

# **Erzeugung eines Reformatgases aus flüssigen Kohlenwasserstoffen für die Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURSWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte  
DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Walter Sawady  
aus Buenos Aires / Argentinien

Tag des Kolloquiums : 07. Juli 2011  
Referent: Prof. Dr.-Ing. R. Reimert  
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn



Für meinem Vater Manfred Sawady

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner 5jährigen Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Engler-Bunte-Institut, Bereich Gas, Erdöl und Kohle der Universität Karlsruhe (TH).

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Rainer Reimert für die stetige Betreuung und Förderung meiner Arbeit sowie für die interessante, herausfordernde und erfahrungsreiche Zeit an seinem Lehrstuhl. Ausserdem möchte ich Ihm für seine zahlreichen wertvollen Anregungen und die konstruktive Kritik danken, die sehr zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Henning Bockhorn danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Des Weiteren bedanke ich mich bei den Firmen J. Eberspächer und BMW sowohl für die finanzielle Förderung und materielle Unterstützung der Untersuchungen als auch für die gute Zusammenarbeit.

Herzlich bedanken will ich mich bei meinen zahlreichen Studien- und Diplomarbeitern Chengbin Xie, Bernd Mink, Xiao Wei Huang, Eduardo Pinos, Régis Edzang, Valentin Notemann, Petr Emelianov, Simon Asobo und Richard Schmidt, die einen wertvollen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit leisteten.

Bei meinen Kollegen und den Mitarbeitern am Engler-Bunte-Institut möchte ich mich herzlich für die konstruktiven Diskussionen, die tatkräftige Unterstützung und die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Hervorzuheben ist Frau Sabina Hug, die mir bei allen analytischen Fragen immer hilfreich zur Seite stand. Danken möchte ich auch allen Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik, insbesondere meinem langjährigen Wegbegleiter Henrik Timmermann, für die vielen fruchtbaren Diskussionen und Anregungen sowie für die kritische Durchsicht meiner Arbeit.

Ein außerordentlicher Dank gebührt meinem sozialen Umfeld, insbesondere meinen Eltern, da sie durch ihre Unterstützung den Weg meiner Ausbildung ebneten und somit meine Promotion ermöglichten. Ich wünschte mir, mein Vater könnte diesen Dank bewußt entgegennehmen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>AUSGANGSPUNKT UND ZIEL DER ARBEIT</b> .....	<b>4</b>
2.1	Ausgangspunkt.....	4
2.2	Ziel und Umfang der Untersuchungen .....	4
<b>3</b>	<b>GRUNDLAGEN DER BRENNGASERZEUGUNG AUS KOHLENWASSERSTOFFEN</b> .....	<b>7</b>
<b>3.1</b>	<b>Verfahrensüberblick</b> .....	<b>7</b>
3.1.1	Dampfreformierung (DR) .....	8
3.1.2	Autotherme Reformierung (ATR).....	10
3.1.3	Katalytische partielle Oxidation (CPOX).....	12
<b>3.2</b>	<b>Einfluss der Brennstoffzusammensetzung</b> .....	<b>14</b>
<b>3.3</b>	<b>Rußbildung</b> .....	<b>15</b>
3.3.1	Kohlenstoffablagerungen und Rußbildung .....	15
3.3.2	Maßnahmen zur Verminderung der Rußbildung bei der CPOX.....	17
<b>3.4</b>	<b>Anwendung im mobilen Bereich für die Bordstromversorgung (APU)</b> .....	<b>19</b>
3.4.1	Potentielle Märkte und Anforderungen für Brennstoffzellen-APU Systeme .....	19
3.4.2	Kenndaten herkömmlicher PKW-Bordstromversorgung .....	21
<b>4</b>	<b>POTENZIALANALYSE EINES SOFC-APU SYSTEMS</b> .....	<b>25</b>
<b>4.1</b>	<b>Definition der Prozessparameter und der verwendeten Größen</b> .....	<b>25</b>
<b>4.2</b>	<b>Struktur und Abbildung des modellierten Systems</b> .....	<b>27</b>
4.2.1	Verwendete Kraftstoffe .....	29
4.2.2	Ausgewählte Komponenten.....	31
<b>4.3</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	<b>35</b>
4.3.1	Produktausbeuten im Reformat.....	35
4.3.1.1	Betrachtung für Dieselkraftstoff .....	36
4.3.1.2	Vergleich der Ausbeuten bei Einsatz verschiedener Kraftstoffe .....	37
4.3.2	Temperaturverhalten des Reformers und der SOFC .....	38
4.3.3	Reformerwirkungsgrad .....	40
4.3.3.1	Reformerwirkungsgrad bei Einsatz von Dieselkraftstoff .....	40
4.3.3.2	Reformerwirkungsgrad bei Kraftstoffvariation .....	42
4.3.4	Gesamtwirkungsgrad des APU-Systems .....	43

4.3.5	Erhöhung des Gesamtwirkungsgrades .....	47
<b>4.4</b>	<b>Vergleich der SOFC-APU mit dem konventionellen System .....</b>	<b>49</b>
4.4.1	Vergleich und Einsparpotential .....	49
4.4.2	Auswirkung auf CO <sub>2</sub> -Emissionen .....	52
<b>5</b>	<b>VORGEHENSWEISE UND EXPERIMENTELLE METHODEN .....</b>	<b>55</b>
<b>5.1</b>	<b>Reformerteststand .....</b>	<b>55</b>
5.1.1	CPOX-Reformer .....	58
5.1.2	Steuerung und Messdatenerfassung .....	60
5.1.3	Messlanzevorrichtung und Messstellen .....	60
5.1.4	SOFC-Einzelzellenteststand .....	62
5.1.5	Gasanalytik .....	64
5.1.6	Betriebsphasen des Reformers .....	65
5.1.6.1	„Fremdstart“ .....	65
5.1.6.2	„Selbststart“ .....	66
5.1.7	Konzepte der Katalysatorregeneration .....	68
<b>5.2</b>	<b>Grundlagenuntersuchungen an einer Laborapparatur .....</b>	<b>70</b>
5.2.1	Anlagenbeschreibung .....	70
5.2.2	Sättiger .....	72
5.2.3	Reaktor .....	74
5.2.4	Gasanalytik .....	75
<b>5.3</b>	<b>Versuchsauswertung .....</b>	<b>76</b>
5.3.1	Bestimmung der Rußmenge .....	76
5.3.2	Reaktormodell .....	77
<b>6</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>80</b>
<b>6.1</b>	<b>Messergebnisse der Grundlagenuntersuchung .....</b>	<b>80</b>
6.1.1	Einfluss der Katalysatortemperatur .....	80
6.1.2	Einfluss der Verweilzeit .....	83
6.1.3	Einfluss des O/C-Verhältnisses .....	86
6.1.4	Einfluss der Eintrittskonzentration .....	89
6.1.5	Kohlenwasserstoffe im Produktgas .....	90
6.1.6	Bestimmung der kinetischen Parameter .....	93
<b>6.2</b>	<b>Ergebnisse Reformerteststand .....</b>	<b>96</b>
6.2.1	Kohlenwasserstoffe im Reformat .....	96
6.2.1.1	Vorversuche ohne Wasserdampf .....	96
6.2.1.2	Gaszusammensetzung unter CPOX Bedingungen .....	100

6.2.1.3	Einfluss der Betriebsführung auf den Reformerkatalysator und auf die Gaszusammensetzung .....	102
6.2.1.4	Einfluss der Luftvorwärmung auf die Gaszusammensetzung .....	104
6.2.2	Untersuchungen zur Rußbildung mit „Selbststart“ .....	105
6.2.2.1	Voruntersuchungen mit modifiziertem „Selbststart“ .....	105
6.2.2.2	Aufheizphase nach „Selbststart“ .....	106
6.2.2.3	Einfluss der Aufheizphase auf die Betriebsphase des Reformers .....	107
6.2.2.4	Einfluss der Betriebsdauer auf die Rußmenge .....	109
6.2.2.5	Einfluss des O/C- Verhältnisses .....	111
6.2.2.6	Einfluss der Luftzahl .....	114
6.2.2.7	Einfluss des Anodenabgasrücklaufverhältnisses .....	117
6.2.2.8	Einfluss der Brenngasausnutzung .....	118
6.2.3	Katalysatorregeneration .....	120
6.2.3.1	Vorversuche zur Katalysatorregeneration .....	120
6.2.3.2	Regeneration während der Betriebsphase .....	120
6.2.3.3	Regeneration während der Startphase .....	123
6.2.4	Messungen im gekoppelten Betrieb .....	125
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>129</b>
<b>8</b>	<b>SUMMARY .....</b>	<b>134</b>
<b>9</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>139</b>
<b>10</b>	<b>VERWENDETE SYMBOLE, INDIZES UND ABKÜRZUNGEN .....</b>	<b>146</b>
<b>11</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>151</b>
<b>11.1</b>	<b>Ergänzende Angaben und Grundeinstellungen für die Systemsimulation .....</b>	<b>151</b>
11.1.1	Kenndaten der verwendeten Kraftstoffe .....	151
11.1.2	Daten zur Beschreibung des Leistungsverhaltens der SOFC .....	154
11.1.3	Berechnung der Stromdichte der SOFC .....	157
11.1.4	Technische Möglichkeiten in Verbindung mit dem SOFC APU Bordsystem .....	158
<b>11.2</b>	<b>Ergänzende Angaben zum experimentellen Aufbau des halbtechnischen Reformerteststands .....</b>	<b>160</b>
11.2.1	Gasanalytik .....	160
<b>11.3</b>	<b>Ergänzende Angaben zum experimentellen Aufbau der Laborapparatur .....</b>	<b>162</b>
11.3.1	Sättiger und Sättigungsgrad .....	162
11.3.2	Reaktor .....	164
11.3.2.1	Temperaturprofile .....	164
<b>11.4</b>	<b>Ergänzende Versuchsergebnisse mit der Laborapparatur .....</b>	<b>165</b>

## Inhaltsverzeichnis

---

11.4.1	Ermittlung von kinetischen Parameter .....	166
11.4.2	Abschätzung von Diffusionseffekten .....	167
<b>11.5</b>	<b>Ergänzende Versuchsergebnisse mit dem Reformerteststand .....</b>	<b>167</b>
11.5.1	Charakterisierung des verwendeten Dieselkraftstoffs .....	167
11.5.2	Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung der Rußmenge .....	171



# 1 Einleitung

Zurzeit ist Erdöl der wichtigste Energierohstoff der industrialisierten Welt. Es ist nicht nur Grundlage für die Mobilität von Menschen und Gütern, sondern auch Basis der chemischen Industrie. Etwa 70 % der jährlich geförderten Erdölmenge werden als Benzin- und Dieselmotorkraftstoff genutzt. Diese einseitige Ausrichtung ist problematisch, weil die fossilen Brennstoffe mit aktuellen statischen Reichweiten von etwa 40 Jahren für Öl und 60 Jahren für Erdgas signifikant begrenzt sind [1]. Außerdem führt die Verbrennung der fossilen Brennstoffe zu einem erheblichen Ausstoß an Schadstoffen, speziell von CO<sub>2</sub>, was zu weit reichenden, teilweise irreversiblen Veränderungen und Schädigungen an Umwelt und Klima führt [2]. Als Konsequenz ergibt sich hieraus die dringliche Forderung nach einer effizienten und emissionsarmen Energienutzung.

Eine Möglichkeit, dieser Forderung nachzukommen, ist der Einsatz der Brennstoffzelle, die in den vergangenen Jahren intensiv erforscht und entwickelt wurde. Obwohl die stetige Weiterentwicklung von Verbrennungsmotoren zur Reduzierung des spezifischen Verbrauchs und der Schadstoffemissionen führt, sind diesem Energiewandlungsprozess Grenzen gesetzt. Brennstoffzellen sind in der Lage, die chemisch gebundene Energie von Kraftstoffen direkt und dadurch mit höherem Wirkungsgrad in elektrische Energie umzuwandeln. Sie können deshalb vorteilhaft in Kraftfahrzeugen gekoppelt mit einem Elektromotor als Antrieb oder als on-board Stromversorgung (auxiliary power unit, APU) eingesetzt werden [3]-[5]. Moderne Fahrzeuge haben schon heute aufgrund fortschreitender Komfortansprüche und mechatronischer Systeme einen elektrischen Leistungsbedarf von bis zu 5 kW [3]. Die traditionelle, über 100 Jahre alte und bisher verwendete Wandlerkette Verbrennungsmotor / mechanisch getriebener Stromgenerator, bekannt als „Lichtmaschine“, stößt hier an ihre Grenzen und weist außerdem einen sehr niedrigen Wirkungsgrad auf, der auf bis zu 5% sinken kann.

Außer für Kraftfahrzeuge [6] gewinnt die effiziente Bereitstellung von elektrischer Energie, auch für Schiffe, militärische Fahrzeuge und Systeme wie auch im Bereich portabler Kleingeräte zunehmend an Bedeutung [7].

Deshalb treiben Automobilhersteller wie auch die Zulieferindustrie die Brennstoffzellen / APU - Systementwicklung auf Diesel- und Benzinbasis verstärkt voran. Gegenüber der Verwendung zum Antrieb muss die Brennstoffzelle hierbei moderatere Anforderungen erfüllen. Gleichzeitig bietet sich die Möglichkeit, diese Technologie schrittweise in den Markt einzuführen.

### **Brennstoffzellensystem auf Basis von flüssigen Brennstoffen**

Es existieren unterschiedliche Konzepte zur Bereitstellung des benötigten Brenngases für die Brennstoffzelle im Fahrzeug. Ein vielfach untersuchtes Konzept sieht den Einsatz einer Polymerelektrolytmembran-BZ (PEMFC) vor, die bei etwa 80 °C betrieben wird. Der größte Nachteil eines solchen Systems liegt jedoch in ihrer Beschränktheit auf Wasserstoff als Brenngas und in den zu hohen Kosten für die Membran und den Edelmetallkatalysator. Zwar gibt es die Alternative, flüssige Kraftstoffe anstatt Wasserstoff einzusetzen, jedoch müssen diese Kraftstoffe im Fahrzeug zu einem wasserstoffreichen Brenngas umgesetzt werden. Die Umsetzung ist mit einer sehr aufwändigen Gasreinigung verbunden, da schon sehr geringe Mengen an CO als Katalysatorgift die Leistung der PEMFC absenken. In [8] wurde über einige Systeme berichtet, die aufgebaut und getestet wurden.

Daneben ist die Solid-Oxide-Fuel-Cell (SOFC), auch Hochtemperatur-Brennstoffzelle, zu nennen, die seit kürzerer Zeit für den Einsatz als APU untersucht wird. An dieser Stelle zu erwähnen, ist die APU-Entwicklung von Delphi/BMW [9] und Webasto [10]. Vorteil beim Betrieb mit einer SOFC ist deren hohe CO-Beständigkeit. Das erzeugte Brenngas kann so direkt, ohne vorherige aufwändige Gasreinigung der Anode der Brennstoffzelle zugeführt werden. Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist, dass aufgrund des ähnlichen Temperaturniveaus der SOFC und der Brenngaserzeugung beide Systeme direkt gekoppelt werden können.

Die Hauptbestandteile des Systems sind der Reformer, die SOFC, ein Restgasbrenner zur Konditionierung der Abgase und die Peripheriekomponenten Abgaswärmeübertrager und Luftgebläse (siehe Abbildung 1.1).

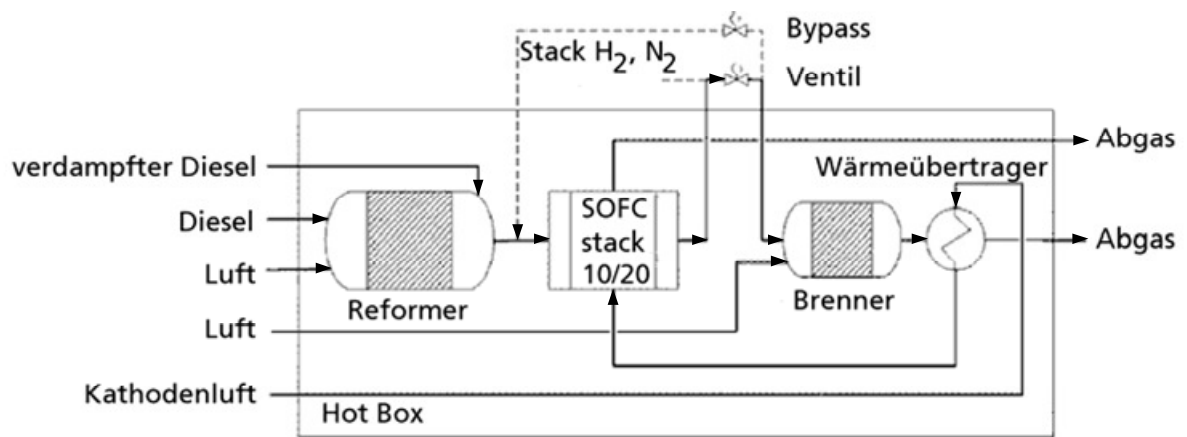


Abbildung 1.1: Schaltbild einer dieselbetriebenen SOFC-APU [11]

## **2 Ausgangspunkt und Ziel der Arbeit**

*Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zur Entwicklung eines dieselbetriebenen Gaserzeugungssystems zur Bordstromversorgung. In Kap. 2.2 sind der Aufbau der Arbeit und die geplanten Untersuchungen dargestellt.*

### **2.1 Ausgangspunkt**

In mobilen Systemen ist für den Einsatz von flüssigen Brennstoffen in der SOFC eine Umwandlung des Einsatzstoffes notwendig. Eine wichtige Aufgabe ist daher die Entwicklung einer kompakten Reformereinheit, die die zur Verfügung stehenden Kraftstoffe (Benzin, Diesel) mit vergleichsweise geringem Aufwand und hoher Effizienz in ein geeignetes „zellenverträgliches“ Brenngas umsetzt. In der Praxis entstehen jedoch bei dieser Reformierung Rußvorläufer und Kohlenwasserstoffe, und folglich ist das der SOFC zugeführte Brenngas (Reformat) mit Kohlenwasserstoffen verunreinigt, die sich schädigend auf die Brennstoffzelle auswirken können [12].

Bisher ist weitgehend unbekannt, wie sich verschiedene Kohlenwasserstoffe auf die Leistungscharakteristik und die Lebensdauer einer SOFC auswirken und welche praktikablen Möglichkeiten existieren, die Konzentration an höheren Kohlenwasserstoffen im Reformat zu reduzieren. Aus diesem Grund sind genaue Kenntnisse über den Reformierungsprozesses von entscheidender Bedeutung.

### **2.2 Ziel und Umfang der Untersuchungen**

Ziel dieser Arbeit ist, die Betriebsführung eines Reformers im Hinblick auf die Reformatverträglichkeit der nachgeschalteten SOFC zu optimieren und gleichzeitig einen möglichst hohen Wirkungsgrad zu erreichen. Zur Beurteilung des Reformerbetriebsverhaltens ist die Kenntnis der örtlich und zeitlich aufgelösten Zusammensetzung des Gasstromes nach Austritt aus dem Reformers bei Start, Betrieb und Abschaltvorgang erforderlich.

Im Einzelnen sollten folgende Aufgaben bearbeitet werden:

### **Ermittlung der Potentiale für und Anforderungen an ein SOFC-APU System**

Es wird ein Simulationsmodell einer kompletten SOFC – APU Einheit für den Einsatz in Fahrzeugen mit der Prozesssimulationssoftware ASPEN Plus<sup>®</sup> erstellt. Hierbei soll das Verhalten der APU bezüglich Leistung, Wirkungsgrad und Gaszusammensetzung (im thermodynamischen Gleichgewicht) für den Einsatz verschiedener Kraftstoffe untersucht werden und bezüglich der Effizienz auch mit der traditionellen Wanklungskette Verbrennungsmotor – Lichtmaschine verglichen werden. Die Potentiale des gesamten SOFC-APU System werden rechnerisch dargestellt und die Haupteinflussgrößen identifiziert.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kap. 4 dargestellt.

### **Einfluss von Betriebsbedingungen auf die Umsetzung von flüssigen Kohlenwasserstoffen und ihre Produktausbeutestruktur im Labormaßstab**

Für die Erlangung eines grundlegenden Verständnisses der bei der Reformierung ablaufenden Vorgänge sind systematische Untersuchungen mit flüssigen Modellbrennstoffen notwendig. (Von Springmann [25] wurden bei der Umsetzung von Isooktan bis zu fünf Kohlenwasserstoffgruppen mit einem GC gemessen, einzelne Verbindungen konnten aber weder identifiziert noch quantifiziert werden.) Aus diesem Grund wurde eine Laborapparatur mit einem Online- Gaschromatographen in Betrieb genommen und anschließend n-Hexadekan als eine typische Modellsubstanz aus dem Siedebereich des Diesels katalytisch oxidiert.

Bearbeitete Punkte:

- Der Einfluss verschiedener Betriebsparameter (Temperatur, Verweilzeit, O/C-Verhältnis und Eingangskonzentration) auf den n-Hexadekan Umsatz sollte qualitativ und quantitativ bestimmt werden
- Ermittlung der Ausbeuten von kohlenstoffhaltigen Komponenten in Abhängigkeit unterschiedlicher Betriebsbedingungen

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kap. 6.1 dargestellt.

### **Experimentelle Untersuchung des Gaserzeugungssystems an einem halbtchnischen Reformerteststand**

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden an einem Reformer für Dieselkraftstoff durchgeführt. Im Rahmen dieser Untersuchungen soll die Zusammensetzung des Reformats in verschiedenen Betriebspunkten wie auch deren Veränderung im dynamischen Betrieb analysiert werden. Die Ergebnisse der Gasanalyse liefern wichtige Hinweise für die Weiterentwicklung der Reformereinheit. Gleichzeitig soll die Zusammensetzung des Reformats auch für eine Bewertung des gekoppelten Betriebs Reformer - SOFC herangezogen werden.

Bearbeitete Punkte:

- Ermittlung des Umsatzgrades und der Ausbeuten von kohlenstoffhaltigen Komponenten im Reformer
- Ermittlung von Betriebsbedingungen, unter denen eine minimale Rußbildung im Reformer auftritt
- Entwicklung von Regenerationsmaßnahmen zum Abbrand von Ruß auf dem Katalysator

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kap. 6.2 dargestellt.

## **3 Grundlagen der Brenngaserzeugung aus Kohlenwasserstoffen**

*Das folgende Kapitel soll den technischen Hintergrund des Verfahrens der Wasserstoffherstellung aus Kohlenwasserstoffen und einen kurzen Überblick der dabei ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge liefern. Die vorgestellte Literatur wurde hierbei vor allem in Hinblick auf deren Anwendbarkeit und die bei der Umsetzung eingesetzten Katalysatoren bewertet und ausgewählt.*

*In Kap. 3.2 wird auf die Aufkohlungsmechanismen eingegangen, die bei der Verwendung von kohlenstoffhaltigen Einsatzstoffen auftreten können. Aufkohlung kann in bestimmten Systemkomponenten zu irreversiblen Schädigungen führen.*

*Da die SOFC – APU als Bordstromversorgung für PKW ausgelegt ist, werden in Kap. 3.3 die Leistungsanforderungen in dessen Umfeld näher betrachtet.*

### **3.1 Verfahrensüberblick**

Der Einsatz von Brennstoffzellen in der mobilen Anwendung erfordert die Bereitstellung von Wasserstoff (oder anderer elektrochemisch umsetzbarer Gase z.B. CO). Dies kann durch zusätzliche Wasserstoffspeicherung im Fahrzeugtank erfolgen, was aber nicht nur eine hohe sicherheitstechnische Anforderung an das Fahrzeug stellt, sondern auch mit einer neuen Tankstellen-Infrastruktur verbunden ist. Folglich bietet sich mittelfristig aus heutiger Sicht die Umwandlung flüssiger Kraftstoffe, wie Benzin und Diesel, zur Wasserstoffherstellung direkt on-board als eine Lösung zur Einführung der Brennstoffzellentechnologie im Automobilssektor an. Die bereits vorhandene Infrastruktur, sowie die hohe volumenspezifische Energiedichte flüssiger Kraftstoffe sind nur einige Vorteile, die für ihren Einsatz sprechen.

In dieser Arbeit wird das Umwandlungsverfahren zur Erzeugung eines H<sub>2</sub>/CO-reichen Gasgemisches (Synthesegas) aus Kohlenwasserstoffen unter Zugabe von Luft

und/oder Wasserdampf als Reformierung<sup>1</sup> bezeichnet. Prinzipiell lässt sich die Reformierung in katalytische und nichtkatalytische Verfahren unterteilen (Abbildung 3.1). Zu den katalytischen Verfahren gehört die autotherme Reformierung (ATR), die eine Kopplung zweier katalytischer Verfahren in einem Reaktor darstellt, der Kopplung der stark exothermen katalytisch partiellen Oxidation (CPOX) mit der endothermen katalytischen Dampfreformierung (DR). Nichtkatalytische Verfahren benötigen im Allgemeinen deutlich höhere Druck- und Temperaturniveaus und sind somit für die mobile Anwendung weniger gut geeignet [13].

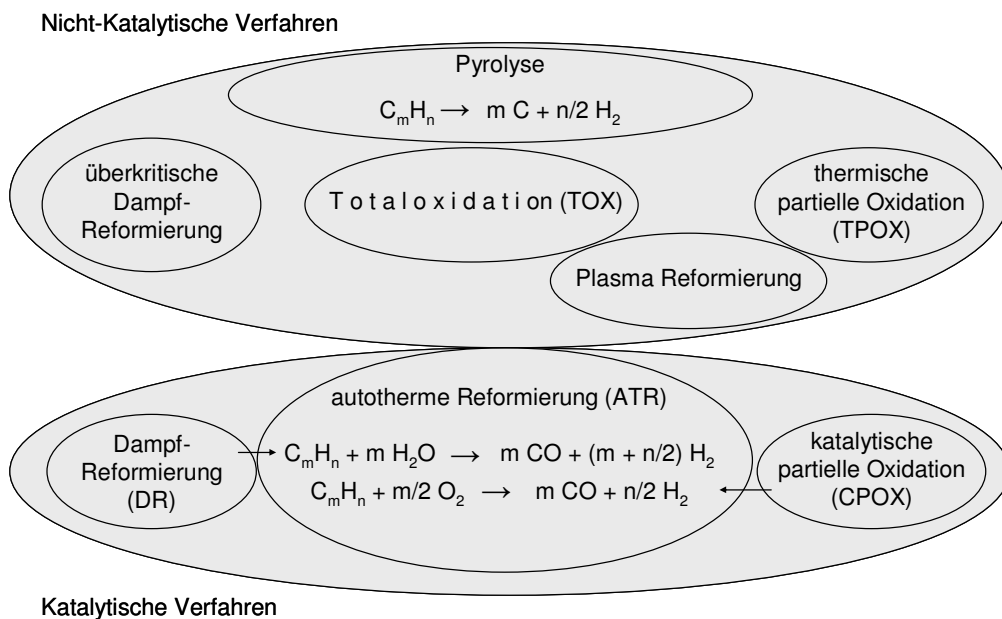


Abbildung 3.1: Verfahren zur Umwandlung von flüssigen Kraftstoffen nach [3]

### 3.1.1 Dampfreformierung (DR)

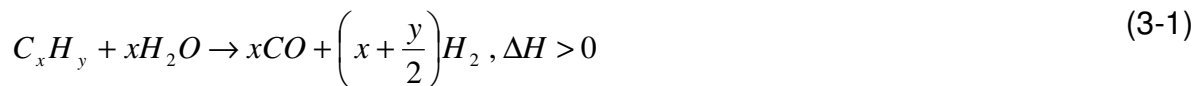
Die Dampfreformierung (DR) ist das am häufigsten in der chemischen Industrie angewandte Verfahren zur Wasserstoffherstellung. Dabei werden besonders kurzkettige Kohlenwasserstoffe wie Erdgas, Naphtha und andere leichtsiedende Kohlenwasserstoffe bis zu einer Siedetemperatur von 200 °C eingesetzt [14].

<sup>1</sup> In der Raffinerie bezeichnet Reformierung ein Verfahren zur Oktanzahlerhöhung von Benzin-komponenten. Dabei werden n-Alkane  $C_5$ - $C_{10}$  in Anwesenheit von bifunktionellen Katalysatoren, wie Pt oder Pt/Re auf sauren  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -Trägern, bei ca. 480 °C und 100 bar teilweise in aromatische Kohlenwasserstoffe und in ihre verzweigten Isomere umgewandelt [16].



Wenn höhere Kohlenwasserstoffe reformiert werden, werden sie zuerst auf der Katalysatoroberfläche in kleinere KWst (z.B. CH<sub>4</sub>), KWst-Fragmente (z.B. CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>) umgewandelt, bevor diese zu CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O umgesetzt werden ([15]).

Die Dampfreformierung wird hauptsächlich mit den folgenden reversiblen Reaktionen beschrieben:



Je nach Kraftstoff werden bei der Dampfreformierung unterschiedliche Temperaturbereiche eingestellt sowie unterschiedliche Katalysatoren verwendet. Methanol kann bereits bei 280 °C an Cu/ZnO- Katalysatoren umgesetzt werden [17]. Eine Umsetzung von Benzin mit Dampf läuft erst bei 600 – 800 °C ab. Für Methan sind sogar höhere Temperaturen erforderlich [18], [19].

In großtechnischen Anlagen werden ausschließlich Ni-Katalysatoren verwendet. Die Betriebstemperatur liegt zwischen 600 °C und 850 °C [20], da die Reaktion (3-1) endotherm ist. Die für die Reaktion benötigte Wärme wird über die Verbrennung brennbarer Abgaskomponenten und frischer Brennstoffe gewonnen. Bei niedrigen Temperaturen um 600 K werden Kohlenstoffverbindungen (Graphit, Polymerspezies [21]) gebildet, die den Katalysator deaktivieren [22]. In der technischen Anwendung hat sich für die Reaktion nach Gl. 3-1 gezeigt, dass die Kohlenwasserstoffe bei einem stöchiometrischen Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis zur Verkokung neigen [21]. Mit einem Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis (S/C-Verhältnis) von mindestens 1,7 kann die Verkokung vermieden werden [23]. In der industriellen Anwendung wird in der Regel ein S/C-Verhältnis von 3 bis 3,5 eingestellt [23]. Koks bildet sich hauptsächlich aus den beiden folgenden Reaktionen [24]:



Da Nickel außer gegen Schwefel auch gegenüber Luftsauerstoff empfindlich ist und häufige An- und Abfahrprozesse in Fahrzeugen nicht ausgeschlossen werden kön-

nen, kommt es für die mobile Anwendung nicht in Frage [25]. Alternativ wurde eine Reihe von Edelmetallen auf unterschiedlichen washcoats (zumeist  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) als Katalysatoren für die Dampfreformierung höherer Kohlenwasserstoffe untersucht. Bei den meisten Untersuchungen zeigte Rh als Hauptkomponente in der Regel die höchste Aktivität [26], [27], [28]. Shuler untersuchte die Dampfreformierung von Diesel an Ni, Pt, und Rh- Katalysatoren. Dabei wurde festgestellt, dass Rußablagerungen an Ni- und Pt-Katalysatoren bereits nach einer kurzen Betriebsdauer auftraten, während die Rußbildung am Rh- Katalysator eher später auftrat [29].

