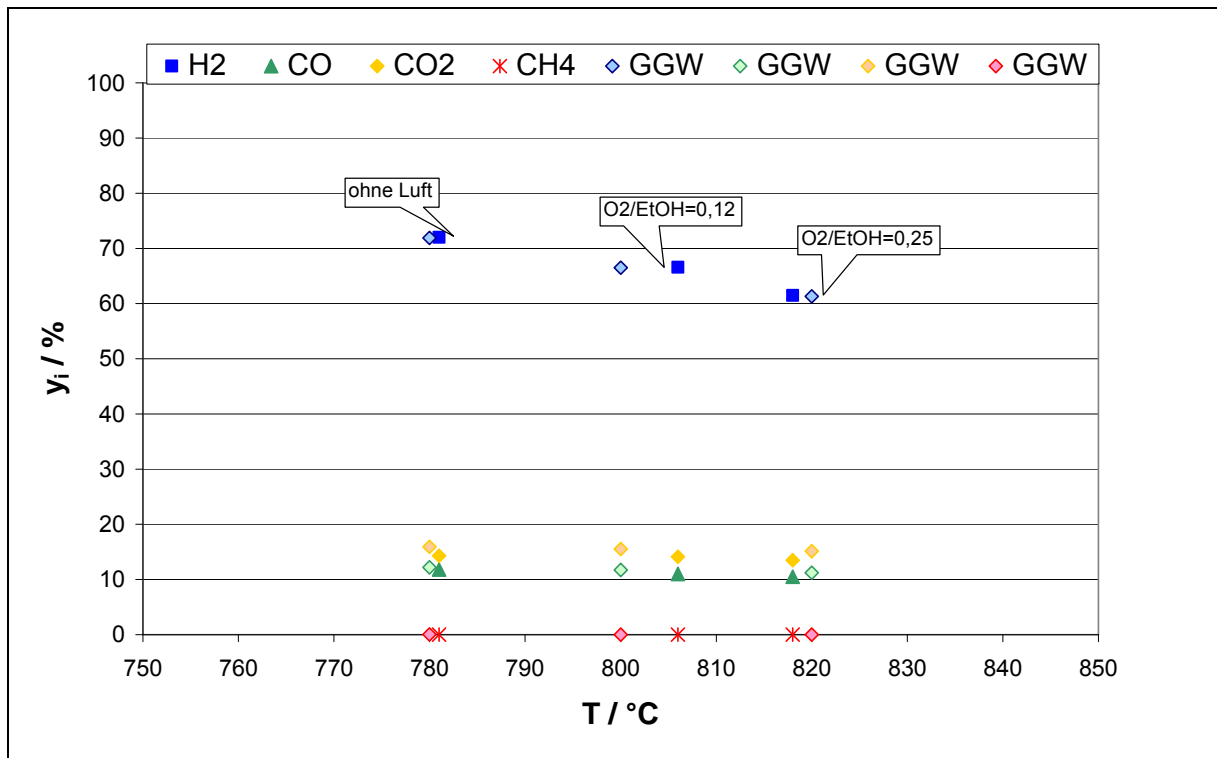


Abb. 3-30: Gas- und Gleichgewichtszusammensetzung bei der Dampfreformierung von Ethanol. Gas- und Gleichgewichtszusammensetzung bei der Dampfreformierung von Ethanol bei minimalen ATR-Bedingungen ($s/c = 4$; $SV = 3710\text{h}^{-1}$; 3950h^{-1} , 4200h^{-1}).

Da die C-Ablagerungen trotz des höheren s/c -Verhältnisses bei den ATR-Versuchen im Vergleich zur ersten Versuchsreihe höhere Werte aufweisen, liegt die Vermutung nahe, dass der Großteil dieser Ablagerungen bei Versuchsbeginn entsteht. Durch Feedzugabe sinkt die Temperatur am Reaktoreintritt / Katalysatorschüttungsbeginn kurzzeitig ab.

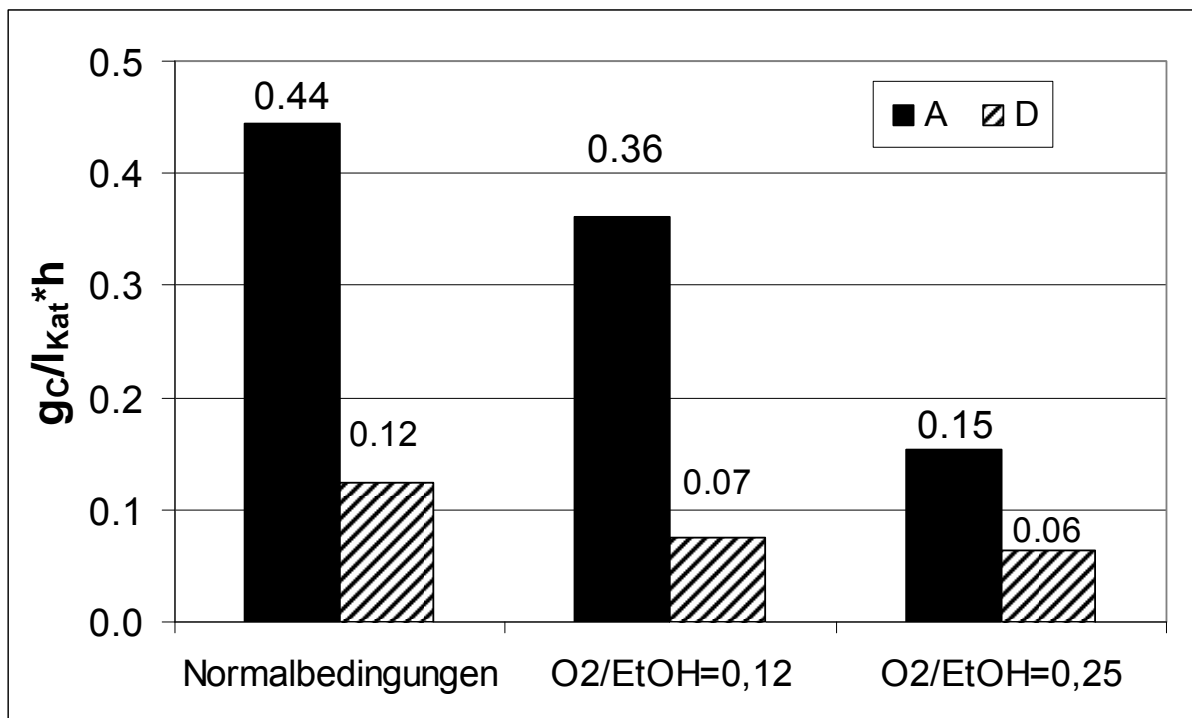


Abb. 3-31: Gemessene C-Ablagerungen unter minimalen ATR-Bedingungen bei der Dampfreformierung von Ethanol ($s/c = 4$; T ca. 800°C) bei einer Versuchsdauer von 2 h.

Dies begünstigt die Entstehung von Kohlenstoffablagerungen. Auch waren bei einem Ausbau bzw. Tausch der Katalysatorschüttung die stärksten Verrußungen an den Katalysatorpartikeln am Reaktoreintritt erkennbar.

Ein weiterer Versuch die C-Ablagerungen durch eine Reformatrezyklierung in Höhe von 30% (realisiert durch Flaschengaszugabe über eine Mischbatterie) zu reduzieren, brachte keinen Erfolg.

3.5 Ergebnisse Brennstoffselektion

Zusätzlich zu den Voruntersuchungen die Reformierung betreffend, wurden die drei zur Auswahl stehenden Brennstoffe auch hinsichtlich der simulierten Gesamteffizienz (siehe Kapitel 3.8.3) sowie des Wirkungsgrades bei der Brennstoffherstellung bzw. des daraus resultierenden Produktionspotenzials („Well-to-Tank“-Wirkungsgrad, siehe Kurzstudie „Biomassepotenziale in Baden-Württemberg für die Bereitstellung von Ethanol, Methanol und DME als Energieträger für Brennstoffzellen in der Hausenergieversorgung“ im Anhang) untersucht und bewertet.

Tab. 3-7 gibt eine Übersicht über die untersuchten Brennstoffe und Auswahlkriterien.

Tab. 3-7: Benchmark-Übersicht der verwendeten Brennstoffe

| Auswahlkriterium | DME | Methanol | Ethanol |
|---|---|---|--|
| nutzbare Ressourcen | biogene Reststoffe + Anbaubiomasse | biogene Reststoffe + Anbaubiomasse | Anbaubiomasse (Zu- ckerrüben, Getreide) |
| „Well-to-Tank“- Wirkungsgrad [%] | 48 – 72 | 48 – 63 | 31 - 40 |
| $\eta_{el,max}^1$ [%] | 40,0 | 39,6 | 38,3 |
| η_{el}^2 [%] | 29,6 | 29,4 | 28,7 |
| Brennstoffreformie- rung | + | + | _ ³ |
| Systemkomplexität / Kosten | + | _ ⁴ | _ ^{4,5} |

Wie aus der Tabelle ersichtlich ergaben sich ähnliche Werte in der Effizienz der Brennstoffherstellung sowie in der Gesamtsystemsimulation für die drei Brennstoffe. DME schneidet dabei in der Betrachtung des „Well-to-Tank“ mit bis zu 72 % am besten ab (Dinjus, 2007; Edwards, 2007). Da für die Herstellung von DME sowohl biogene Reststoffe als auch Anbaubiomasse in Frage kommen, ergibt sich für diesen Brennstoff das höchste Nutzungspotenzial. In der Gesamtsystemsimulation (basierend auf dem adaptierten System) erreicht DME mit 29,6 % ebenfalls den höchsten Wert. In Bezug auf die Reformierbarkeit (siehe Kapitel 3.4) wurden im betrachteten Temperaturfenster für alle drei Brennstoffe die thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung erreicht. Allerdings ergaben sich bei der Reformierung von Ethanol z. T. deutliche Kohlenstoffablagerungen. Dies führte zu einer Abwertung von Ethanol für den Einsatz im Gesamtsystembetrieb mit dem FLOX[®]-Reformer. Auch wäre für den Einsatz der flüssigen Brennstoffe Ethanol und Methanol eine zusätzliche Verdampfung notwendig. Eine weitere Abwertung für Methanol ergibt sich auf Grund seiner Giftigkeit und der daraus resultierenden Tatsache, dass dieser Brennstoff nach dem Chemikaliengesetz als Gefahrstoff eingestuft ist. Damit ist eine Handhabung von Laien ausgeschlossen.

Auf Grund der unproblematischen Dampfreformierung von DME mit kommerziellen Katalysatoren (und den damit verbundenen geringen Katalysatorkosten), der geringen Systemkomplexität (bedingt durch die einfache Medienzufuhr) und der einfachen Handhabung und Lagerung (durch die Ähnlichkeit zu LPG) wurde DME im Zuge des

¹ Brutto, bezogen auf LHV des eingesetzten Brennstoffs.

² Netto, adaptiert auf das verwendete Gesamtsystem, bezogen auf LHV des eingesetzten Brennstoffs.

³ Abwertung, da Russbildung bevorzugt.

⁴ Abwertung auf Grund Bereitstellung und Verdampfung flüssiger Brennstoffe.

⁵ Abwertung auf Grund eines komplexeren Reformierungsprozesses.

Projekts als der am besten geeignete regenerative, nicht-leitungsgebundene Brennstoff für ein stationäres Brennstoffzellen-BHKW ausgewählt.

3.6 Adaption/Testbetrieb FLOX[®]-Reformer mit ausgewähltem regenerativen Brennstoff

Resultierend aus den Ergebnissen die Brennstoffauswahl betreffend wurde das am ZSW vorhandene, bisher mit Erdgas betriebene Gaserzeugungssystem auf den Betrieb mit Dimethylether (DME) umgebaut. Dazu wurde die bestehende Anlage um einen Mass Flow Controller für die Feeddosierung des DME erweitert. Die Beheizung des Startbrenners (nötig, um die für den FLOX[®]-Modus benötigten Temperaturen >800°C in der Brennkammer zu erreichen) erfolgt mit DME. Da im Gesamtsystem der Brenner im FLOX[®]-Modus mit Anodenrestgas sowie einer DME-Zudosierung betrieben wird, wurde dieser für die Untersuchung des Gaserzeugungssystems auf einen Brennerbetrieb mit Erdgas umgebaut. Die Bestimmung der Gaszusammensetzung erfolgt online mittels NDIR- und WLD-Analytik.

Nach ca. 10 Minuten, ausgehend vom Stand-By-Betrieb, befindet sich die Anlage in einem betriebsbereiten Zustand. Dieser ist durch Temperaturen >800°C in der Brennkammer sowie Temperaturen >180°C in der Shift-Stufe gekennzeichnet.

Die Versuche zur Charakterisierung des Reformers wurden nach Möglichkeit bei Temperaturen knapp oberhalb der FLOX[®]-Umschalttemperatur gefahren um Wärmeverluste über die Wandung des Reformers zu vermeiden. Mit zunehmender Last stellten sich höhere Temperaturen in der Shift-Stufe ein (siehe Abb. 3-32, oben), dies ist auf die thermisch nicht vollständig entkoppelte Shift-Stufe sowie die zur Dampfreformierung von DME geringere Reformierungsenthalpie im Gegensatz zu Erdgas zurückzuführen. Durch die höhere Reaktorbelastung bei Vollast sowie durch die höheren Temperaturen in der Shift-Stufe ergeben sich mit zunehmender Last steigende CO-Konzentrationen im Reformat, siehe Abb. 3-32, unten. Während der CO-Output bei Reformer-Vollast nach der Shift-Stufe bei einem s/c-Verhältnis von 2,5 Werte von 1,3% erreicht, reduziert sich dieser auf unter 0,8% bei einem s/c-Verhältnis von 3. Durch Einbau einer vergrößerten Methanisierungsstufe im Vergleich zum Erdgas-Referenzsystem wurde ein CO-Output von unter 20 ppm nach der Methanisierung erreicht (s/c = 2,5 bei 50% und 70% Reformerlast; s/c = 2,9 bei 100% Reformerlast). Durch das höhere s/c-Verhältnis bei Vollast ergibt sich ein ca. 20°C geringeres Temperaturniveau für die Shift-Stufe.

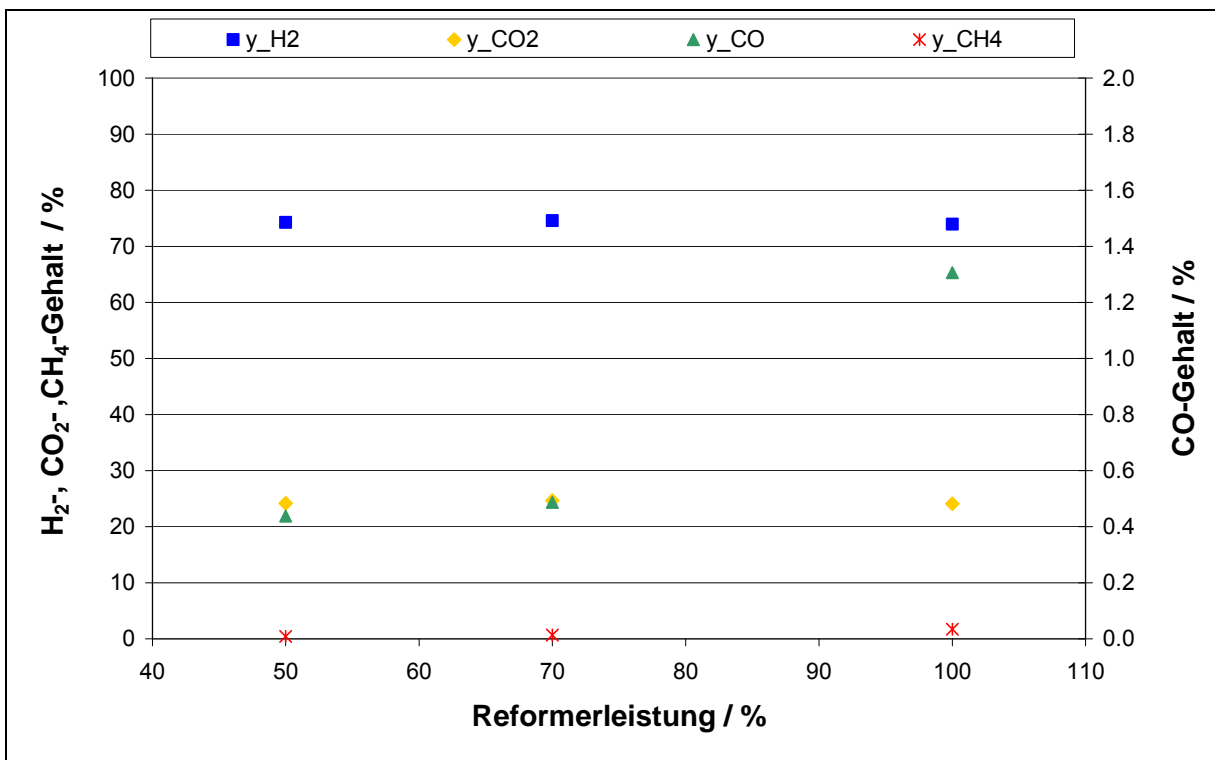
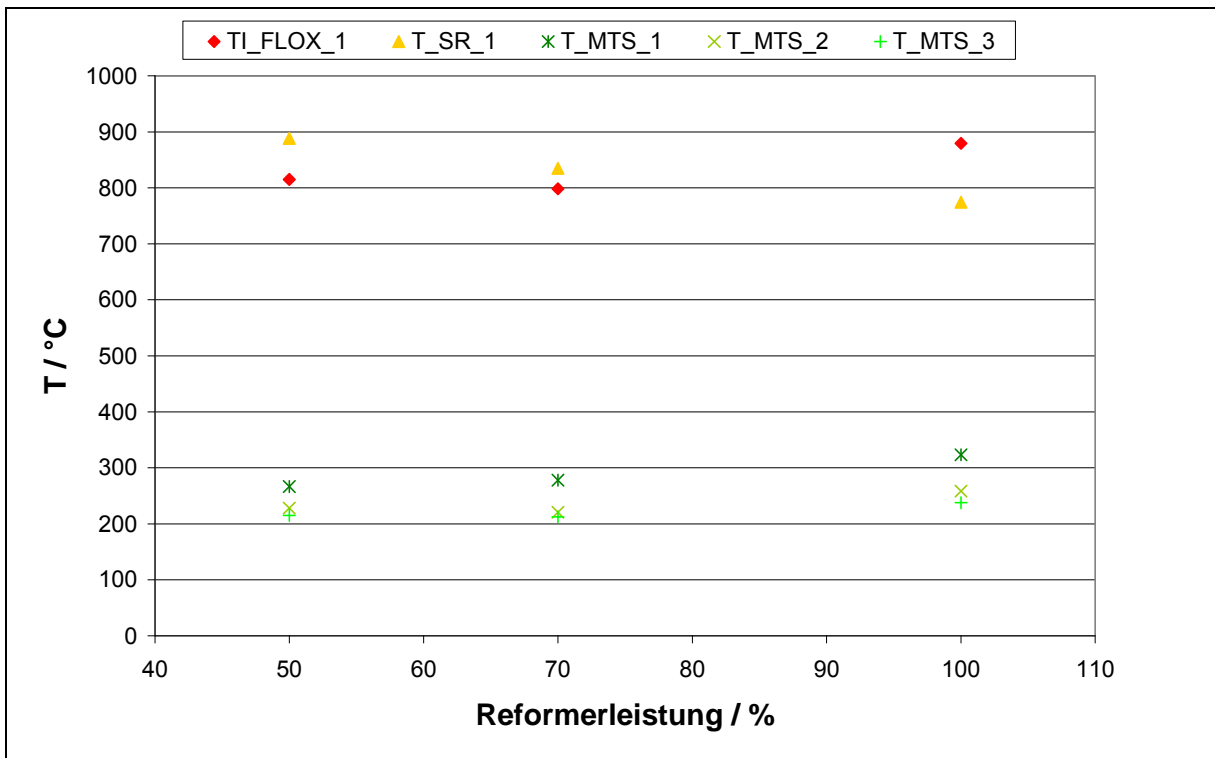


Abb. 3-32: Temperaturen und Gaszusammensetzung in Abhängigkeit der Reformerleistung bei der Dampfreformierung von DME (s/c=2,5).

3.7 Gesamtsystembetrieb (FLOX[®]-Reformer) mit DME

Aufbauend auf den vorherigen Versuchen (reiner Reformerbetrieb bzw. Betrieb des Gaserzeugungssystems mit DME, siehe Kap. 3.6) wurde der Gesamtsystembetrieb mit DME realisiert. Dazu wurde das Brennstoffzellen-Subsystem an die Gaserzeugungseinheit angekoppelt.

Der Gesamtsystembetrieb beginnt mit dem Hochfahren der Anlage aus dem sogenannten Stand-By-Betrieb. Dieser ist gekennzeichnet durch ein Takten des Startbrenners des FLOX[®]-Reformers bei ca. 500 °C. Dabei stellen sich in der Shift-Stufe Temperaturen > 150 °C ein, dies ist notwendig, um bei Versuchsbeginn ein Auskondensieren des zur Reformierung benötigten Wassers zu vermeiden.

Je nach eingestellter Leistung des Startbrenners ist die Flox[®]-Umschalttemperatur nach ca. 10 – 15 Minuten erreicht. Sobald in der Brennkammer Temperaturen > 800 °C erreicht sind, wird durch eine Brennersteuerkarte automatisch in den FLOX[®]-Betrieb umgeschaltet. Gleichzeitig erfolgt die Zugabe des zur Reformierung benötigten Feedgases sowie des Wassers. Die Messung der Gaszusammensetzung des Reformats erfolgt online mittels NDIR- und WLD-Analytik.

Bei ausreichend niedrigem CO-Gehalt wird das wasserstoffreiche Reformatgas in die Brennstoffzelle geleitet und in dieser verstromt. Der dabei entstehende Gleichstrom wird in einem Wechselrichter umgewandelt und ins Netz eingekoppelt. Da der im Reformatgas enthaltene Wasserstoff nur zu ca. maximal 75 % in der Brennstoffzelle umgesetzt werden kann, wird das Anodenrestgas in den Brenner zurückgeführt und zur Beheizung des FLOX[®]-Brenners genutzt. Da der elektrische Gesamtwirkungsgrad des Systems mit steigendem Wasserstoff-Umsatz in der Brennstoffzelle zunimmt, wurde versucht, das System bei möglichst hohen Wasserstoff-Umsätzen ($X_{H_2} > 70\%$) zu betreiben. Dies führt dazu, dass die Anodenrestgasmenge allein nicht ausreicht um den FLOX[®]-Reformer zu beheizen. Um die benötigte Temperatur zu halten, wird zusätzlich DME über ein temperaturgesteuertes Ventil zugetaktet.

Der Charakterisierung des Gesamtsystems im DME-Betrieb erfolgte bei Nennlast des Systems ($P_{BZ}=4,2 \text{ kW}_e$) sowie den Lastpunkten 50 % ($P_{BZ}=2,1 \text{ kW}_e$) und 70 % ($P_{BZ}=2,9 \text{ kW}_e$).