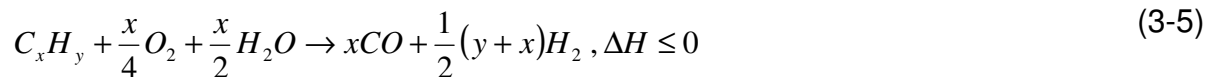
Berry untersuchte die Dampfreformierung von Dieselkraftstoff und beobachtete eine starke Abhängigkeit der Reformatzusammensetzung und der Aufkohlung vom Katalysatormaterial und vom Einsatzstoff [30]. Als Einsatzstoffe wurden Dieselkraftstoff und n-Tetradekan, Decalin und 1-Methylnaphthalin als Modellkomponenten benutzt. Beim Einsatz von Aromaten als Modellkomponente zeigte sich die Aufkohlung am stärksten. Suzuki führte Messungen mit Kerosin durch und beobachtete ebenfalls eine Abhängigkeit der Aufkohlungsrates vom Katalysatormaterial [31].

Aufgrund der Komplexität des Verfahrens, des Einsatzes einer zusätzlichen Wärmequelle und eines zusätzlichen Wassertanks, der schlechten Startzeit und der aufwändigen Gasreinigung ist die Dampfreformierung für mobile Systeme wenig geeignet.

### **3.1.2 Autotherme Reformierung (ATR)**

Eine Kombination der Dampfreformierung (DR) und der partiellen Oxidation (POX) wird als Autotherme Reformierung (ATR) bezeichnet, wobei die Wärme für die DR durch die exotherme POX des Kohlenwasserstoffs bereitgestellt wird. Nach [32] ist dieses Verfahren thermisch am effizientesten, wenn die Netto-Reaktionsenthalpie gerade Null ist. Nach Flytzani-Stephanopoulos und Voecks [33] kann ein ATR- Reaktor bei einer Raumgeschwindigkeit von 4000 bis  $10\,000\text{h}^{-1}$  in eine POX- und eine DR-Zone unterteilt werden. Im vorderen Bereich des Reaktors läuft bevorzugt die exotherme Oxidation und anschließend die Reformierung mit Wasserdampf bzw. mit  $\text{CO}_2$  ab.

Eine idealisierte Gleichung der ATR ergibt sich aus der Addition von (Gl. 3-1) und (Gl. 3-6):



Aufgrund ihres möglichen Einsatzes in einem Brennstoffzellensystem für die mobile Anwendung ist die ATR unterschiedlichster Kraftstoffe vor allem in den letzten Jahren zunehmend erforscht worden. Neben Methan, Methanol und Ethanol wurden vor allem längerkettige Kohlenwasserstoffe wie Iso-Oktan, n-Oktan, Dekan, Toluol, 2-Penten, Methylcyclohexen, Trimethylbenzol [34]-[36] untersucht. Darüber hinaus wurden auch Untersuchungen mit Kohlenwasserstoffgemischen wie Benzin, Naphtha, synthetisches Naphtha [37]-[39], sowie Dieselkraftstoff [40]-[42] durchgeführt.

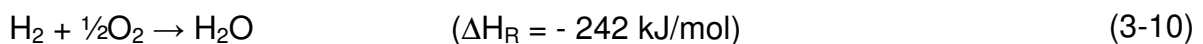
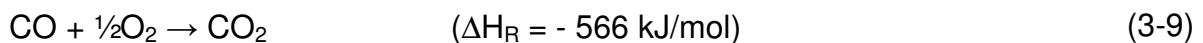
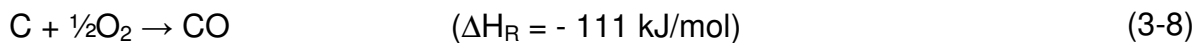
Analog zur DR und wie auch bei der ATR wird die Kohlenwasserstoffumsetzung durch ein  $CeO_2$  - Washcoat aufgrund seiner sauerstoffspeichernden Eigenschaften und seiner sauerstoffleitenden Fähigkeit unterstützt [43], [44]. Pino et al. [45] nehmen an, dass Kohlenstoff, der sich während der Reaktion an der Katalysatoroberfläche ablagert, mit dem im  $CeO_2$  chemisorbierten Sauerstoff zu  $CO_2$  oxidiert wird. Das  $CeO_2$  geht damit in eine geringere Oxidationsstufe über. Damit spielt  $CeO_2$  als washcoat eine wichtige Rolle bei der Langzeitbeständigkeit der Katalysatoren.

Als Katalysatoren für die ATR in mobilen Brennstoffzellensystemen kommen überwiegend Rh und Pt in Betracht. Pt hat zwar ein besseres Oxidations- aber ein schlechteres Dampfreformierungsverhalten als Rh. In [44] und [46] wird deshalb davon ausgegangen, dass an Katalysatoren mit beiden Edelmetallen als aktive Komponente die Oxidation und die Wassergas-shift-Reaktion vornehmlich auf Pt ablaufen, während die DR hauptsächlich an Rh erfolgt. Liu untersuchte die autotherme Reformierung mit Modellkomponenten wie Dodekan  $C_{12}H_{26}$  und Hexadekan  $C_{16}H_{34}$  auf einem monolytischen Katalysator der Firma Südchemie mit Platin als Aktivkomponente und erzeugte einen Wasserstoffanteil von über 30% im Reformatgas [47]. Der Methananteil lag unterhalb von 0,5 Vol.-%, und es konnte keine Aufkohlung bei Temperaturen unterhalb von 600°C festgestellt werden. Pereira beobachtete auch bei der autothermen Reformierung von realem Dieselkraftstoff keine Aufkohlung nach 16 Stunden stabilem Betrieb des Reformers [48].

### 3.1.3 Katalytische partielle Oxidation (CPOX)

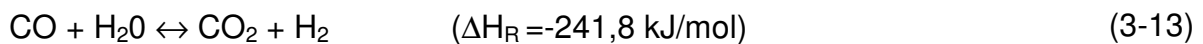
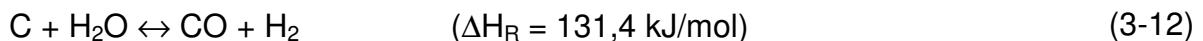
Unter partieller Oxidation (POX) wird die unterstöchiometrische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff verstanden. Sie ermöglicht eine Umwandlung nahezu aller Kohlenwasserstoffe und deren Mischungen, von Methan, über Rohöl bis zu schweren Destillationsrückständen. Bei dem Verfahren läuft neben der eigentlichen partiellen Oxidation (Gl. 3-6) auch die vollständige Oxidation (Gl. 3-7) ab. Das Produktgas besteht meistens aus H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und niedermolekularen Kohlenwasserstoffen, wie Methan, Ethen und Ethin [49].

#### Reaktionen mit Sauerstoff:

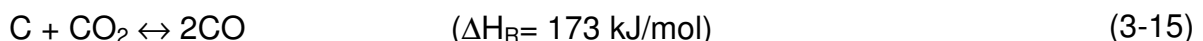


Zusätzlich können Nebenreaktionen ablaufen, bei denen das gebildete CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O mit nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen weiter reagieren.

#### Reaktionen mit Wasserdampf:



#### Reaktionen mit Kohlendioxid:



Die partielle Oxidation kann sowohl katalytisch als auch nicht katalytisch durchgeführt werden. Großtechnisch wird die nicht katalytische POX bei Temperaturen von 1300 –

1500 °C und Drücken von 20 - 45 bar homogen in der Gasphase durchgeführt. Hierzu werden die Kohlenwasserstoffe mit vorgewärmtem reinem Sauerstoff mit Hilfe eines Brenners umgesetzt [50].

Die katalytische Umsetzung (CPOX) läuft bei etwa 600 - 1000°C an Edelmetallkatalysatoren wie Pt, Rh, Ru, Pd und Ir ab [49], [51]. Hierbei wird im Gegensatz zu der nicht katalytischen POX Luft als Oxidationsmittel eingesetzt. Dies dient dazu, die adiabate Temperatur zu senken, was zu milderer Bedingungen für den Katalysator führt. Mit Pt-Katalysatoren können höhere Selektivitäten bei Olefinen, CO<sub>2</sub> und Wasser erreicht werden [52]-[55]. Pd- und Ir-Katalysatoren werden aufgrund ihrer niedrigen Aktivität nicht bei der CPOX eingesetzt. Bei beiden Katalysatoren treten die Koksbildung und die Sinterung in größerem Maße als bei Rh- und Ni- Katalysatoren [52], [54], [56] auf.

In der Literatur sind einige Arbeiten zur CPOX von Dieselkraftstoff und Modelldieselmischungen aufgeführt. Es zeigte sich, dass bei der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen wie n-Hexan [57], n-Oktan [58] und von flüssigen Kraftstoffgemischen [59]-[61] Rußbildung kaum zu vermeiden ist. Die Tendenz zu Rußbildung und Deaktivierung des Katalysators hängt stark von der Brennstoffzusammensetzung sowie von dem eingesetzten Katalysator ab. In [61] wurde die Umsetzung von Modellgemischen aus n-Tetradekane, 1-Methylnaphthalin und Dibenzothiophen an drei verschiedenen Katalysatoren (Rh/Ce<sub>0,56</sub>Zr<sub>0,44</sub>O<sub>2-x</sub>, Pt/ Ce<sub>0,56</sub>Zr<sub>0,44</sub>O<sub>2-x</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Rußbildung direkt mit der Konzentration an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Olefinen und Aromaten) zusammenhängt. An Pt- Katalysatoren konnte Rußbildung festgestellt werden, während an Rh/Ce<sub>0,56</sub>Zr<sub>0,44</sub>O<sub>2-x</sub> keine Rußbildung auftrat. Dies lässt sich auf die höhere Sauerstoffionen- Leitfähigkeit des Katalysatorträgers Ce<sub>0,56</sub>Zr<sub>0,44</sub>O<sub>2-x</sub> sowie auf die höhere Aktivität von Rh (im Vergleich zum Pt) zurückführen. In Tabelle 3-1 sind einige Arbeiten aus der Literatur zur CPOX von höheren Kohlenwasserstoffen an Rh und Pt wiedergegeben.

Tabelle 3-1: Beispiele von CPOX-Untersuchungen

Autor	Brennstoff	O/C mol/mol	Katalysator	S <sub>CO</sub>	S <sub>H<sub>2</sub></sub>	U <sub>i</sub>
O'Connol et al. [62]	n-C <sub>6</sub> , i-C <sub>8</sub>	1	Rh/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 90 %	> 85 %	>85 %
Krummennacher et al. [63]	n-C <sub>10</sub>	1,25	Rh/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 90 %	> 85 %	>99 %
			Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		>15 %	>80%
Krummennacher und Schmidt [64]	n-C <sub>10</sub>	1,25	Rh/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 85%	> 85 %	> 94 %
	n-C <sub>16</sub>			>75 %	> 70 %	
	Diesel			>70 %	> 80 %	
Schmidt et al. [65]	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1	Rh/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60 -95 %	55 -95	ca. 100%
	n-C <sub>6</sub>			Abhängig	Abhängig	
	i-C <sub>8</sub>			vom	vom	
	n-C <sub>10</sub>			Brennstoff	Brennstoff	
Skekhawat et al. [66]	C <sub>14</sub>	1,2	Rh/ZDC	> 80 %	> 80 %	> 95 %
			Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 80 %	> 81 %	
			Pt/ZDC	> 65 %	>65 %	

### 3.2 Einfluss der Brennstoffzusammensetzung

Die Wahl des Kraftstoffs hat einen unmittelbaren Einfluss auf den Prozess der Synthesegaserzeugung. Der Heizwert beeinflusst das Wärmemanagement. Die Kraftstoffzusammensetzung, die Bindungsart und das H/C- Verhältnis haben einen wesentlichen Einfluss auf die Reformierbarkeit des Kraftstoffes [67]. Das H/C- Verhältnis beeinflusst die Reformatzusammensetzung. Docter et al. untersuchten verschiedene Kohlenwasserstoffgemische, wie Superbenzin, Normalbenzin, Naphtha, und Diesel [39]. Dabei wurde festgestellt, dass der Reformierwirkungsgrad (siehe Kap. 4) mit steigendem H/C-Verhältnis zunimmt. Entsprechend nahm die Reformierbarkeit in der Reihenfolge Diesel, Superbenzin, Normalbenzin, Naphtha zu. Diese Tendenz lässt sich durch den in gleicher Reihenfolge abnehmenden Aromatengehalt im Kraftstoff erklären (abgesehen von Diesel). Brennstoffe mit hohem Aromatengehalt lassen sich aufgrund der hohen Stabilität der Aromaten schlechter umsetzen. Aromaten, wie Toluol oder Trimethylbenzol benötigen deshalb hohe Temperaturen bzw. längere Ver-

weilzeiten und neigen verstärkt zur Rußbildung. Nach [36] beeinträchtigen die Aromaten die Reformierbarkeit von Parafinen, da sie stärker an aktiven Katalysatorkomponenten adsorbieren und somit den Zugang von Parafinen verhindern. Eine Erhöhung der Temperatur kann zwar eine Verbesserung der Reformierbarkeit aromatischer Kohlenwasserstoffen hervorrufen, aber eine zu hohe Temperatur verursacht sowohl eine Sinterung des Katalysators, als auch eine Verdampfung der aktiven Komponenten. Die Lebensdauer des Katalysators wird dadurch erheblich herabgesetzt.

### 3.3 Rußbildung

#### 3.3.1 Kohlenstoffablagerungen und Rußbildung

Ruß ist ein schwarzer Stoff, der bei der Oxidation (Verbrennung) und der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen entsteht. Er besteht hauptsächlich aus Kohlenstoff, besitzt aber im Gegensatz zu Graphit noch Wasserstoff und kein durchgehend geordnetes Kristallgitter. Nach [68] hat Ruß ein C/H-Verhältnis von 8, jedoch werden in der Literatur auch andere Werte angegeben. Rogier zum Beispiel hat sowohl bei der Verbrennung von Erdgas als auch bei Heizöl ein C/H-Verhältnis von etwa 6 gefunden [69]. Die Zusammensetzung des Rußpartikels hängt stark von dessen Verweilzeit in der Reaktionszone ab. Haynes und Wagner zeigten, dass junge Rußpartikel ein C/H-Verhältnis von 1 besitzen können und eine hohe Reaktivität durch ihren radikalischen Charakter aufweisen [70]. Darüber hinaus zeigten sie, dass das C/H-Verhältnis mit zunehmendem Alter der Rußpartikel Werte größer 10 aufweist.

Es kann zwischen zwei Arten von Ruß unterschieden werden:

- Hoch molekulare polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die durch stufenweise Kondensations- und Dehydrierungsreaktionen aus Kohlenwasserstoffen entstehen.
- Pyrokoks, der aus Olefinen in der Gasphase entsteht.

Nach [68] - [71] entsteht Ruß aus Kohlenwasserstoffen in der Reihenfolge:

$C_xH_y$  -> Olefine -> Polymere -> Ruß -> Graphit.

Diese Reihenfolge dominiert bei niedrigen Temperaturen, niedrigem S/C- Verhältnis und hohem Aromatenanteil im Einsatzstoff [71]. Dies ist vor allem der Fall, wenn die Adsorptionsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe höher ist, als die Vergasungsgeschwindigkeit der adsorbierten Komponenten. Die Tendenz zur Rußbildung erhöht sich entsprechend.

Es können verschiedene Einzelprozesse unterschieden werden, die zur Bildung von Ruß führen. Der Gesamtprozess ist jedoch sehr komplex und noch nicht vollständig verstanden. Einige Forschungsarbeiten [70], [72], [73] beschäftigen sich jedoch damit, die prinzipiell ablaufenden Vorgänge zu beschreiben.

Nach [70], [71] ist die entscheidende Reaktion zur Rußbildung die Entstehung des ersten aromatischen Rings. Grundvoraussetzung für die Bildung von Ruß ist die Spaltung von Kohlenwasserstoffen, die entweder rein thermisch gespalten werden können oder thermisch-oxidativ durch unvollständige Verbrennung und thermische Spaltung [74]. Hierbei entstehen in der Gasphase reaktive Zwischenprodukte wie Ethin, C<sub>1</sub>-, C<sub>2</sub>-, H-, O-, und OH- Radikale. Nach [75] nimmt die Rußbildungsneigung mit zunehmender C-Zahl der in der Gasphase vorhandenen Kohlenwasserstoffe zu.

Frenklach und Warnatz [76] schlagen einen Bildungsmechanismus vor, der nach diesem ersten Schritt die Bildung des ersten aromatischen Rings vorsieht. Hierbei entsteht aus Ethin und einem Vinylradikal auf verschiedenen Wegen ein aromatischer Ring. Dieser wächst dann unter verschiedenen Additionsmechanismen zu hochmolekularen Rußvorläufern, so genannte Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) heran (Abbildung 3.2). Durch Zusammenlagerung dieser PAK bildet sich ein Rußkeim aus dreidimensionalen Strukturen, welche zu Rußpartikeln anwachsen. Im letzten Schritt aggregieren diese Partikel, es bilden sich Strukturen unterschiedlicher Größen aus.



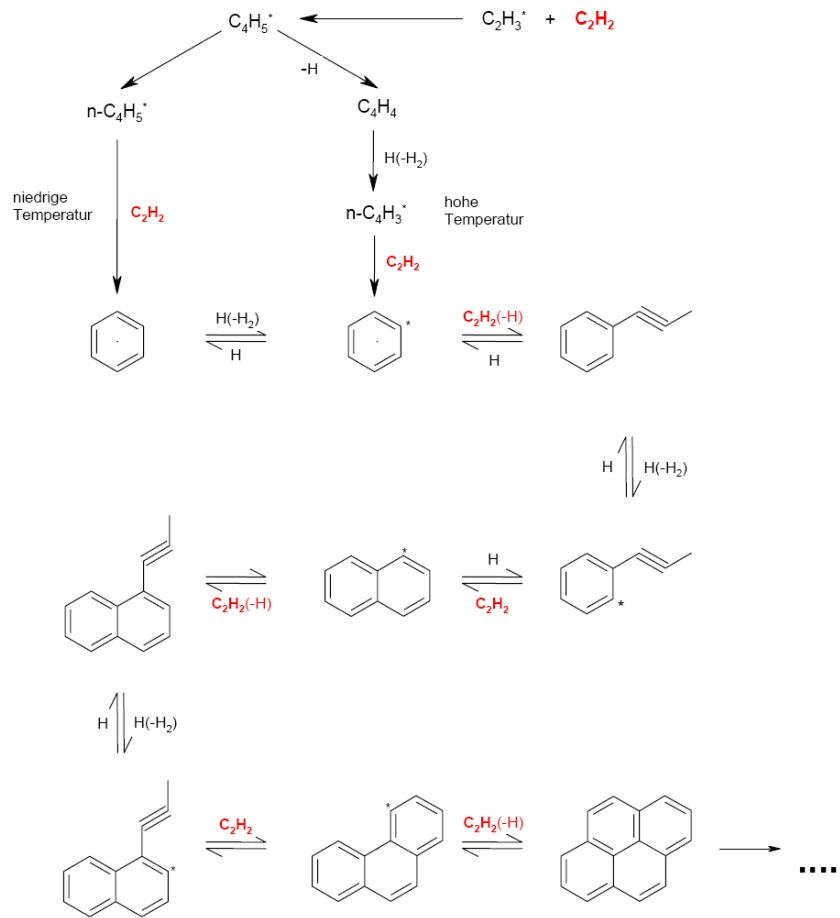


Abbildung 3.2: Rußbildungsmechanismus: Von Ethin zu PAK [78]

Jedoch ist beim Einsatz von Kohlenwasserstoffgemischen mit hohem Aromatenanteil wie Diesel, Benzin und Heizöl die Bildung des ersten Phenylradikals der entscheidende Schritt. In diesem Fall ist die Rußbildungsgeschwindigkeit höher, da die Rußbildung direkt über Phenylradikale und nicht ausgehend vom Ethin abläuft. Die Phenylradikale lagern sich zu sogenannten PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons). Die PAH sind die Rußvorläufer, aus denen durch Koagulation und Agglomeration Ruß gebildet wird [77].

### 3.3.2 Maßnahmen zur Verminderung der Rußbildung bei der CPOX

Die zuvor beschriebene Rußbildung ist ein wichtiger Aspekt bezüglich der Langzeitstabilität der eingesetzten Katalysatoren. Die Rußablagerung auf der Katalysatoroberfläche führt zu einer Reduzierung der aktiven Katalysatoroberfläche und folglich zu einer geringeren Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxidausbeute. Die Kohlenstoff-

ablagerungen können langfristig zu einer Degradation des Katalysators und der nachgeschalteten Brennstoffzelle führen [12].

Thermisches Cracken (Crackruß), unvollständige Umsetzung aufgrund inhomogener Vermischung des Brennstoffes mit der Luft und rasche Abkühlung des Reformats an kalten Wänden sind einige Ursachen für die Rußbildung.

Um Aufkohlung zu vermeiden, ist betriebsbedingt ein möglichst hohes O/C-Verhältnis einzustellen. Dies kann durch folgende Maßnahmen realisiert werden:

- Einsatz von Wasserdampf: Die höheren Kohlenwasserstoffe werden mit dem im Anodenabgas enthaltenen Wasserdampf nach Gleichung (3-11) reformiert. Entstehen nun Kohlenstoffablagerungen, können diese nach Gleichung (3-12) mit Wasserdampf wieder vergast werden.
- Einsatz von Kohlendioxid: durch Erhöhung des Kohlendioxidpartialdruckes könnten Kohlenstoffablagerungen nach Gleichung (3-15) wieder vergast werden.
- Luftzahl  $\lambda$  erhöhen

Die obigen Maßnahmen lassen sich in einem APU-SOFC -System auf Diesel-Basis durch die Rückführung von Anodenabgas (Produktgas der Brennstoffzelle nach der elektro-chemischen Umsetzung von Reformatgas), welches einen hohen Anteil an  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  enthält, realisieren. Dieses Konzept wird auch bereits von Systementwicklern angewandt [79], [80]. Zusätzlich wird durch die Rückführung des Anodenabgases der Inertgasanteil erhöht und die Temperatur auf dem Katalysator erniedrigt. Somit wäre eine Erhöhung der Luftzahl  $\lambda$  bei gleich bleibender Temperatur möglich.

Diese Maßnahmen werden im Rahmen dieser Arbeit an einem Reformerteststand umgesetzt und deren Auswirkungen auf das Reformerbetriebsverhalten und der Reformatgasqualität untersucht.

### 3.4 Anwendung im mobilen Bereich für die Bordstromversorgung (APU)

#### 3.4.1 Potentielle Märkte und Anforderungen für Brennstoffzellen-APU Systeme

Prinzipiell kann der Markt für Brennstoffzellensysteme nach Einsatzgebiet, Leistung, Brennstoffzellentyp und verwendetem Brennstoff klassifiziert werden. Eine Übersicht über die speziellen Märkte für Brennstoffzellen gibt Tabelle 3-2.

Tabelle 3-2: Anwendungen und spezielle Märkte für Brennstoffzellen [81]

Anwendung	Leistung	BZ - Typ	Brennstoff
Mikro – Brennstoffzellen für elektronische Geräte	<50W	DMFC, PEMFC	Methanol
Tragbare, netzunabhängige Anlagen (Sicherheit, Umwelt, Freizeitmarkt etc.)	50W – 2,5kW	DMFC, PEMFC, SOFC	Methanol, LPG, Wasserstoff, Ethanol
Antrieb für elektrische Leichtfahrzeuge, Boote, Flurförderfahrzeuge (z.B. Gabelstapler)	250W -50 kW	PEMFC, DMFC	Methanol, LPG, Wasserstoff, Ethanol
Bordstromversorgung (APU) PKW / LKW Schiffe / Flugzeuge und „Off High Way“ Fahrzeuge	2 – 10 kW >100 kW	PEMFC, SOFC PEMFC, SOFC	Methanol, LPG, Diesel etc.
Notstromversorgung	2-5 kW; bis 30 kW modular	PEMFC	Methanol, LPG, Wasserstoff

Den weitaus größten potentiellen Markt für Bordstromversorgungssysteme stellt die Gruppe der Kraftfahrzeuge dar. Dabei erscheint es sinnvoll, in diesem Segment wiederum nach PKW und Nutzfahrzeugen (NFZ) zu unterscheiden, da sich unterschiedliche Anforderungs- und Leistungsprofile ergeben, die nachfolgend erläutert werden.

#### NFZ:

Die elektrische Versorgung von NFZ und von LKW ist gekennzeichnet durch einen häufig großen Strombedarf auch bei Stillstand des Fahrzeugs z.B. zur Kühlung von Ware oder Klimatisierung der Fahrerkabine. Dies bedeutet, dass die Motoren unter Umständen über einen längeren Zeitraum, beispielsweise über Nacht, im Stand be-

trieben werden, um Strom zur Konditionierung der Fracht und für andere Nebenaggregate bereit zu stellen. Im Leerlaufbetrieb ergeben sich sehr niedrige Gesamtwirkungsgrade und zusätzlich negative Nebeneffekte wie Lärmbelästigung, Vibrationen und auch erhöhte Abgasemissionen. Aktuelle Bestrebungen in einigen US-Bundesstaaten, den Nachtbetrieb von Motoren im Stand zu verbieten, treiben die derzeitigen Bestrebungen, ein vom Motor unabhängiges System zu entwickeln, weiter voran. Der Bedarf an elektrischer Leistung liegt bei etwa 5 kW, wobei je nach Anwendung und Einsatzgebiet sowohl deutlich geringere, als auch größere Leistungsanforderungen denkbar sind. Die Anforderungen an Größe und Gewicht spielen eine eher untergeordnete Rolle, ebenso die Dynamik bei Anfahrvorgängen oder auch Lastwechseln, da ausreichend dimensionierte Batterien als Puffer problemlos unterzubringen sind. Von erhöhter Bedeutung sind dagegen eine lange Lebensdauer von mehreren tausend Betriebsstunden und eine ausgeprägte Betriebssicherheit [5]. Das potentielle Marktvolumen in absoluten Stückzahlen kann dabei repräsentativ durch die Neuanmeldungen und den Absatz in den Industrienationen abgeschätzt werden, in denen überwiegend technisch hoch entwickelte LKW abgesetzt werden. 2005 wurden in Deutschland etwa 284.000 LKW und Zugmaschinen neu zugelassen, während der Gesamtabsatz in Westeuropa und in Nordamerika 2,92 Millionen Einheiten betrug [82].

### **PKW:**

Verglichen mit den bereits skizzierten Anforderungen einer NFZ – APU unterscheiden sich die Anforderungen an eine PKW – Bordstromversorgung in einigen Punkten. Zum einen sind die denkbaren Kraftstoffe vielfältiger, da Benzin und etwaige biogene Substitute berücksichtigt werden müssen. Zum anderen sind die Anforderungen an Gewicht und Packaging wesentlich höher. Ebenso gewinnt das Anfahr- und Kaltstartverhalten eine größere Rolle, da die Größe der als Puffer zur Verfügung stehenden Batterien im PKW aufgrund des Gewichtes und des Bauraumes stärker beschränkt ist und das Anforderungsprofil nach elektrischer Leistung im PKW durch deutlich kürzere und stark schwankende Perioden gekennzeichnet ist. Außerdem unterliegt der Preisrahmen in diesem Sektor einem sehr starken Kostendruck mit nur geringem preislichem Spielraum gegenüber der konventionellen Bordstromversorgung. Das potentielle Marktvolumen wird sich deshalb in absehbarer Zukunft auf preislich höher positionierte Fahrzeuge der gehobenen Mittelklasse aufwärts sowie

auf SUV's (Sports utility vehicle) und Geländewagen beschränken, die zusätzlich einen erhöhten Bedarf an elektrischer Energie aufweisen. Auch hier können die Zulassungs- bzw. Produktionszahlen zur Abschätzung des Marktvolumens herangezogen werden. In Deutschland wurden 2005 in diesen Segmenten insgesamt 444.000 Fahrzeuge neu zugelassen [83] während die weltweite Produktion an Fahrzeugen in diesen Segmenten 2001 auf etwa 4 – 6 Millionen Stück total geschätzt werden kann [84].

### 3.4.2 Kenndaten herkömmlicher PKW-Bordstromversorgung

Die maximal geforderte Leistung von  $P_{el} > 5 \text{ kW}$  ist zwar theoretisch als Spitzenleistung denkbar, doch die im Alltagsbetrieb des Fahrzeugs abgerufene Leistung liegt deutlich darunter. Für einen durchschnittlichen Mittelklasse – PKW ergibt sich während der Fahrt das in Tabelle 3-3 gezeigte Bedarfsprofil an elektrischer Leistung.

Von Interesse ist für die Auslegung der Brennstoffzelle jedoch nicht nur die geforderte durchschnittliche Leistung, sondern auch die Abhängigkeit der elektrischen Verbraucherleistung von der Fahrzeit.

Tabelle 3-3: Durchschnittliche Verbraucherleistung Mittelklasse PKW [85]

Verbraucher:	Durchschnittliche Verbraucherleistung:
Motronic, Kraftstoffpumpe	250 W
Abblendlicht	90 W
Heizung Heck- und Frontscheibe, Spiegel	60 W
Innenraumheizung, Gebläse	50 W
Blinker, Bremslicht, Nebelscheinwerfer, Schlusslicht	50 W
Radio	30 W
Elektrischer Kühlerventilator	30 W
Sonstige Verbraucher	40 W
<b>Gesamt:</b>	<b>600 W</b>

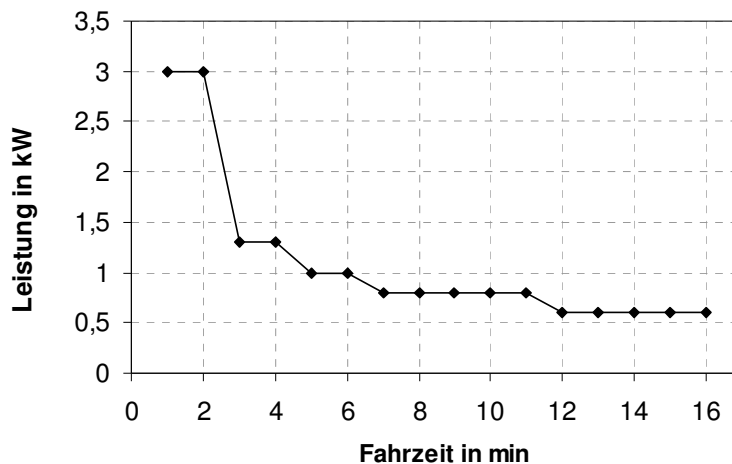


Abbildung 3.3: Elektrischer Leistungsverlauf über der Fahrzeit (Kaltstart) [84]

Wie Abbildung 3.3 zeigt, ist die Anforderung der elektrischen Verbraucher besonders in den ersten Minuten nach einem Kaltstart sehr groß. Dies erfordert von der APU eine sehr kurze Anfahrzeit und / oder eine entsprechende Dimensionierung der Batterie als Puffer. Besonders bei Automobilen im gehobenen Segment kann der Bedarf an elektrischer Leistung, bedingt durch Ausstattung und Größe der Fahrzeuge, deutlich höher liegen, sodass in diesem Umfeld eine geforderte Dauerleistung bei aktuellen Fahrzeugen im Bereich von 0,6 - 1,5 kW<sub>el</sub> je nach äußeren Bedingungen realistisch erscheint.

Bereitgestellt wird die elektrische Versorgung durch die Energiekette Verbrennungsmotor – elektrischer Generator der je nach Fahrzeugart und Fahrzeuggröße zwischen 55 Ampere und 150 Ampere bei Nenndrehzahl und 14 Volt leistet, was einer Leistung von maximal etwa 2 kW<sub>el</sub> entspricht. Die größten momentan am Markt erhältlichen Generatoren liefern Ströme von 180 Ampere, was Leistungen von maximal 2,5 kW entspricht. Sie finden jedoch nur im Luxus- und Offroad / SUV- Segment Verwendung.

Das Leistungsgewicht des Generators liegt im Bereich von circa 5,5 kg/kWh<sub>el</sub>. Als Start- und Puffersysteme werden Batterien im Ladungsbereich von 45 Ah bis etwa 90 Ah verwendet. Der Wirkungsgrad des Generators ist drehzahlabhängig und liegt in einem Bereich von 45 – 65%, wobei der durchschnittliche Wirkungsgrad bei Teillast, die den Hauptanteil des Fahrprofils eines PKW stellt, für aktuelle Generatoren mit rund 60% angenommen werden kann [83].

Für die Betrachtung des Wirkungsgrads des Verbrennungsmotors kann der durch  $p_{me} = 2 \text{ bar}$  und  $n = 2000 \text{ U/min}$  gekennzeichnete Betriebspunkt betrachtet werden. Dieser Betriebspunkt deckt sowohl beim NEFZ (Neuer europäischer Fahrzyklus) als auch in der Betriebssumme einen hohen Anteil der Lastanforderung ab und wird als repräsentativer Lastpunkt der Verbrennungsmotoren in deren Alltagsbetrieb gewählt [86].

Aktuelle Dieselmotoren haben in diesem Betriebspunkt einen spezifischen Kraftstoffverbrauch von etwa  $300 - 350 \text{ g/kWh}$  Diesel was einem Wirkungsgrad von etwa  $24 - 27 \%$  entspricht [87]. Benzinmotoren liegen aufgrund systembedingter Nachteile wie der Drosselung und der niedrigeren Grundverdichtung deutlich unter diesem Wert. Bei einem spezifischen Verbrauch von  $380 - 450 \text{ g/kWh}$  Benzin erreichen sie einen Wirkungsgrad von etwa  $18 - 22\%$  [88].

Dieser Wirkungsgrad kann jedoch bei sehr niedriger Last (z.B. Leerlauf) auch auf Werte von unter  $10 \%$  sinken.

Der Gesamtwirkungsgrad der Energiewandlungskette errechnet sich damit nach:

$$\eta_{ges} = \eta_{mot} \cdot \eta_{el} \quad (3-16)$$

und liegt somit im Bereich von etwa  $15\%$  beim Diesel und  $12\%$  beim Ottomotor.

Mit diesem Gesamtwirkungsgrad der Energieumwandlungskette lässt sich nun der benötigte Massenstrom an Kraftstoff berechnen, der zur Bereitstellung einer gewünschten Leistung erforderlich ist:

$$\dot{m}_{Kraftstoff} = \frac{P_{el}}{\eta_{ges} \cdot H_{I,Kraftstoff}} \quad (3-17)$$

Ist zusätzlich noch die Durchschnittsgeschwindigkeit bekannt, mit der sich der PKW bewegt, lässt sich auch berechnen, wie hoch der Energieverbrauch für die Bereitstellung der geforderten elektrischen Leistung auf  $100 \text{ km}$  Fahrstrecke ist:

Laut aktueller Studien [89] liegt die durchschnittliche Geschwindigkeit die ein PKW im Verkehr erreicht im Bereich von etwa  $40 - 50 \text{ km/h}$  mit sinkender Tendenz. Die Durchschnittsgeschwindigkeiten beim europäischen und auch beim amerikanischen Fahrzyklus zur Verbrauchsbestimmung der Fahrzeuge liegen sogar bei nur etwa  $35 \text{ km/h}$ .

Da PKW des gehobenen Preissegments jedoch einen erhöhten Anteil an Langstreckenfahrten auf Bundesstrassen oder Autobahnen mit höherer Durchschnittsgeschwindigkeit aufweisen und PKW mit niedrigerer effektiver Durchschnittsgeschwindigkeit überproportional häufig kleinere PKW sind, die im Stadtverkehr bewegt werden, wird die Durchschnittsgeschwindigkeit  $v$  deshalb mit 60 km/h etwas höher angesetzt (siehe auch [3]). Somit lässt sich der Energiebedarf und der spezifische Verbrauch pro 100km für die Bereitstellung der el. Leistung wie folgt berechnen:

$${}^m\Phi_{\text{Verbrauch}} = \frac{P_{\text{Kraftstoff}}}{v \cdot H_I \cdot \rho} \cdot 100\text{km} \quad (3-18)$$

$H_I$  ist hierbei der Heizwert, der für Benzin wie auch Diesel mit 42,5 MJ/kg angenommen wird, während  $\rho$  die Dichte ist, die für Benzin bei etwa 0,75 kg/l und für Diesel bei etwa 0,83 kg/l liegt.

Mit diesen Daten ergibt sich eine benötigte Kraftstoffmenge von 0,5 kg<sub>Diesel</sub>/kWh<sub>el</sub> für ein Dieselfahrzeug und 0,7 kg<sub>Benzin</sub>/kWh<sub>el</sub> für ein Fahrzeug mit Ottomotor. Auf die Wegstrecke umgerechnet bedeutet dies für eine geforderte elektrische Dauerleistung von  $P_{el}=1$  kW einen nicht unerheblicher Verbrauch von etwa 1,2l/100km für den Diesel PKW und etwa 1,5l/100km für den Ottomotor PKW.



## 4 Potenzialanalyse eines SOFC-APU Systems

Mit der Simulation des gesamten SOFC-APU Systems lassen sich Wirkungszusammenhänge aufzeigen und Systemwirkungsgrade für unterschiedliche Betriebsbedingungen berechnen (Kap. 4.3). Die in ASPEN Plus® verwendeten Bezeichnungen der Ströme und Apparate sind im Folgenden kursiv hervorgehoben.

In Kap. 4.4 werden die beiden Systeme SOFC-APU und el. Generator u. a. unter dem Aspekt der CO<sub>2</sub>-Emissionen verglichen.

### 4.1 Definition der Prozessparameter und der verwendeten Größen

Nachfolgend werden die Definitionen der Größen angegeben, die zum Verständnis der Simulationsergebnisse wichtig sind.

Eine für die Reformierung wichtige und übliche Betriebsgröße ist die Luftzahl  $\lambda$ , welche das Verhältnis des eingesetzten Sauerstoff-Stoffmengenstroms zu dem bei vollständiger stöchiometrischer Verbrennung des Kraftstoffstroms benötigten Stoffmengenstrom an Sauerstoff darstellt:

$$\lambda = \frac{N \Phi_{\text{Luft, zugeführt}}}{N \Phi_{\text{Luft, stöchiometrisch}}} \quad (4-1)$$

Die Rückführung des Anodenabgases ist eine Größe, die den Reformierbetrieb positiv beeinflusst [79], [80]. Sie verbessert die Gemischbildung und erlaubt, die Katalysatortemperatur zu senken. Das Anodenabgasrücklaufverhältnis ist der zum Reformier zurückgeführte Anteil des Anodenabgases, bezogen auf das gesamte Anodenabgas nach der Brennstoffzelle, im Folgenden Rezyklatanteil  $\varphi$  genannt:

$$\varphi = \frac{N \Phi_{\text{Anodenabgas, zurück}}}{N \Phi_{\text{Anodenabgas, gesamt}}} \quad (4-2)$$

Das Anodenabgas nach der Brennstoffzelle  $N \Phi_{\text{Anodenabgas, gesamt}}$  ist abhängig von den im Reformier eingestellten Betriebsbedingungen. Dies führt dazu, dass der Gesamtstoffmengenstrom im Reformier steigt und ebenfalls abhängig von  $\varphi$  ist.

Die Zusammensetzung des Anodenabgases wird unter anderem durch die Brenngasausnutzung der Brennstoffzelle  $\beta$  bestimmt. Sie stellt den Umsatzgrad des Reformatgases in der Zelle dar:

$$\beta = \frac{V \Phi_{CO+H_2+CH_4, Re\ format} - V \Phi_{CO+H_2+CH_4, Anodenabgas}}{V \Phi_{CO+H_2+CH_4, Re\ format}} \quad (4-3)$$

Das Steam-to-Carbon-Verhältnis S/C ist das Verhältnis aus dem zugeführten Wasserdampf zur zugeführten Kohlenstoffmenge:

$$S/C = \frac{N \Phi_{H_2O, ein}}{N \Phi_{C, ein}} \quad (4-4)$$

Eine weitere relevante Größe zur Beurteilung der Ergebnisse ist die Ausbeute an Ruß, welcher im Reformerbetrieb entsteht. Die Ausbeute  $Y_C$  wird aus dem Quotient der im Reformerbetrieb entstehenden Kohlenstoffmenge,- vereinfacht als Graphit bezeichnet,- zu der zugeführten Kohlenstoffmenge am Reformereintritt berechnet:

$$Y_C = \frac{N \Phi_{C, Solid}}{N \Phi_{feed} \cdot \nu_C} \quad (4-5)$$

Die Ausbeuten der für die Brennstoffzelle relevanten Komponenten Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid sind wie folgt definiert:

$$Y_i = \frac{N \Phi_i}{N \Phi_{feed} \cdot \nu_i} \quad (4-6)$$

Da der Reformier den für die SOFC benötigten Brennstoff liefert, hat dessen Wirkungsgrad bei der Umsetzung des eingesetzten Kraftstoffes einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf den Systemwirkungsgrad.

Der Reformierwirkungsgrad  $\eta_{Ref}$  wird als das Verhältnis der nutzbaren (chemischen) Energien des Reformier-Produktstroms (nachfolgend Reformat) und des in den Reformier eingehenden Brennstoffstroms (inkl. Rezyklat) definiert:

$$\eta_{Ref} = \frac{\sum^n n \Phi_{i, aus}^{Ref} \cdot H_{I, i, aus}}{\sum^n n \Phi_{i, ein}^{Ref} \cdot H_{I, i, ein}} \quad (4-7)$$

## 4.2 Struktur und Abbildung des modellierten Systems

Der *Reformer* der SOFC – APU wird durch einen RGibbs – Reaktor simuliert, der adiabatisch betrieben wird. In diesem Modellreaktor wird die Zusammensetzung des austretenden Gases (*Reformat*) durch Minimierung der freien Enthalpie berechnet [90]. Eventuell auftretender fester Kohlenstoff wird in einen separaten Strom (*C*) abgetrennt, da in Aspen in einem gasförmigen Stoffstrom keine Partikel vorkommen dürfen. Der benötigte Kraftstoff wird durch eine Förderpumpe dem Reformer zugeführt. Die Verdampfung des Kraftstoffs findet direkt im Reformer statt.

Aus dem berechneten H/C-Verhältnis wird nach Gl. 4-1 der für die partielle Oxidation benötigte Luftstrom ermittelt. Die Zuführung des für die partielle Oxidation im Reformer benötigten Sauerstoffs erfolgt über einen Mixer, in dem der Luftstrom mit dem Rezyklat vermischt wird, wobei die Luftzahl in der Simulation im Bereich von  $0,30 \leq \lambda \leq 0,5$  variiert wird.

Das *Reformat* nach dem *Reformer* wird der SOFC – Anode zugeführt. An der Anode wird das *Reformat* mit dem durch die Kathode zugeführten Sauerstoff *OXYGEN* umgesetzt. Ein Teil des Anodenabgases (*REZYKLAT*) wird im Block *SPLIT* abgetrennt und durchströmt einen Wärmeübertrager (*Rez-WÜT*), ehe es zusammen mit dem Luftstrom für den Reformer im Block *MIXER* vermischt wird.

Die Leistung des Wärmeübertragers ergibt sich aus der Festlegung der Austrittstemperatur des Rezyklatstroms (*REZCOLD*) auf 200 °C. Dies entspricht der maximal zulässigen Betriebstemperatur eines handelsüblichen Gebläses, durch das der Rezyklatstrom gefördert wird.

Eine variable Größe, deren Einfluss in der Simulation untersucht werden soll, ist der Anteil an zurückgeführtem Anodenabgas, der im Bereich  $\phi = 0,2 - 0,6$  variiert wird. Der nach dem Splitter nicht abgetrennte Teil des Anodenabgases (*GASSPLIT*) wird im Block *BURNER* vollständig verbrannt. Das heiße Abgas (*GASHOT*) wird einem weiteren Wärmeübertrager zur Vorheizung der Kathodenluft (*AIR3*) zugeführt, ehe es die SOFC – APU verlässt.

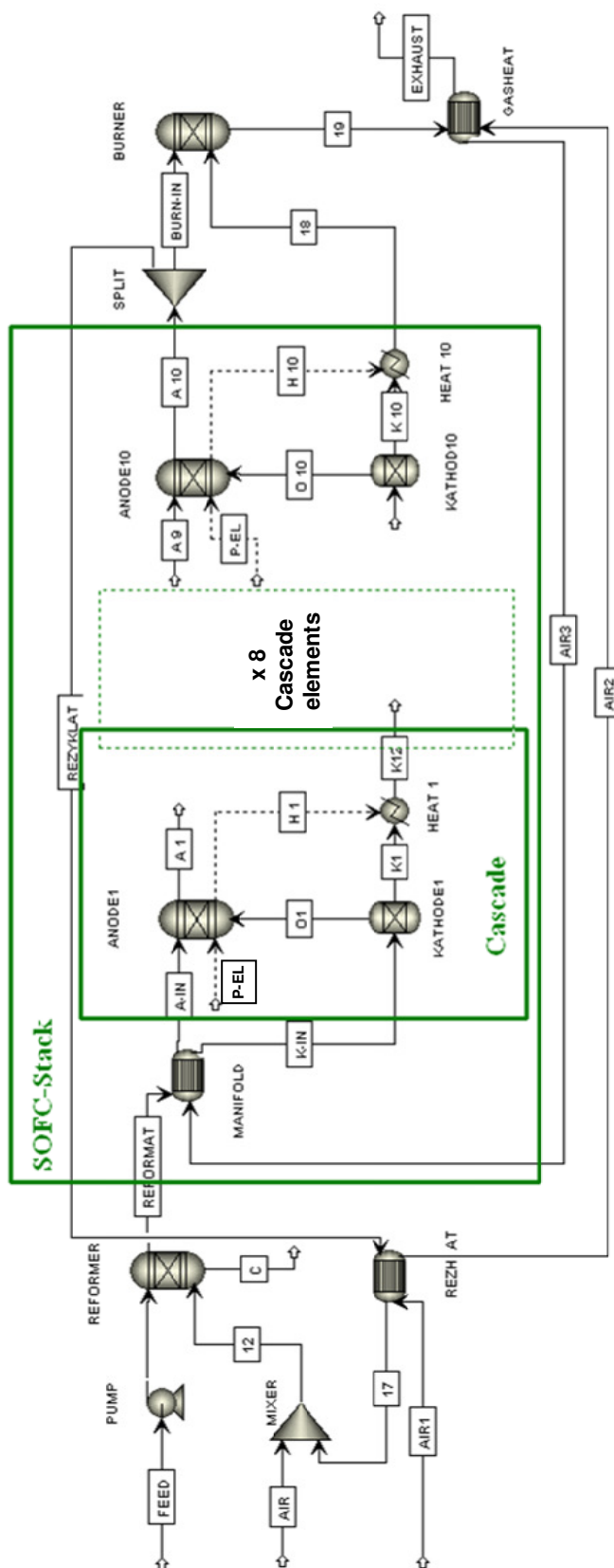


Abbildung 4.1: Fließbild des APU-SOFC Systems basierend auf flüssigen Kohlenwasserstoffen in der für ASPEN Plus® typischen Notation

#### 4.2.1 Verwendete Kraftstoffe

Um ein möglichst weites Feld abzudecken, das der aktuellen wie auch einer zukünftigen Kraftstoffversorgung Rechnung trägt, wurde die Simulation außer mit den herkömmlichen Diesel- und Superbenzin-Kraftstoffen auch mit Kraftstoffen, die ganz oder zumindest teilweise auf Grundlage erneuerbarer Rohstoffe hergestellt werden, durchgeführt.

- Diesel

Auf Grundlage des DGMK Forschungsberichtes 583 [91] wurde in ASPEN Plus<sup>®</sup> anhand einer Diesel – Siedekurve (siehe Kap. 11.5.1) ein Dieselkraftstoff aus ASPEN Pseudokomponenten erstellt. Das H/C – Verhältnis des Modellgemischs, bestehend aus 15 Pseudokomponenten, liegt dabei mit 1,87 im Bereich der Analysewerte (1,84 - 1,89) für regulären Dieselkraftstoff der Qualität „Sommer“, wie er an deutschen Tankstellen erhältlich ist. Der Heizwert des Pseudokomponenten-Gemischs von 42,93 MJ/kg deckt sich ebenfalls mit den durchschnittlichen Analysewerten, die einen Heizwert von 42,65 MJ / kg ergaben.

- Super Benzin

Die Simulation eines Benzinkraftstoffes über die Methode der Siedekurven – Pseudokomponenten führt zu einem nicht unerheblichen Fehler bezüglich des H/C – Verhältnisses, weshalb auf diese Vorgehensweise verzichtet wurde.

Stattdessen wird das Benzin durch Modellkomponenten simuliert, die auf Grundlage einer von der Fa. Eberspächer durchgeführten Benzinanalyse ausgewählt wurden. Hierbei wurden die Komponenten des Benzins in gesättigte und ungesättigte Paraffine und Naphthene sowie in Aromaten unterteilt. Die einzelnen Komponenten wurden dann über die ASPEN Datenbank entsprechend ihrem Stoffmengenanteil in den Feedstrom der Simulation eingebunden (Zusammensetzung des Analyseberichts findet sich im Anhang 11.1.1). Auf diese Weise wurde ein Benzinkraftstoff simuliert, der mit einem H/C – Verhältnis von 1,70 exakt den Werten des analysierten Super-Benzins entspricht und mit einem Heizwert von 42,79 MJ/kg dem Wert entspricht, der im untersuchten Super – Benzinkraftstoff gemessen wurde [92].

- Biodiesel:

In Deutschland und auch in einigen weiteren Ländern wird seit geraumer Zeit steuerlich begünstigter Diesel aus nachwachsenden Rohstoffen angeboten und über das bestehende Tankstellennetz vertrieben. Von Relevanz sind dabei vorwiegend die auf pflanzlicher Basis gewonnenen Methylester, die übergreifend als Fett - Säuremethylester („FAME“) bezeichnet werden. Aufgrund der mengenmäßig weitaus größten Bedeutung wird als Biodiesel hierbei meist Raps -Methylester („RME“) verstanden, der aus Rapsöl gewonnen wird.

Da RME zu etwa 95% aus Derivaten von C-19 Ketten besteht, wobei der einfach ungesättigte Oleinsäuremethylester ( $C_{19}H_{36}O_2$ ) mit etwa 60% Gewichtsanteil [93] den Hauptbestandteil des RME bildet, wird der Biodiesel durch diese Komponente abgebildet. Der Heizwert des Oleinsäuremethylesters liegt dabei mit 37,4 MJ/kg ebenfalls im Bereich des RME - Biodiesels, der einen Heizwert von etwa 37 MJ/kg besitzt.

- E85

Ausgehend von Südamerika, wo bereits einige Länder wie z.B. Brasilien einen Mindestanteil von Ethanol als Beimischung zum herkömmlichen Benzinkraftstoff vorschreiben, spielen weltweit Ottomotoren - Kraftstoffe mit zum Teil sehr hohem Ethanolgehalt eine zunehmend wichtigere Rolle.

Dank der hohen Klopfestigkeit, die eine hohe Verdichtung der Motoren erlaubt, und der bis zu einem gewissen Grad problemlosen Beimischung zu herkömmlichem Benzin stellt Ethanol einen sehr attraktiven Kraftstoff dar, der auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt werden kann. Um das Verhalten der SOFC – APU auf zukünftig durchaus denkbare Benzinkraftstoffe mit hohem Ethanol-Anteil zu untersuchen, wird in der Simulation deshalb ein Kraftstoff verwendet, der zu 15% aus Super – Benzin und zu 85% aus Ethanol besteht und unter der Bezeichnung „E85“ bekannt ist.

Zur Übersicht sind in Tabelle 4-1 die wichtigsten Daten, die für die Simulation verwendeten Kraftstoffe zusammengefasst. Im Anhang 11.1.1 sind die Zusammensetzungen der verwendeten Kraftstoffe aufgeführt.

Tabelle 4-1: Kenngrößen der verwendeten Kraftstoffe (aus ASPEN Plus®):

Kraftstoff	Summenformel	H/C Verhältnis (mol/mol):	Molmasse (g/mol):	Heizwert (MJ/kg):	Dichte (kg/m³):
Diesel	C <sub>15,35</sub> H <sub>28,68</sub>	1,87	212,83	42,92	831,69
Biodiesel	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	1,89	296,51	37,44	872,82
Benzin	C <sub>6,48</sub> H <sub>10,98</sub>	1,70	88,89	42,79	755,13
E85	C <sub>4,44</sub> H <sub>8,71</sub> O <sub>0,46</sub>	1,96	69,37	37,95	770,87

## 4.2.2 Ausgewählte Komponenten

### SOFC – Simulation und Kathodenluftvorwärmung

Die SOFC wird über einen RGibbs – Reaktor für die *Anode* und einen Separator als *Kathode* abgebildet, die beide adiabat betrieben werden.

An der Anode findet die elektrochemische Umsetzung der Brenngase H<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub> statt. Die Kathode dient als Separator, in dem der Sauerstoff aus dem Kathoden-Luftstrom abgetrennt und der Anode für die elektrochemische Oxidation des Reformatgases zugeführt wird (*OXYGEN*), wobei die elektrochemischen Teilreaktionen an Anode (Gl. 4-10, 4-11) und Kathode (Gl. 4-12) zusammengefasst werden:



Teilreaktionen an Anode und Kathode:



Da sich die Betriebsbedingungen im Stack entlang der Zelllänge in Strömungsrichtung ändern, wurde im vorliegenden Model der SOFC-Stack in zehn identische Kaskadenelemente unterteilt. Jedes dieser einzelnen Kaskadenelemente, deren Länge jeweils ein 1/10 der Stacklänge in Strömungsrichtung entspricht, beinhaltet

Anode, Kathode und den Heizer für den Temperatenausgleich zwischen Kathode und Anode am Austritt. Mit dieser Methode lassen sich die Gaszusammensetzung, die Temperatur, die Brenngasausnutzung und die Stromdichte eindimensional in axialer Stackrichtung berechnen.

Zur Berechnung der für die elektrochemische Oxidation des Reformatgases benötigten molaren Sauerstoffmenge wurde eine *Calculator*-Funktion von ASPEN Plus® verwendet. Diese berechnet den erforderlichen Sauerstoffstrom abhängig von der Gaszusammensetzung des Anodenbrenngases und der Brenngasausnutzung  $\beta$  nach:

$${}^n\Phi_{O_2,erforderlich} = \left(1/2 \cdot {}^n\Phi_{H_2} + 1/2 \cdot {}^n\Phi_{CO} + 2 \cdot {}^n\Phi_{CH_4}\right) \cdot \beta_{element\ i} \quad (4-13)$$

Die Brenngasausnutzung  $\beta_{element\ i}$  für jedes Kaskadenelement ist dabei wie folgt definiert und wird iterativ mit Gl. 11-11 (Kap. 11.1.3) berechnet:

$$\beta_{element\ i} = \frac{j_{element\ i} \cdot A_{element\ i}}{2 \cdot F \cdot ({}^n\Phi_{H_2} + {}^n\Phi_{CO} + 4 \cdot {}^n\Phi_{CH_4})} \quad (4-14)$$

Der Kathodenluftstrom wird über mehrere Wärmeübertrager vorgewärmt. Anode und Kathode werden in der Simulation durch zwei eigenständige Reaktoren simuliert. Dadurch treten Temperaturdifferenzen zwischen den Reaktoren und deren Ausgangsströmen auf, die in der realen Brennstoffzelle nicht vorkommen, da hier Anoden- und Kathodentemperatur sich durch Wärmeübertragung im Eintrittsmanifold und über die Zelle angleichen. Aus diesem Grund wird der Temperatenausgleich zwischen Anoden- und Kathodeneintrittstemperatur durch den Wärmeübertrager *MANIFOLD* realisiert und dabei ein Temperaturunterschied von 2°C angenommen (nur im ersten Kaskadenelement).

Es wurde angenommen, dass der Stack thermisch isoliert ist, sodass Wärmeverluste an die Umgebung vernachlässigt werden können. Die Energiebilanz um die Anode kann wie folgt aufgestellt werden:

$${}^H\Phi_{ein} - {}^H\Phi_{aus} - {}^H\Phi_{Heatkat} - P_{EL} = 0 \quad (4-15)$$

Um die Austrittstemperaturen zu berechnen, wird in dem Austrittsstrom der Kathode ein Wärmeübertrager (Block „HEATER“) vorgesehen, der mit der Anode durch den Enthalpiestrom  ${}^H\Phi_{Heatkat}$  ( $H1 - H10$ ) gekoppelt ist. Die Berechnung dieses Enthal-



piestroms erfolgt über eine *Design Specification* in ASPEN Plus®. In der Simulation ist die Bedingung festgelegt, dass die Temperatur der Austrittsströme von Anode (A1-A10) und Kathode (K12 - K10) unter Vorgabe eines Toleranzwertes dieselbe sein muss. Die zur Erfüllung dieser Bedingung zu ermittelnde Größe ist die Temperatur der Anode, die der Temperatur des Austrittsstromes nach jedem Kaskadenelement entspricht.

### Berechnung der elektrischen Leistung der SOFC

Die Stromdichten bei der SOFC-Eintritts- und bei der Austrittstemperatur werden mit Hilfe eines Kennfeldes berechnet, das für den Temperaturbereich von 600 – 850 °C in isothermen Labormessungen an einer SOFC-Einzelzelle mit 1 cm<sup>2</sup> Kathodendenfläche ermittelt wurde [12]. Als Zelltyp kam dabei eine anodengestützte Zelle des Forschungszentrums Jülich zum Einsatz mit einem 1,5 mm dicken Anodensubstrat aus Ni/YSZ, einer Anodenfunktionsschicht aus Ni/YSZ, einem Elektrolyten aus 8YSZ, einer CGO-Zwischenschicht und einer LSCF-Kathode. Dabei wurde im Reformbetrieb (H<sub>2</sub>/CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> Mischung) die Brenngasausnutzung im Bereich von β=0-80% variiert, so dass die lokale Gaszusammensetzung im Stack nachgebildet werden kann. Für alle Rechnungen betrug die Einzelzellspannung 0,8V. Im Anhang 11.1.2 und 11.1.3 sind die Daten und die Vorgehensweise zur Beschreibung des Leistungsverhaltens einer SOFC-Anode aufgeführt.

Mit der Annahme, dass das Stromdichteprofil über die Länge des Kaskadenelements als linear angenommen werden kann, wird die gemittelte Stromdichte aus Eingangs- und Austrittstemperatur in jedem Kaskadenelement wie folgt berechnet:

$$j_{element\ i} = \frac{\langle j \rangle_{T_{Anode,i,in}} + \langle j \rangle_{T_{Anode,i,out}}}{2} \quad (4-16)$$

Die elektrische Leistung der SOFC  $P_{EL}$  berechnet sich über der Summe der Leistung über alle Kaskadenelemente:

$$P_{el,SOFC} = U_{Stack} \cdot \sum \left( j_{element\ i} \cdot \frac{A_{element\ i}}{n_{Cell}} \right) \quad (4-17)$$

Die berechnete elektrische Leistung in einem Kaskadenelement  $P_{i,el}$  ist das Produkt aus der Einzelzellspannung und dem Strom in einem Kaskadenelement. Die integrale Berechnung der mittleren Stromdichte ist im Anhang 11.1.3 detailliert aufgeführt.

Nach diesem Schritt läuft die iterative Berechnung der übergebenen Werte erneut ab, und es wird ein neuer Wert  $\beta_{neu}$  für die Brenngasausnutzung berechnet, die sich im System bei stationärem Betrieb einstellt.

Tabelle 4-2: Annahmen und einige für die Simulation berechnete Größen basierend auf den Daten der verwendeten Kraftstoffe.