Sowohl die Volumenströme von Feedgas, Wasser (beide gemessen) und Reformatgas (berechnet) als auch die Temperaturen in Brenner, Reformer und den Gasreinigungsstufen (Shift und selektive Methanisierung) verlaufen während des Normalbetriebs (nach Zuschalten der Brennstoffzelle) nahezu konstant. Die folgenden Abbildungen zeigen exemplarisch die Temperaturverläufe sowie die Volumenströme und die Gaszusammensetzung während eines Betriebs von 50 % und 70 % und dem dazugehörigen Lastwechsel (zwischen 7800 und 8800 s).

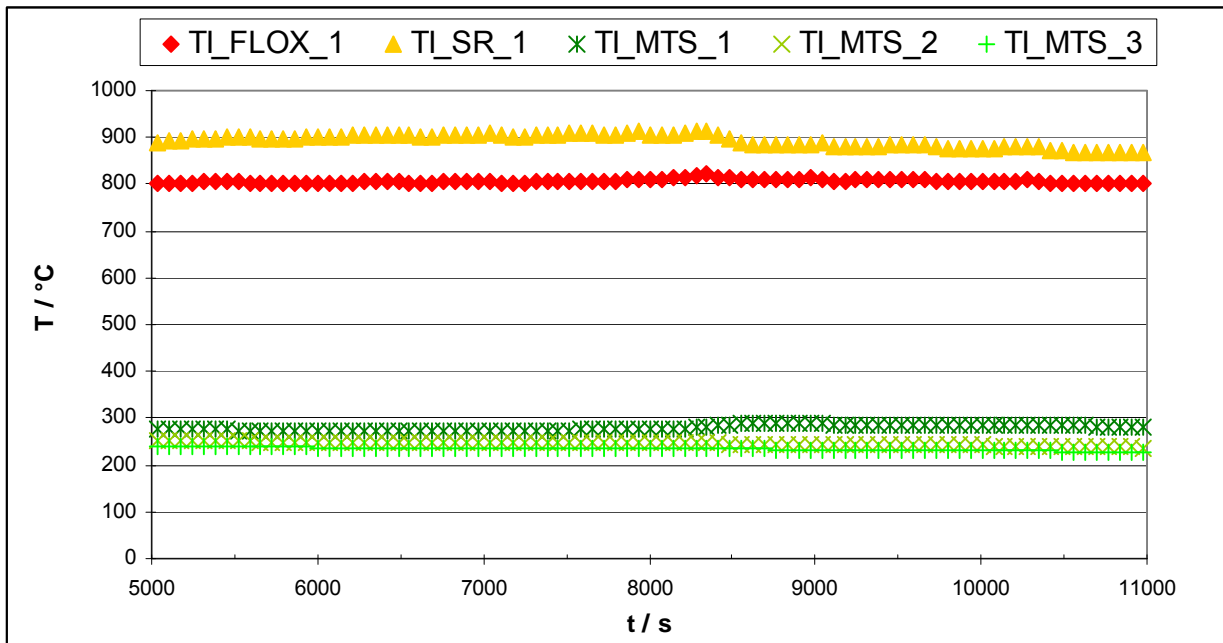


Abb. 3-33: Temperaturen in Brenner (TI_FLOX_2), Reformer (TI_SR_1 und _3) und in den Shift-Stufen (TI_MTS_1 – 3) bei Lastpunkten von 50 % und 70 % und dem dazugehörigen Lastwechsel.

Bei gleichbleibender Temperatur in der Brennkammer (möglichst niedrig, knapp oberhalb der FLOX[®]-Umschalttemperatur, siehe Kap. 3.6) ist mit steigender Last ein Absinken der Reformertemperaturen (TI_SR_1 und TI_SR_3) zu beobachten, dies resultiert aus der endothermen Reformierungsreaktion. Durch den vergrößerten Reformatvolumenstrom und die exotherme Shift-Reaktion steigen die Temperaturen am Eingang der Shift-Stufe dagegen leicht an.

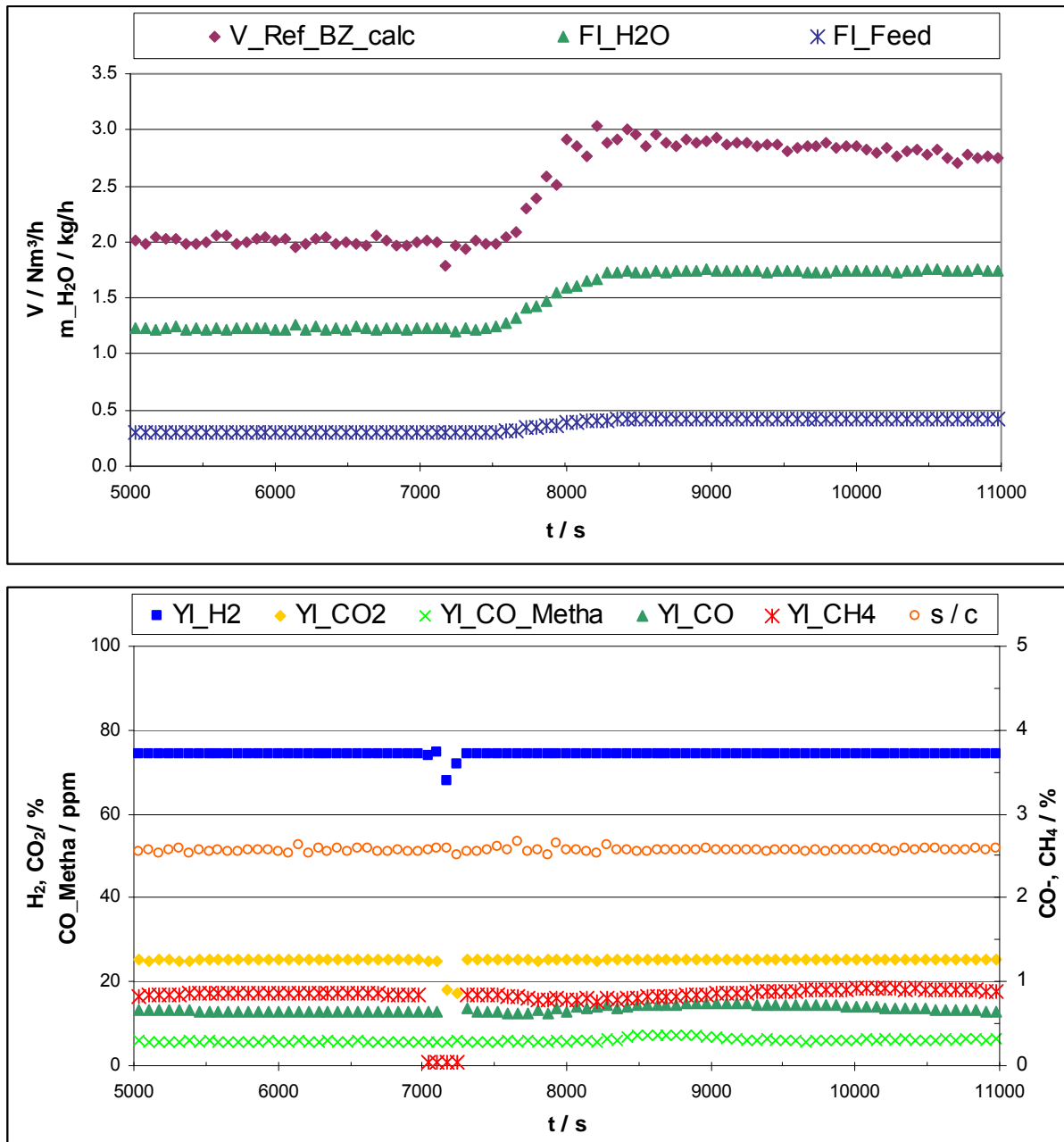


Abb. 3-34: Volumenströme (oben) von Feedgas, Wasser und Reformatvolumenstrom (berechnet) sowie Reformatgaszusammensetzung (unten) (Lastpunkte: 50 % und 70 % sowie Lastwechsel).

Während des Lastwechsels werden die Feed- und Wassermenge schrittweise erhöht (siehe Abb. 3-34 oben) um eine gleichbleibende Gaszusammensetzung zu gewährleisten (siehe Abb. 3-34 unten). Im Zeitraum zwischen 7300 s und 7600 s ist eine veränderte Gaszusammensetzung erkennbar. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Gaszusammensetzung nach der Shift- (ca. bei 7300 s) bzw. nach der Reformer-Stufe (bei ca. 7500 s) gemessen. Die übrige Messung bezieht sich auf die Gaszusammensetzung nach der Methanisierung.

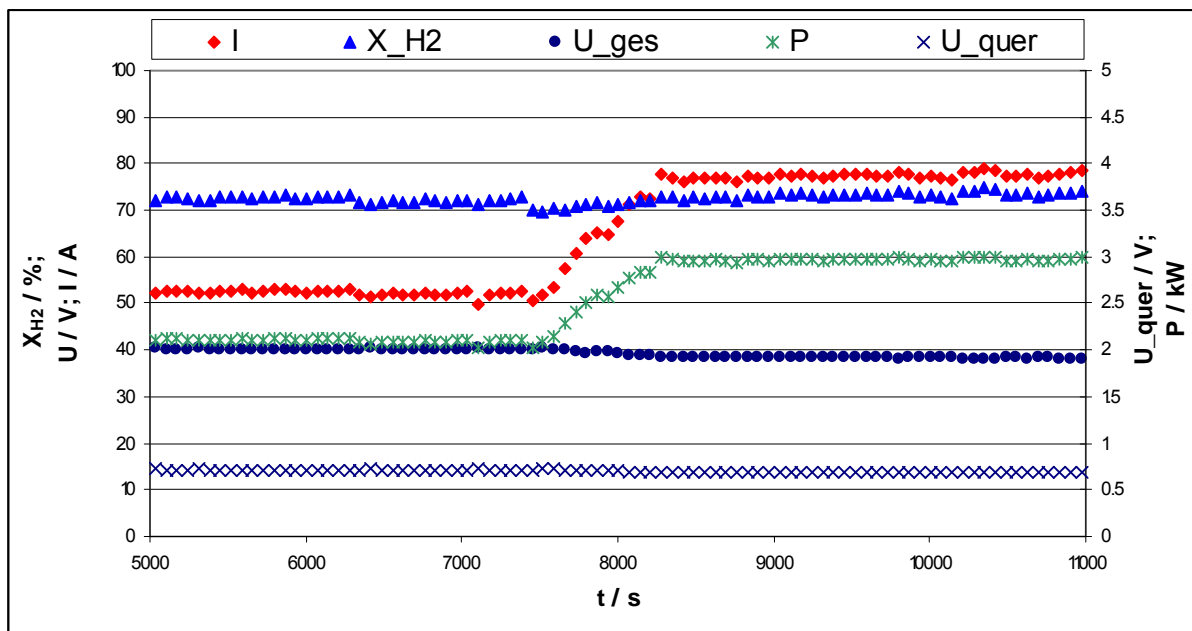


Abb. 3-35: Leistung, Spannung, Querspannung, Wasserstoffumsatz und Stromdichte der Brennstoffzelle beim Gesamtsystembetrieb mit DME (unten) (Lastpunkten 50 % und 70 % mit Lastwechsel).

In Abb. 3-35 sind die Leistung der Brennstoffzelle sowie deren Gesamt- und Querspannung, Stromdichte und Wasserstoff-Umsatz zu erkennen. Während der Wasserstoff-Umsatz nahezu konstant über den Lastwechsel bleibt, ist ein leichtes Absinken der Gesamtspannung erkennbar. Der Strom dagegen nimmt proportional zur steigenden Leistung zu.

Das Gesamtsystem wurde in den Lastpunkten Nennlast ($P_{BZ}=4,2 \text{ kW}_e$, entsprechend 100 %) sowie 50 % und 70 % im Hinblick auf maximalen Gesamtwirkungsgrad betrieben. Dieser ergibt sich bei maximalem Wasserstoff-Umsatz in der Brennstoffzelle sowie bei minimaler Reformertemperatur (nach unten durch die Flox-Umschalttemperatur (ca. $800 \text{ }^\circ\text{C}$) limitiert). Die folgende Abbildung vergleicht die für die einzelnen Lastpunkte simulierten Gesamtwirkungsgrade (DME Sim) mit den gemessenen (DME Exp).

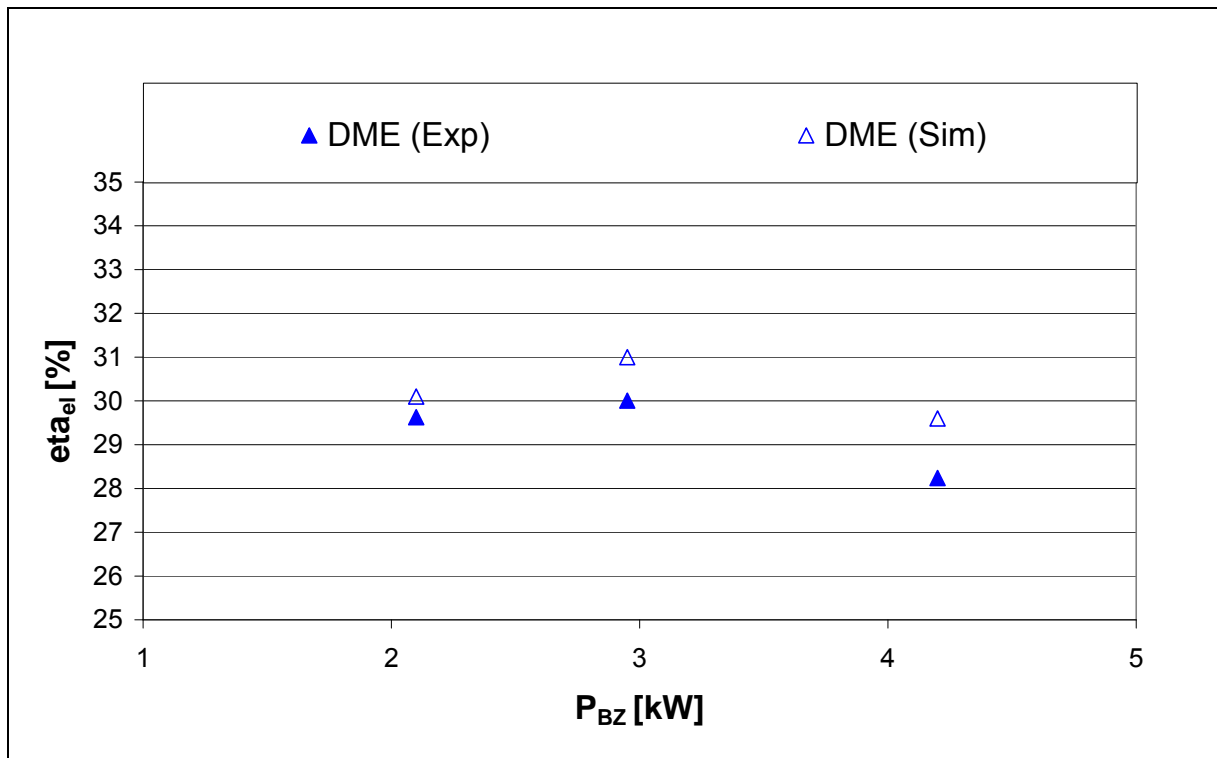


Abb. 3-36: Vergleich der simulierten mit den experimentell ermittelten Gesamtwirkungsgraden im DME-Betrieb.

Dabei wird bei Teillast (entsprechend einem Lastpunkt von 70 % der Nennlast, $P_{BZ,brutto} = 2,9 \text{ kW}_e$) ein maximaler elektrischer Wirkungsgrad von 30,0 % erreicht (31 % in der Simulation). Bei Nennlast ($P_{BZ,brutto} = 4,2 \text{ kW}_e$) ergibt sich ein Wirkungsgrad von 28,2 % (Simulation: 29,6 %) und bei Halblast ($P_{BZ,brutto} = 2,1 \text{ kW}_e$) werden 28,5 % (30,1 % in der Simulation) erreicht.

Sowohl bei den gemessenen als auch bei den simulierten Werten ergibt sich ein Maximum für den Lastpunkt 70 %. Dies ist auf einen mit steigender Last zunehmenden Reformierwirkungsgrad sowie abnehmendem Brennstoffzellenwirkungsgrad zurückzuführen. Die simulierten Werte stimmen mit den gemessenen Werten gut überein. Die minimal voneinander abweichenden Werte in der Simulation und im realen Betrieb lassen sich durch ein im realen Betrieb leicht erhöhtes s/c-Verhältnis erklären.

3.8 Simulationsverbund

3.8.1 Gesamtsystemsimulation stationär mit IPSEpro

Der Aufbau und Betrieb von dezentralen Brennstoffzellsystemen zur Kraft-Wärmekoppelung verlangt nach Klärung etlicher Fragestellungen, wenn die Wasserstoffbereitstellung nicht nur mit Hilfe der Erdgasdampfreformierung erfolgen soll, sondern darüber hinaus auch verschiedene Alternativ-Kraftstoffe, wie z.B. Methanol, Ethanol, DME, u. a. in Betracht gezogen werden.

Mit Hilfe von Simulationen kann diese Thematik effizient und begleitend zum Aufbau der Hard- und Software geklärt werden.

Die zentrale Fragestellung an die Simulation ist das Erreichen eines optimierten elektrischen Gesamtwirkungsgrades, bzw. einer gewünschten oder geforderten Gaszusammensetzung. Speziell im angestrebten Leistungsbereich besitzt die Reduktion parasitärer Verluste elementare Bedeutung. Hier kann die Systemmodellierung nicht nur bei der Auswahl und Dimensionierung von Hilfskomponenten wie Gebläse, Pumpen, etc. wertvollen Support bieten, sondern auch Richtlinien geben bezüglich der thermischen Integration anfallender Enthalpieströme und schließlich als Fernziel Grundlage für die Ausarbeitung der Regelstrategien sein. Ein weiterer wichtiger Aspekt der Simulation ist das Aufzeigen von „verbotenen“ Betriebspunkten, wie etwa die Russbildung bei der Reformierung, oder das Auftreten einer für die Brennstoffzelle schädlichen Gaszusammensetzung.

Für die Arbeiten auf Systemebene steht im stationären Fall IPSEpro als leistungsstarkes Tool mit umfangreichen, zum Teil selbst adaptierten Bibliotheken zur Verfügung. Bereits in vorangegangenen Projekten kamen zahlreiche, speziell für die Analyse von Brennstoffzell-Reformersystemen entwickelte Modelle zum Einsatz. Die am ZSW entwickelte Plattform FCSYSpro beinhaltet ein reichhaltiges Portfolio an Komponenten, speziell für die Erdgasdampfreformierung, NT-PEM-Brennstoffzellen und die dafür erforderlichen Peripher-Baugruppen, wie nachfolgend illustriert (Abb. 3-37):

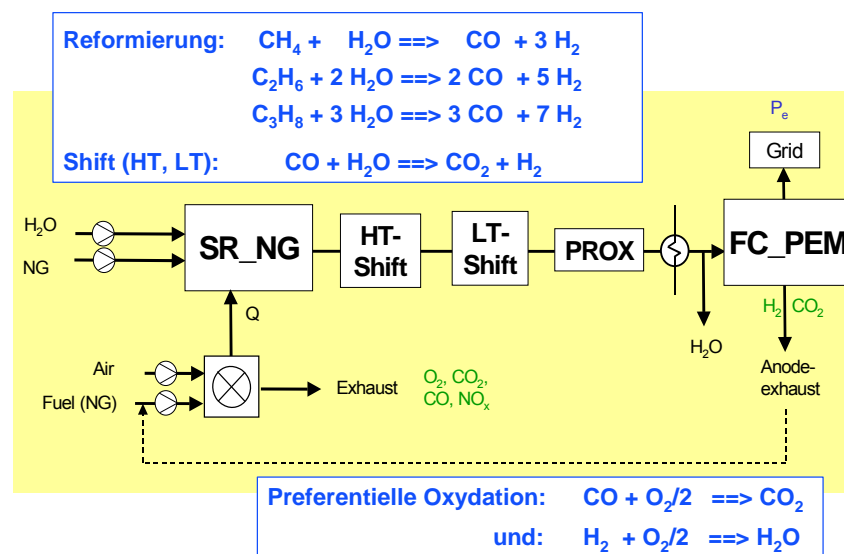


Abb. 3-37: Schema der simulierten Komponenten eines BZ-Systems.

Die Verwendung weiterer Kraftstoffe für die Reformierung macht weitergehende Adaptionen der bestehenden Bibliothek erforderlich. Da IPSEpro standardmässig nicht über die Stoffdaten von Komponenten wie Methanol, Ethanol oder DME verfügt, müssen diesbezüglich eigene Subroutinen implementiert werden.

Mit Hilfe von aus kompilierten C-Programmen erstellten DLLs können weiterreichende Berechnungen für Stoffdaten als Funktionsaufrufe in bestehende Modelle eingebunden werden. Auf diese Weise werden die Thermodynamik und die Gleichgewichtslage weiterer Reaktionen zugänglich.

Berechnungsroutinen für die Ermittlung der Stoffdaten der einzelnen Brennstoffe wurden erstellt und die thermische Integration sowie die komplette Verschaltung der einzelnen Modelle beendet.

3.8.2 Stationäre Simulation der Systemwirkungsgrade mit IPSEpro

Um die Auswahl des für das System am besten geeigneten Brennstoffes zu unterstützen, wurde die Prozesskette mit Erdgas als Referenz sowie den restlichen drei in der Diskussion befindlichen regenerativ erzeugten Kraftstoffen (DME, Methanol und Ethanol) mit IPSEpro Modellen durchsimuliert.

Die zentrale Fragestellung nach dem elektrischen Wirkungsgrad soll dabei ebenso beantwortet werden wie die Einstellung von Betriebsparametern und möglicher erforderlicher Veränderungen bei der Komponentenverschaltung. Zunächst wurde, wie in Kapitel 3.8.1 beschrieben eine Erweiterung der Stoffdatenbank und Modellbibliothek vorgenommen. Um die Vergleichbarkeit in Hinblick auf das Referenzsystem zu wahren

ren, sind die verschiedenen Dampfreformer ebenfalls als Gibbs-Reaktoren ausgeführt, deren Kalkulationsgrundlage die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts darstellt. Dieser Zustand ist durch ein Minimum der freien Enthalpie charakterisiert und wird unter Berücksichtigung aller möglichen Reaktionspfade erreicht.

Der zur Beheizung der Reformer modellierte FLOX[®]-Brenner erfährt auch eine entsprechende Adaption, da zusätzlich zu dem Anodenrestgas anteilig der alternativ eingesetzte Kraftstoff verbrannt werden muss. Die hierbei frei werdende Wärmemenge ist über die Reaktionsenthalpie der jeweils ablaufenden Oxidation zugänglich.

Handelt es sich wie bei Methanol und Ethanol um flüssige Brennstoffe, so muss bei der Modellierung zusätzlich dem Umstand Rechnung getragen werden, dass hier für die in der Gasphase stattfindenden Reaktionen eine Verdampfung erforderlich wird.

Die thermodynamisch relevanten Größen sind neben der spezifischen (Bildungs-) Enthalpien, Entropien und die zum Phasenwechsel erforderlichen Enthalpien bei den flüssigen Einsatzstoffen. Die Rohdaten hierzu entstammen dem VDI-Wärmeatlas, sowie dem Softwarepaket „HSC Chemistry 6.1“. Mit Hilfe zusätzlich implementierter Funktionen können in der Simulation die Stoffdaten der beteiligten Spezies und deren Gemische abgefragt werden.

Die Gasaufbereitung und Bereitstellung von Wasserstoff erfolgt analog zum Erdgas-Referenzsystem mit einer elektrischen Leistung von 4,2 kW_e über den FLOX-Reformer dessen Brenner mit einem Gemisch aus dem Anodenrestgas der Brennstoffzelle sowie zugetaktetem Brennstoff betrieben wird. Der wesentliche sich energetisch auswirkende Unterschied zur Referenz besteht hierbei in der Gleichung für die Reformierungs-Reaktion. Sie unterscheiden sich sowohl in der Stöchiometrie als auch in der Wärmetönung.

| | | |
|-------------------------|---|---------------------------------|
| Erdgas (Hauptreaktion): | $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$ | $\Delta H = 206 \text{ kJ/mol}$ |
| Dimethylether | $(\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2 + 2\text{CO}$ | $\Delta H = 217 \text{ kJ/mol}$ |
| Methanol | $\text{CH}_3\text{OH} = 2\text{H}_2 + \text{CO}$ | $\Delta H = 91 \text{ kJ/mol}$ |
| Ethanol | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2 + 2\text{CO}$ | $\Delta H = 256 \text{ kJ/mol}$ |

Hieraus folgt einerseits direkt aus den Gleichungen, andererseits aus der Reformer-/Katalysatorpraxis (entscheidend auch hier der FLOX-bedingte Reformerbetrieb bei 800°C), dass je nach Edukt unterschiedliche Wassermengen zugeführt werden müssen, um die Reaktion auf die wasserstoffreiche Produktseite drängen zu können.

In der nachfolgenden Abbildung ist exemplarisch anhand des mit DME betriebenen Gesamtsystems die mit der Plattform FCSYSpro modellierte Prozesskette dargestellt.

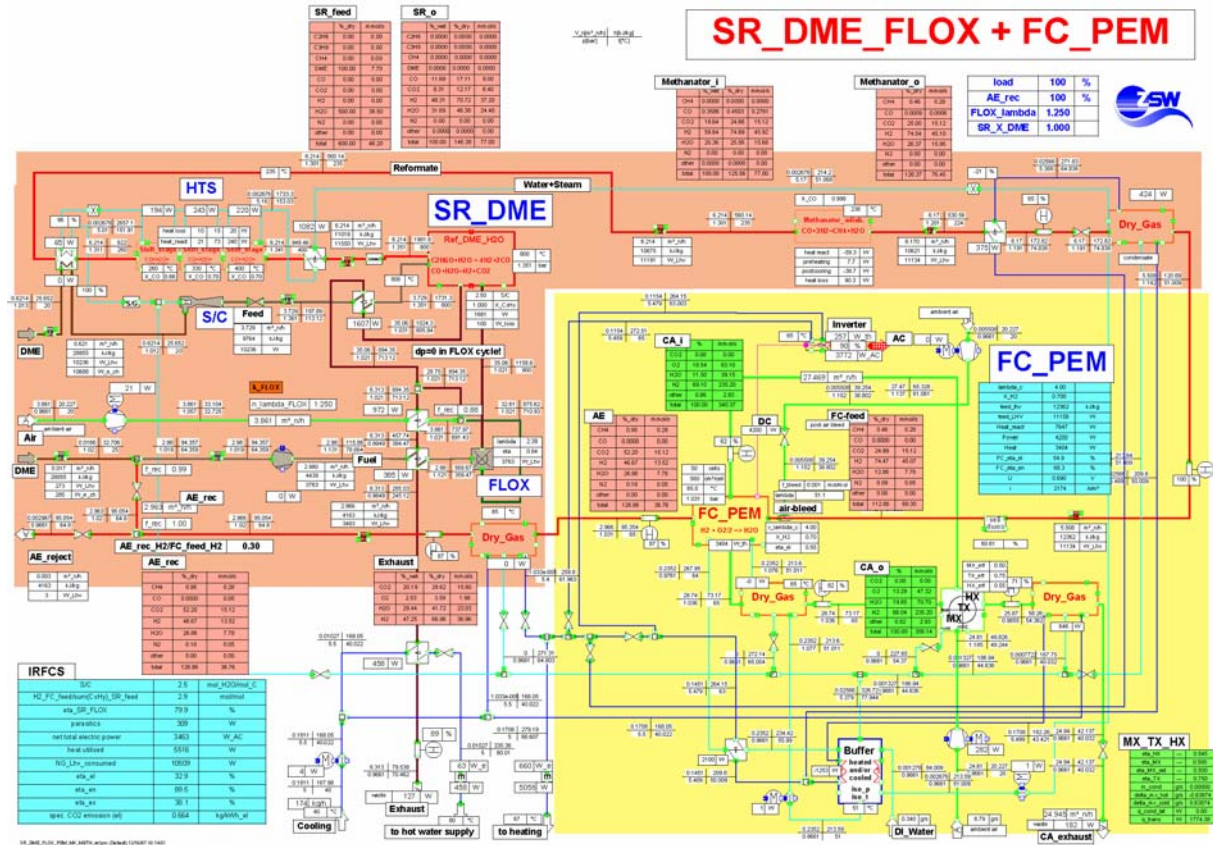


Abb. 3-38: Fließbild IPSEpro Simulation DME-Gesamtsystem

Der rötlich unterlegte Teil des Fließbildes beinhaltet die Komponenten und Reaktoren für die Gaserzeugung, in der gelb abgesetzten Partition findet sich die Brennstoffzelle und deren Peripherie, wie Kathodenluftbefeuchter, Wechselrichter und Kühlsystem. In der blau eingefärbten Tabelle sind neben dem s/c-Verhältnis die verschiedenen Wirkungsgrade dargestellt, auf die näher eingegangen werden soll.

3.8.3 Ergebnisse der Wirkungsgradsimulationen

Der für die Bewertung eines Mini-BHKWs relevanteste Parameter ist der elektrische Wirkungsgrad:

$$\eta_{el} = \frac{P_{el}}{LHV_{fuel} + LHV_{ref}} \cdot 100$$

Er gibt an, welcher Anteil von der mit dem Heizwert des eingesetzten Kraftstoffes eingebrachten Energie tatsächlich in elektrische verwandelt werden kann. Auf systemischer Ebene ergibt sich ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Einflüsse. Einerseits muss der rein für die Wärmeerzeugung eingesetzte Teil des Brennstoffes thermisch möglich effektiv genutzt werden, zum Anderen bestimmt die Effizienz der Brennstoffzelle neben der Reformierung und Gasaufbereitung eine entscheidende Rolle. Die Charakteristik, bzw. das U/I-Verhalten des Brennstoffzellenstacks ist für alle Systeme gleich gesetzt, allerdings muss beachtet werden, dass sich unterschiedliche Gaszusammensetzungen im Reformat ergeben, die Auswirkung auf den Zell-Wirkungsgrad besitzen.

Die elektrischen Wirkungsgrade sind in Tab. 3-8 für folgende Randbedingungen dargestellt:

- Nennleistung BZ: 4,2kW_{el}
- H₂-Umsatz BZ: 70%
- O₂-Umsatz BZ: 25%
- λ FLOX-Brenner: 1,25
- Lufttemperatur: 20°C
- RH Luft: 50%
- Vollständige Verbrennung des Anodenrestgases

Tab. 3-8: Vergleich der Systemwirkungsgrade

| System | DME | CH ₃ OH | C ₂ H ₅ OH | NG-Referenz ⁶ |
|------------------------------|----------|--------------------|----------------------------------|--------------------------|
| $\eta_{el,max}$ ⁷ | 40,0% | 39,6% | 38,3% | 40,7% |
| η_{el} ⁸ | 29,6% | 29,4% | 28,7% | 29,8% |
| s/c | 2,5 | 1,8 | 2,5 | 3,3 |
| ΔH_{ref} | 1,66 kW | 1,53 kW | 2,03 kW | 2,52 kW |
| LHV_fuel | 10,51 kW | 10,6 kW | 10,95 kW | 10,31 kW |

Den besten Systemwirkungsgrad beim Einsatz alternativer Kraftstoffe lässt sich mit dem DME betriebenen Reformier, dicht gefolgt von Methanol erzielen. Wie Tab. 3-8 verdeutlicht, müsste rein enthalpisch betrachtet dieses System am besten abschneiden, da hier die niedrigste Wärmemenge für die Reformierung erforderlich ist. Ein niedriges s/c-Verhältnis gepaart mit einer sehr geringen Reaktionsenthalpie führt zu entsprechend niedrigem Energiebedarf.

Der Blick auf die stets simultan auftretende Shift-Reaktion ($CO + H_2O = H_2 + CO_2$) zeigt hier den Grund für die leichten Einbußen. Der CO-Gehalt im Gasstrom ist von allen Modellen der höchste, was gleichbedeutend damit ist, dass spezifisch gesehen pro Formelumsatz bei der Reformierung am wenigsten Wasserstoff entsteht. Die Gleichgewichtslage der Shift-Reaktion ist mangels Wasser (geringes s/c-Verhältnis) nicht so weit zur Produkt-/Wasserstoffseite hin verschoben, wie in den anderen Fällen. DME schneidet diesbezüglich geringfügig besser ab, bei Ethanol treten dagegen weitere ungünstige Faktoren hinzu. Die Reaktionsenthalpie für die Reformierung ist fast doppelt so hoch wie für das in der Summenformel gleiche DME und darüber hinaus muss Verdampfungsenthalpie aufgebracht werden.

Eine entsprechende thermische Verkoppelung der Komponenten dämpft zwar diese Effekte, völlig kompensiert werden können sie jedoch nicht, wie Abb. 3-39 nochmals in der Übersicht zeigt. Hier ist die Effizienz in Bezug auf die Wasserstoffherzeugung normiert auf das Referenzsystem dargestellt.

⁶ Das Referenzsystem ist in Bezug auf thermische Verschaltung und Betriebsparameter auf Erdgas H angepasst und optimiert, was u. A. auch mit 76.2%vol H₂ trocken einen höheren Wasserstoffgehalt im Roh-Reformat zur Folge hat. Mit diesem Setup wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit der Einsatz sämtlicher anderen Kraftstoffe simuliert. Für weitere Betrachtungen müsste jede Anlage extra für sich optimiert werden.

⁷ Brutto, bezogen auf LHV.

⁸ Netto, adaptiert auf Gesamtsystem, bezogen auf LHV.

$$\eta_{H_2} = \frac{\frac{\dot{n}_{H_2}}{LHV_{fuel}}}{\frac{\dot{n}_{H_2,ref}}{LHV_{fuel,ref}}}$$

Dem Diagramm liegt folgende Berechnung zu Grunde, aufgetragen ist die in die Brennstoffzelle eintretende Stoffmenge H₂ pro eingesetzter Brennstoffmenge.

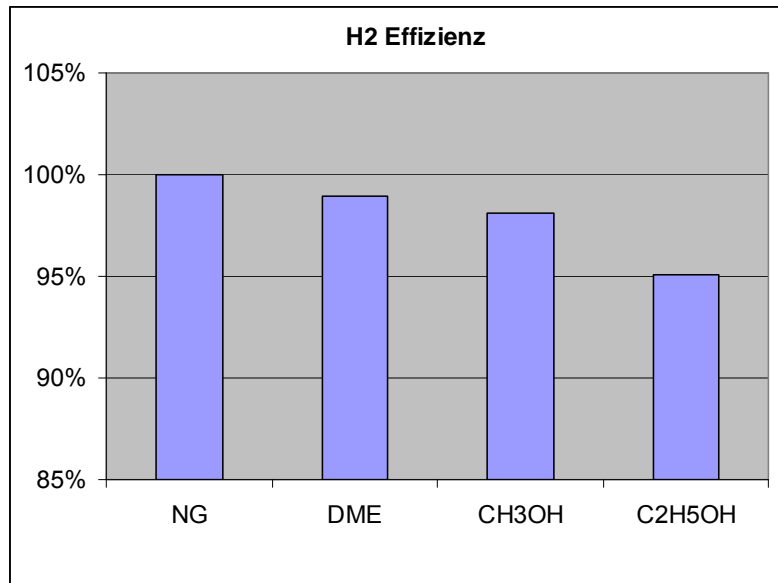


Abb. 3-39: Effizienz der Wasserstofferzeugung.

3.8.4 Teilmodell FLOX[®]-Reformer

In enger Zusammenarbeit zwischen ICVT und ISYS wurde die Entwicklung für das Reformerteilmodell begonnen. Der FLOX[®]-Reformer integriert die Systemstufen Verdampfung, Überhitzung, Wärmetausch und Reformierung. Folglich wird ein sukzessives Vorgehen hinsichtlich der Modellimplementierung angestrebt. Zunächst wird das standardmäßige Modell eines Festbettleformers implementiert. Das Modell wird dann um den Wärmetausch zwischen kaltem Eduktstrom und heißem Produktstrom sowie um die Shift-Stufe erweitert. Für den Verdampfungsbereich wird auf eine vereinfachte Modellvorstellung zurückgegriffen. Für den Modellaufbau und die Modellvalidierung soll zunächst eine etablierte Kinetik für die Methanreformierung implementiert werden. Dies ermöglicht ggf. den Vergleich mit experimentellen Daten, die im Vorfeld mit dem FLOX[®]-Reformer und dem Faltreformer im Erdgas-/CH₄-betrieb gewonnen wurden. Das Modell der FLOX[®]-Reformerstufe wird dann mit dem Teilmodell der Gasfeinreinigung gekoppelt. Das Vorgehen bei der Modellierung der Gasfeinreinigung entspricht dem Vorgehen beim FLOX[®]-Reformerteilmodell.

Die Modellierung erfolgt stückweise eindimensional. Es wird von quasihomogenen Bedingungen ausgegangen. Die zur Abbildung der Geometrien notwendigen Parameter werden vom ZSW zur Verfügung gestellt.

Bei den resultierenden Modellgleichungen handelt es sich um PDAE-Systeme, die unter MATLAB/Simulink zu lösen sind. Die Hauptherausforderung besteht hierbei in der Minimierung des zeitlichen und numerischen Aufwands, ohne Abstriche bei der Güte der numerischen Lösung.

Im Rahmen der Entwicklung einer modellbasierten Regelung wurden am ICVT Teilmodelle für die einzelnen Stufen des FLOX-Reformers entwickelt. Hierzu gehören die Verdampfung, die Wassergasshift-Stufe, die Reformierungsstufe und der Wärmetausch. Die FLOX-Verbrennung wird innerhalb des Modells durch eine konstante Wandtemperatur abstrahiert und die Verdampfung vereinfacht über Enthalpiebilanzen realisiert. Neben dem FLOX-Reformer wurde ein Modell für die Methanisierungsstufe entwickelt. Für die Modellierung wurde von quasihomogenen Bedingungen ausgegangen, das Design der einzelnen Modelle wurde anhand bekannter Vorgaben so gewählt, dass die Ausgangsgrößen für physikalisch sinnvolle Parameter ungefähr denen des FLOX-Reformers entsprechen. Für die Kinetiken wurden etablierte Literaturkinetiken verwendet, so z.B. die Kinetik von Xu, Froment für die Methandampfreformierung. Die resultierenden PDAE-Systeme wurden in *MATLAB* implementiert und gelöst. Aufgrund der starken Vereinfachungen und Abstraktionen die in den mangelnden Informationen bezüglich des *FLOX-Reformers* begründet liegen, müssen die einzelnen Modellparameter (z.B. Wärmeübertragungskoeffizienten) im Vergleich zu Messungen mit Methan angepasst werden.

Beispielhaft sind in Abb. 3-40 links die Modelle der Shiftstufe und rechts die Reformierungsstufe gezeigt. Ausgegangen wurde von Ringspaltanordnungen. Bei der Shiftstufe tritt das aus der Reformierstufe kommende Produktgas, welches zunächst in der Verdampferstufe abgekühlt wurde, mit ca. 250-300°C in die Shiftstufe ein. Der Wasserdampf aus der Verdampfung wird im Gegenstrom hierzu geführt und nimmt die bei der exothermen Reaktion entstehende Wärme auf. In der Reformierstufe werden entsprechend der Vorstellung, die Edukte im Gegenstrom zum heißen Reformat geführt und dadurch auf Eintrittstemperatur aufgeheizt. Die Temperatur der FLOX-Brennkammer wird als konstant angenommen und ergibt sich aus der adiabaten Temperaturerhöhung abhängig von den Eingangsbedingungen für die Brennkammer.

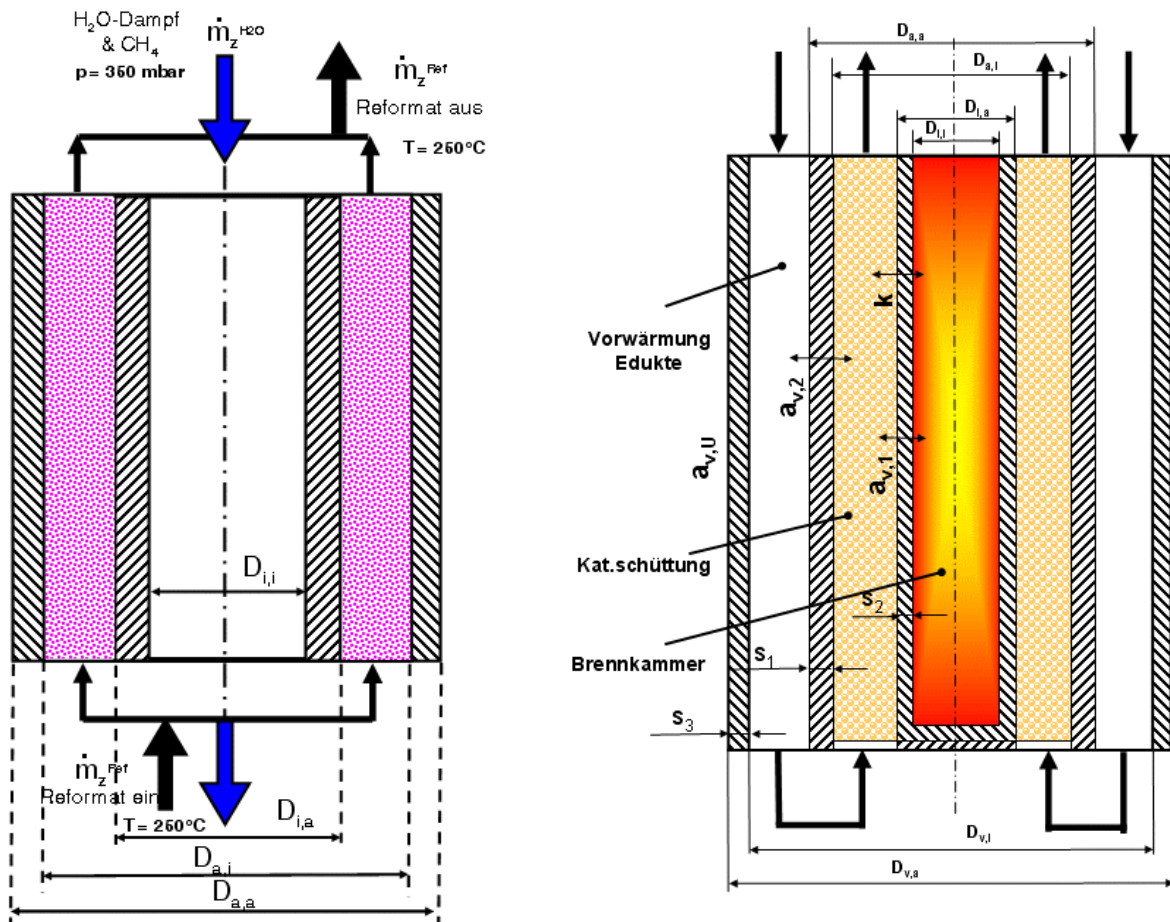


Abb. 3-40: Modellvorstellung der Shiftstufe (links) und Modellvorstellung der Reformierungsstufe (rechts).

Nachfolgend sind exemplarisch die Energiebilanz und die Massenbilanz der Gasphase gezeigt. Die Wärmeübergangparameter ($\alpha \cdot a_v$) müssen im Vergleich zu den experimentellen Daten angepasst werden.

Energiebilanz [K/s]:

$$\begin{aligned}
 (\overline{\rho c_p}) &= \left(\varepsilon^{Ref,g} \rho^{Ref,g} c_p^{Ref,g} + \varepsilon^{Ref,f} \rho^s c_p^s \right) \\
 \frac{\partial T}{\partial t} &= - \frac{\dot{m}_z c_p^{Ref,g}}{\rho c_p} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\lambda_{eff}^{ax}}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\rho^s}{\rho c_p} \sum_{i=1}^I (-\Delta h_{R,i}) r_i (p^{Ref,g}, T) \\
 &\quad + \frac{\alpha^{Flox/Ref} \cdot a_v^{Flox/Ref}}{\rho c_p} (T_{FLOX} - T)
 \end{aligned}$$

Massenbilanz der Gasphase [1/s]:

$$\frac{\partial w_j^{Ref,g}}{\partial t} = -\frac{\dot{m}_z}{\varepsilon^{Ref,g} \rho^{Ref,g}} \frac{\partial w_j^{Ref,g}}{\partial z} + \frac{D_{eff}^{ax}}{\varepsilon^{Ref,g}} \frac{\partial^2 w_j^G}{\partial z^2}$$

$$+ \frac{\rho^s MW_j}{\varepsilon^{Ref,g} \rho^{Ref,g}} \sum_{i=1}^I \nu_{i,j} r_i(\vec{p}^s, T)$$

$$p_j^{Ref,g} = w_j^{Ref,g} \frac{p_{ges} MW_{ges}}{MW_j}$$

$$MW_{ges} = \frac{1}{\sum_{i=1}^5 \frac{w_j^{Ref,g}}{MW_j}}$$

3.8.5 Regelungstool

Für die modellgestützte Regelung des Brennstoffzellen-Gesamtsystems (Abb. 3-41) werden im Folgenden mathematische Teilmodelle für alle Komponenten des Systems erstellt.