Bezeichnung	Einheit	Größe
Zellspannung $U_{Cell}$	V	0,8
Zellfläche $A_{Cell}$	mm <sup>2</sup>	11,5 · 10 <sup>3</sup>
Anzahl der Zellen $n_{Cell}$	-	53
Gesamte Zellfläche in einem Kaskadenelement		
$A_{element\ i} = (A_{Cell} \cdot n_{Cell})/10$	mm <sup>2</sup>	60,95 · 10 <sup>3</sup>
Betriebsdruck $p$	bar	1
Brennstoffleistung am Reformereintritt definiert nach $N \Phi_{fuel} H_{l,fuel}$ ( <i>Feed</i> )	kW	6
Zellaustrittstemperatur nach jedem Kaskadenelement $T_{Anode\ i,\ aus}$	-	Wird berechnet
Elektrische Leistung in jedem Kaskadenelement $P_{i,el}$	-	Wird berechnet
Brenngasausnutzung in jedem Kaskadenelement $\beta_{element\ i}$	-	Wird berechnet
Luft-Eintrittstemperatur (stream <i>AIR</i> and <i>AIR1</i> ): $T_{Air,\ ein},$ $T_{Air1,\ ein}$	°C	20
Stack-Luftzahl bezogen auf den verwendeten Kraftstoff $\lambda_{Stack}$		3,5
Kraftstoff-Eintrittstemperatur ( <i>Feed</i> ): $T_{fuel,\ ein}$	°C	20
Rezyklat-Austrittstemperatur im WÜT <i>REAZHEAT</i> : $T_{Stream\ 17}$	°C	200
Temperaturdifferenz zwischen warmem und kaltem Austrittsstrom im WÜT <i>GASHEAT</i> $\Delta T_{Gasheat}$	°C	30
Temperaturdifferenz zwischen warmem und kaltem Austrittsstrom im Eintrittsmanifold <i>MANIFOLD</i> $\Delta T_{Manifold}$	°C	2
Zusätzlich bei der Berechnung berücksichtigte Komponenten neben den Komponenten im verwendeten Kraftstoff	-	C, CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>

## 4.3 Ergebnisse

*Zur besseren Darstellung der im Folgenden aufgeführten Ergebnisse wurden für die jeweils gerechneten Stützstellen Symbole verwendet.*

### 4.3.1 Produktausbeuten im Reformat

Nachfolgend soll die Auswirkung der Wahl des Kraftstoffes, der Variation des Anodenabgasrücklaufverhältnisses sowie der Luftzahl im Reformier auf die Produktausbeute ( $H_2$  und CO) untersucht werden. Aus dieser Sensitivitätsanalyse lassen sich Rückschlüsse auf das Reformier- und das SOFC-Betriebsverhalten ziehen.

Die Bezugsgrößen sind dabei für  $H_2$  der im Kraftstoffeedstrom enthaltene Wasserstoff und für CO der im Feedstrom enthaltene Kohlenstoff (Def. siehe Symbolverzeichnis).

Für die partielle Oxidation von Dieselkraftstoff sind in Abbildung 4.2 die berechneten Stoffmengenanteile sowie die adiabate Reformiertemperatur wiedergegeben. Allgemein steigt die Ausbeute an CO - und schwächer ausgeprägt für Wasserstoff - mit steigendem Luftverhältnis bis  $\lambda = 0,35$ . Unterhalb der stöchiometrischen Luftzahl  $\lambda < 0,35$  sind nicht genügend Sauerstoffatome vorhanden um den Kohlenstoff zu CO umzusetzen. Oberhalb der Luftzahl  $\lambda > 0,35$  fallen die Anteile an CO und  $H_2$  mit steigender Luftzahl. Die adiabate Reformiertemperatur steigt erwartungsgemäß mit zunehmendem Luftverhältnis und erreicht  $1000^\circ\text{C}$  bei  $\lambda = 0,45$ .

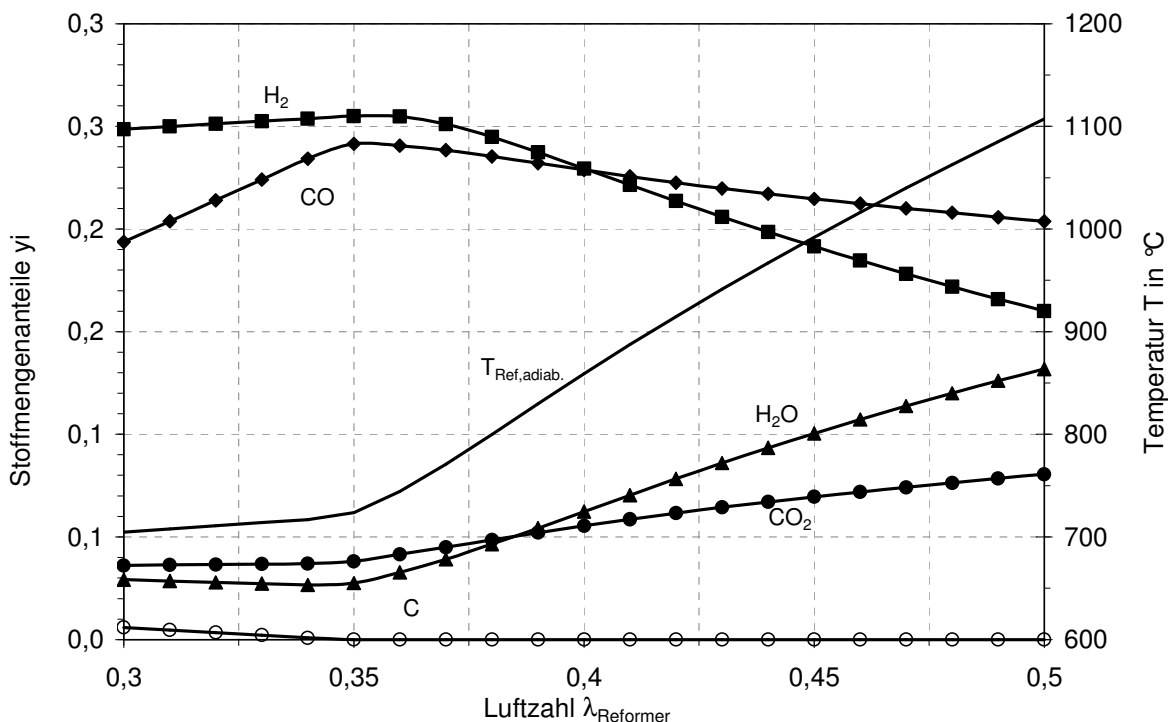


Abbildung 4.2: Stoffmengenanteile und adiabate Temperatur bei der partiellen Oxidation von Diesel ( $T_{Edukt}=20\text{ °C}$ ,  $\phi=20\%$ ,  $\beta$  abhängig von  $\lambda$ , vgl. hierzu Abbildung 4.11)

#### 4.3.1.1 Betrachtung für Dieselkraftstoff

Da über die Anodenabgasrückführung neben  $H_2O$  und  $CO_2$  auch nicht umgesetztes Brenngas zurückgeführt wird, kann die Ausbeute für  $CO$ , dargestellt in Abbildung 4.3, Werte über der theoretischen Grenze von  $1\text{ mol/mol}_{C,Diesel}$  erreichen. Die maximale Kohlenstoffmonoxid Ausbeute liegt abhängig vom Anodenabgasrücklaufverhältnis im Bereich von  $1,0 - 1,3\text{ mol/mol}_{C,Diesel}$ .

Die zunächst zunehmende Ausbeute an Kohlenstoffmonoxid mit der Luftzahl für alle Variationen des Anodenabgasrücklaufverhältnisses (Abbildung 4.3, linkes Bild) ist darin begründet, dass für niedrige Luftzahlen Ruß im Reformer gebildet wird (siehe Abbildung 4.7). Umgekehrt zur Kohlenstoffmonoxid Ausbeute nimmt die Rußausbeute mit zunehmender Luftzahl ab, da der Ruß (Kohlenstoff) zu Kohlenstoffmonoxid oxidiert wird. Für eine Luftzahl von  $0,41$  und ein Anodenabgasrücklaufverhältnis von  $0,6$  kann die Rußausbeute im Reformer vermieden werden. Sobald kein Ruß im Re-

former gebildet wird, nimmt die CO Ausbeute im Reformier mit zunehmender Luftzahl wieder ab, da CO weiter zu CO<sub>2</sub> oxidiert wird.

Wie im rechten Bild der Abbildung 4.3 zu sehen ist, übersteigt die Ausbeute an H<sub>2</sub> bei 60% Anodenabgasrücklaufverhältnis zum Teil deutlich die Werte, die sich bei niedrigeren Anodenabgasrücklaufverhältnissen einstellen. Allerdings finden sich auch im Anodenabgas der Brennstoffzelle wesentlich mehr nicht umgesetzter H<sub>2</sub> und CO wieder. Ursache hierfür ist, dass durch das sehr hohe Anodenabgasrücklaufverhältnis die mittlere Stacktemperatur abfällt (Abbildung 4.6) und somit nur niedrigere Brenngasausnutzungsgrade im Stack erreicht werden können, die nur noch im Bereich von 20-40% liegen (Abbildung 4.11, rechtes Bild).

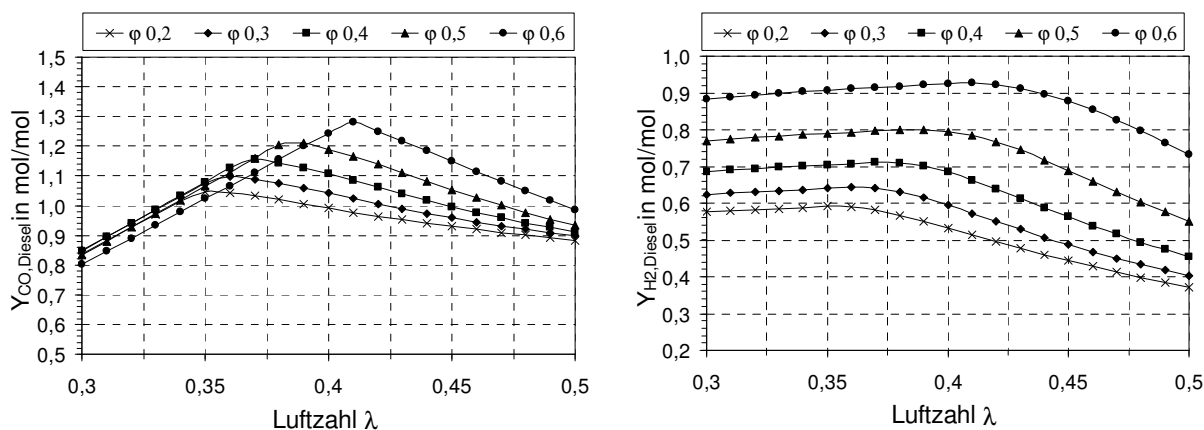


Abbildung 4.3: Einfluss der Rückführung von Anodenabgas auf die Ausbeute an Kohlenstoffmonoxid (Bild links) und an Wasserstoff (Bild rechts) für Diesel

#### 4.3.1.2 Vergleich der Ausbeuten bei Einsatz verschiedener Kraftstoffe

Um die Auswirkung der Variation des Brennstoffes untersuchen zu können, wird ein Anodenabgasrücklaufverhältnis von 0,2 als Betriebspunkt vorgegeben, das bei sämtlichen Kraftstoff – Vergleichsuntersuchungen beibehalten wird.

Auffallend beim Vergleich der verschiedenen Kraftstoffe (Abbildung 4.4) ist vor allem, dass der Benzin-Kraftstoff aufgrund seines kleineren H/C–Stoffmengenverhältnisses (1,7:1) zu einer höheren Kohlenstoffmonoxidausbeute führt als die restlichen Kraftstoffe, die ein sehr ähnliches H/C – Verhältnis (1,87 – 1,96 :1) aufweisen (siehe Tabelle 4-1).

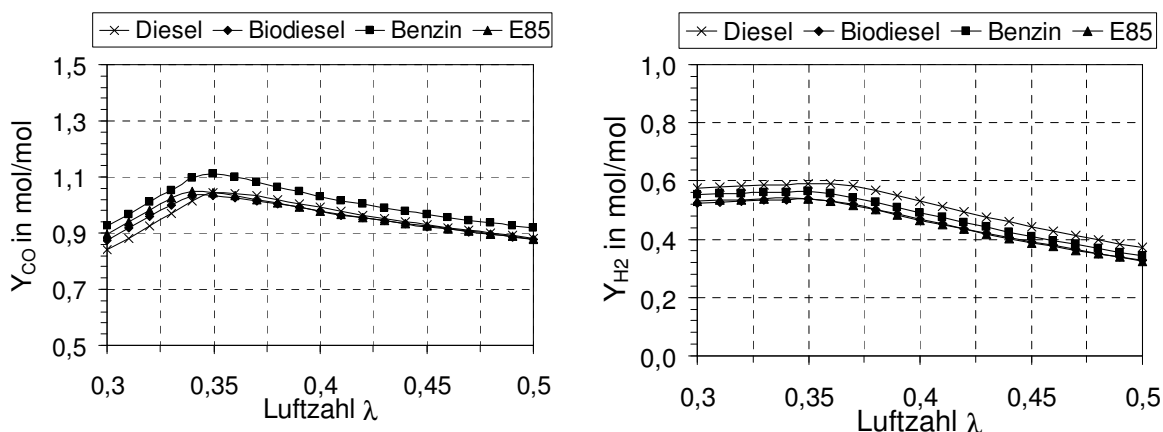


Abbildung 4.4: Einfluss unterschiedlicher Kraftstoffe auf die Ausbeute an Kohlenstoffmonoxid (Bild rechts) und an Wasserstoff (Bild links) für ein Anodenabgasrücklaufverhältnis von  $\varphi = 20\%$ .

### 4.3.2 Temperaturverhalten des Reformers und der SOFC

Für das Leistungsverhalten der SOFC spielen die Temperaturen, mit denen die Brennstoffzelle betrieben wird, eine entscheidende Rolle, weshalb der Einfluss der verschiedenen Parameter auf die Temperatur am Ein- und am Ausgang der SOFC näher untersucht wird. Ebenso wird der Einfluss der Reformertemperatur näher untersucht, da die Zusammensetzung des Produktgasstroms des Reformers auch von dessen Temperatur abhängt.

Wie der Abbildung 4.5 zu entnehmen ist, steigt die Temperatur des Reformers und damit auch die am Eingang der Anode für niedrige Rezyklat- und hohe Lambdawerte sehr stark an und kann deutlich über 800 °C erreichen, eine Temperatur die ansonsten nur am Ausgang der SOFC erwartet und gemessen wird. Bei größeren rückgeführten Anodenabgasströmen erhöht sich nicht nur die durch die exotherme partielle Oxidation im Reformer zu erwärmende Stoffmenge, sondern es erhöht sich auch die Menge an rückgeführten Komponenten mit hoher Wärmekapazität (Wasser und Kohlenstoffdioxid), sodass die Temperaturen mit steigendem Lambda geringer ansteigen, als dies bei kleinen Werten für  $\varphi$  der Fall ist (Abbildung 4.5). Bei einem Anodenrücklaufverhältnis von 60 % und einer Luftzahlvariation von 0,3 bis 0,5 ergeben sich Brenngasausnutzungsgrade von 18% bis 40% (Abbildung 4.11, rechtes Bild).

Am Ausgang der SOFC ergibt sich eine starke Abhängigkeit der Brenngasausnutzung von der Temperatur, wie die Abbildung 4.6 im Zusammenhang mit Abbildung 4.11, rechtes Bild zeigt. Die Temperatur am Eintritt der SOFC hängt nur mäßig vom eingestellten Lambdawert, und zwar über die Luftvorwärmung mit dem heißen Reformatgas im Eintrittsmanifold der SOFC ab.

Wie der Abbildung 4.6 außerdem und insbesondere bei den hohen Luftzahlen zu entnehmen ist, beeinflusst die Rezirkulationsrate die Austrittstemperatur der SOFC überproportional.

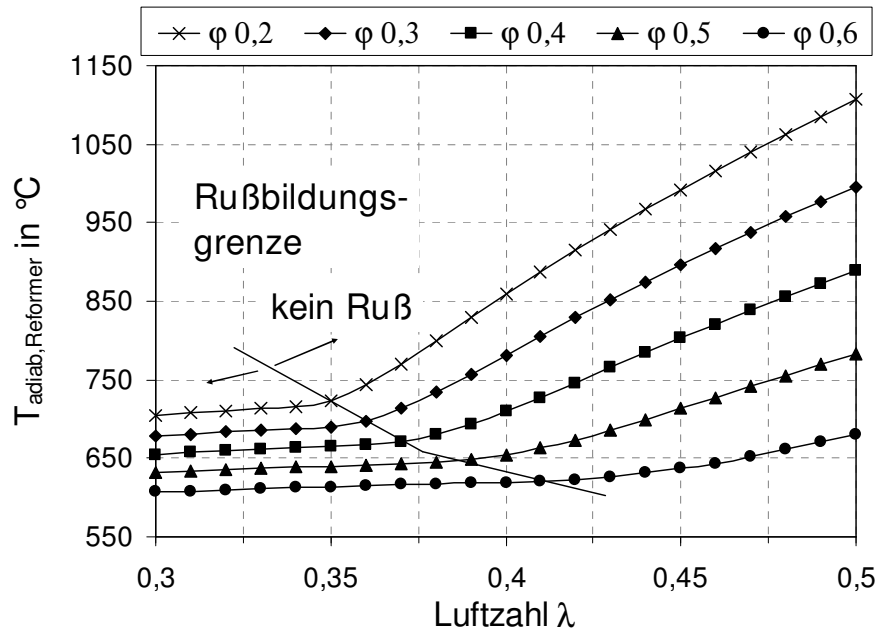


Abbildung 4.5: Einfluss des Anodenabgasrücklaufverhältnisses auf die adiabate Reformertemperatur für Diesel

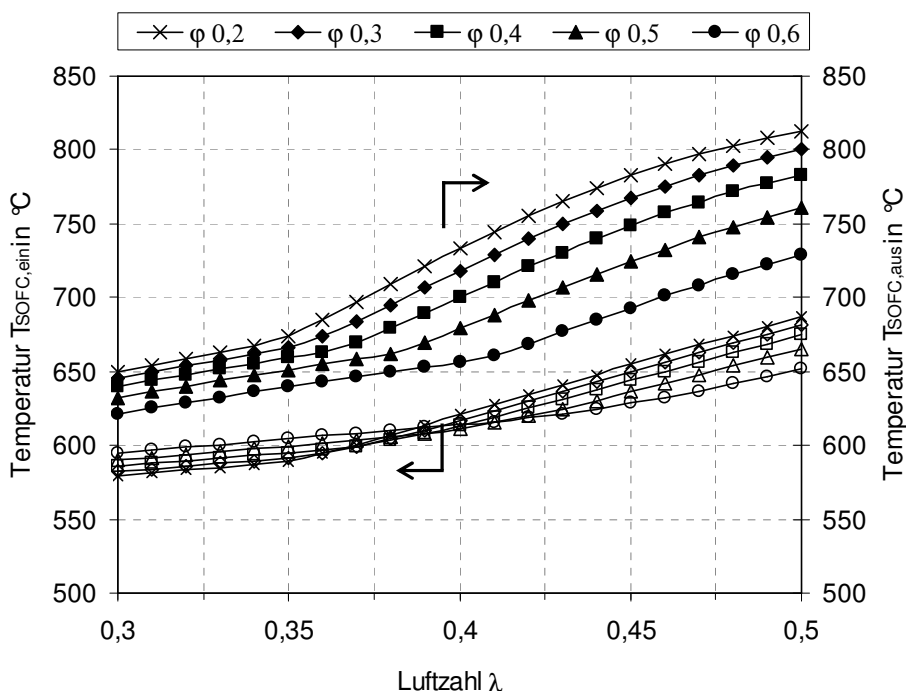


Abbildung 4.6: Anoden Ein- und Austrittstemperaturen für unterschiedliche Anodenabgasrücklaufverhältnisse und Reformertluftzahlen für Diesel

### 4.3.3 Reformereffizienzgrad

#### 4.3.3.1 Reformereffizienzgrad bei Einsatz von Dieseldieselkraftstoff

Bei der Berechnung des Reformereffizienzgrades wird der Heizwert des gebildeten festen Kohlenstoffs nicht bei den Produkten mitberücksichtigt, sodass anfänglich umgekehrt zur Rußausbeute mit zunehmender Luftzahl der Reformereffizienzgrad zunimmt. Sobald kein Ruß im Reformier gebildet wird, nimmt der Reformereffizienzgrad, wie zu erwarten mit zunehmender Luftzahl wieder ab, da mehr  $H_2O$  und  $CO_2$  gebildet werden. Dennoch liegt der Wirkungsgrad des Reformers bis zu einem Lambda von 0,38 und einer Anodenabgas - Rückführtrate von 0,4 über 80% und erreicht Werte von bis zu 86% bei niedrigen Lambda- und Rezyklierungswerten. Bei der Betrachtung des Wirkungsgrades ist zu beachten, dass sich für unterschiedliche Anodenabgasrücklaufverhältnisse (ohne Anpassung der Kathodenluftmenge, siehe Kap. 4.3.5) unterschiedliche Brenngasausnutzungsgrade nach der Brennstoffzelle einstellen (vgl. hierzu Abbildung 4.11, rechtes Bild). Dies führt dazu, dass für niedrige



Brenngasausnutzungsgrade mehr nicht umgesetztes  $H_2$  und  $CO$  zurückgeführt werden, was den Reformierwirkungsgrad erhöht.

Die Zunahme der Rußausbeute mit zunehmendem Anodenabgasrücklaufverhältnis und somit auch zunehmendem O/C-Verhältnis (Abbildung 4.7), kann damit erklärt werden, dass die adiabate Reformertemperatur mit zunehmendem Rücklaufverhältnis (Abbildung 4.5) aufgrund des zunehmenden Gesamt-Stoffmengenstroms abnimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Rußbildung lässt sich aus der Abbildung 4.8 ablesen.

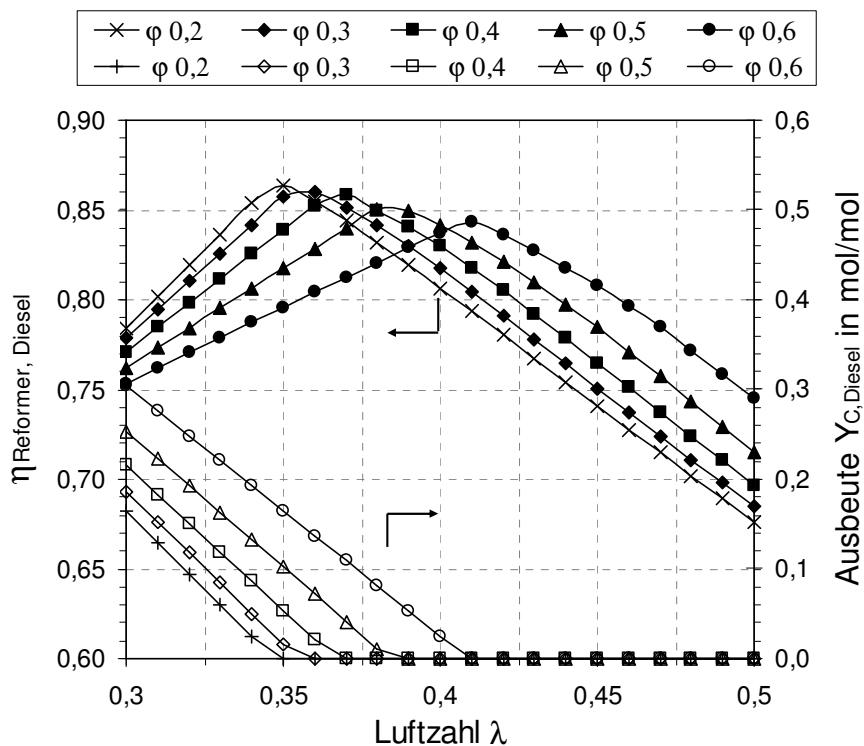


Abbildung 4.7: Einfluss der Rückführung von Anodenabgas auf den Reformierwirkungsgrad und die Rußausbeute für Diesel

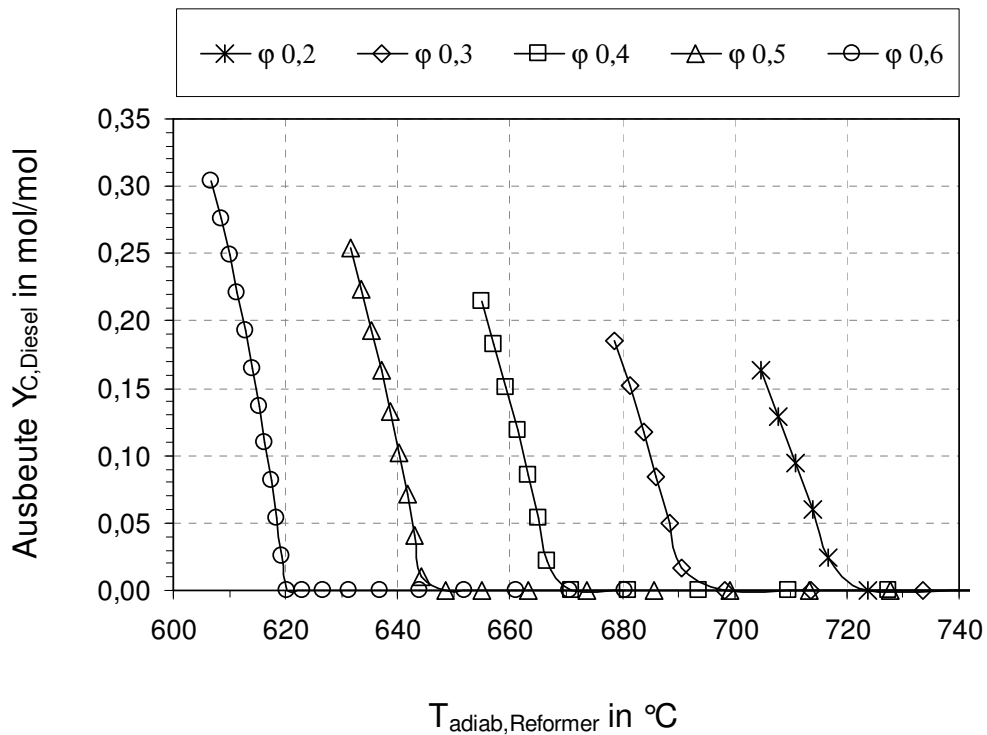


Abbildung 4.8: Abnahme der Rußausbeute mit steigender Reformertemperatur und abnehmendem Anodenabgasrücklaufverhältnis im Luftzahlbereich  $\lambda = 0,3 - 0,4$

#### 4.3.3.2 Reformierwirkungsgrad bei Kraftstoffvariation

Der Vergleich der in der Simulation verwendeten Kraftstoffe in Abbildung 4.9 zeigt, dass mit Diesel die höchsten Wirkungsgrade erreicht werden, während Biodiesel, Benzin und E85 konstant um etwa 1 – 3% niedriger liegen. Auch zeigt sich deutlich, dass Diesel und Biodiesel teilweise um einen Faktor 2 höhere Rußausbeuten gegenüber Benzin oder E85 aufweisen.

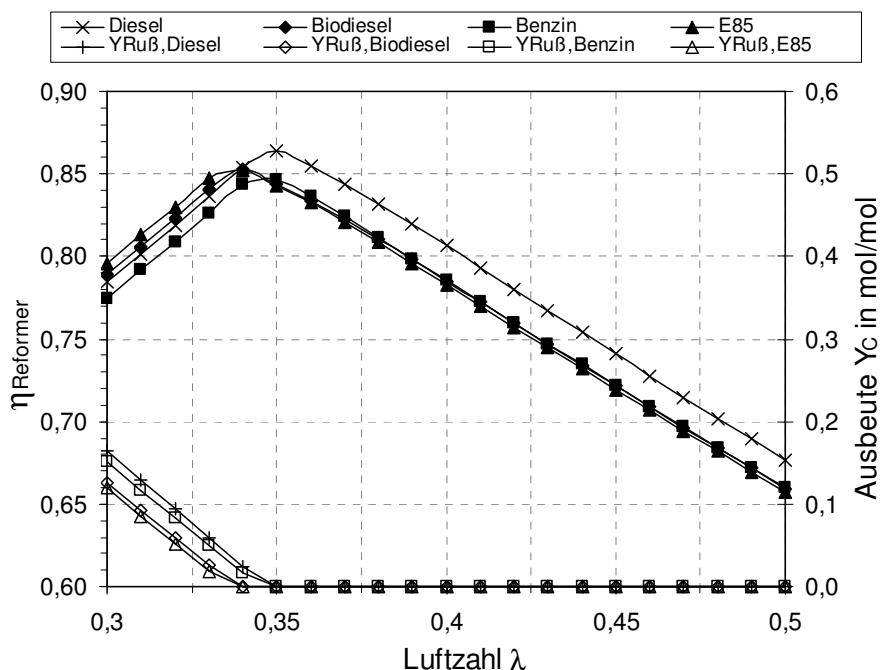


Abbildung 4.9: Einfluss unterschiedlicher Kraftstoffe auf den Reformerwirkungsgrad und die Rußausbeute für ein Anodenabgasrücklaufverhältnis von 20 %

#### 4.3.4 Gesamtwirkungsgrad des APU-Systems

Bei der Bestimmung des Wirkungsgrads des APU – Systems müssen auch die parasitären Verluste berücksichtigt werden.

Allerdings wurde nur die Kraftstoffförderpumpe in die Simulation integriert. Für die Gebläse für die Reformer- und die Kathodenluft und für das Anodenabgas - Rezyklat, für die Sensoren und für die Regelungstechnik des BZ – Systems sowie für den Glühstift des Startbrenners lagen keine Daten vor. Somit berechnet sich vereinfachend der Systemwirkungsgrad der Brennstoffzelle zu:

$$\eta_{APU-System} = \frac{P_{el,SOFC}}{n \Phi_{feed} \cdot H_{I_{feed}}} \quad (4-18)$$

Wird der Wirkungsgrad auf die jeweilig sich ergebende Brenngasausnutzung nach Gl. 4.19 bezogen, so wird der Einfluss der Brenngasausnutzung auf den Systemwirkungsgrad herausgerechnet.

$$\eta_{\beta} = \frac{P_{el,SOFC}}{n \Phi_{feed} \cdot H_{I,feed} \cdot \beta} \quad (4-19)$$

Mit zunehmendem Anodenabgasrücklaufverhältnis steigt die Ausbeute an CO und H<sub>2</sub> (wie in Abbildung 4.3 gezeigt), sodass am Eintritt der Brennstoffzelle die thermodynamische Zellspannung steigt und dadurch der auf die Brenngasausnutzung bezogene Wirkungsgrad zunimmt (Abbildung 4.10). Das nicht monotone Verhalten mit zunehmender Luftzahl ergibt sich aus der zunächst abnehmenden Rußausbeute mit zunehmender Luftzahl für alle Variationen des Anodenabgasrücklaufverhältnisses (vgl. Abbildung 4.7). Im rußfreien Betrieb des Reformers nehmen die Ausbeuten an CO und H<sub>2</sub> mit zunehmender Luftzahl nach dem Reformer ab, sodass der auf die Brenngasausnutzung bezogene Wirkungsgrad  $\eta_{\beta}$  fällt.