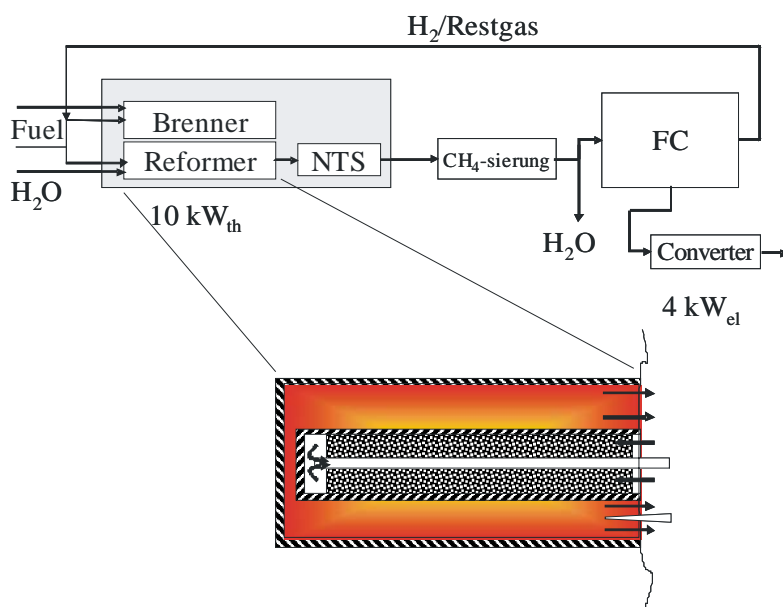


Abb. 3-41: Modell des Brennstoffzellen-Gesamtsystems.

In der vergangenen Zeitperiode wurden das mathematische Modell und insbesondere das Wärmemanagement (Abb. 3-42) des Reformers behandelt.

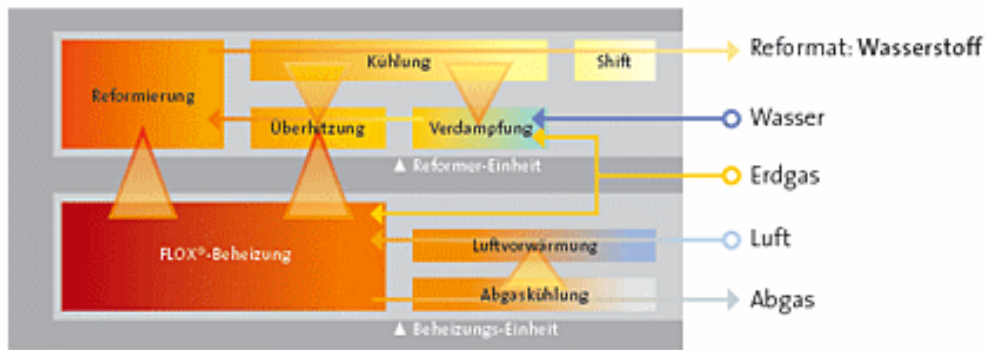


Abb. 3-42: Wärmemanagement (Schmid et al.)

Da das mathematische Modell des Reformers von hoher Komplexität ist, wurden die folgenden Detaillierungsstufen:

- Standard Festbette reformer mit konstanter Wandtemperatur
- Reformer mit Rückführung und Wärmetausch
- Erweiterung um Wärmetauscher und Shift-Stufe (NTS)
- Kopplung mit FLOX®-Brennkammer über einfache Wärmebilanz / adiabate Temperaturerhöhung

vorgeschlagen, die über Experimente validiert werden sollen. Zunächst wurde das mathematische Modell für die Reformierungstufe erstellt. Dieses Modell ist ein System von partiellen Differentialgleichungen (PDGL), das über die Massen- und Energiebilanzen hergeleitet wurde. Dabei wurde die Annahme eines schüttungsgefüllten Festbette reformers mit Zweiphasen und konstanter Wandtemperatur verwendet. Die beiden Phasen (Gas und Feststoff) werden bezüglich der Temperatur als homogen betrachtet.

Die PDGL für Massenbilanzen lauten

$$\varepsilon^G \rho^G \frac{\partial w_j^G}{\partial t} = -\varepsilon^G \dot{m}_z \frac{\partial w_j^G}{\partial z} + D_{eff}^{az} \frac{\partial^2 w_j^G}{\partial z^2} - J_j M w_j a_{p,v}^c,$$

wobei die Randbedingungen die folgende Form haben

$$\varepsilon^G \dot{m}_z [w_j^G(z = 0^+, t) - w_j^+] = D_{eff}^{az} \frac{\partial w_j}{\partial z} \Big|_{z=0^+}$$

$$\left. \frac{\partial w_j}{\partial z} \right|_{z=z_i} = 0$$

Die PDGL für Energiebilanz sind

$$\begin{aligned} (\varepsilon^G \rho^G c_p^G + (1 - \varepsilon^G) \rho^s c_p^s) \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} = -\varepsilon^G \dot{m}_z c_p^G \frac{\partial \bar{T}}{\partial z} + \lambda_{eff}^{ax} \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial z^2} + \\ + (1 - \varepsilon^G) \rho^s \sum_{i=1}^I (-\Delta h_{R,i}) r_i(\vec{p}^s, T) - \frac{2\bar{u}_w}{R_t} (\bar{T} - T_{Floz}), \end{aligned}$$

$$\dot{m}_z = \frac{\dot{M}_{zu}}{a_Q}, \quad a_Q = \frac{\pi}{4} (D^2 - d^2), \quad D = 8 \text{ cm}, \quad d = 4 \text{ cm},$$

R_t – Rohrradius, \bar{u}_w – Waermedurchgangskoeffizient

mit den Randbedingungen

$$\varepsilon^G \dot{m}_z c_p^G [\bar{T}(z = 0^+, t) - \bar{T}^+] = \lambda_{eff}^{ax} \left. \frac{\partial \bar{T}}{\partial z} \right|_{z=0^+}$$

$$\left. \frac{\partial \bar{T}}{\partial z} \right|_{z=z_i} = 0$$

Für den angegebenen Teilprozess wurden die Ein-/Ausgangsgrößen festgelegt, die später in Kopplungsbedingungen mit anderen Systemteilen zu berücksichtigen sind. Die Eingangsgröße bzw. Stellgröße ist der Massenstrom vom Brennstoff (fuel) und Wasser \dot{m}_z . Die Ausgangsgröße für die Reformierungstufe entspricht dem Massenanteil von Wasserstoff $w_{H_2}(z_2, t)$ im Punkt $z = z_2$. Die Analyse des erstellten mathematischen Modells hinsichtlich des Regelungsentwurfs hat gezeigt, dass das Modell Nichtlinearitäten aufweist, da der Massenstrom des zu reformierenden Gasgemisches der multiplikativ auftretenden Eingangsgröße entspricht.

3.8.5.1 Simulation und Validierung des Regelungstools

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse präsentiert, die im Bereich Simulation und Validierung der mathematischen Modelle erreicht wurden. Dies wird anhand zweier Teilmodelle getan. Die Simulation wird am Beispiel des Reformers gezeigt, die Modellvalidierung am Beispiel der Wassergasshiftstufe.

Die Teilmodelle für Reformer, Shiftstufe und Methanisierung bestehen aus einer Anzahl an nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen (PDGLn). Da verteilte Modelle schwierig zu handhaben und zu simulieren sind, wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, die PDGLn auf ein System nichtlinearer Differentialgleichungen mit konzentrierten Parametern zu transformieren.

Eine Möglichkeit zur Transformation wird durch die Galerkin-Methoden zusammengefasst. Hierbei werden Eigenschwingungen des verteilten Modells errechnet und das Systemverhalten durch Superposition der ersten N Eigenschwingungen dargestellt und simuliert. Solch eine Eigenschwingung bezeichnet die Verteilung z.B. der Temperatur über der Länge des Reformers. Da im Allgemeinen die ersten fünf Eigenschwingungen ausreichen, um ein System hinreichend genau zu beschreiben, ergibt ein Satz von M PDGLn weniger als 5*M gewöhnliche Differentialgleichungen.

Wie oben erwähnt, wurde die Transformation für alle Teilmodelle und dort für alle Zustandsdifferentialgleichungen durchgeführt.

3.8.5.1.1 Transformation des Reformer-Modells

Das Reformermodell ist in Kapitel 3.8.4 dargestellt. Um die Transformation der PDGLn auf ein System konzentriert-parametrischer Differentialgleichungen durchzuführen, werden im Folgenden Galerkin-Methoden verwendet und die Transformation am Beispiel der Reformertemperatur gezeigt.

Transformation der Temperatur-Gleichungen

Die PDGL zur Wärmebilanz lautet:

$$\frac{1}{b_1} \frac{\partial T}{\partial t} = - \underbrace{\frac{\dot{m}_z c_p^{Ref,g}}{\rho c_p}}_{b_1} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\lambda_{eff}^{ax}}{\rho c_p} - \underbrace{\frac{\alpha^{Floxl/Ref} a_v^{Floxl/Ref}}{\rho c_p}}_{b_0} (T - T_{Floxl}) + \frac{\rho^s}{\rho c_p} \sum_{i=1}^{i=I} (-\Delta h_{R,i}) r_i(p^{Ref,g}, T). \quad (1)$$

Für die Anfangs- und Randbedingungen (AB, bzw. RB) gilt:

$$T(0) = T_{in} = 723K \quad (2)$$

$$T'(0,t) = \frac{b_1}{b_2} (T(0,t) - T_{in}) \quad (3)$$

$$T'(L,t) = 0. \quad (4)$$

Die Parameter sind im Abschnitt Modellierung dargestellt. Im Folgenden wird nun versucht, die PDGL mithilfe der modalen Analyse so zu transformieren, dass sie aus einem System gewöhnlicher Differentialgleichungen besteht. Die PDGL (1) kann als semilineare PDGL geschrieben werden:

$$D_t T(z,t) + D_z T(z,t) = F(z,t, T(z,t)), \quad (5)$$

mit dem Differential-Operator

$$D_z = -b_2(z,t) \frac{\partial^2}{\partial z^2} + b_1(z,t) \frac{\partial}{\partial z} + b_0(z,t). \quad (6)$$

Um nun eine Transformation durchführen zu können, müssen die Randbedingungen (RB) der PDGL homogenisiert werden. Die Darstellung der Lösung wird daher in einen homogenen Anteil und einen inhomogenen Anteil aufgespalten:

$$T(z, t) = T_H(z, t) + T_I(z, t) \quad (7)$$

$$T(z, t) = T_H(z, t) + T_{in}(t). \quad (8)$$

Dadurch ergibt sich (durch Einsetzen von Gleichung (8) in Gleichung (1)) die folgende PDGL mit homogenen Randbedingungen:

$$b_t \frac{\partial T_H}{\partial t} + b_1 \frac{\partial T_H}{\partial z} - b_2 \frac{\partial^2 T_H}{\partial z^2} + b_0 T_H = F_1(w_1, w_2, w_3, T) - a_t \dot{T}^+ - a_0 T_{in} \quad (9)$$

mit der AB

$$T(0) = T_{in} = 723K \quad (10)$$

und den RB

$$T_H(0, t) - \frac{b_1}{b_2} T(0, t) = 0 \quad (11)$$

$$T_H(L, t) = 0. \quad (12)$$

Die Lösung der homogenisierten PDGL kann allgemein mithilfe der ortsabhängigen Eigenfunktionen $\varphi_i(z)$ des Differentialoperators D_z und zeitabhängiger Funktionen $a_i(z)$ folgendermaßen dargestellt werden:

$$T_H = \sum_{i=0}^{i=\infty} a_i(t) \varphi_i(z). \quad (13)$$

Dabei stellt die Berechnung der Eigenfunktionen des Differential-Operators D_z ein verallgemeinertes Eigenwertproblem dar. Die Funktionen $a_i(t)$ ergeben sich durch Einsetzen des Lösungsansatzes in die PDGL (1). Dies ist unten näher erläutert. Das erw. Eigenwertproblem kann mithilfe des Sturm-Liouville'schen Ansatzes berechnet werden. Das Sturm-Liouville-Problem ist folgendermaßen formuliert:

$$L\psi = -(p \cdot \psi')' + q\psi = \lambda \cdot \omega \cdot \psi \quad (14)$$

$$0 = \alpha_1 \psi(0) + \alpha_2 \psi(0)' \quad (15)$$

$$0 = \beta_1 \psi(L) + \beta_2 \psi'(L). \quad (16)$$

Dabei wird der Operator L als Sturm-Liouville-Operator bezeichnet. Äquivalent zu Gleichung (14) kann die RWA (mit den gleichen Randbedingungen) auch folgendermaßen aufgeschrieben werden:

$$L\psi = -p'\psi' - p\psi'' + q\psi = \lambda \omega \psi. \quad (17)$$

mit den in Gleichung (6) verwendeten Bezeichnungen ergeben sich die Parameter des Sturm-Liouville-Problems (SLP) wie folgt:

$$p'/\omega = -b_1 \quad (18)$$

$$p/\omega = b_2 \quad (19)$$

$$q = b_0 \quad (20)$$

$$\alpha_1 = -\frac{b_1}{b_2} \quad (21)$$

$$\alpha_2 = 1 \quad (22)$$

$$\beta_1 = 0 \quad (23)$$

$$\beta_2 = 1 \quad (24)$$

Die durch Gleichung (18) und Gleichung (19) gegebene gewöhnliche lineare Differentialgleichung erster Ordnung für ω besitzt folgende Lösung:

$$\omega(z) = C \cdot e^{-\frac{b_1}{b_2}z}. \quad (25)$$

Der Parameter ω dient zur Normierung der Eigenfunktionen.

1. Lösung der RWA

Die Randwertaufgabe lautet

$$-b_2(z,t)\psi'' + b_1(z,t)\psi' + b_0(z,t)\psi = \lambda\psi \quad (26)$$

mit den Randbedingungen (vgl. Gleichung (11, 12))

$$\psi'(0) - \frac{b_1}{b_2}\psi(0) = 0 \quad (27)$$

$$\psi'(L) = 0. \quad (28)$$

Damit ergibt sich die Eigenwertgleichung

$$\xi^2 - \frac{b_1}{b_2}\xi - \left(\frac{b_0 - \lambda}{b_2}\right) = 0, \quad (29)$$

und damit die Eigenwerte der RWA:

$$\xi_{1,2} = \underbrace{\frac{b_1}{2b_2}}_{\alpha} \pm \sqrt{\underbrace{\frac{b_1^2}{4b_2^2} + \frac{b_0 - \lambda}{b_2}}_{\beta(\lambda)}} \quad (30)$$

Die Lage der Eigenwerte wird durch den Faktor $\bar{\beta}(\lambda)$ bestimmt, es gibt drei Möglichkeiten:

1. $\bar{\beta}(\lambda) > 0$: zwei reelle Eigenwerte,
2. $\bar{\beta}(\lambda) = 0$: ein doppelter reeller Eigenwert,
3. $\bar{\beta}(\lambda) < 0$: zwei komplex konjugierte Eigenwerte.

Diese drei Fälle werden nun getrennt betrachtet.

1. Zwei reelle Eigenwerte

Existieren zwei reelle Eigenwerte λ_1, λ_2 , wird folgender Lösungsansatz für die RWA verwendet:

$$\psi(z) = ae^{\lambda_1 z} + be^{\lambda_2 z}. \quad (31)$$

Eingesetzt in die Randbedingungen (28) ergibt sich als Lösung nur die triviale Lösung.

2. Ein doppelter reeller Eigenwert

Existiert ein doppelter reeller Eigenwert $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$, gilt folgender Lösungsansatz:

$$\psi(z) = ae^{\lambda z} + bze^{\lambda z}. \quad (32)$$

Durch Einsetzen in die Randbedingungen (28) ergibt sich wiederum die Bedingung $a = b = 0$ und somit die triviale Lösung als einzige Lösung.

3. Zwei komplex konjugierte Eigenwerte

Da als Eigenfunktionen nur nicht-triviale Lösungen sinnvoll sind, können die ersten beiden Fälle von der Untersuchung ausgeklammert werden und es bleibt nur der Fall zweier komplex konjugierter Eigenwerte übrig. Der Lösungsansatz hierfür lautet

$$\psi(z) = \left[-A(\lambda) \cos(\beta(\lambda)z) + B(\lambda) \sin(\beta(\lambda)z) \right] e^{(\alpha z)}, \quad (33)$$

wobei $\beta = \sqrt{-\beta}$ ist. Damit $\bar{\beta} < 0$ erfüllt ist, muss für den Eigenwert λ der RWA gelten:

$$\lambda > \frac{b_1^2}{4b_2} + b_0. \quad (34)$$

Nach Einsetzen des Lösungsansatzes in die RWA (26), ergeben sich für die Randbedingungen folgende Gleichungen:

$$\text{RB}(0): \quad A \left(\alpha - \frac{b_1}{b_2} \right) + B\beta(\lambda) = 0 \quad (35)$$

$$\text{RB}(L): \quad e^{\alpha L} \left[-A \left(-\alpha \cos(\beta(\lambda)L) - \beta(\lambda) \sin(\beta(\lambda)L) \right) + B \left(-\alpha \sin(\beta(\lambda)L) + \beta(\lambda) \cos(\beta(\lambda)L) \right) \right] = 0 \quad (36)$$

Zusammengefasst ergibt sich damit in Matrixschreibweise

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \alpha - \frac{b_1}{b_2} & \beta(\lambda) \\ e^{\alpha L} [\alpha \cos(\beta(\lambda)L) - \beta(\lambda) \sin(\beta(\lambda)L)] & e^{\alpha L} [\alpha \sin(\beta(\lambda)L) + \beta(\lambda) \cos(\beta(\lambda)L)] \end{bmatrix}}_M \cdot \begin{bmatrix} A(\lambda) \\ B(\lambda) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (37)$$

Eine eindeutige Lösung dieses (in A und B) linearen Gleichungssystems existiert unter der Bedingung $\det(M) = 0$. Damit ergibt sich folgende Gleichung:

$$\left(\alpha - \frac{b_1}{b_2} \right) \left(-e^{\alpha L} [\alpha \sin(\beta(\lambda)L) + \beta(\lambda) \cos(\beta(\lambda)L)] \right) - \beta(\lambda) \left(-e^{\alpha L} [\alpha \cos(\beta(\lambda)L) - \beta(\lambda) \sin(\beta(\lambda)L)] \right) = 0 \quad (38)$$

Diese Gleichung stellt zugleich eine Bestimmungsgleichung für die Suche nach den Eigenwerten (λ) der aus der Sturm-Liouville-Formulierung folgenden Randwertaufgabe dar. Da die Nullstellen nicht analytisch bestimmt werden können, ist die Verwendung numerischer Methoden notwendig. Im hier vorliegenden Fall wird dazu die Funktion `fsolve` verwendet. Nach Berechnung der Eigenwerte ergeben sich die Eigenfunktionen gemäß Gleichung (31). Unbekannte Parameter in diesen Gleichungen sind $A(\lambda)$ und $B(\lambda)$. Da die Eigenfunktionen bis auf die Multiplikation mit einer Konstanten eindeutig sind, können A und B mithilfe der ersten Randbedingung (35) berechnet werden:

$$B = \frac{A(\alpha - b_1/b_2)}{\beta(\lambda)} \quad (39)$$

Der Parameter A kann beliebig (aber fest) gewählt werden. Die Funktion $\beta(\lambda)$ darf nicht zu null werden, da die Bestimmungsgleichung für B sonst nicht definiert wäre. Diese Voraussetzung ist aber immer erfüllt, da sonst keine zwei imaginären Eigenwerte der RWA (26) existieren. Um die Lösung der PDGL (31) durch (13) parametrieren zu können, ist eine Normierung der Eigenfunktionen notwendig:

$$\varphi(z, \lambda) = \frac{1}{\|\psi(z, \lambda)\|} \left[-1 \cdot (\lambda) \cos(\beta(\lambda)z) + \frac{A(\alpha - b_1/b_2)}{\beta(\lambda)} \sin(\beta(\lambda)z) \right] e^{(\alpha z)} \quad (40)$$

Dabei ist die Norm

$$\|\psi(z, \lambda)\| = \sqrt{\langle \psi_\lambda(z), \psi_\lambda(z) \rangle} \quad (41)$$

$$= \sqrt{\int_{z=0}^{z=L} \underbrace{\left[-1 \cdot (\lambda) \cos(\beta(\lambda)z) + \frac{(\alpha - b_1/b_2)}{\beta(\lambda)} \sin(\beta(\lambda)z) \right]^2}_{w_z(\lambda)} e^{(\alpha z)} dz} \quad (42)$$

$$(43)$$

Dabei ergibt sich als Lösung des Integrals $W_z(\lambda)$

$$W_z(\lambda) = -e^{2\alpha L} \cos(2\beta(\lambda)L) \frac{\left[(-3\alpha b_2^2 + 2b_2 b_1)(\beta(\lambda))^2 + \alpha(\alpha b_2 - b_1)^2\right]}{4(\beta(\lambda))^2 b_2^2 (\alpha^2 + (\beta(\lambda))^2)} \quad (44)$$

$$-e^{2\alpha L} \sin(2\beta(\lambda)L) \frac{3\left[-1/3(\beta(\lambda))^2 b_2^2 + (\alpha b_2 - b_1)(-1/3 b_1 + \alpha b_2)\right]}{4\beta(\lambda) b_2^2 (\alpha^2 + (\beta(\lambda))^2)} \quad (45)$$

$$+ e^{2\alpha L} \frac{\left[(\beta(\lambda))^2 b_2^2 + (\alpha b_2 - b_1)^2\right]}{4b_2^2 \alpha (\beta(\lambda))^2} \quad (46)$$

$$+ \frac{-5\alpha^2 b_2^2 - (\beta(\lambda))^2 b_2^2 + 4\alpha b_2 b_1 - b_1^2}{4b_2^2 (\alpha^2 + (\beta(\lambda))^2) \alpha}. \quad (47)$$

Nach dem Lösen der RWA durch Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen, kann die homogenisierte PDGL (31) durch ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen bestimmt werden. Die PDGL lautet

$$b_i \dot{T}_H + b_1 T_H - b_2 T_H + b_0 T_H = F_1(w_1, w_2, w_3, T) - a_i \dot{T}^+ - a_0 T_{in} \quad (48)$$

mit den bekannten Anfangs- und Randbedingungen, siehe Gleichungen (10) - (12). Nun kann nach Gleichung (6) und Gleichung (26) durch Verwenden von Gleichung (13) der ortsabhängige Teil der PDGL ersetzt werden. Damit ergibt sich die Differentialgleichung

$$\sum_{i=1}^{\infty} b_i \dot{a}_i(t) \varphi(z) + \lambda \sum_{i=1}^{\infty} a_i(t) \varphi(z) = F_1(w_1, w_2, w_3, T) - a_i \dot{T}^+ - a_0 T_{in}. \quad (49)$$

Um den ortsabhängigen Teil der PDGL zu eliminieren, wird eine allgemeine Fourier-Transformation angewendet, indem auf beide Seiten der PDGL das Integral

$$\int_0^L (\cdot) \varphi(z) \omega(z) dz \quad (50)$$

angewendet wird. Da die Eigenfunktionen normiert sind, ergibt sich daraus das folgende System gewöhnlicher, nichtlinearer Differentialgleichungen

$$b_i \dot{a}_i(t) + a_i(t) \lambda_i = \int_0^L F_1(w_1, w_2, w_3, T) - a_i \dot{T}^+ - a_0 T_{in} \varphi(z, \lambda_i) dz. \quad (51)$$

Hier wird nun davon ausgegangen, dass die Lösung der PDGL (1) durch die ersten N Moden ausreichend genau parametrisiert werden kann:

$$T_H(t, z) \approx \sum_{i=0}^N a_i(t) \cdot \varphi(z). \quad (52)$$

Damit ergibt nach Integration des Differentialgleichungssystems (51) die Lösung als

$$T(z, t) = T_H(z, t) + T_I(z, t) \approx \sum_{i=0}^N a_i(t) \cdot \varphi(z) + T_I(z, t). \quad (53)$$

3.8.5.2 Identifikation und Validierung der Modelle

Die Teilmodelle des Brennstoffzellen-Gesamtsystems wurden in der vergangenen Zeitperiode erstellt und validiert. Dazu wurden sie wie oben beschrieben in eine Form gebracht, die mithilfe von Matlab/Simulink zur Simulation verwendet werden kann. Eine Ausnahme bildet hier das Brennstoffzellenmodell, deren Identifikation und Validierung noch nicht abgeschlossen ist. Dies wird innerhalb der nächsten Wochen geschehen.

Im Folgenden wird nun beispielhaft die Identifikation der Wassergasshiftstufe (WGS) gezeigt. Die Gleichungen wurden wie oben beschrieben transformiert und simuliert. Die Simulation erfolgte sowohl anhand der transformierten, als auch anhand der nicht transformierten Modellgleichungen. Abb. 3-43 zeigt das Ergebnis der Identifikation der Temperatur der WGS. Die roten Punkte markieren dabei die Ergebnisse der Messungen. Wie man deutlich erkennen kann, werden die Messstellen für verschiedene Parameterwerte (also verschiedene Kurven) erreicht. Dies liegt daran, dass den Simulationen ein verteiltes Modell zugrunde liegt, für dessen Identifikation aber nur zwei Messstellen zur Verfügung stehen.

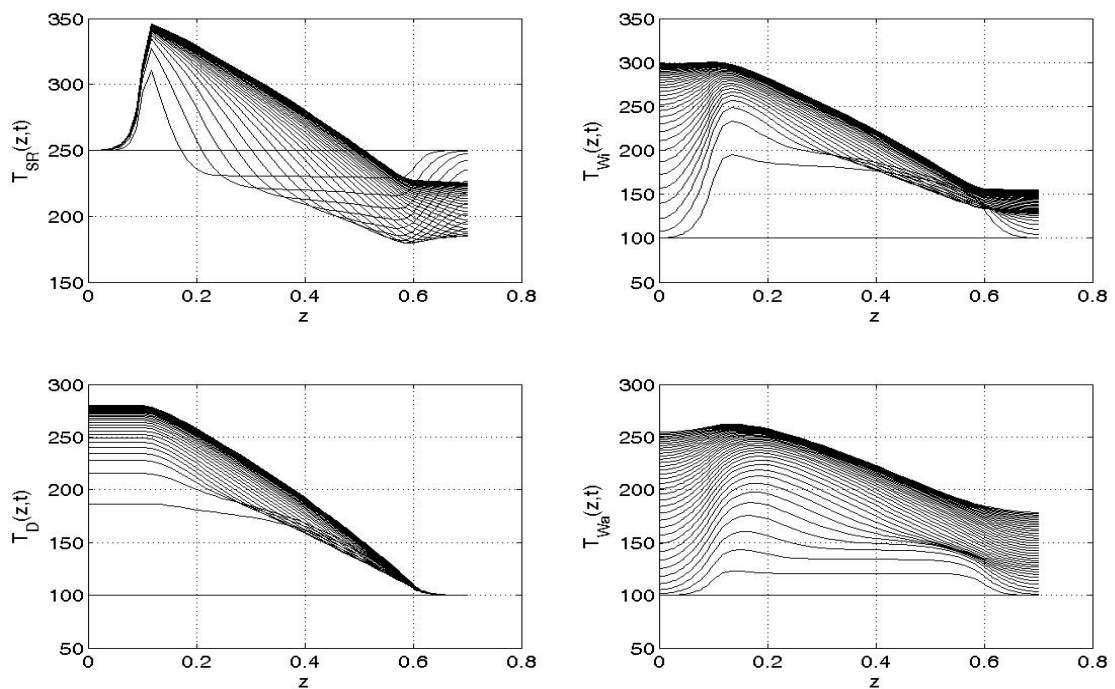


Abb. 3-43: Identifikation der WGS-Temperatur.

In Abb. 3-44 sind die Massenbrüche CO , CO_2 , H_2O und H_2 in der WGS dargestellt. Wie auch im Fall der Temperaturen kann man erkennen, dass das Verhalten der Massenbrüche durch das Modell nachgebildet und damit das Modell validiert werden kann.

Das oben gezeigte verteilte Modell des Gesamtsystems (ohne Brennstoffzelle) besteht aus einer großen Anzahl an nichtlinearen PDGLn, die auf einen Satz von konzentriert-parametrischen Differentialgleichungen transformiert werden können. Da aber ca. 15 PDGLn bestehen und daraus durch eine Transformation ca. 75 gekoppelte Differentialgleichungen entstehen, liegt es nahe, dass zum Zwecke der Regelung weitere Modellvereinfachungen gefunden werden müssen, die das Systemverhalten gut beschreiben.

Eine Möglichkeit zur Vereinfachung besteht darin, die Teilsysteme Reformer, WGS und Methanisierung zu einem Block (der im Folgenden RWM genannt wird) zusammenzufassen und diesen Block als ganzes zu identifizieren. Die Identifikation des RWM-Modells zum Zwecke der Regelung erfolgt durch Betrachten der Eingangs-/Ausgangs-Dynamik. Die Zielgröße vor der Brennstoffzelle ist der Massenfluss Wasserstoff, der zur Wärme- und Stromerzeugung genutzt werden kann. Als Eingangsgrößen des RWM stehen die Menge an verwendetem Brennstoff und die Menge an verwendetem Wasser zur Verfügung.

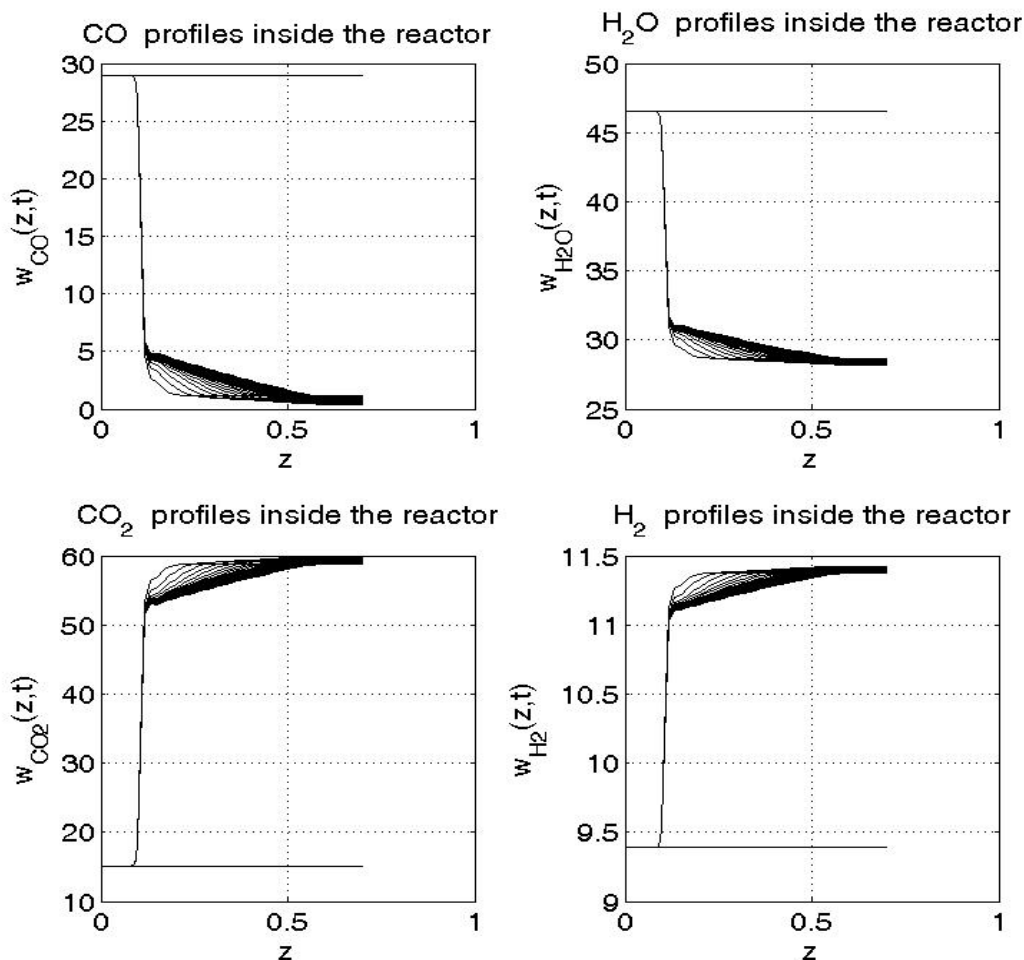


Abb. 3-44: Massenbrüche in der WGS.

Abb. 3-45 zeigt den Massenfluss des Wassers in den Reformer (Eingang) und den Massenfluss des Wasserstoffs in die Brennstoffzelle (Ausgang). Wie man deutlich erkennen kann, folgt der Ausgang (blaue Kurve) dem Eingang (rote Kurve) proportional und ohne nennenswerte Zeitverzögerung. Es ist hierbei zu beachten, dass die Eingangskurve mit einem Faktor ($k = 0,123$) multipliziert wurde, um das Übertragungsverhalten des RWM anzupassen. Für verschiedene Betriebspunkte (also verschiedene Reformerlasten) kann, wie in Abb. 3-45 gezeigt, das gleiche Übertragungsverhalten angenommen werden.

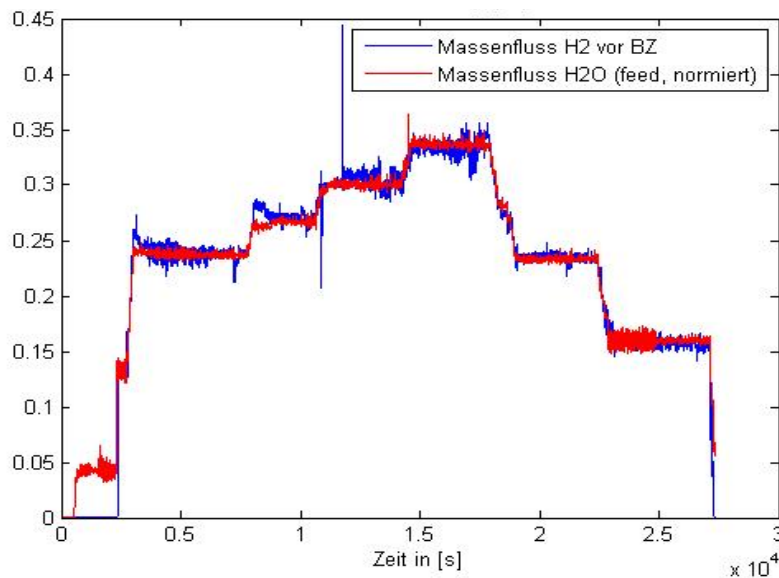


Abb. 3-45: Massenflüsse H₂O und H₂.

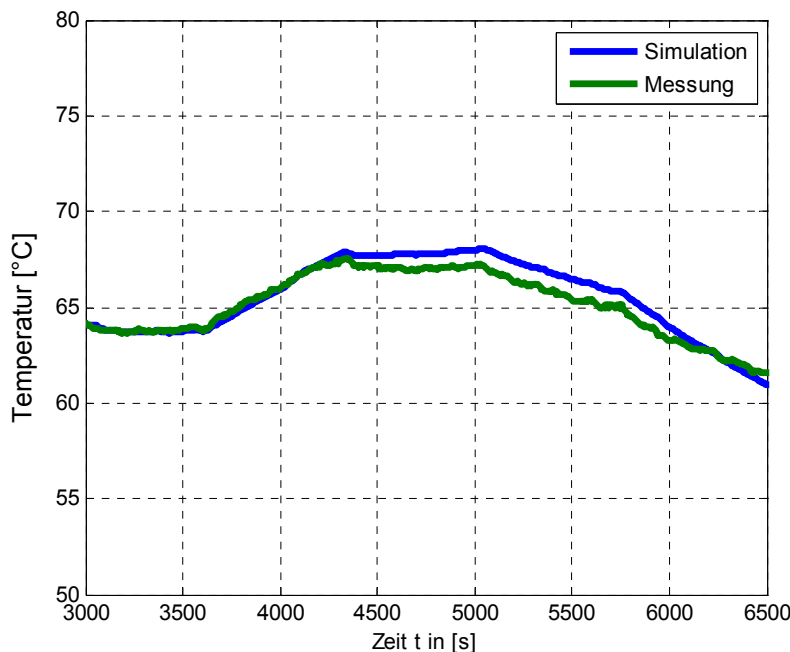


Abb. 3-46: Temperatur des Brennstoffzellenstacks (gemessen und geschätzt).

Zusätzlich zur Identifikation des Reformers, der Shiftstufe und der Methanisierungsstufe wurde auch die Parameter der Brennstoffzellenmodells identifiziert. Abb. 3-46 zeigt die simulierte und die gemessene Temperatur des Brennstoffzellenstacks. Es ist zu sehen, dass die Simulation die Realität sehr gut nachbilden kann. Diese Identifikation wurde auch für die anderen Zustandsgrößen der Brennstoffzelle durchgeführt.

3.8.5.3 Entwurf des Regelungstools

Auf der Basis der in der vorherigen Projektphase hergeleiteten mathematischen Teilmodelle wurden in der vergangenen Zeitperiode Steuerungs- und Regelungsstrategien für einzelne Teilmodelle entworfen. Die mathematischen Teilmodelle wurden in Matlab/Simulink implementiert und anhand von den durchgeführten Experimenten am Stand verifiziert. Im nächsten Schritt wurde ein Regelungskonzept für das (Gesamt-)Brennstoffzellensystem entworfen, das die Kopplung der Teilmodelle berücksichtigt und die Regelung nach der relevanten Ausgangsgröße ermöglicht.

Das Regelungskonzept für das Gesamtsystem ist in Abb. 3-47 dargestellt. Es entspricht der klassischen Zwei-Freiheits-Grade-Struktur (2FHG), die neben einer stabilisierenden Rückführung einen Vorsteuerungsanteil erhält. Der Vorteil dieser Regelungsstruktur besteht in der Robustheit, die dadurch erreicht wird. Die in dem Modell auftretenden Nichtlinearitäten werden durch den Vorsteuerungsteil berücksichtigt, die (oftmals als linearer Regler entworfene) Rückführung stabilisiert das System nicht auf dem gesamten Arbeitsbereich, sondern nur um die gegebene Solltrajektorie ($P_{th,soll}$). Ausgehend von der 2FHG-Struktur, welche die thermische Gesamtleistung des Brennstoffzellensystems regelt, sind innerhalb des Gesamtsystems weitere Regelkreise notwendig, die garantieren, dass das System mit optimalen Bedingungen betrieben wird. Diese Aufgabe kann vom äußeren Regelkreis, der als Single-Input-Single-Output (SISO) System modelliert ist, nicht wahrgenommen werden, da bei einem SISO-System im Allgemeinen nur eine linear und differentiell unabhängige Zustandsgröße (in diesem Fall die Leistung) eingestellt werden kann.

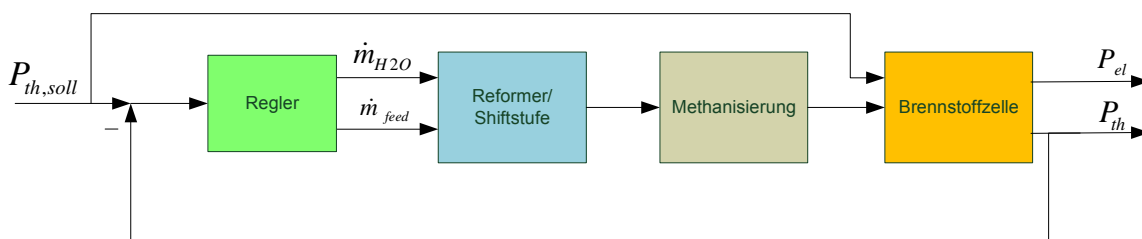


Abb. 3-47: Zwei-Freiheitsgrade-Struktur des Regelungskonzeptes.

Der Entwurf der internen Regelkreise erfolgt weitgehend unabhängig vom äußeren Regelkreis. „Weitgehend unabhängig“ bedeutet hierbei, dass sichergestellt werden muss, dass Schwingungen, die in den inneren Regelkreisen entstehen können die Performance des äußeren Regelkreises (und damit dessen Stabilität) nicht beeinflussen. Dies wird dadurch erreicht, dass eine Zeitskalentrennung der inneren Regelkreise gegenüber dem äußeren Regelkreis erfolgt.

Im Weiteren werden nun drei Regelkreise erläutert, die dem Master-Regelkreis (Abb. 3-47) unterlagert sind, um optimale Betriebsbedingungen zu gewährleisten.

Der Erste dieser drei Regelkreise dient zur Einstellung der Reformer-Ausgangstemperatur und ist in Abb. 3-48 dargestellt. Abhängig von der Eingangsgröße, dem Massenfluss \dot{m}_{H_2O} in den Reformer, wird die Solltemperatur für den Ausgang über eine Look-Up-Tabelle ermittelt. Die Reformer-Ausgangstemperatur ist eine wichtige Regelgröße, da ihre Wahl die Leistungsfähigkeit der Shiftstufe maßgeblich beeinflusst. Nach Vorgabe des Sollwertes für die Temperatur erfolgt die Regelung im Brenner. Als Messgrößen stehen die Ausgangstemperatur des Reformers und die Temperatur in einer bestimmten Stelle im Reformer zur Verfügung.

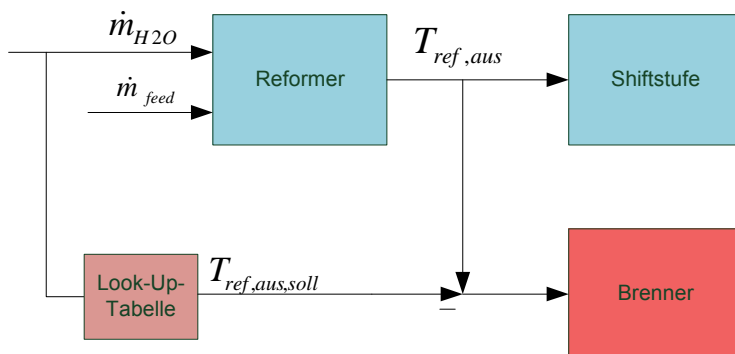


Abb. 3-48: Regelkreis Reformer-Ausgangs-Temperatur.

Der zweite interne Regelkreis ist dafür zuständig, den Wirkungsgrad des Brenners zu optimieren. Abhängig von der Reformer-Ausgangs-Temperatur und der aus der Brennstoffzelle rückgeführten Menge an Restgas wird die Menge an Luft berechnet, die nötig ist, um eine optimale Verbrennung zu gewährleisten und somit sowohl den Wirkungsgrad zu erhöhen, als auch den CO-Ausstoß zu minimieren.

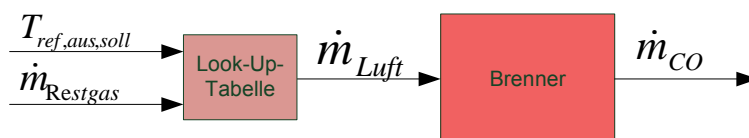


Abb. 3-49: Regelung des Brenner-Wirkungsgrades.

Der dritte interne Regelkreis hat die Aufgabe, die Bedingungen für die Methanisierungsstufe einzustellen. Abhängig vom ins Gesamtsystem eintretenden Massenstrom Wasser wird die Leistung der Methanisierungs-Heizung so eingestellt, dass optimale Bedingungen in der Methanisierungs-Einheit herrschen. Diese Einstellung erfolgt wiederum über eine 2FHG-Struktur, wobei der Vorsteuerungsanteil über eine Look-Up-Tabelle vorgegeben wird. Die Regelgröße ist der Massenfluss CO, der aus der Methanisierung austritt. Dieser soll minimiert werden, um den CO-Input in die BZ so gering wie möglich zu halten.

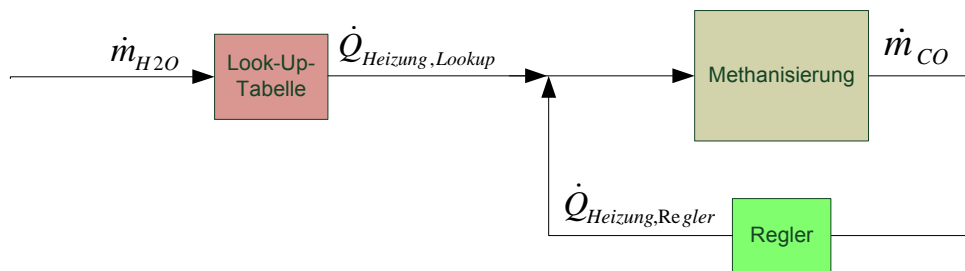


Abb. 3-50: Regelung der Temperatur der Methanisierungs-Stufe.

Das Gesamt-Regelungskonzept entspricht also einer Zwei-Freiheitsgrade-Struktur, wobei neben der klassischen Rückführung eine auf der inversen Dynamik der Brennstoffzellen basierende Vorsteuerung implementiert wird (Abb. 3-47). Als Ausgangsgröße wird die thermische Leistung der Brennstoffzellen P_{th} definiert. Die Einführung der Vorsteuerung für die Brennstoffzellen führt zum besseren Folgeverhalten bezüglich der vorgegeben Sollleistung $P_{th,soll}$.

3.8.6 Integration und Testbetrieb

3.8.6.1 Implementierung der Reglerstruktur im Gesamtsystem

Die in Kapitel 3.8.5.3 vorgestellten Reglerstrukturen wurden gemäß den im Systempflichtenheft (siehe Anhang) beschriebenen Anforderungen in das Gesamtsystem integriert. Die Vorsteuerung und Regelung läuft auf einem über eine OPC-Verbindung angeschlossenen PC und ist in Matlab/Simulink implementiert. Das Regelungstool greift auf die notwendigen Messungen des Systems einmal pro Sekunde zu und verarbeitet die Daten nahezu in Echtzeit, um die Stellsignale an das System zeitnah (d.h. mit einer Verzögerung <2 Sekunden) an das System weiterleiten zu können.

Wie in Kapitel 3.8.5.3 erwähnt, besteht das Ziel des Regelungstools darin, das System so zu steuern, dass es einen gegebenen Sollwert für die thermische Leistung,

die am Ausgang des Gesamtsystems zur Verfügung steht, bereit stellen kann. Hierzu stehen prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

1. Veränderung des Umsatzes H₂-Umsatzes in der Brennstoffzelle
2. Wechsel des Reformer-Lastpunktes, d.h. Änderung des der Brennstoffzelle zur Verfügung stehenden Volumenflusses an Wasserstoff.