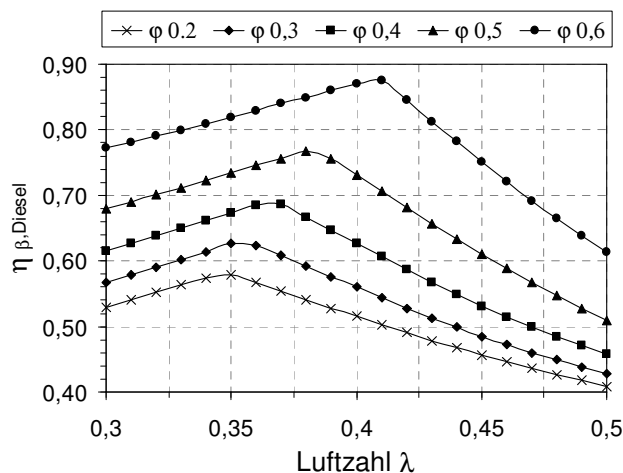


Abbildung 4.10: Verlauf des auf die Brenngasausnutzung bezogenen Wirkungsgrades mit steigender Luftzahl und steigendem Anodenabgasrücklaufverhältnis. Es treten zwei gegenläufige Effekte auf:

- Zunahme  $\eta_{\beta,diesel}$  mit steigender luftzahl bis zur Rußbildungsgrenze
- Abnahme  $\eta_{\beta,diesel}$  mit steigender Luftzahl ab der Rußbildungsgrenze

Wird der Einfluss der Brenngasausnutzung berücksichtigt (Gl. 4-18), steigt der Systemwirkungsgrad mit zunehmender Luftzahl und nimmt mit zunehmendem Anodenabgasrücklaufverhältnis ab (Abbildung 4.11). Damit verhält sich der Systemwirkungsgrad bezüglich des Anodenabgasrücklaufverhältnisses umgekehrt zum Reformerswirkungsgrad im rußfreien Betrieb und auch zur CO-Ausbeute. Grund hierfür ist,

dass für niedrige Luftzahlen und hohe Anodenabgasrücklaufverhältnisse die Austrittstemperaturen des Reformers (Abbildung 4.5) und der Anode (Abbildung 4.6) so niedrig sind, dass nur 20-40 % Brenngasausnutzung (Abbildung 4.11, rechtes Bild) erreicht werden können.

Bei der Verwendung von Diesel bewegt sich der Gesamtwirkungsgrad im rußfreien Betrieb (Abbildung 4.11, linkes Bild) im Bereich von 24-30%. Der mit zunehmendem  $\lambda$  zu erwartende Abfall wird im betrachteten  $\lambda$ -Bereich nur für kleine Werte von  $\varphi$  erkennbar.

Unter den untersuchten Brennstoffen zeigt der Systemwirkungsgrad mit 31 % für Benzin den höchsten und für E85 mit 28 % den niedrigsten max. erreichbaren Systemwirkungsgrad (Abbildung 4.12). Die Abweichungen rühren zum einen daher, dass die Reformertemperatur für die untersuchten Brennstoffe unterschiedlich ist (Abbildung 4.13). Die in Bild 4.12, rechte Seite erkennbare höhere Brenngasausnutzung  $\beta$  mit steigender Luftzahl  $\lambda$  führt in der Zelle zu einer Erniedrigung der Spannung aufgrund des mit steigender Stromdichte  $j$  steigenden Diffusionswiderstands.

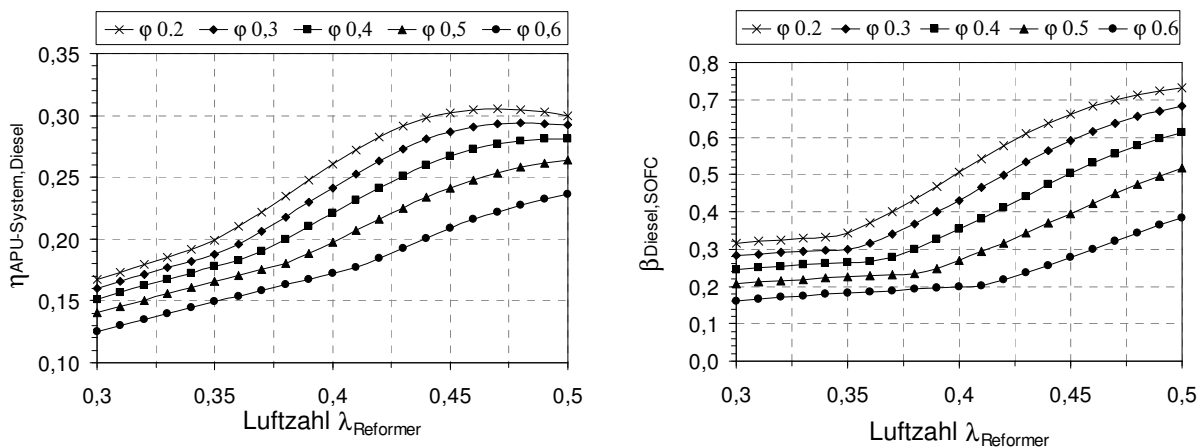


Abbildung 4.11: Einfluss der Rückführung von Anodenabgas auf den Systemwirkungsgrad (Bild links) und die Brenngasausnutzung (Bild rechts) für Diesel

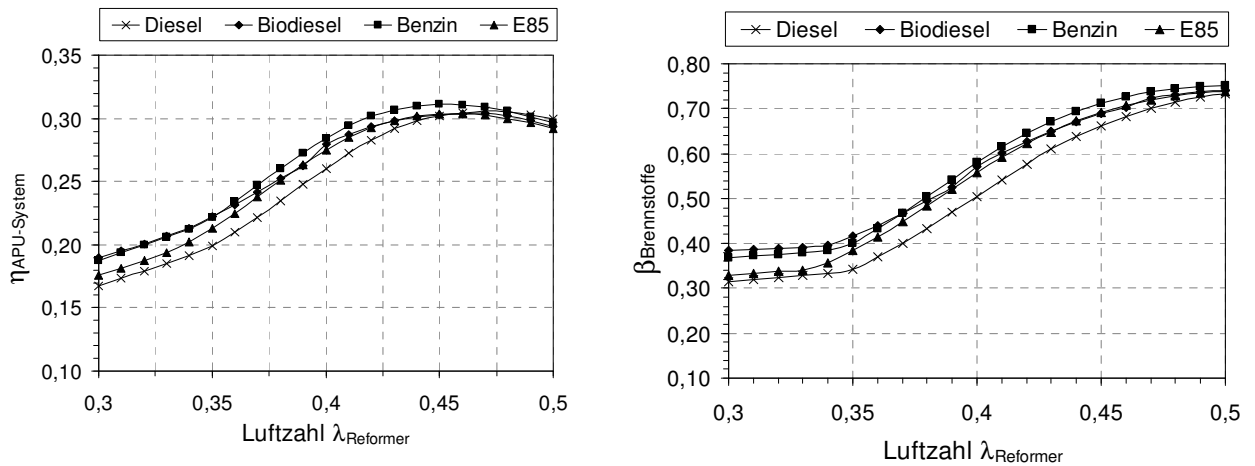


Abbildung 4.12: Verhalten unterschiedlicher Kraftstoffe bezüglich des Systemwirkungsgrads (linkes Bild) und der Brenngasausnutzung (rechtes Bild) für ein Anodenabgasrücklaufverhältnis von  $\varphi = 20\%$

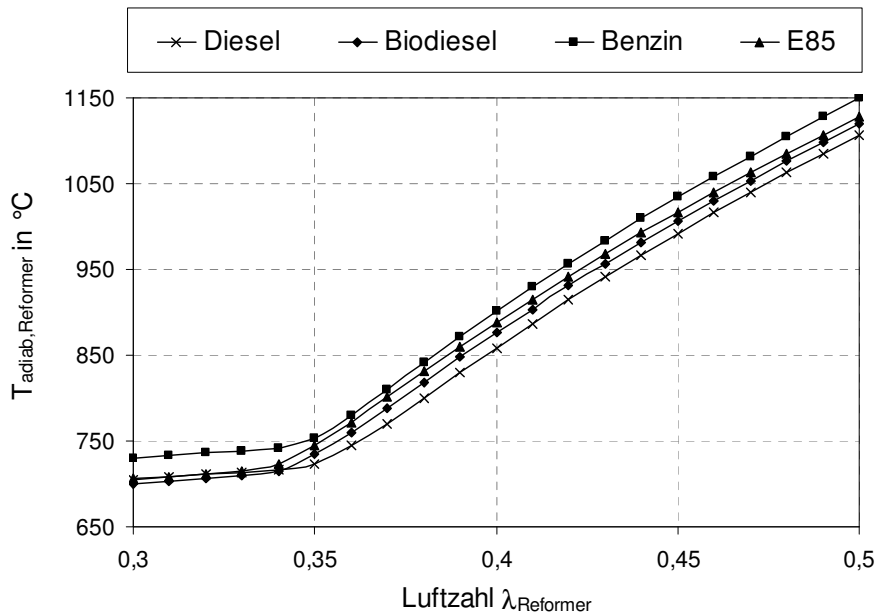


Abbildung 4.13: Verlauf der adiabaten Reformertemperatur unterschiedlicher Kraftstoffe im  $\lambda$ -Bereich 0,3 – 0,5

### 4.3.5 Erhöhung des Gesamtwirkungsgrades

Da die SOFC-Temperatur eine bestimmende Größe für den Systemwirkungsgrad ist, wurde der kathodenseitige Luftstrom jeweils so angepasst, dass sich für jeden Betriebspunkt eine Anodenaustrittstemperatur von 810 °C einstellte. Die sich hierfür einstellenden Stackluftzahlen sind in Abbildung 4.14 gezeigt.

Wird die Stackluftzahl entsprechend angepasst, so können vor allem bei höheren Anodenabgasrücklaufverhältnissen deutlich höhere Systemwirkungsgrade erreicht werden. Für eine Reformierluftzahl von  $\lambda_{\text{Reformer}} = 0,40$  und ein Anodenabgasrücklaufverhältnis von 0,6 kann der Systemwirkungsgrad um 12 Prozentpunkte von 17 auf 29% gesteigert werden. Ausserdem verengt sich der Bereich des Systemwirkungsgrades, wie der Vergleich von Abbildung 4.15 (linkes Bild, zu beachten,  $\lambda_{\text{Reformer}} = 0,4 - 0,5$ ) und Abbildung 4.11 (linkes Bild) zeigt.

Bei einer konstanten Austrittstemperatur von 810 °C führt die Erhöhung der Luftzahl im Bereich  $\lambda_{\text{Reformer}} > 0,4$  nun zu einem Abfall des Systemwirkungsgrades (Abbildung 4.14). Auch in diesem Fall verringern höhere Anodenabgasrücklaufverhältnisse den Systemwirkungsgrad. Dies kann mit der Abbildung 4.15 (rechtes Bild) erklärt werden. Für eine Luftzahl  $\lambda_{\text{Reformer}} = 0,40$  führt eine Erhöhung des Rücklaufverhältnisses von 20% auf 60% zu einer Abnahme des Brenngasausnutzungsgrades von 69 % auf 41 %.

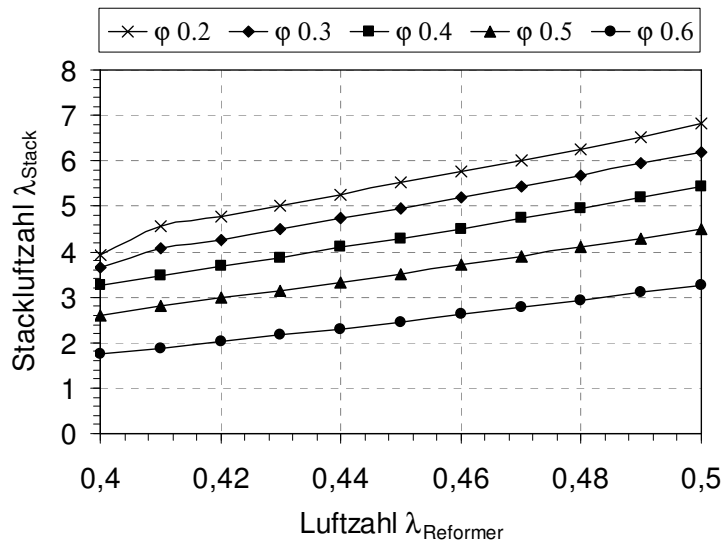


Abbildung 4.14: Erforderliche Stackluftzahl für eine Stack-Austrittstemperatur von 810 °C für Diesel

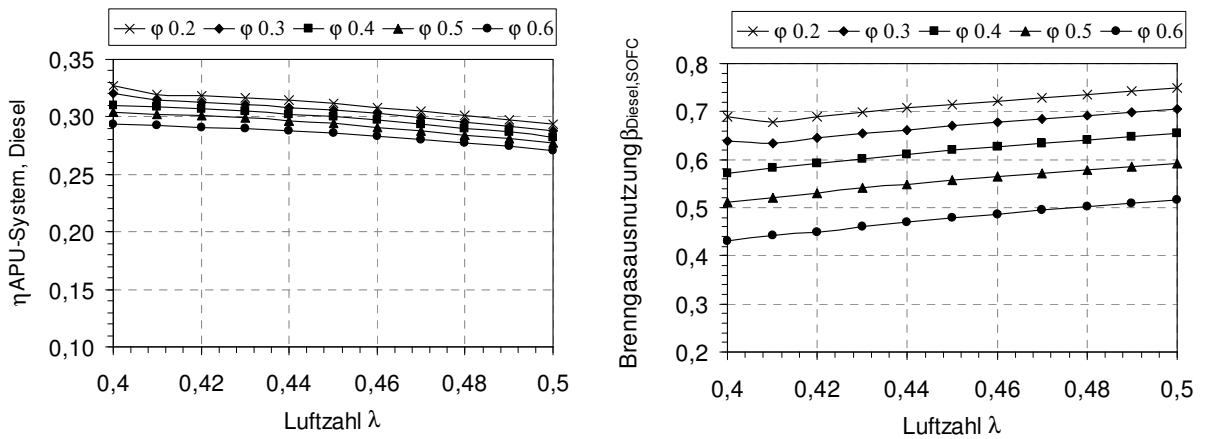


Abbildung 4.15: Erhöhung des Systemwirkungsgrads (Bild links) und der Brenngasausnutzung (Bild rechts) für Diesel für eine konstante Stack-Austrittstemperatur von 810 °C durch angepassten Kathodenluftstrom



## 4.4 Vergleich der SOFC-APU mit dem konventionellen System

Um im Alltagsbetrieb Verwendung zu finden und sich auf dem Markt in mittelbarer Zeit zu etablieren, muss die APU – Bordstromversorgung im Vergleich mit der konventionellen Stromversorgung deutliche Vorteile liefern. Im folgenden Kapitel sollen die Systeme miteinander verglichen und die Vorteile der SOFC – APU näher beleuchtet werden.

### 4.4.1 Vergleich und Einsparpotential

Vor- und Nachteile der jeweiligen Systeme sind in Tabelle 4-3 aufgeführt, in der die wichtigsten Eigenschaften beider Verfahren zur mobilen Stromerzeugung gegenübergestellt sind.

Tabelle 4-3: Gegenüberstellung und Vergleich der Systeme (Vorteile +, Nachteile -)

el. Generator	SOFC - APU
<b>Vorteile</b>	
<b>+</b>	<b>+</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kosten</li> <li>- Packaging</li> <li>- Betriebssicherheit / Zuverlässigkeit</li> <li>- einfacher Aufbau</li> <li>- Startverhalten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Wirkungsgrad / Verbrauch</li> <li>- Unabhängig vom Motorbetrieb</li> <li>- Kaum Geräuschemissionen</li> <li>- Höhere Gleichstromqualität mit geringerer Welligkeit</li> </ul>
<b>Nachteile</b>	
<b>-</b>	<b>-</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gesamtwirkungsgrad in Kombination mit Verbrennungsmotor / Verbrauch</li> <li>- Abhängig vom Motorbetrieb</li> <li>- Geräuschemissionen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kosten</li> <li>- Volumen / Gewicht („Packaging“)</li> <li>- Betriebssicherheit / Zuverlässigkeit</li> <li>- Komplexer Gesamtaufbau</li> <li>- Startverhalten</li> </ul>

Wie zu sehen ist, birgt die Stromerzeugung via Hochtemperatur – Brennstoffzelle im mobilen Sektor neben vielen Chancen auch nicht unerhebliche Nachteile, die zu beheben sind, um am Markt konkurrenzfähig zu sein.

Dies wären in erster Linie, neben den Kosten, die sich durch eine zu erwartende Massenfertigung verringern werden, die Betriebssicherheit / Zuverlässigkeit sowie das Packaging und das Startverhalten.

Unter dem Begriff „Packaging“ wird dabei der Aufbau und die Integration des Stromerzeugungssystems in das Fahrzeug verstanden. Das stellt besonders im Automobilsektor ein entscheidendes Kriterium dar, da dem begrenzten Bauraum entsprechend kompakte Ausmaße gefordert sind.

Außerdem sind die Betriebssicherheit sowie die Zuverlässigkeit des gesamten Bauteils von erhöhter Relevanz. In der Automobilindustrie werden in diesem Punkt in besonderem Maße hohe Anforderungen gestellt, die die Erfüllung niedrigster Ausfallquoten und zuverlässigen Betrieb über mehrere tausend Arbeitstunden ( $> 4000\text{h}$ ) hinweg fordern. Darüber hinaus muss die Funktionssicherheit auch unter extremen Bedingungen wie hohen Umgebungstemperaturschwankungen ( $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), Vibrationen und Stößen sowie bei erhöhten Beschleunigungskräften sichergestellt sein. Bezüglich des Startverhaltens wird gefordert, dass die Brennstoffzelle auch bei tiefsten Temperaturen ihre Leistungsfähigkeit möglichst schnell erreicht.

Dem steht als Antrieb zur technischen Lösung dieser Probleme die steigende Notwendigkeit an effizienter Energieumsetzung verbunden mit sinkendem Verbrauch und sinkenden Emissionen gegenüber. Vor allem für den LKW – Bereich sowie für militärische Zwecke würde die Notwendigkeit des im Leerlauf arbeitenden Motors entfallen (Möglichkeit des „silent idling“ [94]).

Für die Berechnung des Einsparpotentials durch Verwendung einer SOFC kann mit Gl. (3.17) und (3.18) der benötigte Kraftstoffstrom für eine geforderte elektrische Leistung berechnet werden. Da die Brennstoffzelle nicht permanent in ihrem Bestpunkt betrieben werden kann (z.B. Aufheizung und instationäre Vorgänge), wird mit einem elektrischen Gesamtwirkungsgrad der Anlage von 30% für den Betrieb mit den Kraftstoffen Benzin oder Diesel gerechnet. Nach Gl. (3.17) ergibt sich ein Wert von nur noch  $0,24 \text{ kg}_{\text{Kraftstoff}}/\text{kWh}_{\text{el}}$ . Für die pro 100 km Wegstrecke benötigte Kraftstoffmenge ergeben sich bei einer angenommenen Durchschnittsgeschwindigkeit von 60 km/h und für 1kW geforderte elektrische Dauerleistung nach Gl. (3.18) Werte von  $0,49 \text{ l}_{\text{Diesel}}/100\text{km}$  und  $0,54 \text{ l}_{\text{Benzin}}/100\text{km}$ , was Einsparungen in Höhe von  $0,94 \text{ l}/100\text{km}$  Benzin bzw.  $0,7 \text{ l}/100\text{km}$  Diesel bedeutet.

Bei einem Preis von 1,10 € für Diesel- und 1,30 € für Super – Benzin-Kraftstoff bedeutet dies eine finanzielle Einsparung (bei einer erreichten Gesamtfahrstrecke von 300.000 km während der gesamten Lebensdauer) in Höhe von 3700 € beim Benzin-Getriebenen und 2300 € beim Diesel – Fahrzeug, was die Mehrkosten gegenüber einem konventionellem Generator übertreffen.

Da jedoch die geforderte Mittelleistung an elektrischer Energie von Fahrzeug zu Fahrzeug und auch abhängig von Einsatzart und -ort variiert, erscheint auch eine Betrachtung des Einsparpotentials in Abhängigkeit der geforderten Leistung bei einer fixen Betriebsstundenzahl nützlich. Somit entfällt die nur schwer exakt zu bestimmende Größe der Durchschnittsgeschwindigkeit (Kap. 3.4.2).

Als Betriebsgesamtdauer wurden hier 4.000 h angenommen, was in etwa der durchschnittlichen Lebenserwartung eines PKW – entspricht und auch als Auslegungsgröße in der Automobilherstellung dient (Nutzfahrzeuge erreichen jedoch bis zu 10.000 Betriebsstunden).

Wie die Abbildung 4.16 zeigt, liegt bereits bei der aktuellen durchschnittlichen Verbraucherleistung eines Mittelklasse – PKW (600 W, vgl. Tabelle 3-3) ein Einsparpotential von etwa 1000l Kraftstoff bezogen auf die Gesamtlebensdauer vor. Dieses ist für PKW des gehobenen Segments und der Luxusklasse mit einem durchschnittlichen Leistungsbedarf von 1 kW noch weitaus höher. Das macht deutlich, warum diese Fahrzeugkategorien, auch aufgrund der höheren Toleranz gegenüber Preissteigerungen und benötigtem Bauraum, sich zur Markteinführung als vorwiegendes Einsatzgebiet eignen und angesehen werden.

Anzumerken ist an dieser Stelle noch, dass Niedriglast des Motors (Leerlauf) sowie Verluste bei der Stromspeicherung in der Batterie nicht berücksichtigt sind. Die aufgezeigten Einsparpotentiale stellen somit die untere Grenze der Möglichkeiten dar und können je nach Situation noch weitaus höher liegen.

Andere Quellen rechnen mit einem Einsparpotential bei 1 kW elektrischer Leistung in Höhe von 5500 € bei bereits 200.000 km für benzingetriebene Fahrzeuge [5] bei einem Gesamtwirkungsgrad der Energiewandlungskette Verbrennungsmotor – Generator von nur 6,5% [95].

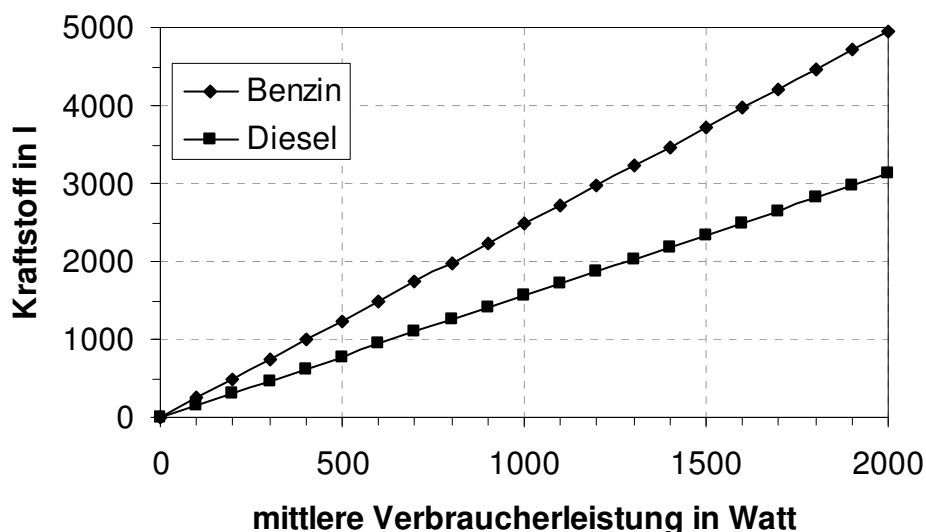


Abbildung 4.16: Mögliche Kraftstoffeinsparung eines benzin- bzw. dieselbetriebenen Fahrzeugs bei 4000 h Betriebsdauer

#### 4.4.2 Auswirkung auf CO<sub>2</sub>-Emissionen

Unter den Rahmenbedingungen einer weltweit immer restriktiveren Regulierung der CO<sub>2</sub> Emissionen gewinnt die Reduzierung des Kohlenstoffdioxidausstoß zunehmend an Bedeutung. Deshalb haben sich bereits 1995 die Automobilhersteller der ACEA („Association des Constructeurs Européens d’Automobiles“), der sämtliche europäischen Fahrzeughersteller angehören, einer freiwilligen Selbstverpflichtung unterzogen, um den durchschnittlichen Ausstoß an CO<sub>2</sub> bei Neuwagen ab 2008 auf 140 g/km zu begrenzen [96].

Da je Kilogramm verbrauchtem Benzinkraftstoff etwa 2,34 kg CO<sub>2</sub> und je Kilogramm Diesel 2,63 kg CO<sub>2</sub> entstehen [97], lässt sich mit den Werten des CO<sub>2</sub> – Ausstoßes auch der geforderte Durchschnittsverbrauch bestimmen, der bei der genannten Grenze von 140 g/km bei 5,3l Diesel/100km bzw. 5,9l Benzin/100km liegen müsste. Die Mitglieder der ACEA konnten die durchschnittlichen CO<sub>2</sub> – Emissionen ihrer Fahrzeuge seit 1995 um 12,4% auf 161 g/km im Jahr 2005 senken [98]. Aber vor allem die Deutschen Automobilhersteller scheinen, aufgrund ihrer Produktausrichtung auf Fahrzeuge des gehobenen Segments, die Vorgaben für das Jahr 2008 nicht erfüllen zu können.

Der momentane CO<sub>2</sub> Ausstoß der Flotten der drei Deutschen „Premiumhersteller“ Audi, BMW und Daimler liegt auf einem Niveau von etwa 180 g/km was einem Durchschnittsverbrauch von etwa 7,0l Diesel oder 7,8l Benzin entspricht [99]. Aufgrund des hohen Komfort- und Sicherheitsanspruchs werden auf absehbare Zeit weder Masse noch Leistung der Fahrzeuge nennenswert reduziert werden. Auch die Verkaufsanteile der Dieselmotorisierungen, deren Anstieg zum größten Teil für die zwischen 1995 und 2005 erreichten Reduzierungen der CO<sub>2</sub> – Emissionen verantwortlich ist, da der Dieselmotor einen größeren Wirkungsgrad und damit einen geringeren Verbrauch aufweist, werden nicht signifikant weiter gesteigert werden können. Somit beschränken sich die Möglichkeiten zur Einhaltung des von der Europäischen Union für 2010 vorgegebenen Ziels von 120 g/km, was einem Verbrauch von 4,5l Diesel bzw. 5,1l Benzin entspricht, auf die Steigerung der Effektivität der Energieumsetzung und der -bereitstellung [100]. Da der Dieselmotor technisch weitestgehend ausgereizt ist und durch neue Anforderungen an Partikelemissionen (Rußpartikelfilter) im Wirkungsgrad eher gehemmt wird, gewinnt zwangsweise auch die Optimierung der Peripherie des Fahrzeugmotors eine immer größere Bedeutung.

Wie die folgende Abbildung 4.17 zeigt, könnte durch ein SOFC – APU System ein Beitrag zur Emissionssenkung geleistet werden. Ein SOFC – APU Bordaggregat kann bereits bei einer Leistung von 1kW<sub>el</sub> die CO<sub>2</sub> Emissionen um 20 g/km beim Benzinmotor und um 16 g/km beim Dieselmotor senken.

Die genannten Einsparmöglichkeiten durch Verwendung einer SOFC – APU könnten jedoch durch ihr etwaiges Mehrgewicht zumindest zum Teil wieder aufgezehrt werden. Die Gewichtsabhängigkeit des Kraftstoffverbrauchs ist jedoch eine schwer abzuschätzende Größe und vom Fahrzeug sowie dessen Einsatzgebiet abhängig. Als realistisch und auch von diversen Quellen benutzt, erscheint ein Mehrverbrauch von 0,5 – 1l/100km Kraftstoff pro 100 kg Mehrgewicht, sodass ein abgeschätztes Mehrgewicht der SOFC gegenüber einem Generator in Höhe von 20 kg die Verbrauchersparnis um etwa 0,1 – 0,2l/100km senken würde.

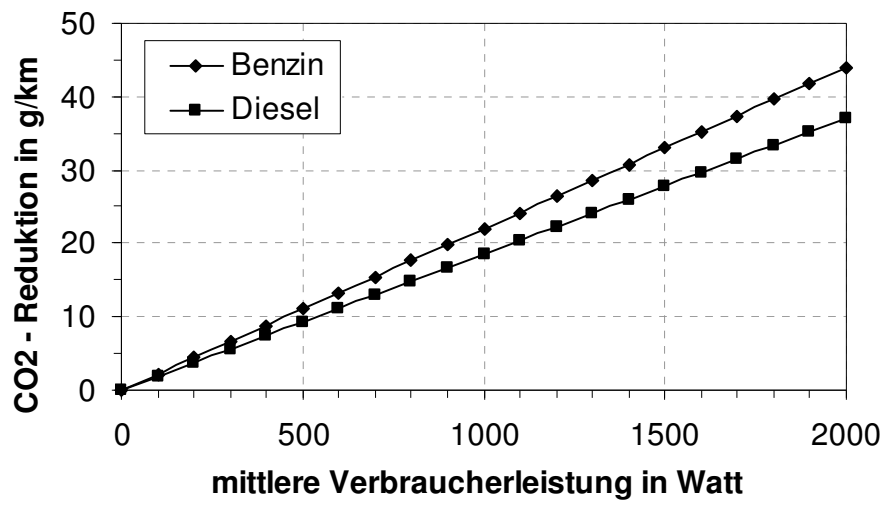


Abbildung 4.17: CO<sub>2</sub> Einsparung eines benzin- bzw. dieseltreibenen Fahrzeugs in Abhängigkeit der mittleren el. Leistung

## 5 Vorgehensweise und experimentelle Methoden

*Im folgenden Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbauten in ihrer Funktion sowie die sich aus den unterschiedlichen Versuchsaufbauten ergebenden Messmöglichkeiten beschrieben (Kap. 5.1 und Kap. 5.2). Darüber hinausgehende Details sind im Anhang 11.2 und 11.3 aufgeführt.*

*In Kap. 5.3 wird das prinzipielle Vorgehen beim Auswerten der Versuche dargestellt.*

### 5.1 Reformerteststand

Das Gaserzeugungssystem wurde in Kooperation mit der Fa. Eberspächer entwickelt, wobei sich die Fa. Eberspächer auf die Hardware konzentrierte und am Engler-Bunte-Institut (EBI) die Untersuchungen zur Betriebsführung des Gaserzeugungssystems durchgeführt wurden. Der Reformerteststand der Fa. Eberspächer wurde am EBI aufgebaut und mit einer hochauflösenden Messanalytik ausgestattet (Abbildung 5.1). Im Verlauf der Untersuchungen wurde dieser am EBI aufgebaute Teststand, um einen SOFC - Einzelzellenteststand erweitert. Somit sind Untersuchungen zur Kopplung von Reformier und SOFC Einzelzellen möglich (Abbildung 5.2).