In diesem Kontext ist die Anwendung des Punktes 2 der Anwendung des Punktes 1 vorzuziehen. Dies liegt daran, dass eine Absenkung des H₂-Umsatzes in der Brennstoffzelle eine Herabsetzung des Wirkungsgrades des Gesamtsystems mit sich zieht. Da das Gesamtsystem möglichst in einem optimalen Betriebszustand gehalten werden sollte, wurde hier zur Regelung der thermischen Leistung am Ausgang die zweite Regelungsmöglichkeit, die Änderung des Reformer-Lastpunktes, implementiert, während der H₂-Umsatz in der Brennstoffzelle stets so gewählt wurde, dass der Wirkungsgrad des Gesamtsystems optimiert wird.

Die Hauptaufgabe des Regelungstools besteht also darin, Reformer-Lastwechsel autonom und störungsfrei durchführen zu können. Im Hinblick auf die Dynamik des Systems sollen diese Lastwechsel möglichst schnell durchgeführt werden, um hohe Reaktionszeiten auf Änderungen in der Sollleistung (thermisch) zu vermeiden. Dieser Forderung steht allerdings die Tatsache gegenüber, dass das System gewissen Beschränkungen unterliegt, die die Dynamik des Systems beeinflussen. Beispielhaft sei hier die Änderung der Reformertemperatur genannt. Da der Brenner am System nur eine endliche Leistung aufbringen kann ist es dem System nicht möglich, hohe Temperaturänderungen in sehr kurzer Zeit durchzuführen. Ein weiterer zu beachtender Punkt ist die Dynamik der dem Reformer nachgeschalteten Systeme. So kann der Reformer-Lastwechsel nur in Einklang mit der Shiftstufe und der Methanisierung (sowie der Brennstoffzelle selbst) durchgeführt werden, da sonst der Wirkungsgrad des Gesamtsystems herabgesetzt werden würde.

Im hier implementierten Regelungstool wurde eine Möglichkeit geschaffen, Lastwechsel (nahezu) zeitoptimal durchzuführen. Zu Beginn des Lastwechsels wird die Wechselgeschwindigkeit auf einen heuristisch festgelegten Startwert initialisiert. Während des Lastwechsels wird diese Geschwindigkeit dann so angepasst, dass der Wechsel einerseits so schnell wie möglich erfolgt, andererseits aber der CO-Output nach der Methanisierung unter einem festgelegten Grenzwert liegt. So wurde beispielsweise festgelegt, dass der Ausstoß von Kohlenmonoxid nach der Methanisierung kleiner als 15ppm sein muss. Ist der gemessene Wert höher als dieser Grenzwert, wird die Wechselgeschwindigkeit heruntergesetzt, um den Shift- und der Me-

thansierungsstufen-Reglern Zeit zu geben, sich auf den neuen Betriebspunkt einzustellen.

Das Regelungstool wurde sowohl im mit Methan, sowie im mit DME betriebenen Gesamtsystem getestet und validiert. Die beiden folgenden Unterkapitel beschreiben die Ergebnisse, die durch das Regelungstool erzielt werden konnten.

3.8.6.2 Integration des Regelungstools in das mit Erdgas betriebene Gesamtsystem

In Abb. 3-51 ist ein Reformer-Lastwechsel von 60% auf 50% zu sehen. Die rote Kurve zeigt den Lastwechsel bei Einsatz des Regelungstools, die blaue Kurve stellt einen manuell durchgeführten Lastwechsel dar. Wie man gut erkennen kann ist das Regelungstool in der Lage, den Lastwechsel deutlich schneller durchzuführen und auf Störungen (z.B. bei 33 Sekunden) durch eine Verringerung der Wechselgeschwindigkeit zu reagieren.

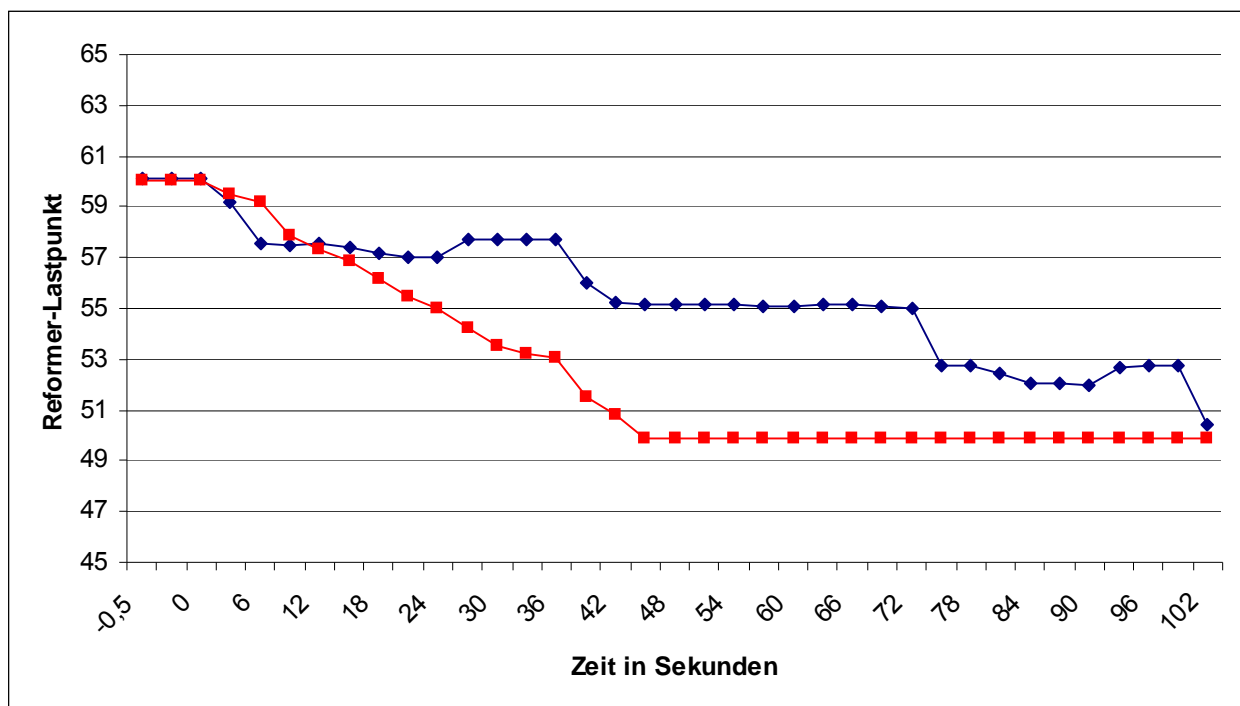


Abb. 3-51: Reformer-Lastwechsel 60%→50%.

Abb. 3-52 zeigt die Ergebnisse einer weiteren Testreihe. In roter Farbe sind wiederum die automatisierten und in blauer Farbe die manuell durchgeführten Lastwechsel aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Regelungstool sowohl beim Anstieg des Lastpunktes, als auch beim Absenken des Lastpunktes schneller ist als der menschliche Operator, obwohl dieser kleinere Lastwechsel durchgeführt hat. Bei der Zeitindizierung 306 Sekunden ist (beim automatischen Betrieb) ein Absinken der

Wechselgeschwindigkeit zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass hier eine Störung im System vorlag, auf die das Regelungstool reagiert hat.

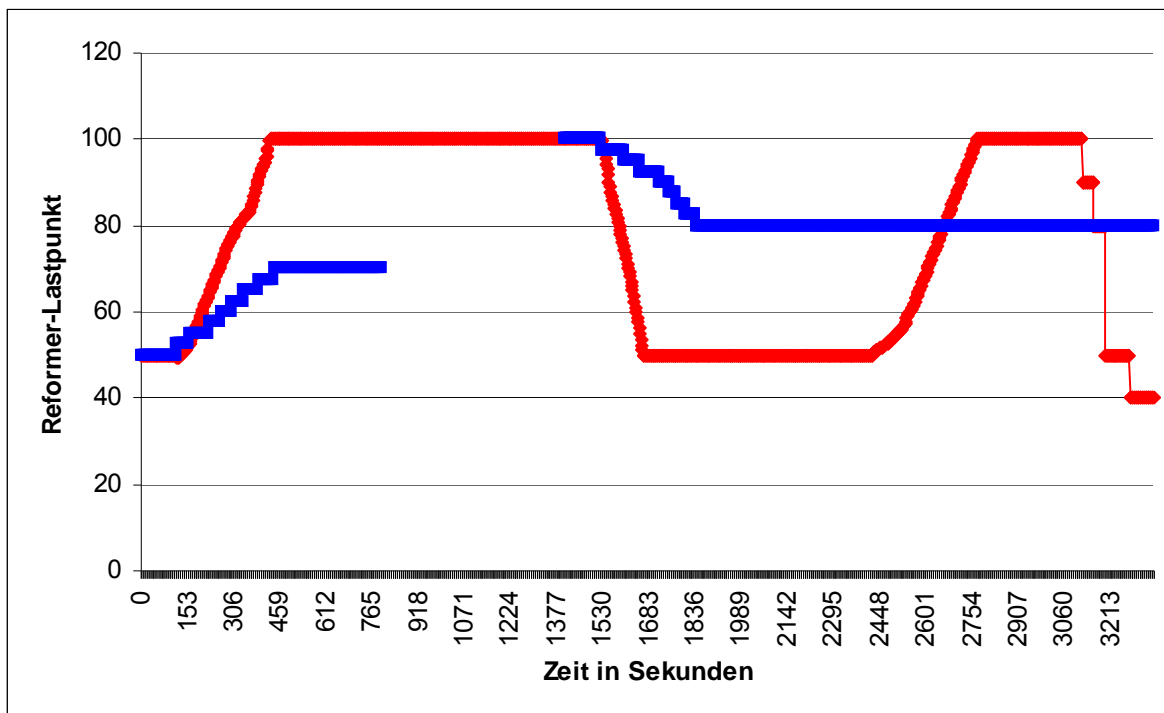


Abb. 3-52: Sequenz von Reformerlastwechseln.

3.8.6.3 Integration des Regelungstools in das mit DME betriebene Gesamtsystem

Wie auch im Fall des Betriebes mit Methan wurde das in Kapitel 3.8.5.3 beschriebene Regelungstool für den Betrieb mit DME in das Gesamtsystem integriert. Da sich die Struktur des Systems durch die Umstellung des Brenngases nicht ändert, wurden die gleichen Regelungsalgorithmen verwendet; eine Anpassung der Parameter für die Vorsteuerung und Rückführung war notwendig.

Abb. 3-53 zeigt einen Reformer-Lastwechsel von 70% auf 100%. Man kann gut erkennen, wie die Geschwindigkeitsadaption (zur Ermittlung der optimalen Wechselgeschwindigkeit) wirkt und die Geschwindigkeit stetig erhöht wird. Abbildung HIJK zeigt wiederum einen Lastwechsel von 70% auf 100%. Während der Anfangsphase tritt nun aber eine Störung im System auf. Die Regelung reagiert darauf, indem sie den Lastpunkt kurzfristig absenkt und bei Ende der Störung den Lastwechsel fortsetzt.



Abb. 3-53: Reformer-Lastwechsel von 70 % auf 100 %, mit Störung bei ca. 9400 s.

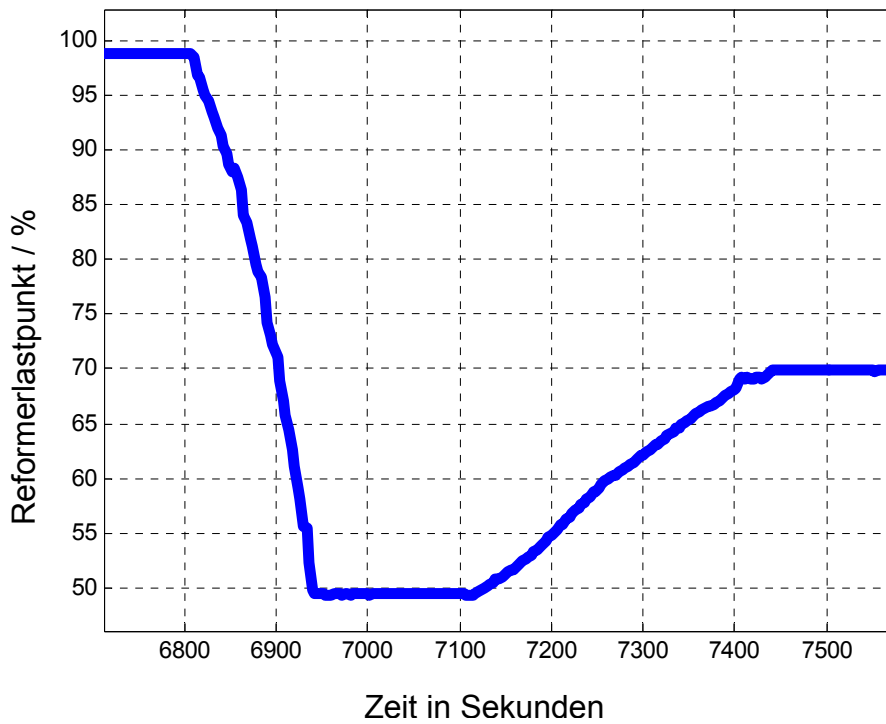


Abb. 3-54: Serie von Reformer-Lastwechseln.

Abb. 3-54 zeigt eine Serie von Lastwechseln (100% → 50% → 70%), die ohne Störung verlaufen. Wieder ist die Wirkung der Geschwindigkeitsadaption deutlich zu sehen.

Mit den in den letzten Abschnitten gezeigten Ergebnissen am Gesamtsystem wurde die Wirkungsweise und Effizienz des Regelungstools verifiziert.

3.8.7 Alterungseffekte

Zusätzlich zum Regelungstool, das kurzfristig auftretende Störungen im System ausregelt wurde im Rahmen des Projektes ein Softwarepaket entwickelt, das Alterungseffekte im Gesamtsystem erkennen und darauf reagiert.

Typische Szenarien für Alterungseffekte sind Katalysatorverschlechterungen und der Ausfall einzelner Zellen des Brennstoffzellenstacks. Diese Störungen treten im Langzeitbetrieb des Gesamtsystems auf, das auf diese Änderungen reagieren muss, um die Funktionsfähigkeit und Effizienz der Anlage über einen langen Zeitraum hinweg zu gewährleisten.

Tab. 3-9 zeigt typische Alterungseffekte, die beim Betrieb des Gesamtsystems auftreten können. Ebenso sind die Indikatoren für eine Fehlfunktion sowie die möglichen Gegenmaßnahmen (auf Softwareseite) aufgelistet.

Tab. 3-9: Szenarien für Alterungseffekte und Gegenmaßnahmen

| Ort der Störung | Anzeichen | Gegenmaßnahmen |
|-----------------------|-----------------------------------|---|
| Reformer (Kat.) | CH ₄ -Output erhöht | Anhebung der Reformertemperatur |
| Methanisierung (Kat.) | CO- Output erhöht | Erhöhung des s/c-Verhältnisses |
| Shiftstufe (Kat.) | CO- Output erhöht | Erhöhung des s/c-Verhältnisses |
| Brennstoffzelle | Einbruch von Einzelzellspannungen | H ₂ -Umsatz und Luftumsatz verändern |

Da der verwendete Teststand für einen Dauerbetrieb nicht geeignet ist und ein Umbau für Dauerbetrieb nur unter hohen Kosten möglich gewesen wäre, wurden die oben genannten Szenarien zur Katalysatoralterung am realen System simuliert, um das entwickelte Alterungseffekte-Tool in der Praxis testen zu können. Dazu wurden der CH₄-Ausstoß, bzw. CO-Ausstoß künstlich erhöht.

Abb. 3-55 zeigt die Ergebnisse eines Experimentes, das eine Katalysatoralterung des Reformers simuliert hat. Zum Zeitpunkt ~5500 Sekunden wurde der CH₄-

Ausstoß erhöht und manuell eingestellt, dass er über dem rot gekennzeichneten Grenzwert liegt. Zum Zeitpunkt 5850 Sekunden wurde das Alterungseffekte-Tool gestartet. Es ist deutlich erkennbar, dass das Tool das System durch Anhebung der Reformertemperatur so beeinflusst, dass der CH₄-Ausstoß unter den Grenzwert sinkt und dort verbleibt.

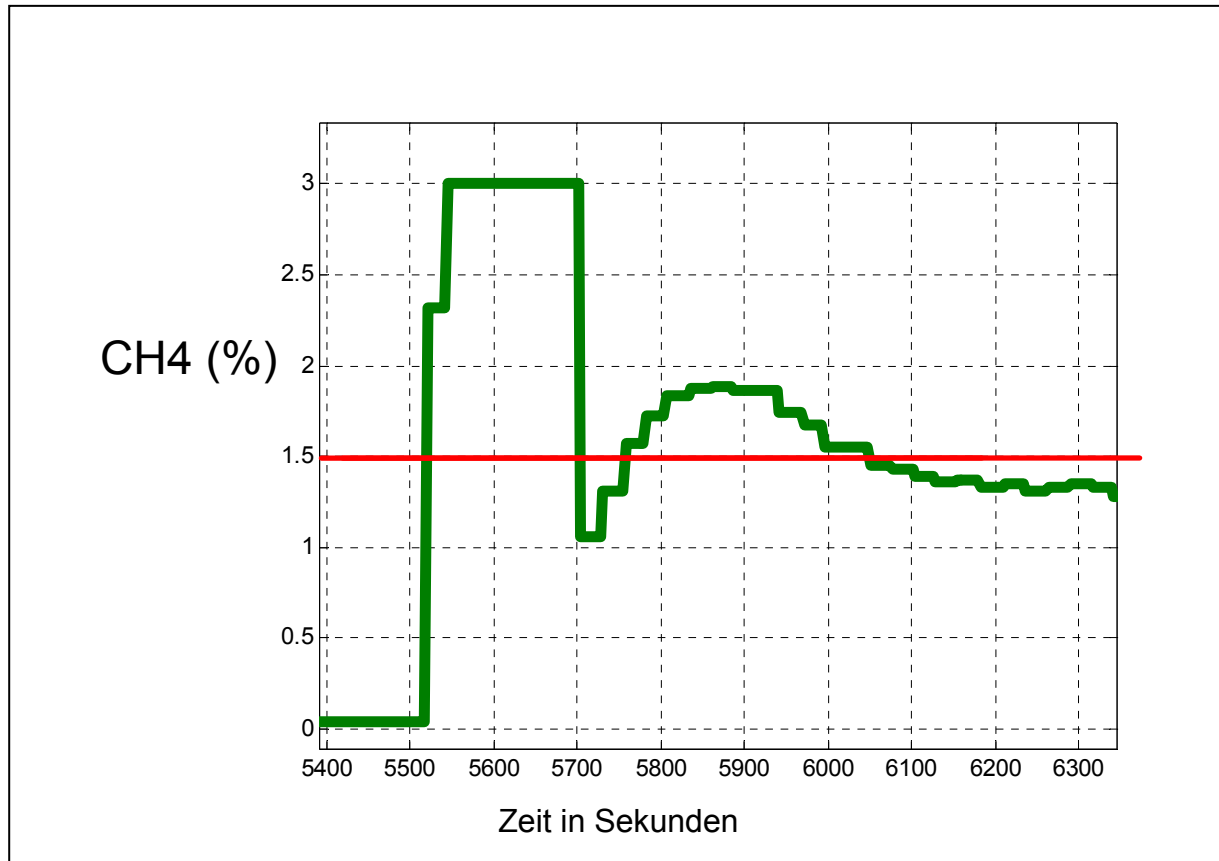


Abb. 3-55: CH₄-Output des Gesamtsystems als Reaktion auf Alterung des Reformerkatalysators.

Abb. 3-56 zeigt die Ergebnisse eines Experimentes, bei dem das dritte in Tab. 3-9 gezeigte Szenario simuliert wurde. Der CO-Ausstoß der Shiftstufe wurde künstlich erhöht, um eine Alterung des Katalysators in der Shiftstufe nachzubilden. Die grüne Kurve zeigt den (verschobenen und skalierten) CO-Ausstoß der Shiftstufe, der zu Beginn (ca. 2780 Sekunden) über dem gegebenen Grenzwert (hier: 55) lag. Die blaue Linie zeigt die Menge an Wasser (in % des Maximalwertes), das in die Shiftstufe eingeleitet wird. Zu dem Zeitpunkt, der mit der roten Linie markiert ist, wurde das Alterungseffekte-Tool eingeschaltet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Wasserzufuhr erhöht wird. Dies hat eine Erhöhung des s/c-Verhältnisses zur Folge; dies hat zur Folge, dass der CO-Ausstoß des Systems unter den gegebenen Grenzwert fällt. Es ist deutlich zu sehen, dass die Erhöhung des Wasserflusses aufrechterhalten wird, nachdem der Grenzwert des CO-Ausstoßes erreicht wurde. Dies verhindert, dass der Ausstoß wieder steigt und das System somit in Schwingungen gerät.

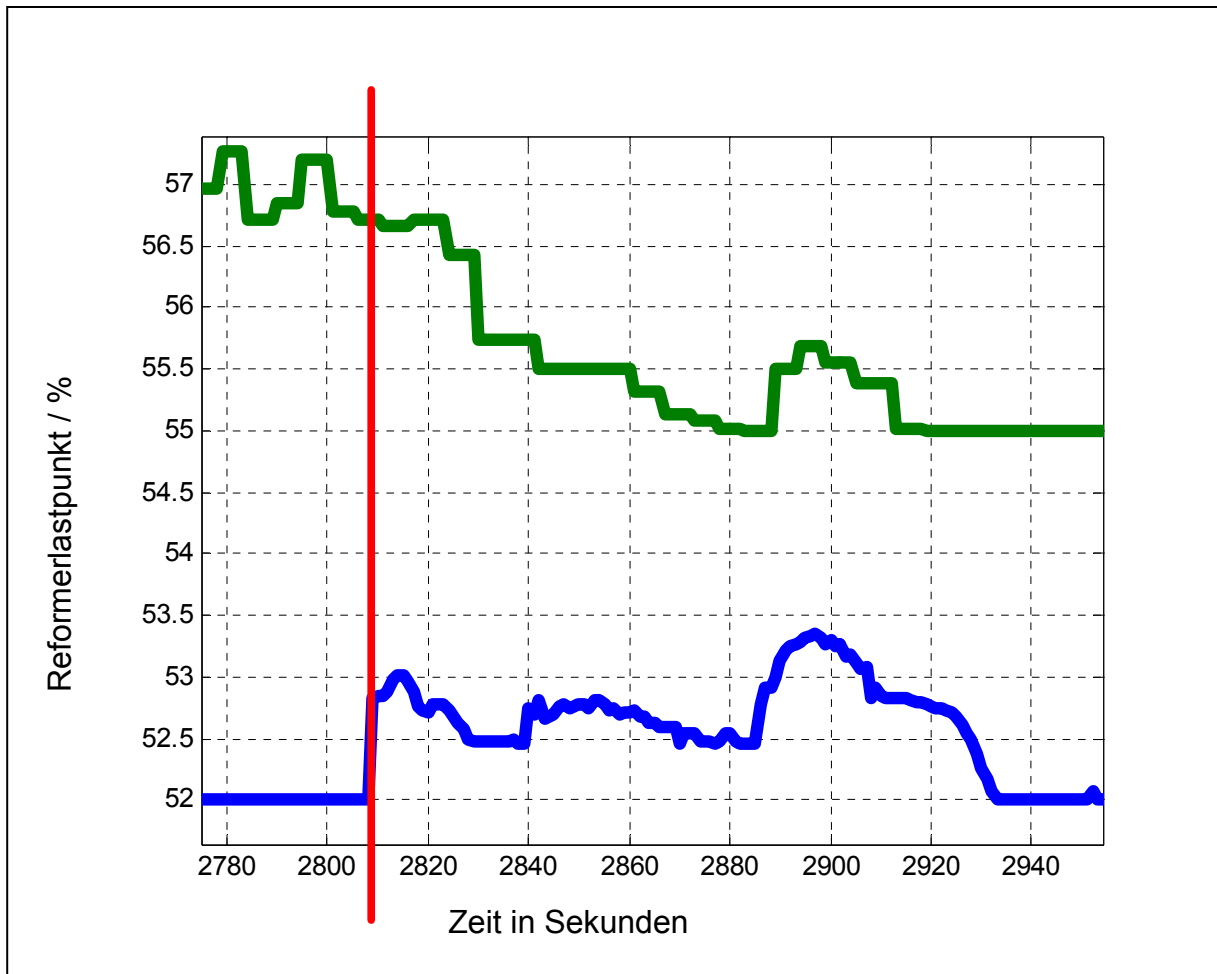


Abb. 3-56: Alterung des Shift-Stufen-Katalysators.