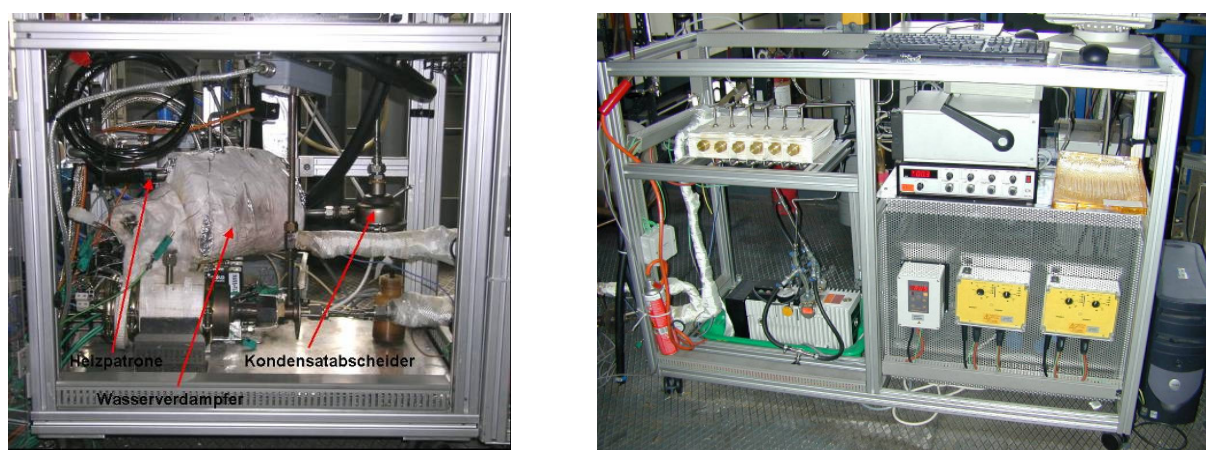


Abbildung 5.1: Foto des EBI Reformerteststands (linkes Bild: Reformer, rechtes Bild: Probenahmesystem)

Über ein Ventil kann ein Teil des Reformatgases nach dem Reformer abgezweigt und der Messanalytik zugeführt werden. Das Gas wird mittels einer Gaspumpe abgesaugt und durchläuft zunächst ein Filter. Vor dem Filter kann ein Referenzgas als interner Standard zur späteren Quantifizierung der Gaszusammensetzung zudosiert werden. Der Filter besitzt zweierlei Funktionen: zum einen sollen damit im Produktgas eventuell vorhandene Partikel zurückgehalten werden und zum anderen wirkt er als Mischer. Damit kann davon ausgegangen werden, dass Produkt- und Prüfgas bis zum Ampullennehmer homogen vermischt werden. Nach dem Filter gelangt das zu analysierende Gas in das Probenahmesystem bestehend aus einem Ampullen-Probennehmer mit sechs Ampullen (Abbildung 5.1, rechtes Bild).

Das zu analysierende Gas wird, nachdem das Gas mindestens einmal vollkommen in den Rohrleitungen des Probenahmesystems ausgetauscht worden ist, über den Ampullen-Probennehmer in evakuierte Glasampullen geleitet. Die Gasproben werden später in einem Gaschromatographen auf ihre Zusammensetzung hin analysiert. Bei der Probenahme werden die Kapillarspitzen der Ampullen nacheinander mit Hilfe einer Gabel abgebrochen, und anschließend wird die restliche Kapillare an einer Flamme durch Abschmelzen wieder verschlossen. Diffusionseffekte können aufgrund der sehr kurzen Zeit vom Abbrechen bis zum Abschmelzen der Kapillare vernachlässigt werden.

Die gesamte Rohrstrecke, wie auch die Ampullennehmer, werden durch eine elektrische Heizung auf einer Temperatur von 250 °C gehalten, um eine Kondensation von Kohlenwasserstoffen zu verhindern. Hinter dem Probennehmer wird ein weiterer Teil des Gases entnommen und mittels eines Mikro-GCs analysiert, dem eine Kühlfalle mit Eiswasser vorgeschaltet ist. Im Steigrohr der Kühlfalle befindet sich Quarzwolle, um im Restgas noch eventuell als Aerosol vorhandene höhere Restkohlenwasserstoffe abzuscheiden.

Aus dem Hauptgasstrom werden in einem Wärmeübertrager mit nachgeschaltetem Kondensatabscheider flüssige Komponenten auskondensiert, bevor das Reformatgas in einer Fackel verbrannt wird. Nach dem Wärmeübertrager wird abgekühltes Reformatgas abgezweigt und mit einem Messgerät bezüglich CO und CO<sub>2</sub> analysiert.



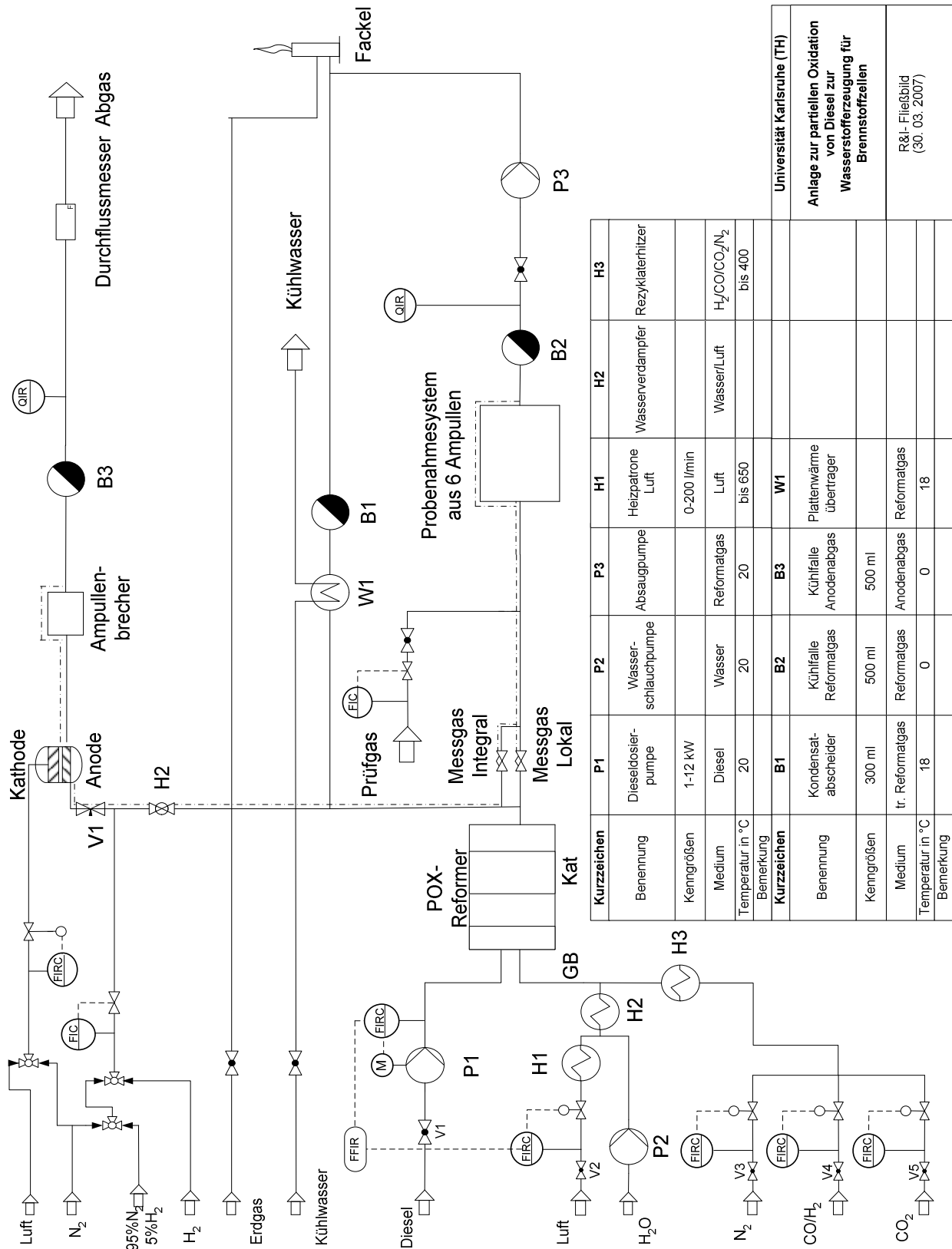


Abbildung 5.2: Fließbild des am EBI aufgebauten Kopplungs-Teststandes (Reformer mit Anodeneinzelzellen-Teststand)

### 5.1.1 CPOX-Reformer

Der von der Fa. Eberspächer entwickelte Dieselreformer (Abbildung 5.3), lässt sich in zwei Bereiche gliedern:

- Gemischbildungsraum
- Reaktionsraum



Abbildung 5.3: Gesamtansicht des Dieselreformers (Fa. Eberspächer)

#### **Gemischbildungsraum:**

Der Gemischbildungsraum wird auf der einen Seite durch das Verdampfervlies und auf der anderen Seite durch eine aus Keramik bestehende Flammensperre begrenzt. Auf dem Vlies wird der Kraftstoff verteilt und verdampft. Die für die Verdampfung notwendige Energie liefern sowohl im Vlies eingebaute Heizelemente als auch aus dem Reaktionsraum stammende Wärmestrahlung. Die Vliesheizung ist temperaturgeregelt. Bei der direkten Verdampfung des Diesels ist eine Ablagerung an der Vliesoberfläche kaum zu vermeiden. Bei starken Ablagerungserscheinungen musste das Vlies in einem Ofen freigebrannt werden.

Im Gemischbildungsraum wurde im Verlauf der Arbeit ein zusätzlicher Glühstift eingebaut, der zum Starten des Reformers benötigt wird (siehe Kap.5.1.6.2).

Das Luft-Anodenabgasgemisch wird im Gegenstrom über die inneren Reaktorwände geleitet und vorgewärmt. Das aufgewärmte Gasmisch tritt aus den Ringbohrungen in den Mischraum ein und bildet mit dem verdampften Diesel ein Reaktionsgemisch. Von entscheidender Bedeutung ist, dass eine möglichst homogene Gasphase entsteht.

Ab einer Reaktionstemperatur von ca. 400 °C treten Niedertemperaturoxidationen von Kohlenwasserstoffen mit dem Luftsauerstoff, sogenannte Kalte Flammen Reaktionen, im Gemischbildungsraum auf.

Das Phänomen der Kalten Flammen wird als Grundlage für eine homogene Gemischbildung genutzt, weil Inhomogenität zu unerwünschten Reaktionen und Hot Spots bei katalytischen Verfahren führt [101]. Eine Voraussetzung für die homogene Vermischung ist eine vollständige Verdampfung des flüssigen Brennstoffs, wobei die notwendige Energie exotherme Niedertemperaturoxidationen liefern können. Die Niedertemperaturoxidation führt zu einer weiteren Aufwärmung des Reaktionsgemisches und kann eine Selbstzündung zur Folge haben. Das System stabilisiert sich auf einem Temperaturniveau zwischen 400 °C und 480 °C. Niedertemperaturoxidationen führen auch bei ausreichendem Sauerstoffpartialdruck nur zu einer Teiloxidation der Kohlenwasserstoffe. Dieser Oxidationsprozess ist besonders für höhere Kohlenwasserstoffe nachgewiesen worden, die dabei hauptsächlich zu kurzen Molekülen abreagieren [101].

### **Reaktionsraum:**

Im Reaktionsraum findet anschließend mit dem Restsauerstoff die katalytische partielle Oxidation der Kohlenwasserstoffe zu einem H<sub>2</sub>- und CO-reichen Gas statt. Die Temperaturen im Reformer steigen im vorderen Bereich des Katalysators auf  $T = 850$  bis  $960$  °C an und fallen am Austritt auf ca.  $700$  bis  $800$  °C ab. Der Temperaturgradient lässt sich damit erklären, dass im vorderen Bereich zunächst die stark exotherme Oxidation und anschließend am Ende des Katalysators die endotherme Dampfreformierung abläuft.

### **5.1.2 Steuerung und Messdatenerfassung**

Zur Überwachung und Regelung des Betriebs des Reformers werden Messdaten erfasst und mit einem Prozessleit-System verarbeitet. Der Prüfstand wird mit Hilfe der graphischen Programmierumgebung LabView gesteuert, welche je nach Entwicklungsstand des Reformers immer wieder angepasst werden musste.

Die zwei wesentlichen Prozessgrößen sind die Temperatur und der Druck. Dementsprechend werden Druckmessumformer zur Erfassung des Systemsdruckes und Thermoelemente zur Aufnahme der Katalysator- und der Medientemperaturen installiert. Aus Sicherheitsgründen sind im Prüfstand CO- und H<sub>2</sub>-Sensoren integriert worden, um beim Austreten eines dieser Stoffe den Reformer automatisch abzufahren („Not-Aus“). Im „Not-Aus“ Fall werden sämtliche Medienzufuhren gestoppt.

Das Field-Point-System der Fa. MeasX und das Steuerungsprogramm LabView stellen das Prozessleitsystem dar. Das Field-Point-System besteht aus mehreren Einzelmodulen, die für den Anschluss der jeweiligen Sensoren und Aktuatoren speziell ausgelegt sind. Alle vorhandenen Regler und Geräte können über digitale (DO) und analoge Ausgänge (AO) angesteuert (Sollwert-Vorgabe), sowie alle Sensorsignale über digitale (DI) und analoge Eingänge (AI) ausgelesen und gespeichert werden (Istwerte). Während des Betriebes werden jede Sekunde die Betriebsgrößen, Temperatur, Druck und Volumenströme erfasst und abgespeichert.

### **5.1.3 Messlanzenvorrichtung und Messstellen**

Zur Bestimmung der örtlichen Gaszusammensetzung am Katalysatoraustritt wurden drei Messlanzenvorrichtungen mit unterschiedlichen Radien hergestellt. In der Abbildung 5.4 sind die zwei gekröpften Messlanzen übereinander projiziert dargestellt.

Für die Analysen wird, je nach zu analysierender örtlicher Gaszusammensetzung, die entsprechende Lanzenvorrichtung am Reformerausgang verschraubt. Die Messlanzenvorrichtung besteht aus der eigentlichen Messsonde (je nach Messort: große, mittlere oder gerade Sonde, s. Tabelle 5-1) und einer Rasterung mit Lochblende zur Positionierung der Messsonde. Mit Hilfe der Rasterung soll gewährleistet werden, dass bei den Messungen immer die selbe Umfangsposition eingestellt werden kann.

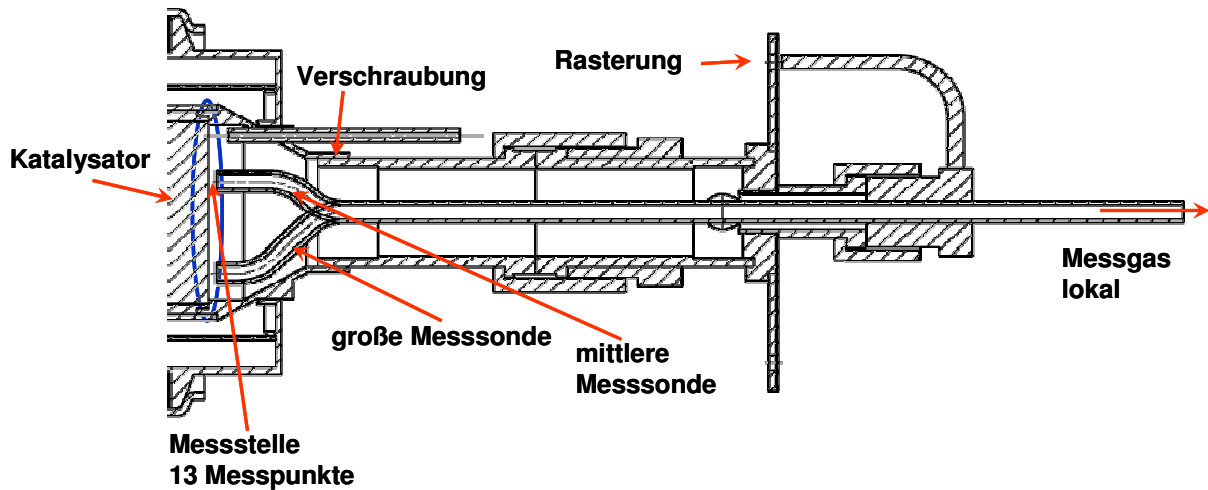


Abbildung 5.4: Längsschnitt der Messlanzenvorrichtung

Tabelle 5-1: geometrische Daten der Sonden

	große Sonde	mittlere Sonde	gerade Sonde
Radius ( $r_k$ ) des Messkreises in mm	17	8,5	0
Innerer Durchmesser der Sonde in mm	4	4	4
Messtellenanzahl über den Umfang	8	4	1
Werkstoff	1.4841	1.4841	1.4841

Mit der großen Messsonde (Messkreisradius ( $r_k$ ) ca.17 mm) kann die Gaszusammensetzung im äußeren Drittel der Katalysatorwabe untersucht werden. Durch Drehung der großen Sonde um jeweils  $45^\circ$  können acht Messpunkte verteilt über das äußere Radiusdrittel aufgenommen werden. Mit einem Messkreisradius von ca. 8,5 mm erlaubt die mittlere Messsonde Probenahmen im unteren Radiusdrittel des Katalysators. Durch Drehung um jeweils  $90^\circ$  können vier Messpunkte aufgenommen werden. Mit der geraden Messsonde kann das Gas in der Achse des Katalysators abgesaugt werden. Die Abbildung 5.5 zeigt die Anordnung der einzelnen Probenahmestellen. Die Katalysatorwabe besitzt einen Durchmesser von 2 Zoll (ca. 50,8 mm).

Zusätzlich zu den örtlich verteilten Probenahmen konnten „Integralproben“ aus der Abgasleitung entnommen werden.

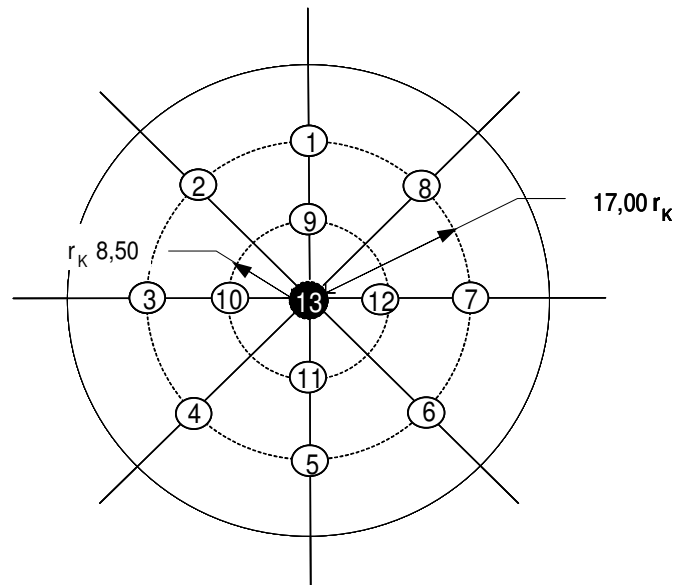


Abbildung 5.5: Örtliche Anordnung der Messstellen am Katalysatoraustritt (Blickrichtung auf das Ende des Katalysators gegen die Strömungsrichtung, Drehrichtung: entgegen Uhrzeigersinn)

### 5.1.4 SOFC-Einzelzellenteststand

Im Kopplungsmessstand befinden sich die Zellen in einem metallischen Gehäuse (Housing) aus St 1.4841 (Aufbau siehe Abbildung 5.6), welches vom Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE) der Universität Karlsruhe angefertigt wurde. Das Reformatgas aus dem Reformer wird anodenseitig über einen Gasverteiler mit 40mm langen und 1,5mm breiten Gaskanäle auf die Zelle gebracht. Um die realen Strömungsverhältnisse zu simulieren, befindet sich zwischen Gasverteiler und Anode ein Nickelnetz (siehe Abbildung 5.6), welches im realen System für die Kontaktierung der Zelle notwendig ist. Hierfür wurden die Rippen der Gaskanäle um 300 $\mu$ m gegenüber der Auflagefläche der Anode abgesenkt.

Die Einzelzelle wird durch ein Fügegewicht aus Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ) an den Gasverteiler gepresst und somit gegenüber der Umgebung abgedichtet. Der Gehäusedeckel selbst wurde mit 8 Schrauben an der Grundplatte befestigt und mit einem Kupferring abgedichtet. Bei Messungen an den Einzelzellen musste die Kathodensei-

te ständig mit Luft gespült werden und somit eine offene Deckelvariante eingesetzt werden. Die Zuführung der Luft erfolgt über ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Rohr, welches an die lokale Druckluftversorgung angeschlossen wird. Das SOFC-Gehäuse befindet sich in einem Carbolite-Röhrenofen, mit dem Temperaturen von bis zu 1000 °C eingestellt werden können. Als Heizrate wurden 5K/min eingestellt.

Das Housing ist mit dem Reformer über eine Rohrleitung aus St 1.4841 mit 6mm Außendurchmesser verbunden. Die Zuleitung zur Anode ist mit einem Heizdraht der Firma Horst umwickelt und nach außen mit Glaswolle isoliert. Es können Temperaturen bis zu 800 °C eingestellt werden, um einen möglichst isothermen Übergang des Reformats aus dem Reformer bis zur Einzelzelle zu gewährleisten. Die Anodenabgasleitung wird bis zur Kühlfalle auf einer Temperatur von mindestens 250 °C gehalten. Das Reformatgas aus dem Reformer wird außerhalb des Gebäudes in einer Erdgasfackel verbrannt.

Bei den verwendeten Zellen handelt es sich um anodengestützte Zellen vom Forschungszentrum Jülich (FZJ) mit einer quadratischen Grundfläche von 16 cm<sup>2</sup>. Die Anode besteht aus Nickeloxid (NiO) und mit 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dotiertem Zirkonoxid (8YSZ). Die etwa 10µm dicke Kathode besteht aus mit Strontium und mit Eisen dotiertem Lanthan-cobaltat (LSCF). Dieses Material kann als Mischleiter sowohl Elektronen als auch Ionen leiten. Aus Kostengründen wurden für einige Versuche auch Halbzellen verwendet, d.h. Zellen die keine Kathode besaßen.

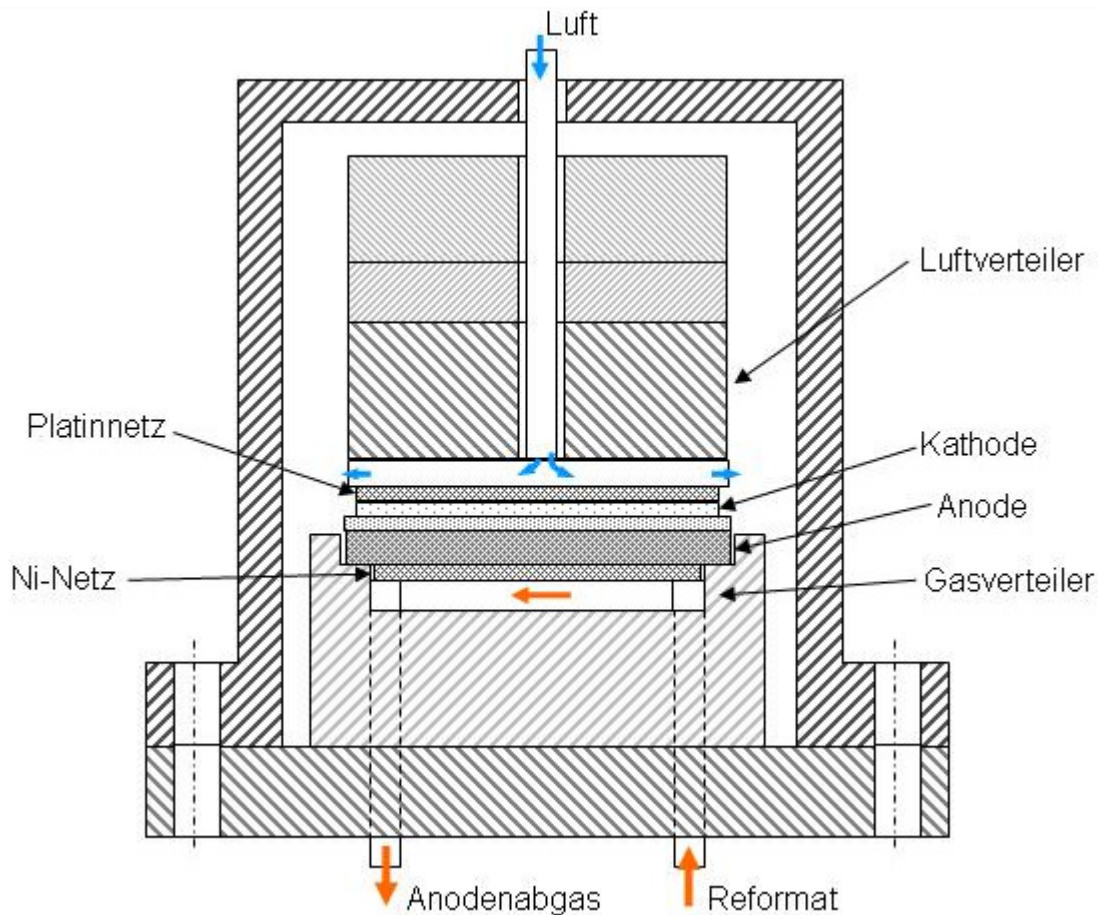


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des SOFC-housings für den gekoppelten Betrieb

### 5.1.5 Gasanalytik

Am EBI steht ein Varian Micro GC CP-2003 zur Verfügung, mit dem die Gase  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ , sowie Kohlenwasserstoffe bis zu  $C_4$  online analysiert werden können. Der Mikro-GC besitzt eine Molsieb 5A und eine Poraplot Q Säule, beide mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) (Tabelle 5-2).

Für die Analysen der auf Glasampullen gezogenen Gasproben wird ein Kohlenwasserstoff Gaschromatograph (KW-GC) der Fa. Hewlett Packard Modell 5890 verwendet (Tabelle 5-3). Die Komponenten werden mittels eines Flammen-Ionisations-Detektors detektiert. Mit dem beim EBI vorhandenen KW-GC ist es möglich, Kohlenwasserstoffe bis zu  $C_{30}$  nachzuweisen. Im Anhang 11.2.1 wird kurz auf das Messprinzip und auf die Analysegeräte eingegangen.



Tabelle 5-2: Bedingungen für die Gaschromatographische Analyse mit dem Varian Micro GC CP-2003.

	PoraPlot Q	Säule	Molsieb
Trägergas		20 vol-% H <sub>2</sub> in He	
Länge, Säulendruck	10 m, 150 kPa		10 cm, 180 kPa
Backflush			
Temperatur (isotherm)	65 °C		40 °C
Injektionsdauer	10 ms		10 ms
Empfindlichkeit	mittel		mittel
Gase	CO <sub>2</sub> , höhere KW		H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>

Tabelle 5-3: Bedingungen für die Gaschromatographische Analyse mit dem Hewlett Packard Modell 5890.

Gaschromatograph	Hewlett Packard Modell 5890
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Trennsäule	50 m x 0,2 mm HP1
Stationäre Phase	Methylsiloxan
Filmdicke	0,5 µm
Trägergas	Wasserstoff
Säulenvordruck	200 kPa
Temperaturprogramm	-80 – 0 °C mit 15 °C/min; 0 – 50 °C mit 3 °C/min; 50 – 300 °C mit 8 °C/min
Analysendauer	ca. 84 min

## 5.1.6 Betriebsphasen des Reformers

### 5.1.6.1 „Fremdstart“

#### Konditionierungsphase (Aufheizphase)

Beim Aufheizen wird der Reformer zunächst mit heißer Luft durchströmt, die auf ca. 620°C mit Hilfe einer elektrischen Heizpatrone erhitzt wird. Zusätzlich wird an der Vliesheizung eine Heizleistung von 200 Watt eingestellt. Der Temperaturverlauf während dieser Phase ist in Abbildung 5-7 dargestellt.

## Anfahrphase

Erst wenn die Temperatur im Katalysator oberhalb der Aktivierungstemperatur von 330 °C liegt, wird der Kraftstoff bei Raumtemperatur auf das Verdampfervlies gegeben. Der Reformer wird temperaturgeregelt gefahren und der zugeführte Luftstrom so angepasst, dass die Betriebstemperatur von 950 °C nicht überschritten wird. Bei dieser Temperatur stellt sich im Reformer eine Luftzahl von 0,37 - 0,39 ein.

In Abbildung 5-7 ist der Fremdstart mit anschließender Reformierung beispielhaft dargestellt.

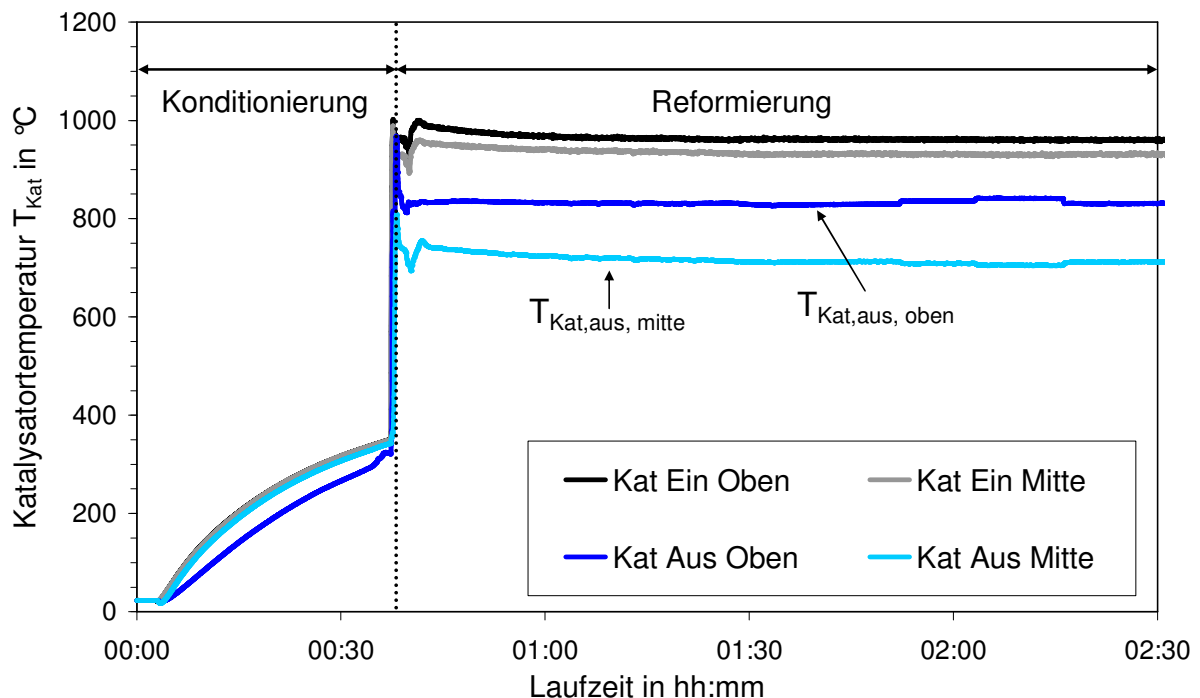


Abbildung 5-7: Temperaturverlauf beim Fremdstart des Reformers

### 5.1.6.2 „Selbststart“

In diesem Abschnitt werden die verschiedenen Betriebsphasen des Reformers mit Selbststart beschrieben, wie diese im zukünftigen System umgesetzt werden sollen. Diese sind die Vorglüh-, Brenner-, Abkühl-, Anfahr-, Betriebs- und Regenerationsphase (Abbildung 5.8).