4 Projektmanagement

4.1 Vertrag

Der Vertrag über das Forschungsprojekt „Betrieb eines 4 kW_e-PEM-Brennstoffzellensystems mit regenerativen Brennstoffen“ mit der Nummer ZO4B 26010 wurde am 29.06.2006 bzw. am 09.10.2006 unterzeichnet. Die Projektlaufzeit erstreckte sich vom 01.10.2006 bis zum 31.03.2009.

4.2 Zuständigkeiten / Projektorganisation

Koordinator des Projektes war Herr Dr. Michael Specht (ZSW). Im Stellvertretungsfall nahm Herr Dr. Marc-Simon Löffler diese Aufgabe wahr. Darüber hinaus wurden zentrale Ansprechpartner für die Aktivitäten am ICVT (Fr. Dipl.-Ing. Gepert) und am ISYS (Hr. Dipl.-Ing. Weickgenannt) benannt.

4.3 Systempflichtenheft

Zu Beginn des Projektes wurde ein Systempflichtenheft (Arbeitspaket AP2, siehe Anhang A2) erstellt, welches die Zielwerte einzelner Komponenten sowie des Gesamtsystems zusammenfasst. Dieses wurde im Laufe der Arbeiten bei Bedarf angepasst, Änderungen und Ergänzungen gegenüber der 1. Version wurden im Text kenntlich gemacht.

4.4 Soll / Ist – Vergleich (Milestones, Zeitplan)

Das Projekt befand sich während der gesamten Laufzeit im Zeitplan. Alle Meilensteine wurden wie ursprünglich geplant erreicht und eingehalten. Einen Überblick über die einzelnen Arbeitspakete und Milestones zeigen Abb. 4-1 sowie Tab. 4-1.

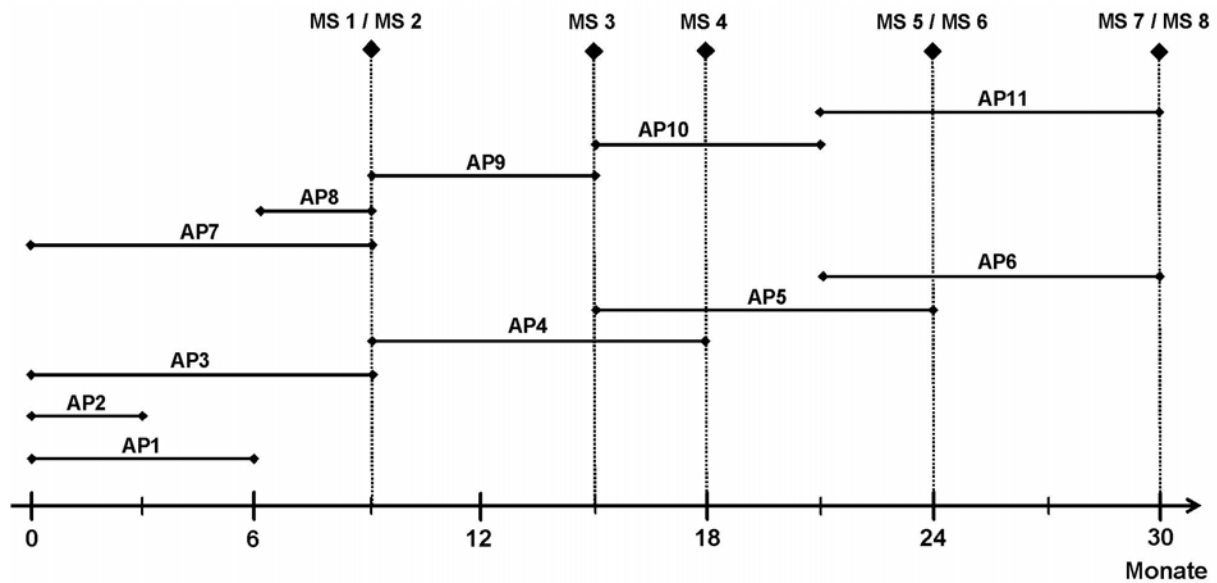


Abb. 4-1: Zeitplan der einzelnen Arbeitspakete.

Tab. 4-1: Liste der Arbeitspakete

| AP | Arbeitspakete |
|----|--|
| 1 | Kurzstudie Biomasseressourcen in BW |
| 2 | Schnittstellendefinition / Erstellung Systempflichtenheft |
| 3 | Experimentelle Untersuchungen zur Brennstoff- und Katalysatorauswahl |
| 4 | Adaption FLOX [®] -Reformierungseinheit für Methanol, Ethanol bzw. DME (entsprechend Brennstoffselektion) |
| 5 | Inbetriebnahme und Test FLOX [®] -Reformierungsstufe und Auslegung Faltreformer für Methanol, Ethanol bzw. DME (entsprechend Brennstoffselektion) |
| 6 | Integration der Reformierungsstufe; Demonstration und Charakterisierung des Gesamtprozesses mit regenerativen Brennstoffen; |
| 7 | Erstellung der mathematischen Teilmodelle für das Regelungstool |
| 8 | Schnittstellenvorbereitung zur Implementierung des Regelungstools in den Gesamtprozess |
| 9 | Verifizierung des Regelungstools für Erdgas/SNG in der Simulation |
| 10 | Implementierung des Regelungstools für Erdgas/SNG in den Gesamtprozess |
| 11 | Implementierung des Regelungstools für Methanol, Ethanol bzw. DME (entsprechend Brennstoffselektion) in den Gesamtprozess |

Tab. 4-2: Liste der Milestones

| MS | Milestones |
|-----------|--|
| 1 | Brennstoff- und Katalysatorauswahl für die Reformierungskonzepte abgeschlossen |
| 2 | Teilmodule für das Regelungstool erstellt |
| 3 | Demonstration des Regelungstools für Erdgas/SNG in der Simulation abgeschlossen |
| 4 | Adaption FLOX [®] -Reformierungseinheit abgeschlossen |
| 5 | FLOX [®] -Reformierungseinheit getestet und bereit für die Gesamtsystemintegration / Auslegung Faltreformer abgeschlossen |
| 6 | Regelungstool für Erdgas/SNG in den Gesamtprozess implementiert und getestet |
| 7 | Testbetrieb des Gesamtsystems mit Methanol, Ethanol bzw. DME (entsprechend Brennstoff- und Katalysatorauswahl) abgeschlossen |
| 8 | Regelungstool für Methanol, Ethanol bzw. DME (entsprechend Brennstoffselektion) in den Gesamtprozess implementiert und getestet |

4.5 Projektarbeit

Projekttreffen

Die Projekttreffen mit Beteiligten aller Projektpartner wurden in der Regel vierteljährlich abgehalten. In den Protokollen wurden die auf den Projekttreffen besprochenen Diskussionspunkte, Festlegungen und der Handlungsbedarf festgehalten. Die Protokolle wurden dem Projektträger zur Kenntnisnahme übersandt.

Projektberichte

Projektberichte wurden gemäß Vorgaben jährlich zum 15.2. erstellt. Hierzu wurde jeweils der vorangehende Bericht ergänzt und aktualisiert.

Literatur

- Amadeo, N., International Journal of Hydrogen Energy, 20:949, 1994
- Dinjus, E.; Biomasse - Grundstock für Energieträger und organische Grundchemikalien; GDCh-Workshop "Nachhaltige Chemie", Frankfurt, 2007
- Edwards, R.; Larivé, J-F.; Well-to-Tank Report; European Commission Well-to-Wheel analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context; Version 2c, 2007
- Frauhammer, J. (2003). Dissertation, Universität Stuttgart, Fortschr.-Ber. VDI-Reihe 3 Nr. 792. Düsseldorf: VDI-Verlag
- Freund, A., G. Friedrich, C. Merten, G. Eigenberger; Chem. Ing. Tech. 78(5), 2006, 577-580
- Gritsch, A. (2007). Dissertation, Universität Stuttgart, Logos Verlag, Berlin
- Kaltschmitt, N.; Merten, D.; Fröhlich, N.; Nill, M.; Energiegewinnung aus Biomasse; Globale Umweltveränderungen – Welt im Wandel - Energiewende zur Nachhaltigkeit; 2003
- Morillo, A. (2008). Dissertation, Universität Stuttgart, Cuvillier Verlag, Göttingen
- Quirin, M.; Gärtner, S.O.; Pehnt, M.; Reinhardt, G.A.; CO₂-Studie - CO₂-neutrale Wege zukünftiger Mobilität durch Biokraftstoffe: Eine Bestandsaufnahme; Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen, Band 789; Frankfurt am Main, 2004
- Rodrigues, A., Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45, 6614
- Schmid, H.-P., Wüning, J.A.; FLOX[®] Steam Reforming for PEM Fuel Cell Systems; Fuel Cells Vol. 4 (4)2004, S. 256-263
- Springmann, S. (2003). Dissertation, Universität Stuttgart, Logos Verlag, Berlin.

Anhang

A1 Steaming des Katalysators zur Bestimmung der Kohlenstoffmenge

Um die C-Ablagerungen bei der Dampfreformierung von Ethanol zu quantifizieren, wurde ein „Steaming“ durchgeführt. Dabei wurde der Reaktor bei Reaktortemperaturen von ca. 800°C mit Wasserdampf durchströmt. Stickstoff diente dabei als Trägergas. Die folgende Abbildung zeigt die gemessene Wasserstoffkonzentration eines Steaming-Versuchs. Aus den gemessenen CO- und CO₂-Konzentrationen wurde an Hand der C-Bilanz die Menge der Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator bestimmt.

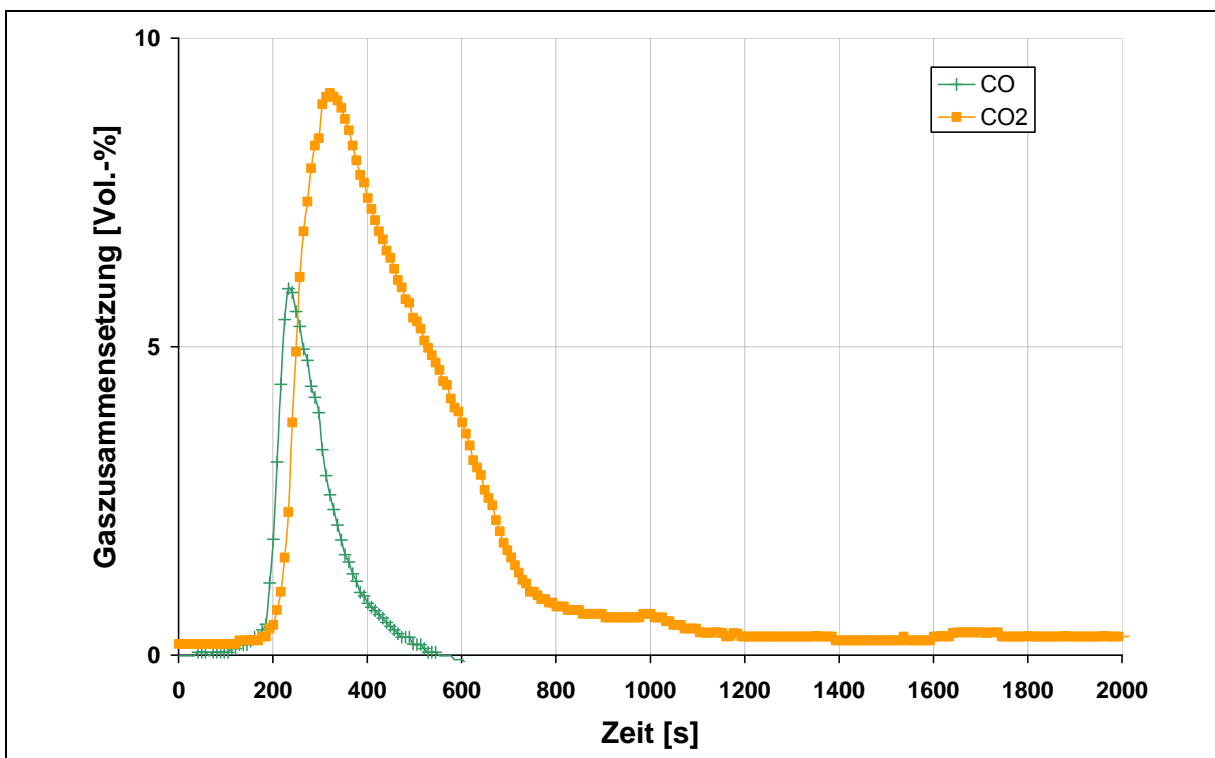


Abb. 4-2: Verlauf der Kohlenmonoxid und -dioxidkonzentration beim Steaming.

A2 Systempflichtenheft

**Zentrum für Sonnenenergie-
und Wasserstoff-Forschung
Baden-Württemberg**



Forschungsprojekt ZO4B 26010

**Betrieb eines
4 kW_e-PEM-Brennstoffzellensystems
mit regenerativen Brennstoffen**

- Systempflichtenheft -

Februar 2009

Vorbemerkung

Projektziel ist der Betrieb einer 4 kW_e-PEM-Brennstoffzellen-Demonstrationsanlage mit leicht speicherbaren, nicht-leitungsgebundenen regenerativen Brennstoffen wie Ethanol, Methanol oder Dimethylether (DME). Es soll ein bereits erfolgreich mit dem fossilen Brennstoff Erdgas betriebenes System des ZSW dementsprechend modifiziert werden. Hierzu soll zunächst in Rahmen von Vorversuchen der am besten geeignete regenerative Brennstoff und der entsprechende Reformierungskatalysator ermittelt werden.

Das vorliegende Systempflichtenheft enthält Spezifikationen, die im Rahmen des Projektes als Zielwerte für den Gesamtsystembetrieb erreicht werden sollen. Die Teilkomponenten Gasfeinreinigung, PEM-Brennstoffzellen-Subsystem und Wechselrichter des bestehenden Systems sollen wie vorhanden übernommen und im Rahmen des Projektes nicht adaptiert werden.

Teilweise sind in den Spezifikationen insbesondere von der Brennstoffauswahl abhängige und daher noch nicht festgelegte Größen aufgeführt. Diese Werte betreffen im Wesentlichen die Reformereinheit und sind kursiv kenntlich gemacht. Weiterhin sind Abweichungen von den angegebenen Werten im Fall von Zielkonflikten möglich, wenn hierdurch ein höherer elektrischer Wirkungsgrad des Gesamtsystems erreicht werden kann. Dieser Sachverhalt kann jedoch erst nach Vorliegen von Sensitivitätsanalysen bei den Simulationsrechnungen und den experimentellen Daten geklärt werden.

Das Systempflichtenheft wurde im Rahmen des Projektverlaufs ständig aktualisiert.

Inhalt

Spezifikationen Gesamtsystem

Spezifikationen Reformereinheit inkl. Brenner und CO-Shift

Spezifikationen Gasfeinreinigung (Selektive Methanisierung)

Spezifikationen PEM-Brennstoffzellen-Subsystem

Spezifikationen Wechselrichter

Spezifikationen Steuerung/Regelung

Spezifikationen Gesamtsystem

Betriebsgrößen:

- El. Systemleistung: ca. 4,2 kW_e DC brutto
ca. 3,3 kW_e AC netto ^{*)}
 - Brennstoff: **DME**
 - Lastbereich: 50 % - 100 %
 - Lastwechsel: < 10 min.
 - Startzeit: < 10 min. aus StandBy (mit FLOX[®]-Reformer)
 - El. Wirkungsgrad: Ziel: > 30 % ^{**)}
 - Druckverluste: Luftseite:
< 200 mbar (Kathodenluft)
< 50 mbar (Brennerluft)
Feed/Fuel:
< 500 mbar (DME)
< 50 mbar (DME)
 - Emissionen gesetzliche Grenzwerte
- Steuer/Regeleinheit: *ab Normalbetrieb Steuer- und Regelalgorithmen auf Basis von Matlab/Simulink mit Prozesstest anhand einer Server/Client Anbindung mittels OPC*

^{*)} inkl. Peripherie- und Wechselrichterverluste

^{**)} bezogen auf den unteren Heizwert des eingesetzten Brennstoffs incl. aller peripheren Verbraucher und Wechselrichterverluste

Spezifikationen Reformereinheit inkl. Brenner und CO-Shift

Im Rahmen des Projektes sollen zwei verschiedene Dampfreformerkonzepte untersucht werden (FLOX[®]-Reformer, ZSW; Faltreformer, ICVT), jedoch nur der auf den selektierten Brennstoff adaptierte FLOX[®]-Reformer in das vorhandene Gesamtsystem integriert und getestet werden. Die Reformereinheit versteht sich inkl. Brenner und CO-Shift-Stufe.

Bauart

a) FLOX[®]-Reformer mit integrierter CO-Shift-Stufe

| | |
|---------------------|-------------------------------|
| Reaktortyp: | Schüttbett |
| Reformierungs-Kat.: | <i>srm-2 (BASF)</i> |
| SV: | <i>max. 9000 1/h</i> |
| Volumen: | <i>ca. 500 cm³</i> |
| Shift-Kat.: | Cu/ZnO-Katalysator |
| Volumen: | ca. 2 l |
| Brenner: | FLOX [®] -Prinzip |

b) Faltreformer

| | |
|---------------------|--|
| Reaktortyp: | Faltreformer |
| Reformierungs-Kat.: | Pd-basierte katalytische Bleche oder Kugeln 2mm Ø |
| SV: | entsprechend Brennstoffselektion |
| Bauvolumen: | 0,6 l für den Ethanol-Reformer (0,8 l für die Wärmetauscher) |
| | 2 l für den DME-Reformer + 0,77 l für die Shift-Stufe |
| CO-Shift: | adiabate Shift-Stufe, ausgelagert |
| Brenner: | katalytische H ₂ - und Brennstoffverbrennung an (Pd/Pt) |

Betriebsgrößen**FLOX[®]-Reformer inkl. CO-Shift**

| | |
|-----------------------------|---|
| Feed-Input: | ca. 630 NI/h DME |
| Wasser-Input: | 2,8 kg/h |
| T _{Reformat,out} : | 200-220°C |
| CO-Output: | < 1 Vol.% (dry basis) |
| V _{Reformat,out} : | entsprechend 4,2 kW _e DC im BZ-Stack bei 75% Umsatz des im Reformat vorhanden Wasserstoffs |

Faltreformer inkl. CO-Shift:

| | |
|-----------------------------|---|
| Temperaturbereich: | 650-700°C für Ethanol, 400°C für DME |
| T _{Reformat,out} : | 200-220°C |
| CO-Output: | < 1 Vol.% (dry basis) |
| V _{Reformat,out} : | entsprechend 4,2 kW _e DC im BZ-Stack bei 70% Umsatz des im Reformat vorhanden Wasserstoffs |
| Kaltstart: | < 20 min auf 2/3 der Nennleistung |
| Lastwechsel: | < 5 min |

Brenner

| | |
|--------------|---------------------------------|
| Brennstoffe: | DME, Reformat und Anodenrestgas |
|--------------|---------------------------------|

Spezifikationen Gasfeinreinigung (Selektive Methanisierung)

Bauart:

| | |
|-----------------|-------------------------|
| Reaktortyp: | Schüttbett, Rohrreaktor |
| Reaktorvolumen: | ca. 700 cm ³ |

Betriebsgrößen

| | |
|------------|-----------------------|
| CO-Input: | < 1 Vol.% (dry basis) |
| CO-Output: | < 20 ppm |

Spezifikationen PEM-Brennstoffzellen-Subsystem

Bauart:

| | |
|---------------|---|
| Stack: | 50 Zellen (560 cm ² aktive Fläche) |
| Zellspannung: | > 0,7 V bei 200 mA/cm ² |
| Brenngas: | Reformat |

Betriebsgrößen

| | |
|-------------------------|----------------------------|
| Ausgangsleistung: | ca. 4,2 kW _e DC |
| Temperatur: | ca. 65 °C |
| Δ p Anode: | < 100 mbar |
| Δ p Kathode: | < 100 mbar |
| H ₂ -Umsatz: | > 70 % |

Spezifikationen Wechselrichter

Betriebsgrößen

| | |
|------------------|--------------------------------|
| Nennleistung: | 4.2 kW _e DC |
| Nennspannung: | 35V (Arbeitsbereich 24V – 50V) |
| Strom (DC): | max. 150A |
| Wirkungsgrad: | ca. 90 % im Nennpunkt |
| Netzeinspeisung: | 1-phasig 230V |

PEM-BZ-Subsystem und Wechselrichter wurde wie vorhanden übernommen und im Rahmen des Projektes nicht adaptiert.