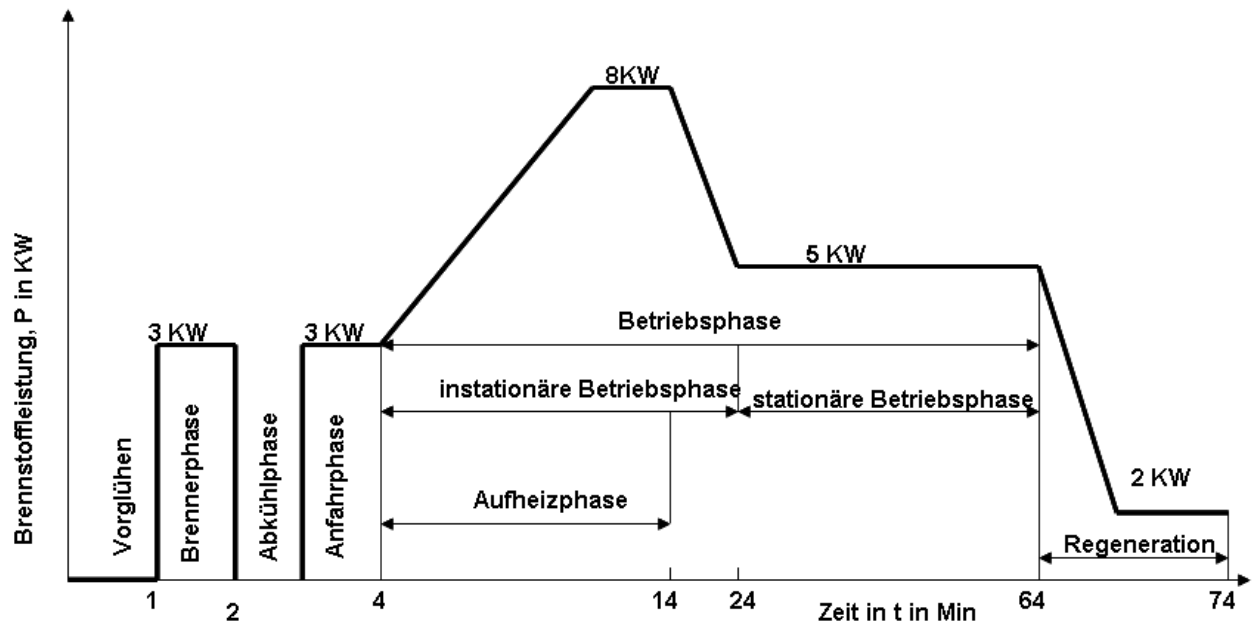


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Betriebsphasen des Reformers

Beim Kaltstart des Reformers wird das Verdampfervlies zunächst in der **Vorglühphase** elektrisch auf die Verdampfungstemperatur von Dieselmotorkraftstoff erwärmt. Diese Phase dauert in der Regel ca. 30 bis 60 Sekunden.

Die **Brennerphase** dient dazu, den Katalysator auf eine Starttemperatur von  $800\text{ °C}$  vorzuheizen. Kraftstoff wird dem vorgeheizten Verdampfervlies zugeführt und mit Hilfe eines Glühstiftes im Gemischbildungsraum gezündet. In dieser Phase wird der Reformer mit einer Brennstoffleistung von  $3\text{ kW}$  und einer überstöchiometrischen Luftzahl von  $2,5$  betrieben. Die erhöhte Luftzahl gewährleistet zum einen, dass die Verbrennung vollständig abläuft und zum anderen, dass keine Kohlenstoffablagerungen gebildet werden. Dabei darf die Temperatur im Gemischbildungsraum  $1000\text{ °C}$  nicht überschreiten. Als Gründe zur Begrenzung der Temperatur sind die thermische Beständigkeit der Bauteile und die Gefahr der themischen  $\text{NO}_x$ -Bildung (fängt ab  $1250\text{ °C}$  an) zu nennen. Die Dauer der Brennerphase hängt unter den gegebenen Bedingungen hauptsächlich von der gewünschten Katalysatorstarttemperatur ab. Für eine Starttemperatur von ca.  $800\text{ °C}$  dauert diese Phase ca. 60 Sekunden.

Nach der Brennerphase findet eine ca. 30 sekündige **Abkühlphase** statt, während derer die Zufuhr aller Medien gestoppt wird und die hohen Temperaturspitzen im Gemischbildungsraum (GBR) überwiegend durch konvektive Wärmeübertragung abgebaut werden.

Zum weiteren Abbau der hohen Temperaturen im GBR sowie zur Stabilisierung der Katalysatortemperatur schließt sich nach der Abkühlphase eine **Anfahrphase** an, in der der Reformer mit einer Kraftstoffleistung von 3 kW und einer Luftzahl von 0,3 betrieben wird.

Der Anfahrphase schließt sich die **Betriebsphase** des Reformers an. Die ersten 10 Minuten dieser Phase werden die **Aufheizphase** der Brennstoffzelle genannt. Diese ist mit einer Brennstoffleistung von 8 kW zu realisieren. Die Leistungsrampe beträgt 0,04 kW/s

Es dauert ca. 20 Minuten, bevor die Betriebsparameter  $P$ ,  $\lambda$ ,  $\varphi$  und  $\beta$  ihre Einstellwerte erreichen. Somit kann diese Zeit als eine **instationäre Betriebsphase** angesehen werden. Im **stationären Betrieb** hat die Kalteflamme eine Temperatur von ca. 410 °C. Die Katalysatortemperaturen stabilisieren sich auf ca. 950 °C in dem vorderen Bereich und ca. 800 °C im hinteren Bereich.

Nachfolgend wird auf die letzte Phase (**Regenerationsphase**) näher eingegangen.

### 5.1.7 Konzepte der Katalysatorregeneration

Die Untersuchungen der unterschiedlichen Betriebsphasen des Reformers haben gezeigt, dass die Rußbildung auf dem Reformerkatalysator nicht zu vermeiden ist [Kap. 6.2.2]. Wird der Reformer ohne Regeneration abgefahren, verursachen die Rußablagerungen erhebliche Probleme beim Neustart des abgekühlten Reformers. Da der Reformer in der Brennerphase überstöchiometrisch mit Luft betrieben wird, reagiert die überschüssige Luft mit dem Ruß. Die Temperaturen auf dem Katalysator können auf über 1000 °C steigen. Dies kann zur Versinterung des Katalysators in Hotspotbereichen führen. Aus diesem Grund ist eine Regenerationsphase nötig, die die Rußvergasung vor dem Abfahren des Reformers soweit gewährleistet, dass das System ohne Zerstörung des Katalysators gestartet werden kann.

Für das bisherige System ist zunächst eine Regenerationsphase durch Abbrand des Rußes mit Luft während des Abfahrvorgangs realisiert worden. Da jedoch durch die Zugabe von Luft die Anode gleichzeitig oxidiert werden kann, was zu irreversiblen Schädigungen führen kann, erscheint dieses Konzept für das spätere System als nicht geeignet [12].

Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei neue Regenerationskonzepte ausgearbeitet und auf ihre Machbarkeit hin untersucht.

### Katalysatorregeneration während des Reformerbetriebs

Die Regenerationsuntersuchungen gliedern sich in die in Abbildung 5.9 gezeigten Phasen.

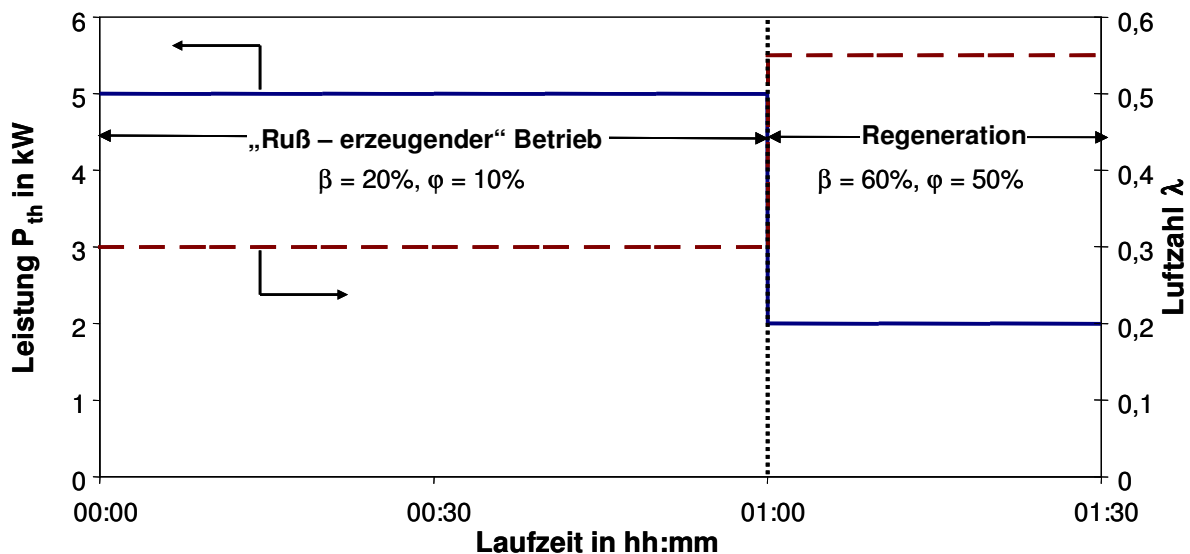


Abbildung 5.9: Versuchsverlauf zur Überprüfung des Regenerationskonzeptes

Der „Ruß - erzeugende“ Betrieb soll einen möglichst ungünstigen Reformerbetrieb wiedergeben, bei dem auf dem Katalysator Ruß abgelagert wird. An diese Phase schließt sich die Regenerationsphase an, die durch die Erhöhung des Anodenabgasrücklaufverhältnisses und der Luftzahl bei niedriger Reformierleistung realisiert wird. Bei diesen Bedingungen sollte sich ein hoher Wasserdampfanteil im Reformier einstellen, mit dem der Ruß idealerweise vergast werden kann. Ergebnisse hierzu finden sich in Kap. 6.2.3.

### Katalysatorregeneration während der Brennerphase

Dem Regenerationskonzept während der Brennerphase liegt folgende Idee zu Grunde. Aufgrund der stark exothermen Rußoxidationsreaktionen auf dem Katalysator wird Wärme frei, die abgeführt werden muss, um den Katalysator nicht zu schädigen. Dafür wird die Luftzahl so stark angehoben, dass die durch die exotherme Reaktion freiwerdende Wärme durch den Luftüberschuß abgeführt wird. Sollte die Katalysator-

temperatur infolge der Inertisierung stark abfallen, wird der Temperaturabfall nun mit einer Nachregelung der Reformerleistung kompensiert. Mit diesem Konzept ist es möglich, einerseits den auf dem Katalysator abgelagerten Ruß vollständig abzubrennen und andererseits den Katalysator auf die gewünschte Betriebstemperatur zu bringen.

Eine Reoxidation der Anode durch den im Brenngas enthaltenen Sauerstoff kann ausgeschlossen werden, da davon auszugehen ist, dass die Anodentemperatur unterhalb der kritischen Oxidationstemperatur von ca. 300 °C liegt.

Das Konzept wird zunächst hinsichtlich der Machbarkeit untersucht. Ergebnisse hierzu finden sich in Kap. 6.2.3.3.

## **5.2 Grundlagenuntersuchungen an einer Laborapparatur**

### **5.2.1 Anlagenbeschreibung**

Die Messungen wurden an einer Laborapparatur mit einem kontinuierlich durchströmten Rohrreaktor durchgeführt. Die Versuchsanlage besteht aus den Grundeinheiten: Gasdosierung mit Sättiger, Reaktor und Analytik (Abbildung 5.10).

Das Trägergas  $N_2$  kann mit Hilfe eines Sättigers mit n-Hexadekan beladen werden. Dem Stickstoff-Hexadekan-Gasgemisch wird vor dem Reaktor synthetische Luft zugemischt, und es durchströmt anschließend den Reaktor von oben nach unten (Kap. 5.2.3). Nach dem Reaktor befindet sich ein Online-Gaschromatograph, mit dem die im Produktgas enthaltenen Restkohlenwasserstoffe analysiert werden können (Kap. 5.2.4). Das Produktgas wird anschließend über eine dreistufige Kühlfalle auf ca. 0 °C abgekühlt. In der Kühlfalle werden das nicht umgesetzte Hexadekan und Wasser auskondensiert. Die Analyse auf die verbliebenen Permanentgase ( $H_2$ , CO,  $CO_2$ ) nach der Kondensation erfolgt durch ein nichtdisperses Infrarot-Absorptions-Spektrometer.

Die Leitungen, Hähne und Ventile nach dem Sättiger bis zu den Kühlfällen werden mit nach außen isolierten Heizdrahtwicklungen auf 250 °C beheizt, um die Kondensation von Edukten und Produkten zu vermeiden. Die Heizdrahtwicklungen werden in vier Regelkreise unterteilt, die getrennt voneinander geregelt werden.

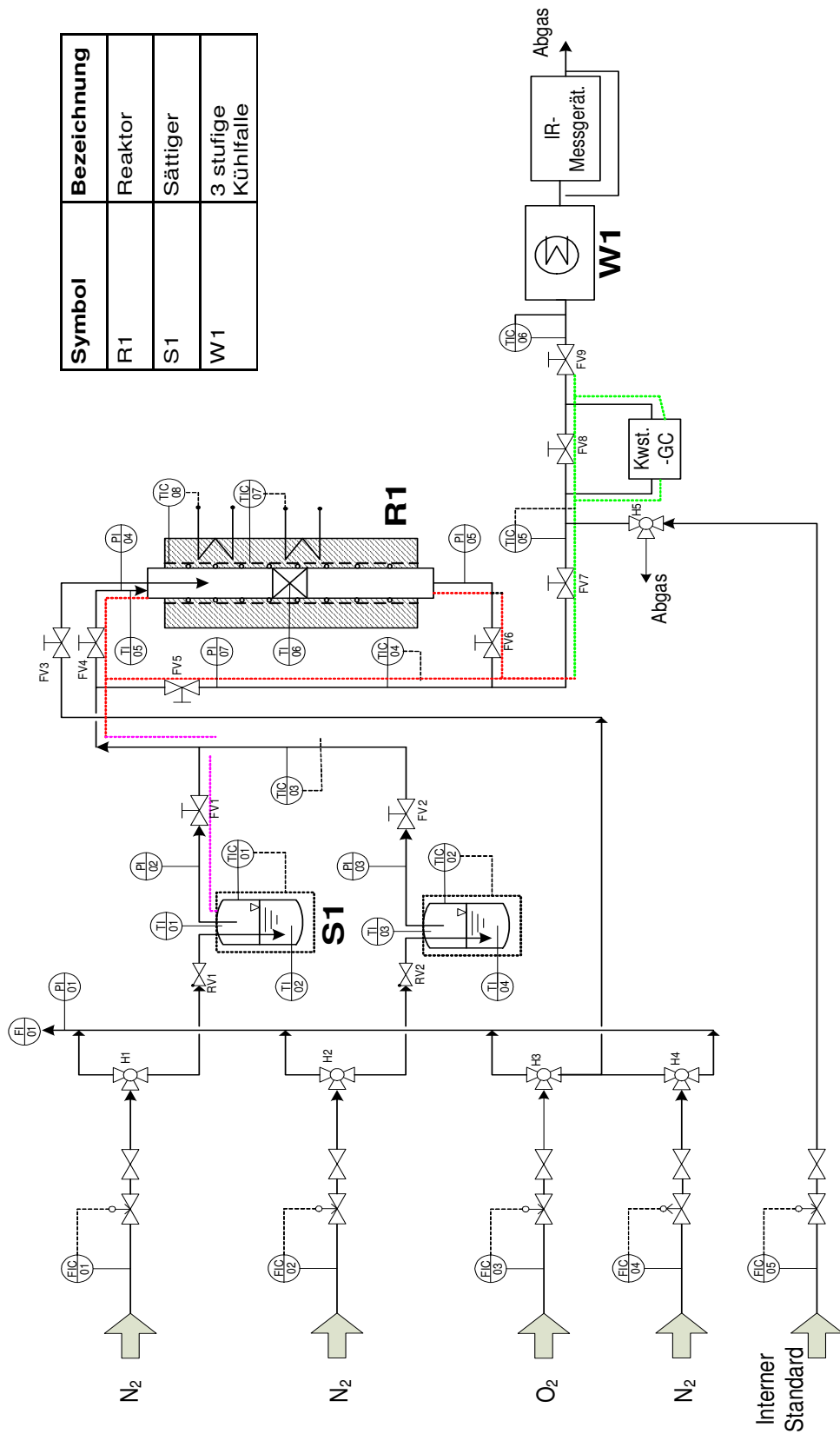


Abbildung 5.10: Verfahrensfliessbild der Versuchsanlage für die Umsetzung flüssiger Kohlenwasserstoffe

## 5.2.2 Sättiger

Für den Hexadekan-Sättiger wurde ein Thermostat der Fa. Lauda (Typ: Ks 20) verwendet. Der Sättiger (Edelstahl, Werkstoff-Nr.:1.4571) besitzt einen Doppelmantel (siehe Abbildung 5.11). Um den gewünschten Dampfdruck einzustellen, ist der Sättiger mit Öl auf die notwendigen Temperaturen der Flüssigkeit thermostatisiert. Zusätzlich ist der Gasraum oberhalb der Flüssigkeit von außen elektrisch beheizt, um eine Abkühlung bzw. eine Kondensation des Gasgemisches zu verhindern. Das Trägergas durchströmt den Sättiger von unten nach oben, wobei die im Sättiger befindlichen Glasfüllkörper eine ideale Vermischung gewährleisten sollen. Zur Kontrolle der Temperatur wurden im Öl, in der Flüssigkeit und im Gasraum Thermoelemente eingebaut.

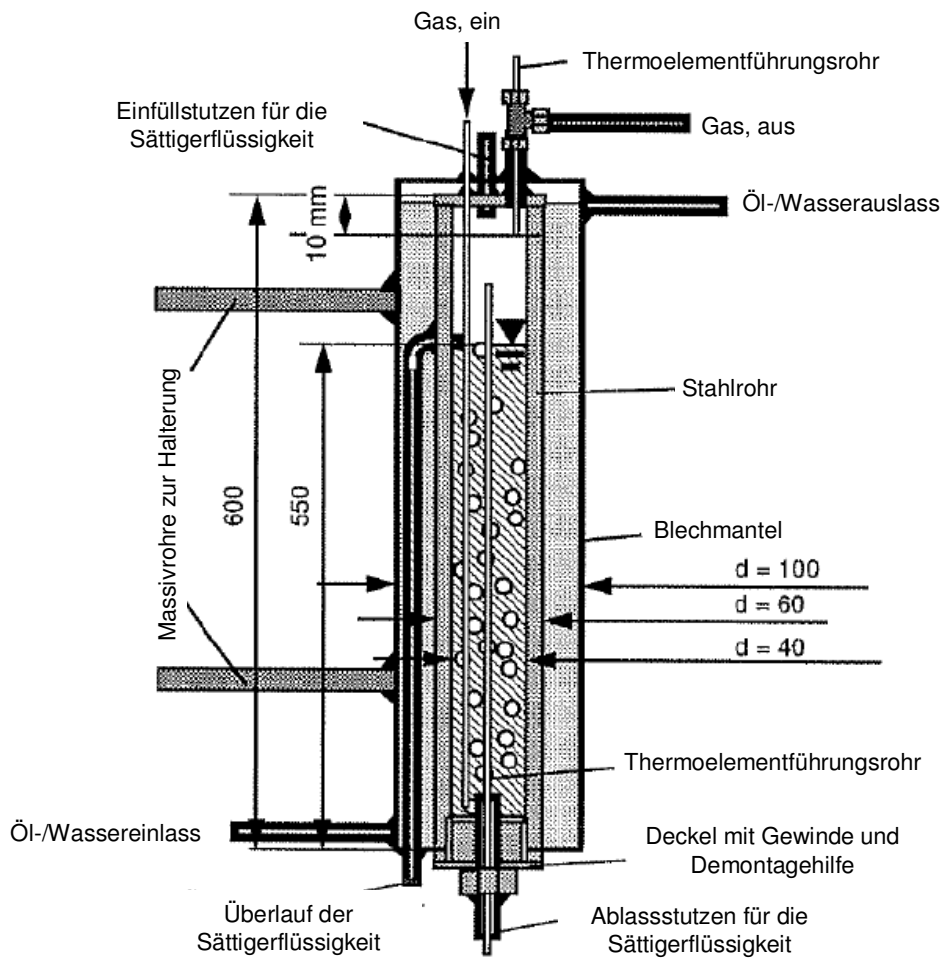


Abbildung 5.11: Längsschnitt des Flüssigkeits-Sättigers



Für die Überprüfung des Sättigungsgrades strömt das mit der Modellkomponente gesättigte Trägergas durch drei Kühlfallen, in denen das Hexadekan vollständig auskondensiert wird. Bei den Überprüfungen wurde der Trägergasvolumenstrom von 0,15 bis 1,4 l/min (bei Normbedingung) variiert, während die Flüssigkeitstemperatur im Sättiger konstant gehalten wurde. In Abbildung 5.12 ist der Sättigungsgrad über dem Volumenstrom aufgetragen. Aufgrund der niedrigeren Verweilzeit, sinkt der Sättigungsgrad mit zunehmendem Volumenstrom des Trägergases. Des Weiteren gilt zu beachten, dass mit zunehmendem Trägergasvolumenstrom der Druckverlust steigt und sich somit ein höherer Überdruck im Sättiger einstellt. Dies wurde bei der Auswertung mit dem entsprechenden Dampfdruck mitberücksichtigt. Jede Messung wurde dreimal wiederholt und aus dem Mittelwert der Ergebnisse der Sättigungsgrad ermittelt. Es ergab sich bei den Messungen eine max. Abweichung von bis zu 2 % (siehe Anhang 11.3.1).

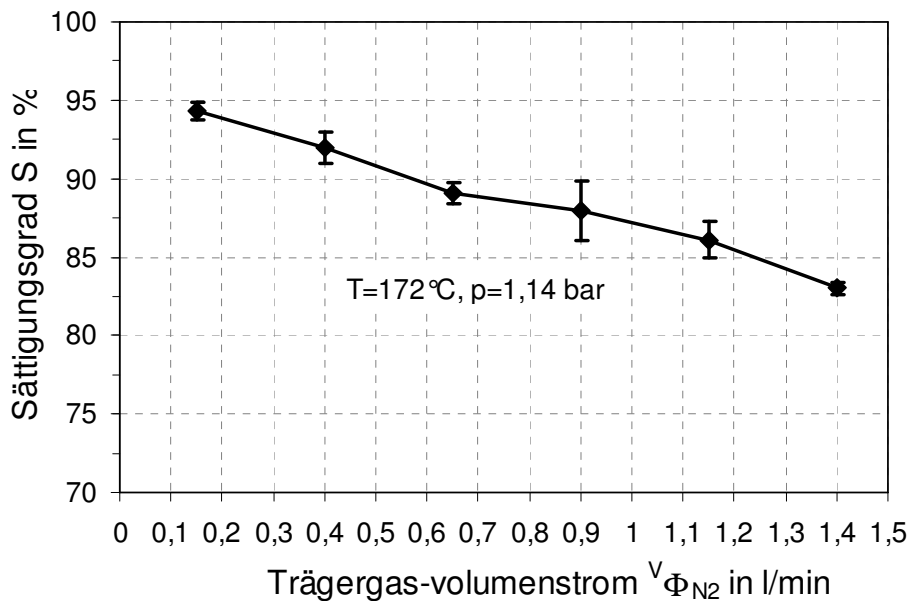


Abbildung 5.12: Sättigungsgrad von Hexadekan in Stickstoff

### 5.2.3 Reaktor

Der Reaktor besteht aus einem 600 mm langen Keramikrohr (Fa. Friatec, Degussit Al23) mit 8 mm Innendurchmesser (siehe Abbildung 5.13, linkes Bild, Reaktorkonzept I). Die Abdichtung des Keramikrohrs mit der Reaktorverschraubung erfolgt durch Graphitschnüre. Der von oben durchströmte Reaktor wird von außen mit zwei regelbaren (PID-Regler, Eurotherm) elektrischen Öfen beheizt. Zusätzlich ist das Reaktorrohr mit Glaswolle isoliert und von einem Blechmantel umhüllt, damit die Verlustwärme so gering wie möglich gehalten wird. Aufgrund des kleinen Innendurchmessers des Rohres (8 mm) war es nicht möglich, den Monolithkatalysator für die Aufnahme eines Thermoelements zu durchbohren ohne ihn zu zerstören. Daher konnte kein axiales Temperaturprofil entlang des Katalysators ermittelt werden.

#### Reaktorkonzept II: Voruntersuchungen

Für Voruntersuchungen wurde zunächst ein Reaktor mit einem Durchmesser von 20 mm verwendet, der von außen nur mit einem regelbaren elektrischen Ofen beheizt wurde. Das Modellgemisch und die synthetische Luft wurden getrennt dem Reaktor zugeführt, um unerwünschte Vorreaktionen zu vermeiden. Über einen Gasverteiler wurde die synthetische Luft 60 mm vor dem 5 mm langen Monolithkatalysator dem Modellgemisch senkrecht zur Strömungsrichtung zugegeben, um so eine möglichst gute Vermischung zu erreichen.

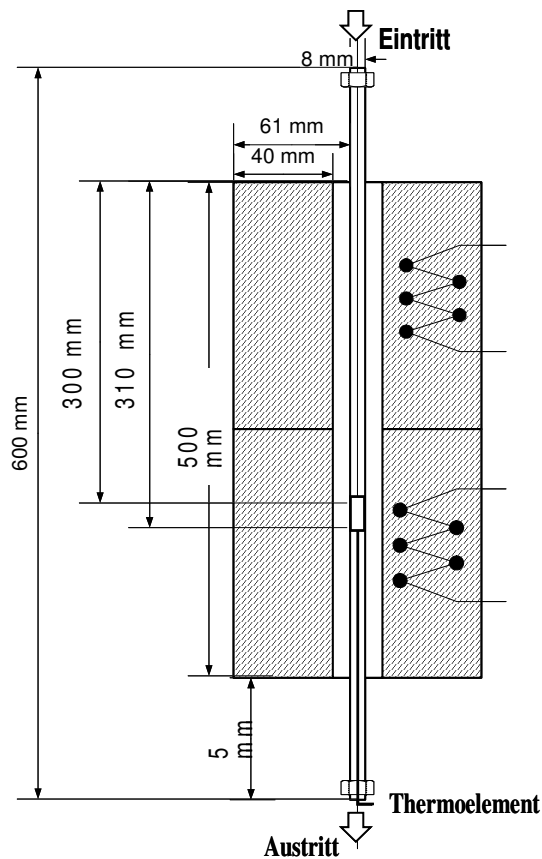
Reaktorkonzept I:

Katalysatorhöhe: 10 mm

Durchmesser: 8 mm

Temperatur: bis 950 °C

$V_{\Phi_{\text{Edukt}}}$ : 1,55 bis 6 l/min NTP



Reaktorkonzept II

Katalysatorhöhe: 5 mm

Durchmesser: 20 mm

Temperatur: bis 910 °C

$V_{\Phi_{\text{Edukt}}}$ : 0,55 bis 2,7 l/min NTP

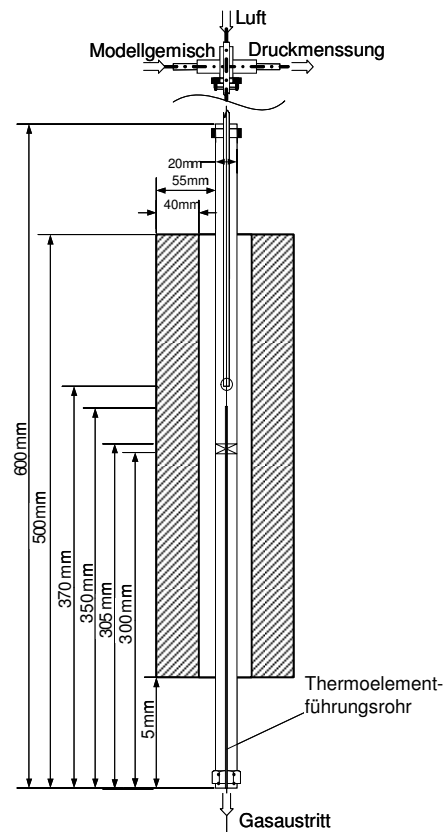


Abbildung 5.13: Schematischer Aufbau des CPOX Reaktors. Rechtes Bild: Konzept II, Linkes Bild: Konzept I. (unterschiedliche Maßstäbe !)

## 5.2.4 Gasanalytik

Die Analytikeinheit besteht aus einem Gaschromatograph für die Analyse der organischen Kohlenwasserstoffe bis zu C-20 (Online-KWST.-GC, HP 5890A), der mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) ausgestattet ist. Zusätzlich steht eine Analytikeinheit zur Messung von CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> zur Verfügung. Mit dem KWST-GC kann, im Gegensatz zum Analytikgerät des halbtechnischen Reformerteststands, ein Abgasteilstrom online analysiert werden.