Spezifikationen Steuerung/Regelung

- geregelter Normalbetrieb unter Berücksichtigung von Lastwechseln
- hierbei Adaption an bzw. Kompensation von Alterungseffekten

- Einbindung Regelungstool in die bestehende LabVIEW™-Umgebung:

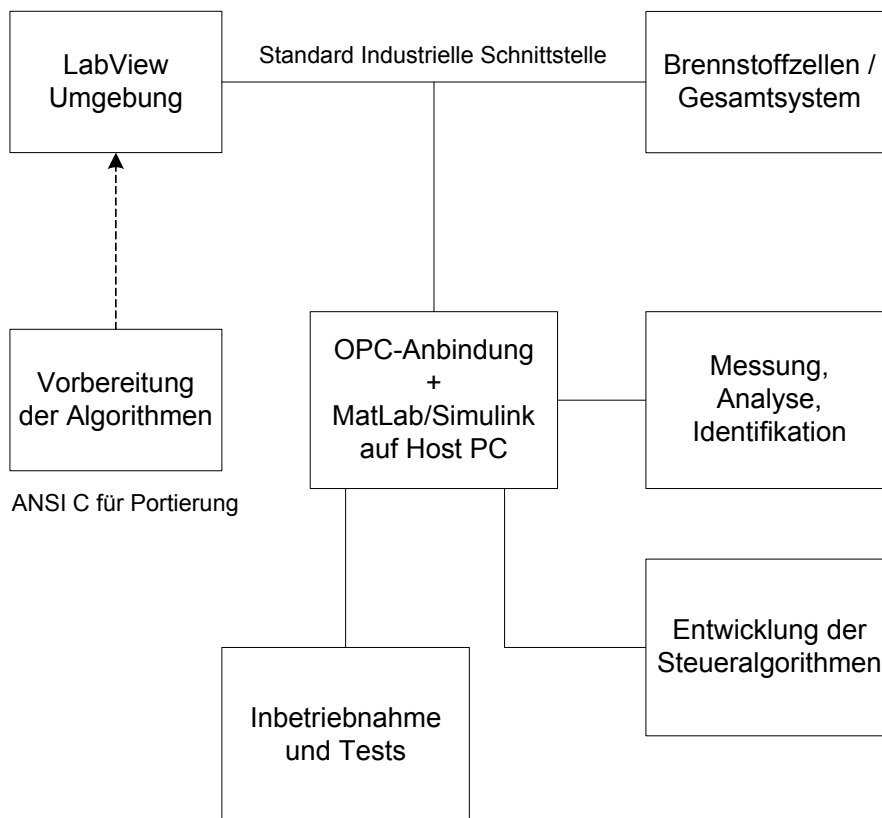


Abb. 4-3: Einbindung des Regelungstools in die bestehende LabVIEW™-Umgebung.

A3 Kurzstudie Biomassepotenziale

**Biomassepotenziale in Baden-Württemberg
für die Bereitstellung
von Ethanol, Methanol und DME
als Energieträger für Brennstoffzellen in der
Hausenergieversorgung**

- Kurzstudie -

Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung

Baden-Württemberg (ZSW)

Fachgebiet Systemanalyse

Dr. Frank Musiol und Marion Ottmüller

1. Einleitung

Es wird in dieser Kurzstudie der Frage nachgegangen, mit welchen Biomassepotenzialen für die Herstellung von biogenem Ethanol, Methanol und Dimethylether (DME) in Baden-Württemberg zu rechnen ist. Die Abschätzungen umfassen sowohl nutzbare Reststoffe (Stroh, Waldrestholz) als auch Beispiele für Anbaubiomasse. Für letztere werden insbesondere derzeit vorhandene Brachflächen für die Potenzialabschätzung herangezogen.

Es wird zudem versucht, vom Rohstoffpotenzial auf das Produktionspotenzial der drei genannten Energieträger zu schließen. Dies kann jedoch nur für die derzeit gängige Herstellung von Ethanol relativ sicher getan werden. Für die Herstellung von Ethanol aus Holz u.ä. sowie für die Herstellung von Methanol und DME beruhen die Abschätzungen auf technischen Prognosen.

2. Bioethanol – Verfügbarkeit und Produktionspotenziale

2.1. Bioethanol aus Ackerfrüchten

Die traditionell größte Bedeutung für die Ethanolherstellung in Deutschland haben Kartoffeln. Aus ihnen stammen rund 50% des von der Bundesmonopolverwaltung für Branntwein übernommenen Ethanols. Kartoffeln bringen jedoch hohe Rohstoff-, Lager- und Verarbeitungskosten mit sich. Zudem ist die Schlempe nur eingeschränkt verwertbar und es fallen große Abwassermengen an. Insbesondere aus Kostengründen spielen sie deshalb für die künftige Bioethanolproduktion in großem Stil keine Rolle.

Bioethanol als Energieträger wird bisher vor allem aus der Vergärung zuckerhaltiger Lösungen aus zucker- oder stärkehaltigen Früchten gewonnen – in Deutschland vor allem aus Zuckerrüben oder Getreide (Weizen, Roggen, Triticale). Sowohl vom Flächenertrag als auch von der Energiebilanz her bieten sich insbesondere Zuckerrüben an. Diese stellen jedoch besondere Anforderungen an Böden, so dass ihr Anbau regional begrenzt ist. Dennoch werden in Deutschland derzeit nur rund 25% der für den Zuckerrübenanbau potenziell geeigneten Flächen genutzt. Nachteile an Zuckerrüben sind jedoch insbesondere hohe Lager- und Logistikkosten im Vergleich zu Getreide (Schmitz 2003).

In Baden-Württemberg werden Zuckerrüben derzeit auf ca. 20.000 ha bei einem Ertrag von 65 t/ha angebaut. Bei einem durchschnittlichen Zuckergehalt von 18,5% können aus einer Tonne Rüben etwa 115 l Bioethanol hergestellt werden. Die derzeit genutzten 20.000 ha haben somit ein Potenzial von 150.000 m³ Bioethanol. Unter

der Voraussetzung, dass das Flächenpotenzial auch in Baden-Württemberg erst zu etwa 25% ausgeschöpft ist (s.o.), bestünde ein theoretisches Produktionspotenzial von rund 600.000 m³ Bioethanol pro Jahr aus Zuckerrüben.

Wird Getreide (Weizen, Roggen, Triticale) für die Erzeugung von Ethanol verwendet, so ergibt sich ein Ertrag von durchschnittlich 350 l Bioethanol pro Tonne Getreide, der durchschnittliche Getreideertrag liegt bei 9 t/ha. Würde man beispielsweise auf den im Durchschnitt der vergangenen Jahre vorhandenen Brachflächen (gut 50.000 ha oder 6% der Ackerfläche) Winterweizen für die Ethanolproduktion anbauen, ergäbe sich ein Potenzial von knapp 160.000 m³ Bioethanol.

Die Ethanolherstellung aus Mais spielt bislang in Deutschland keine Rolle. Zukünftig könnte sich das in Verbindung mit neuen Sorten ändern, bei denen der Mais bereits getrocknet geerntet werden kann. Durch die Einsparung des Aufwandes der Trocknung könnte Mais zu einem interessanten Rohstoff für die Ethanolherzeugung werden. In den USA wird Mais bereits in großem Stil hierfür verwendet.

Im Jahr 2006 lagen die Produktionskapazitäten für Bioethanol deutschlandweit bei 600.000 m³ pro Jahr. Anlagen zur Ausweitung der Kapazitäten auf etwa 1 Mio. m³ sind derzeit in der Planung. Zum Vergleich: In Brasilien werden derzeit jährlich rund 15 Mio. m³ Ethanol aus Zuckerrohr produziert. In Baden-Württemberg bestehen derzeit noch keine großtechnischen Produktionsanlagen.

2.2. Bioethanol aus Reststoffen und Holz

Heute noch unbedeutende, zukünftig jedoch wahrscheinlich bedeutsame Rohstoffe für die Ethanolherstellung sind lignozellulosehaltige Stoffe wie Holzhackschnitzel oder Stroh. Hierbei wird die Zellulose über gleichzeitige Hydrolyse und Fermentation in Ethanol umgesetzt. Neben Stroh können Hackschnitzel aus Restholz oder auch aus Plantagen-Schnellwuchsholz (Pappeln, Weiden) verwendet werden. Als Ausbeute werden 2,2 bis 2,5 t Ethanol pro 10 t Trockenmasse Holz prognostiziert (Schindler 2006).

Das energetisch nutzbare Reststrohaufkommen in Baden-Württemberg wird mit 1 Mio. t Trockenmasse pro Jahr angegeben (Leible 2006). Ausgehend von einer vergleichbaren Ausbeute wie beim Einsatz von Holz ist damit ein theoretisches Ethanol-Produktionspotenzial von 220.000 – 250.000 t/a verbunden.

Ähnlich sieht es bei den Potenzialen von Restholz aus. Auf der gut 1,3 Mio. ha großen Waldfläche Baden-Württembergs fallen nach unterschiedlichen Schätzungen jährlich zwischen 1,1 und 1,7 Mio. t Restholz an. Würde man dieses vollständig für die Erzeugung von Ethanol einsetzen, ergäbe sich ein Potenzial von 240.000 –

420.000 t/a. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass ein Teil des Waldrestholzes bereits als Pellets oder Hackschnitzel insbesondere zur Erzeugung von Wärme genutzt wird. Das tatsächlich verfügbare Potenzial dürfte daher deutlich geringer sein.

Weltweit steht die Herstellung von Ethanol aus lignozellulosehaltigen Rohstoffen derzeit im Zentrum der Forschungsaktivitäten, da sich hier die größten Rohstoffpotenziale zu voraussichtlich günstigsten Preisen bieten. So könnten zukünftig auch Abfallströme zu Ethanol verarbeitet werden, was gegebenenfalls sehr große Potenziale bietet.

3. Verfügbarkeit von Biomethanol und Bio-DME (Dimethylether)

Konventionell wird Methanol heute aus Synthesegas, das aus Erdgas gewonnen wird, hergestellt. Prinzipiell kann zukünftig jedoch auch auf biogenes Synthesegas, das durch thermochemische Vergasung von Festbrennstoffen wie Holz oder Stroh hergestellt wird, zurückgegriffen werden. Daneben kann das Synthesegas auch aus Biogas gewonnen werden, das wiederum seinen Ursprung in der Vergärung biogener Materials (Bioabfälle, angebaute Kofermente wie z.B. Mais) hat. Damit bietet sich auch für Biomethanol eine umfangreiche Liste möglicher Ausgangsmaterialien an. Die Biomethanolherstellung befindet sich jedoch weltweit im Forschungs- und Entwicklungsstadium, kommerzielle Anlagen existieren bisher nicht.

DME wird heute insbesondere mit Hilfe der Dehydratisierung aus Methanol gewonnen und weist daher einen energetischen Nachteil gegenüber Methanol auf. Es existieren jedoch auch neuere Verfahren, die eine direkte Herstellung von DME aus Synthesegas erlauben. Wird dabei Erdgas eingesetzt, werden Wirkungsgrade von 76% angegeben. Wie bei Methanol ist grundsätzlich der Einsatz von biogenem Synthesegas möglich. Hierzu existiert in Japan bereits eine Pilotanlage.

Es wird heute davon ausgegangen, dass die Energie- und Umweltbilanzen der Erzeugung von Methanol und DME über thermochemische Vergasung von Biomasse nicht sehr weit auseinander liegen. Für die energetischen Wirkungsgrade der heute großtechnisch noch nicht umgesetzten Verfahren werden Spannbreiten von 30 bis 63 Prozent für Methanol bzw. 30 bis 72 % für DME angegeben (IE 2004, JRC 2007, FZK 2007).

4. Schlussfolgerungen und Projektionen

Es ist ersichtlich, dass unter den drei Varianten – Ethanol, Methanol und DME – Ethanol die derzeit naheliegendste ist. Dies liegt insbesondere darin begründet, dass

technisch ausgereifte Herstellungsverfahren zur Verfügung stehen. Ethanol hat sich in den vergangenen Jahren insbesondere im Kraftstoffbereich als viel versprechende Alternative zu fossilen Kraftstoffen entwickelt, wird bereits in großem Maßstab als solche eingesetzt und verfügt bereits über eine ausgereifte Infrastruktur.

Es wäre jedoch kurzfristig, hieraus allzu eindeutige Schlussfolgerungen für die Zukunft zu ziehen. Im Bereich der Biomassekonversion sind technische Fortschritte derzeit rasant. Wenn in bestimmten Einsatzfeldern Methanol oder DME deutliche Vorteile aufweisen, werden sich entsprechende Konversionsverfahren schnell etablieren. Ebenso schnell können Anbaupfade hierauf reagieren. Festbrennstoffe zur Herstellung von Synthesegas für Methanol oder DME können dabei unter Umständen sogar deutlich naturverträglicher als Zuckerrüben oder Getreide landwirtschaftlich produziert werden. Zudem muss betont werden, dass auch Biomasse eine begrenzte Ressource ist und daher höchste Umwandlungseffizienz angestrebt werden sollte. Zwar ist vor diesem Hintergrund die direkte Umwandlung in Wärme und Strom (KWK) zu bevorzugen. Wird jedoch auf einen zwischengeschalteten Energieträger für den mobilen oder dezentral-stationären Einsatz gesetzt, so ist auf einen möglichst hohen Umwandlungswirkungsgrad zu achten und es böte sich wegen der – zumindest prognostizierten - Wirkungsgrade insbesondere DME an.

Folgende Rechnung skizziert als Beispiel das theoretische Erzeugungspotenzial für Methanol und DME aus Schnellwuchshölzern, die auf Brachflächen angebaut werden. So wird etwa für den Anbau von Weiden ein Ertrag von 6-7 Tonnen, bei Pappeln sogar 10-15 Tonnen Trockenmasse pro Hektar und Jahr kalkuliert. Damit könnten allein auf den derzeit 50.000 ha Brachfläche in Baden-Württemberg bis zu 750.000 Tonnen Schnellwuchsholz-Trockenmasse pro Jahr produziert werden. Geht man von einem Heizwert von rund 15 MJ/kg (FNR 2005) und einem maximalen energetischen Wirkungsgrad der Umwandlung von 63 % für Methanol bzw. 72 % für DME aus, so ergibt sich ein theoretisches Produktionspotenzial aus Anbaubiomasse auf Brachflächen von 360.000 t/Jahr für Methanol bzw. 285.000 t/Jahr für DME (Heizwert für Methanol: 19,7 MJ/kg, für DME 28,4 MJ/kg).

An diesen Zahlen zeigt sich, dass zukünftig die Herstellung von Methanol oder DME aus Festbrennstoffen durchaus energetisch günstiger sein könnte als die Herstellung von Ethanol, da bei letzterer – zumindest bei heutigem Technikstand - nur eine Ausbeute von rund 180.000 t Ethanol aus 750.000 t Schnellwuchsholz zu erwarten ist, was einem energetischen Wirkungsgrad von rund 42 % entspricht. Dazu muss allerdings berücksichtigt werden, dass der für Methanol und DME angesetzte Wirkungsgrad den Maximalwert einer in der Literatur dokumentierten Spannbreite von 30 bis 63 bzw. 72 % darstellt (IE 2004, JRC 2007, FZK 2007).

Andererseits muss auch festgehalten werden, dass der Anbau von Pappeln auf Brachflächen nur einen Ausschnitt aus den möglichen Biomasseanbauvarianten darstellt und dass sich neben dem Biomassenanbau auch die Nutzung von Reststoffen aus der Land- und Waldwirtschaft anbietet. So schätzt das IFEU (IFEU 2005) das gesamte biogene Reststoffpotenzial in Baden-Württemberg auf 80 PJ/a und das Potenzial für Anbaubiomasse auf weitere bis zu 32 PJ/a. Würde alles für die Herstellung von DME verwendet werden, resultierten jährlich maximal 2,8 Mio. t DME, die rund 46% des Heizölverbrauchs bzw. 34% des Erdgasverbrauchs in Baden-Württemberg substituieren könnten.

Für genauere Potenzialprognosen aller drei Energieträger müssen jedoch unbedingt weitere Forschungsergebnisse bzw. deren Umsetzung im großtechnischen Maßstab abgewartet werden, da es sich bisher weitgehend um Prognosen handelt.

5. Randbedingungen: EU-Beimischungspflicht und Biokraftstoffquotengesetz

Bei einer Betrachtung der zukünftigen Verfügbarkeit biogener Energieträger sind politische Rahmenbedingungen und Zielsetzungen zu beachten. Hier ist insbesondere die EU-Biokraftstoffquote zu nennen, die einen Anteil von 5,75 Prozent Biokraftstoffe am gesamten Kraftstoffverbrauch bis 2010 vorsieht. Als Beimischungskomponente für Ottokraftstoff wird derzeit vor allem Bioethanol eingesetzt. Zusätzlich hat die Bundesregierung im Sommer 2006 das Biokraftstoffquotengesetz verabschiedet, das für Ottokraftstoff eine steigende Quote von 1,2 Prozent in 2007 bis 3,6 Prozent in 2010 fest schreibt. Zusätzlich wird ab 2009 eine Gesamtquote von 6,25 Prozent (Diesel und Ottokraftstoff) eingeführt, die bis 2015 auf 8 Prozent steigt.

Bei rund 20 Mio. t Ottokraftstoffverbrauch bedeutet eine 3,6-Prozent-Quote bereits eine Beimischung von 720.000 t Bioethanol in 2010. Bei einer derzeitigen Produktionskapazität von 600.000 m³ Bioethanol wird deutlich, dass mittelfristig der wesentliche Anteil der Produktionskapazitäten zur Erfüllung der Beimischungsquote benötigt wird. Auch muss davon ausgegangen werden, dass die verfügbaren Ressourcen bzw. Anbauflächen für die Herstellung von biogenen Energieträgern zu einem großen Teil hierfür eingesetzt werden und nur eingeschränkt für die Herstellung von Energieträgern für andere Anwendungen wie den Betrieb von Brennstoffzellen zur Verfügung stehen.

6. Tabellarische Zusammenstellung von Modellvarianten

Nachfolgend werden die theoretischen Erzeugungspotenziale für Ethanol, Methanol und DME tabellarisch für zwei von mehreren denkbaren **Modellvarianten** (Nutzung des gesamten Reststrohaufkommens / Anbau von Pappeln auf 50.000 ha Brachflächen) aufgeführt und ins Verhältnis zum Heizöl-, Erdgas- und Primärenergieverbrauch in Baden-Württemberg gesetzt. Die dargestellten Potenziale stellen keine Limitierung für die Biomassepotenziale dar, da auch mehrere Varianten kombiniert werden können. So ist auch eine Kombination der Verwendung von Reststoffen und Anbaubiomasse denkbar. Zudem stellt der Umfang der Brachflächen keineswegs das Maximum der für den Biomasseanbau potenziell verfügbaren Flächen dar (siehe unter 4.).

Tabelle 1: Potenziale Modellvariante 1 (Reststrohaufkommen)

| Energieträger | Potenzial [1000 t/a] | Potential [TJ/a] | Anteil am Heiz- ölverbrauch | Anteil am Erd- gasverbrauch | Entspricht An- teil am PE- Verbrauch | Potenzielle CO ₂ -Minderung [Mio. t / a] |
|---------------|-------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|---|
| Ethanol | 220.....250 | 5.900.....6.700 | 3,4.....3,8 % | 2,5.....2,8 % | 0,37.....0,42 % | 0,37.....0,43 |
| Methanol | 244.....512 | 4.800...10.080 | 2,7.....5,7 % | 2,0.....4,2 % | 0,30.....0,63 % | 0,31.....0,65 |
| DME | 169.....406 | 4.800...11.520 | 2,7.....6,5 % | 2,0.....4,8 % | 0,30.....0,72 % | 0,31.....0,74 |
| SNG konv/AER | 160 / 192 | 8.000 / 9.600 | 4,5 / 5,5 % | 3,4 / 4,0 % | 0,50 / 0,60 % | 0,52 / 0,62 |

PE = Primärenergie

Theoretische Potenziale für den Fall der vollständigen Verfügbarkeit des Reststrohaufkommens (1 Mio. t TM/a) für die entsprechende Energieträgerproduktion

Potenzialspannbreiten ergeben sich aus unterschiedlichen Angaben zum Wirkungsgrad der Biomassekonversion (Ethanol 37-42%, Methanol 30-63%, DME 30-72%, SNG 50 % konventionell / 60% im AER-Verfahren)

Heizwerte: Ethanol 26,8 MJ/kg, Methanol 19,7 MJ/kg, DME 28,4 MJ/kg, SNG 50 MJ/kg, Stroh 16 MJ/kg

Heizöl-, Erdgas- und Primärenergieverbrauch beziehen sich auf das Jahr 2004 für Baden-Württemberg (176 PJ / 238 PJ / 1.594 PJ)

CO₂-Substitutionsfaktor: 232g/kWh für Wärme

Tabelle 2: Potenziale Modellvariante 2 (Pappeln auf 50.000 ha Brachflächen)

| Energieträger | Potenzial [1000 t/a] | Potential [TJ/a] | Anteil am Heiz- ölverbrauch | Anteil am Erd- gasverbrauch | Entspricht Anteil am PE- Verbrauch | Potenzielle CO ₂ -Minderung [Mio. t] |
|---------------|-------------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|---|
| Ethanol | 110.....188 | 2.950.....5.040 | 1,7.....2,9 % | 1,2.....2,1 % | 0,19.....0,32 % | 0,19.....0,32 |
| Methanol | 124.....360 | 2.440.....7.090 | 1,4.....4,0 % | 0,9.....3,0 % | 0,15.....0,44 % | 0,15.....0,46 |
| DME | 98.....286 | 2.790.....8.100 | 1,6.....4,6 % | 1,2.....3,4 % | 0,17.....0,51 % | 0,17.....0,52 |
| SNG | 75.....135 | 3.750.....6.750 | 2,1.....3,8 % | 1,6.....2,8 % | 0,24.....0,42 % | 0,23.....0,43 |

PE = Primärenergie

Theoretische Potenziale für den gezielten Anbau

Potenzialspannbreiten ergeben sich aus unterschiedlichen Angaben zum jährlichen Aufwuchs (10.....15 t TM/ha) und zum Wirkungsgrad der Biomassekonversion:

(Ethanol 37-42%, Methanol 30-63%, DME 30-72%, SNG 50 % konventionell / 60% im AER-Verfahren)

Heizwerte: Ethanol 26,8 MJ/kg, Methanol 19,7 MJ/kg, DME 28,4 MJ/kg, SNG 50 MJ/kg, Pappel-TM 15 MJ/kg

Heizöl-, Erdgas-, und Primärenergieverbrauch beziehen sich auf das Jahr 2004 für Baden-Württemberg (176 PJ / 238 PJ / 1.594 PJ)

CO₂-Substitutionsfaktor: 232g/kWh für Wärme

7. Literatur

Schindler 2006: Einordnung und Vergleich biogener Kraftstoffe, Jörg Schindler und Werner Weindorf, Ludwig Bölkow Systemtechnik, in Technikfolgenabschätzung Theorie und Praxis Nr.1 / 2006

Schmitz 2003: Norbert Schmitz (Hrsg.), Bioethanol in Deutschland, Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“ der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2003

Leible 2005: Entwicklung von Szenarien über die Bereitstellung von land- und forstwirtschaftlicher Biomasse in zwei baden-württembergischen Regionen zur Herstellung von synthetischen Kraftstoffen - Mengenszenarien zur Biomassebereitstellung, Ludwig Leible, Stefan Kälber, Gunnar Kappler, Forschungszentrum Karlsruhe – I-TAS, Studie im Auftrag der DaimlerChrysler AG, 2005

FNR 2005: Basisdaten Bioenergie Deutschland, Stand August 2005, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2005

IE 2004: Technische Potenziale für flüssige Biokraftstoffe und Bio-Wasserstoff, Endbericht, Institut für Energetik und Umwelt Leipzig, 2004

JRC 2007: Well-to-Wheels Report in Well-to-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context. Version 2c. European Commission, Joint Research Centre 2007.

FZK 2007: Biomasse – Grundstock für Energieträger und organische Grundchemikalien, Dinjus, E. Präsentation auf dem GDCh-Workshop „Nachhaltige Chemie“; Frankfurt 2007

IFEU 2005: Nachhaltige Biomassepotenziale in Baden-Württemberg. Kurzgutachten, Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg gGmbH. Heidelberg 2005