Da an der Laborapparatur die Analyse höherer Kohlenwasserstoffe von großer Bedeutung ist, muss daher die eingesetzte Trennsäule in der Lage sein, die höheren Kohlenwassermoleküle klar zu trennen, wobei auch gleichzeitig die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe ebenfalls ausreichend aufgeschlüsselt werden müssen. Der GC wurde mit gasförmigem Toluol kalibriert. Für jedes Konzentrationsniveau wurden mindestens 4 Messungen durchgeführt. Die Flächen unter den Peaks wurden vom Rechner bestimmt. Diese Daten wurden dann von der Software zur Erstellung der Kalibrierkurve verwendet. In Abbildung 5.14 (rechtes Bild) ist die Kalibrierkurve und im linken Bild der Vergleich mit den Messergebnissen aus dem Wiegen wiedergegeben. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung im niedrigeren Konzentrationsbereich.

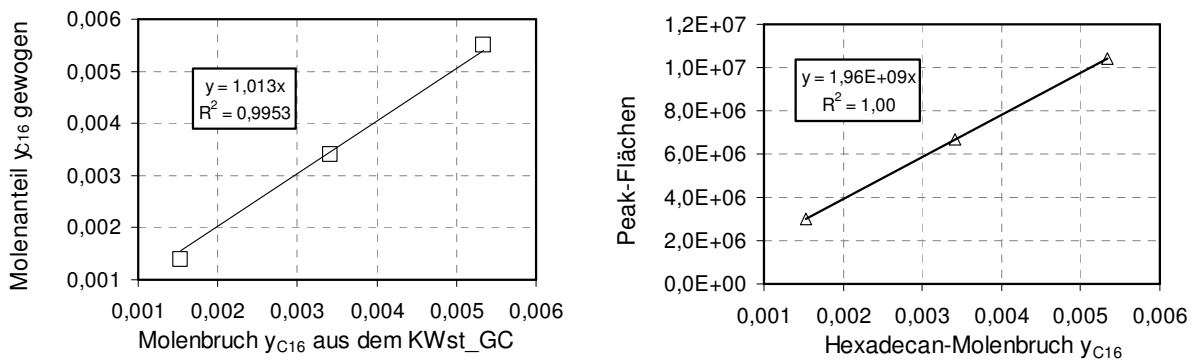


Abbildung 5.14: Auswertungsgerade des KWST.-GCs (HP 5890A) für Hexadecan (rechtes Bild) und Vergleich der Messergebnisse zweier unterschiedlicher Messverfahren (linkes Bild)

## 5.3 Versuchsauswertung

### 5.3.1 Bestimmung der Rußmenge

Nach dem Betrieb wird der Reformier abgefahren und dabei mit Stickstoff gespült, um CO<sub>2</sub> und CO vollständig aus dem Reformier und der Rohrleitung zu entfernen (Abbildung 5.15). Beim Erreichen der unteren Rußzündgrenztemperatur von 530 °C auf dem Katalysator, welche in Vorversuchen bestimmt wurde, wird dem Reformier Luft zugegeben. Solange diese untere Zündgrenztemperatur nicht unterschritten wird, wird der abgelagerte Ruß abgebrannt.

Während des Abbrandvorgangs werden die CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen kontinuierlich aufgezeichnet und der Abgasvolumenstrom gemessen. Durch Integration der entstehenden Stoffmengenkurven (Abbildung 5.15) lässt sich die Gesamtmenge an Ruß mit der folgenden Funktion berechnen:

$$N_{\text{Ruß}} = V \cdot \Phi_{\text{Abgas}} \cdot \int_0^{t_{\text{Abbrand}}} (y_{\text{CO}}(t) + y_{\text{CO}_2}(t)) dt \quad (5-1)$$

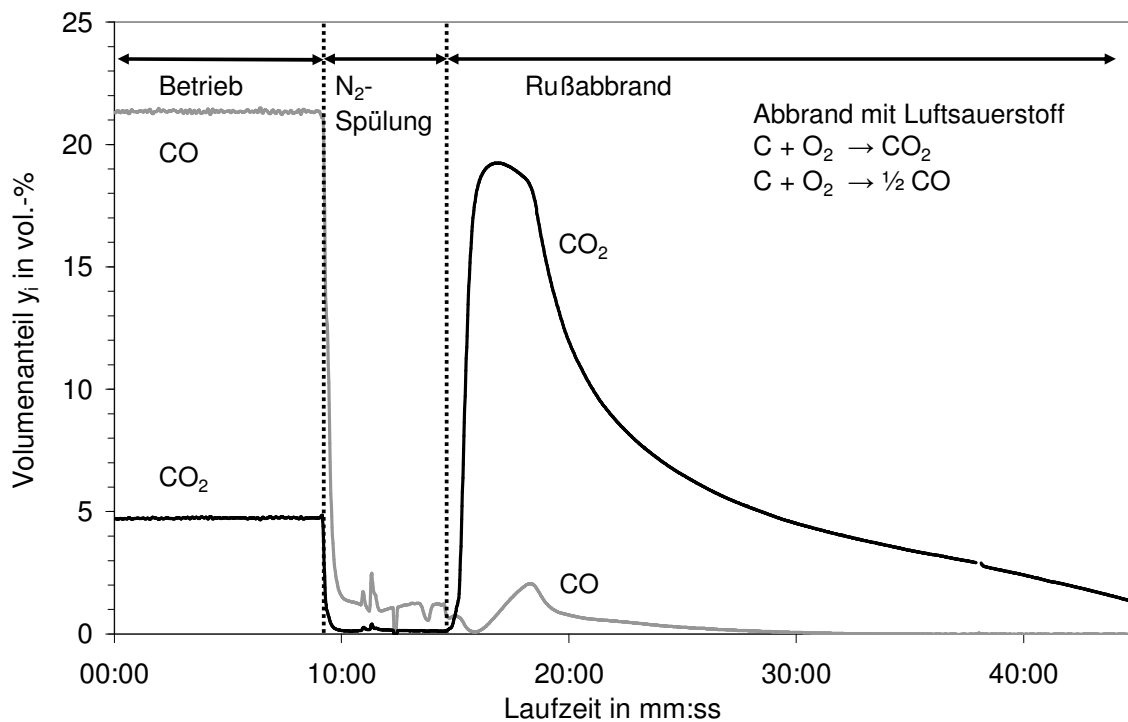


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung der CO-, CO<sub>2</sub>-Konzentrationsverläufe beim Rußabbrand

### 5.3.2 Reaktormodell

Die Verweilzeitverteilung in einem realen Reaktor liegt zwischen der eines idealen Rührkessels und der eines idealen Pfropfstromreaktors. Für Strömungsrohrreaktoren wird das Dispersionsmodell verwendet, um eine Aussage über die Verweilzeitverteilung zu treffen [102]. Die Kenngröße, die das Verweilzeitverhalten beschreibt, ist die einheitenlose Bodenstein-Zahl Bo (Gl. 5-2).

$$Bo = \frac{v \cdot L}{D_{ax}} \quad (5-2)$$

Sie gibt das Verhältnis der Stofftransportströme von Konvektion und Dispersion im Reaktor an. Für  $Bo=0$  ergibt sich ein idealer Rührkessel, für  $Bo>100$  kann näherungsweise mit dem Modell einer Kolbenströmung gerechnet werden [102]. Der axiale Dispersionskoeffizient  $D_{ax}$  kann nach einer Theorie von Taylor und Aris wie folgt berechnet werden.

$$D_{ax} = D_m + \frac{v^2 \cdot d_{hydr}^2}{192 \cdot D_m}, \text{ für } 1 \leq Re \leq 2000 \quad (5-3)$$

Der molekulare Diffusionskoeffizient entspricht hier dem binären Diffusionskoeffizient, der nach Fuller, Schettler und Giddings mit folgendem Ansatz abgeschätzt werden kann [103].

$$D_{ij} = \frac{1,013 \cdot 10^{-7} \cdot T^{1,75} \cdot \left( \frac{1}{\tilde{M}_i} + \frac{1}{\tilde{M}_j} \right)^{0,5}}{p \cdot \sqrt{2} \left[ \left( \sum \Delta v_i \right)^{1/3} + \left( \sum \Delta v_j \right)^{1/3} \right]^2}, \text{ für } i = C, H \text{ und } j = N_2, O_2 \quad (5-4)$$

Die berechnete Bodenstein-Zahl liegt mit einem Wert von 14 (Anhang, Tabelle 11-7 und Tabelle 11-8) im Bereich eines Rührkessels.

### Kinetischer Ansatz

In der Reaktionskinetik wird zwischen intrinsischen und effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten unterschieden. Die intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeiten werden bei Systemen beobachtet, in denen keine Transporthemmung auftreten. Die effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten werden dagegen aufgrund der Transporthemmung besonders bei heterogenen Systemen beobachtet.

In dieser Arbeit soll ein einfacher reaktionskinetischer Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit verwendet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird in Abhängigkeit von leicht zugänglichen Parametern wie Temperatur, Druck und Hexadekankonzentration ermittelt. Für die CPOX wurde bezüglich Hexadekan folgender vereinfachter formalkinetischer Ansatz gewählt:

$$r = -k(T) \cdot C_{C_{16}H_{34}}^n \quad (5-5)$$

Um die Bestimmungsgleichung für die Reaktionsordnung zu erhalten, wird eine integrale Hexadekan-Stoffbilanz um den Katalysator erstellt, wobei von folgenden Annahmen ausgegangen wird:

- keine Änderung des Volumenstroms
- ideales Gasverhalten
- konstante Reaktortemperatur
- keine radiale Diffusion
- stationärer Zustand

Daraus ergibt sich nach [102] für den Rührkessel folgende Auslegungsgleichung:

$$U = \frac{k(T) \cdot c_i^n \cdot \tau}{c_{0,i}} \quad (5-6)$$

Nach Logarithmieren der Gl. 5-6 lässt sich nach Ermittlung von k und U aus den Messwerten die Reaktionsordnung bestimmen:

$$n \cdot \log(c_i) = \log\left(\frac{c_{0,i} \cdot U_i}{k(T) \cdot \tau}\right) \quad (5-7)$$

## 6 Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Messergebnisse der Grundlagenuntersuchung

*Im Folgenden werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an der Laborapparatur dargestellt, in denen die Auswirkung der Parameter Temperatur, Verweilzeit, O/C-Verhältnis und Eingangskonzentration auf den Hexadekan-Umsatz bzw. die Produktzusammensetzung aufgezeigt und diskutiert wird. Anschließend wird mit Hilfe des in Kap. 5.3.2 beschriebenen Ansatzes versucht, die experimentellen Ergebnisse nachzubilden.*

*Zur besseren Übersicht sind Kohlenwasserstoffe mit bis zu vier Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstofffraktion  $C_{1-4}$  zusammengefasst. Analog sind höhere KWst in den Fraktionen  $C_{5-7}$ ,  $C_{8-10}$  und  $C_{11-15}$  zusammengefasst.*

#### 6.1.1 Einfluss der Katalysatortemperatur

In Abbildung 6.1 ist zu sehen, dass der Hexadekanumsatz nahezu exponentiell mit zunehmender Temperatur steigt. Es kann also angenommen werden, dass innerhalb 650-850 °C keine Reaktionshemmung durch äußeren Stofftransport stattfindet, siehe Abschätzung in Kap. 11.4.2.

Weiterhin zeigt sich, dass mit zunehmender Temperatur die  $H_2$ - und die  $CO$ -Ausbeute im Produktgas steigt, während gegenläufig, wie zu erwarten, der  $CO_2$ -Anteil stetig sinkt. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass mit zunehmender Umsetzung des Hexadekans bei gleich bleibendem Sauerstoff-Angebot stöchiometrisch weniger Sauerstoff für die vollständige Oxidation zu  $CO_2$  übrig bleibt. Ebenfalls steigt die Ausbeute der  $C_{1-4}$  Kohlenwasserstoffe mit zunehmender Temperatur (Abbildung 6.1). Dies liegt daran, dass durch die Temperaturerhöhung verstärkt Crack-Reaktionen ablaufen und mehr kurzkettige Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Bei konstanter Verweilzeit und konstantem Sauerstoffangebot werden die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe verstärkt zu  $CO$  umgesetzt.



Dies zeigt sich bei der Auftragung der Anteile der höheren Kohlenwasserstoffe (Abbildung 6.2), die mit zunehmender Temperatur zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden. Ab einer Temperatur von 760 °C wird die höhere KWst.-Fraktion C<sub>11-15</sub> stärker umgesetzt als die KWst.-Fraktionen C<sub>5-7</sub> und C<sub>8-10</sub>.

Die Ausbeuten der Kohlenwasserstoff-Fraktionen C<sub>8-10</sub> und C<sub>5-7</sub> erreichen ihre Maxima erst bei höheren Katalysatortemperaturen. Die Verschiebung der Maxima spiegelt die unterschiedliche Reaktivität dieser Kohlenwasserstoffgruppen in folgender Reihenfolge wieder: C<sub>5-7</sub> < C<sub>8-10</sub> < C<sub>11-15</sub>, was sich mit der schwächeren C-C Bindung der höheren Kohlenwasserstoffe gegenüber niedermolekularen Kohlenwasserstoffen erklären lässt.

Durch Auftragung der Produktselektivität als Funktion des Hexadekanumsatzes (Abbildung 6.3) wird ein weiterer Effekt deutlich. Die Selektivität des umgesetzten Hexadekan zu C<sub>11-15</sub> Aufbauprodukten ist näherungsweise konstant bei zunehmendem Umsatz bis zu 82 %. Dies bedeutet, dass unabhängig vom Hexadekanumsatz und von der Reaktionstemperatur scheinbar immer der gleiche Anteil an Hexadekan zu C<sub>11-15</sub> Aufbauprodukten umgesetzt wird. Von den kurzkettigen Kohlenwasserstoffen werden bevorzugt C<sub>1-4</sub> und C<sub>5-7</sub> Kohlenwasserstoffe und - schwächer ausgeprägt – C<sub>8-10</sub> gebildet.

Versuchsbedingungen:  $\tau=1,83$  ms;  $\lambda=0,37$ ;  $O/C= 1,13$ ;  $y_{C_{16}H_{34,0}}=0,006$ ;  $p=1,14$ bar

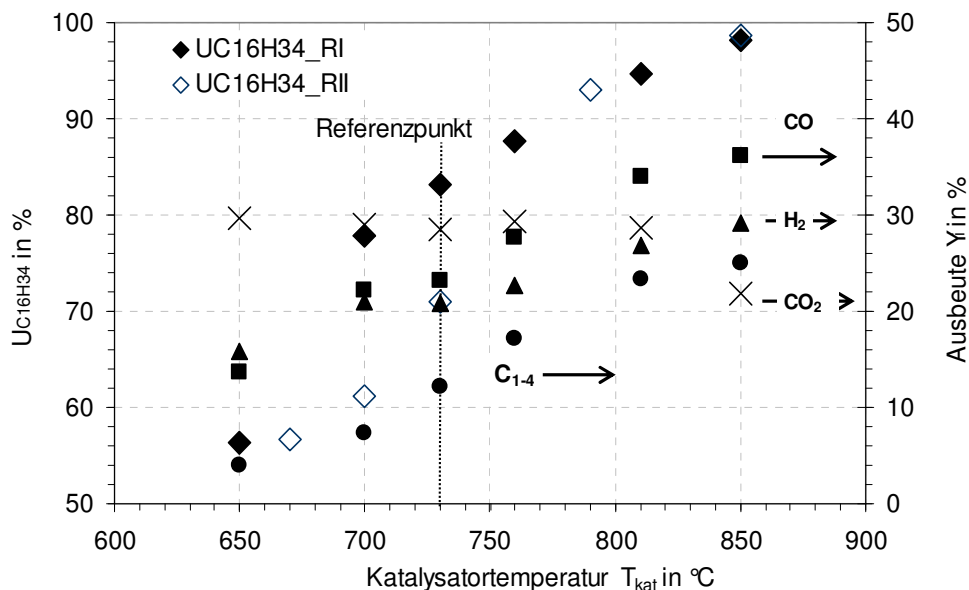


Abbildung 6.1: Produktausbeuten und Umsatz von Hexadekan in Abhängigkeit der Temperatur

Versuchsbedingungen:  $\tau=1,83$  ms;  $\lambda=0,37$ ;  $O/C= 1,13$ ;  $y_{C_{16}H_{34,0}}=0,006$ ;  $p=1,14$ bar

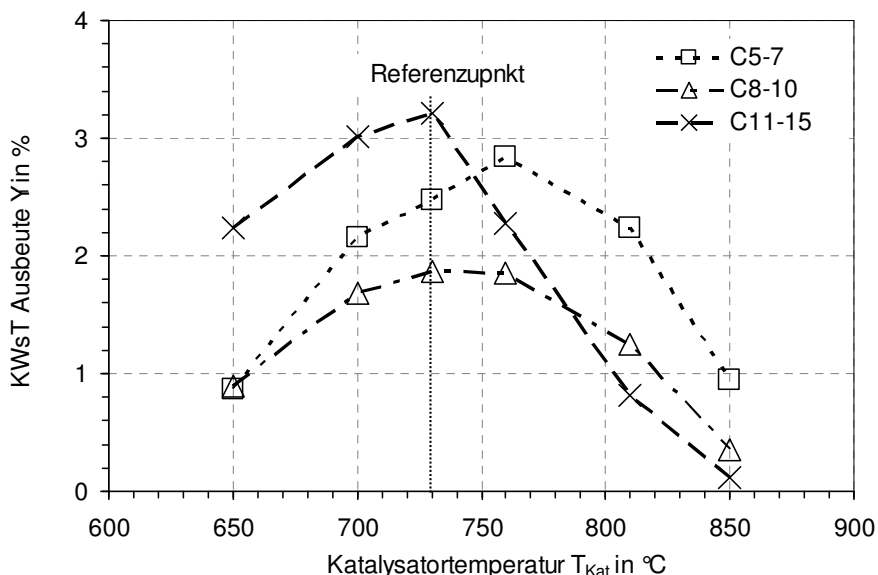


Abbildung 6.2: Verschiebung des Maximums der KWsT Ausbeute unterschiedlicher Kohlenwasserstofffraktionen bei der Umsetzung von Hexadekan

Versuchsbedingungen:  $\tau=1,83$  ms;  $\lambda=0,37$ ;  $O/C=1,13$ ;  $y_{C_{16}H_{34,0}}=0,006$ ;  $p=1,14$  bar

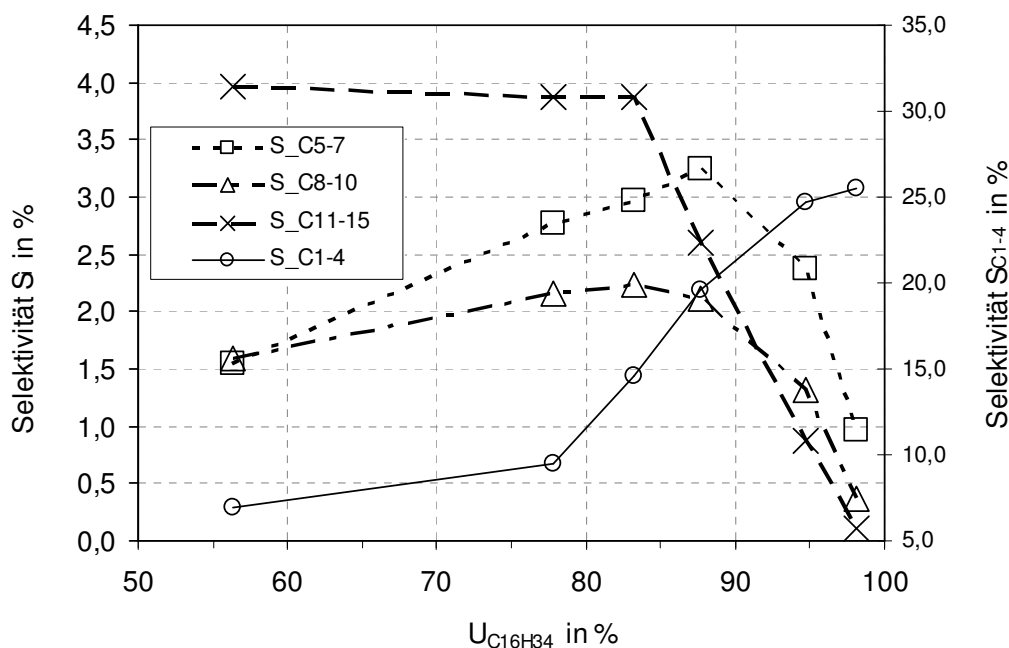


Abbildung 6.3: Näherungsweise konstante Bildung von C<sub>11-15</sub> Aufbauprodukten bei Umsätzen zwischen 55 - 82 %

### 6.1.2 Einfluss der Verweilzeit

Der Umsatz steigt mit der Verweilzeit an und ist ab einer Verweilzeit von  $\tau=4,13$  ms mit 97% nahezu vollständig (Abbildung 6.4). Bei der kürzesten Verweilzeit werden 62 % Hexadekan umgesetzt. Ab einer Verweilzeit von 3,1 ms steigt der Umsatz deutlich langsamer an. Aus dem Verlauf lässt sich schließen, dass keine äußere Transporthemmung stattfindet.

Für sehr kurze Verweilzeiten läuft offenbar in großem Umfang die Totaloxidation ab (Abbildung 6.4), sodass Hexadekan verstärkt zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O umgesetzt wird (Abbildung 6.5). Dies deckt sich auch sehr gut mit experimentellen Daten, die aus der Literatur [20] bekannt sind. Mit zunehmender Verweilzeit wird zunehmend Hexadekan gecrackt. Die Ausbeute an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (< 10%) zeigt, dass mit zunehmender Verweilzeit Crack- und Reformierungsreaktionen wohl parallel ablaufen. Bei gleich bleibendem Hexadekanumsatz werden dann zunehmend die Kohlenwasserstoffe nach Gl. 3-2 mit Wasserdampf zu CO umgesetzt. Dies zeigt sich am

Anstieg der Wasserstoff- und der CO-Ausbeute, die bei 60% bzw. 70% liegen (Abbildung 6.4).

In Abbildung 6.6 werden die Ausbeuten der in der Kohlenstofffraktion  $C_{1-4}$  enthaltenen Kohlenwasserstoffe näher betrachtet. Aufgetragen sind jeweils die Kohlenstofffraktion mit der entsprechenden C-Zahl. Zu erkennen ist, dass bei allen C-Zahl-Fractionen nach Durchlaufen eines Maximums bei etwa  $\tau = 1,5$  ms die Ausbeuten abnehmen. Dies zeigt sich am deutlichsten bei der  $C_2$ -Fraktion, die auch die Fraktion mit der größten Ausbeute darstellt. Weiterhin wird in dieser Auftragung sichtbar, dass bevorzugt  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Die Ausbeute zu Methan ist am schwächsten.

Versuchsbedingungen:  $T_{\text{kat}}=730\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\lambda=0,37$ ;  $O/C=1,13$ ;  $y_{C_{16}H_{34,0}}=0,006$ ;  $p=1,14\text{ bar}$

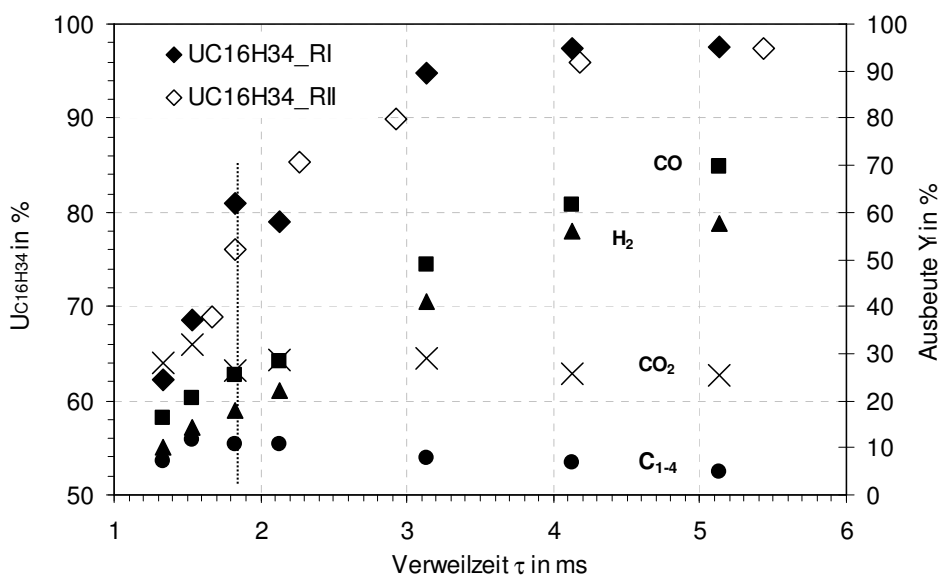


Abbildung 6.4: Produktausbeuten bei der Umsetzung von Hexadekan in Abhängigkeit der Verweilzeit  $\tau$

Versuchsbedingungen:  $T_{\text{kat}}=730\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\lambda=0,37$ ;  $\text{O/C}=1,13$ ;  $y_{\text{C}_{16}\text{H}_{34,0}}=0,006$ ;  $p=1,14\text{ bar}$

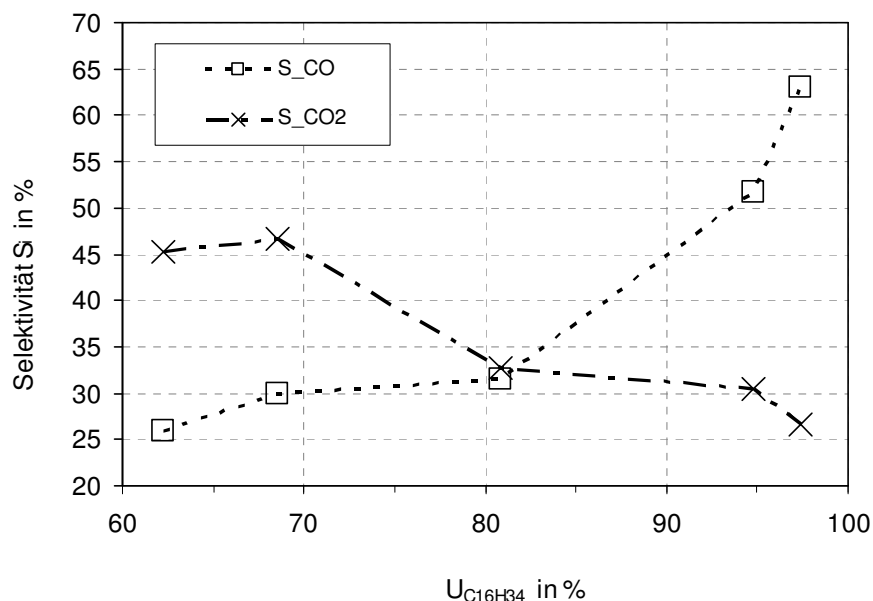


Abbildung 6.5: Totaloxidation von Hexadekan zu  $\text{CO}_2$  bei Umsatzgraden  $<80\%$  und Reformierung zu  $\text{CO}$  bei Umsatzgraden  $>80\%$

Versuchsbedingungen:  $T_{\text{kat}}=730\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\lambda=0,37$ ;  $\text{O/C}=1,13$ ;  $y_{\text{C}_{16}\text{H}_{34,0}}=0,006$ ;  $p=1,14\text{ bar}$

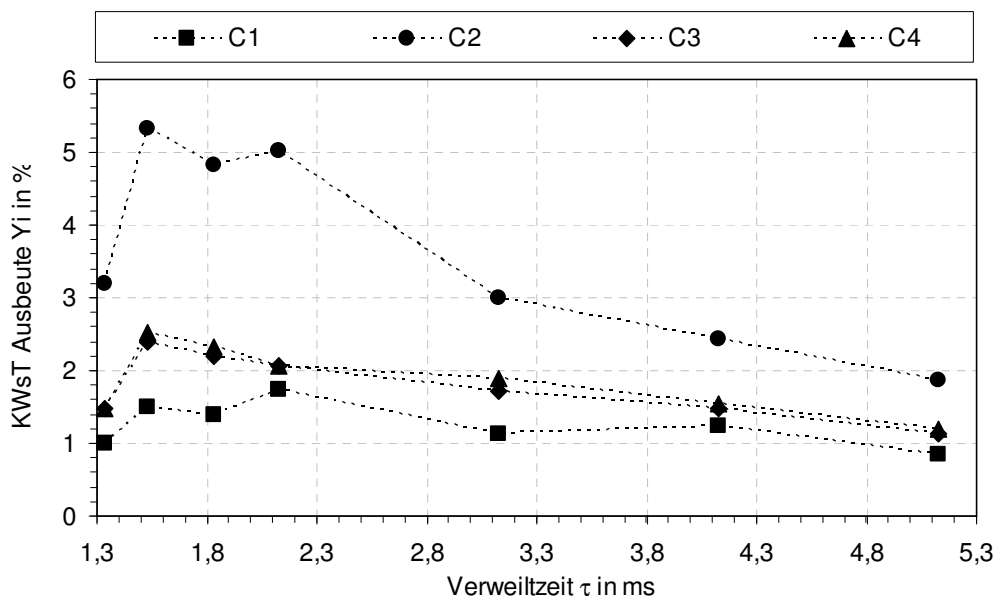


Abbildung 6.6: Hauptprodukte der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe bis C4 bei der Umsetzung von Hexadekan

### 6.1.3 Einfluss des O/C-Verhältnisses

#### Einfluss des O/C-Verhältnis bei 730 °C

Es zeigt sich ein sehr geringer Einfluss des O/C-Verhältnisses auf den Hexadekansatz. Der Umsatz steigt erst langsam bis zu  $O/C=1,133$ . Nach  $O/C=1,133$  nimmt der Umsatz un stetig zu und steigt monoton langsam weiter (Abbildung 6.7). Die Ausbeute kleiner KWst. nimmt mit zunehmendem O/C-Verhältnis stetig zu.

Die Ausbeute der Kohlenwasserstoff-Fractionen  $C_{11-15}$  und  $C_{8-10}$  steigt bis  $O/C=1,041$  zunächst an, um dann mit weiter zunehmendem O/C-Verhältnis wieder abzunehmen (Abbildung 6.9, linkes Bild). Dabei werden die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe  $C_{1-4}$  und  $C_{5-7}$  gebildet, wie deren stetige Zunahmen in Abbildung 6.7 und Abbildung 6.9 (linkes Bild) zeigen. Eine Erklärung dafür ist, dass bei kleineren Luftzahlen konkurrierende Crack-, partielle und vollkommene Oxidationsreaktionen ablaufen. Mit zunehmendem Sauerstoffangebot läuft bevorzugt die vollkommene Oxidation ab.

Versuchsbedingungen:  $T_{\text{kat}}=730\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\tau=1,83\text{ ms}$ ;  $y_{\text{C}_{16}\text{H}_{34,0}}=0,006$ ;  $p=1,14\text{ bar}$

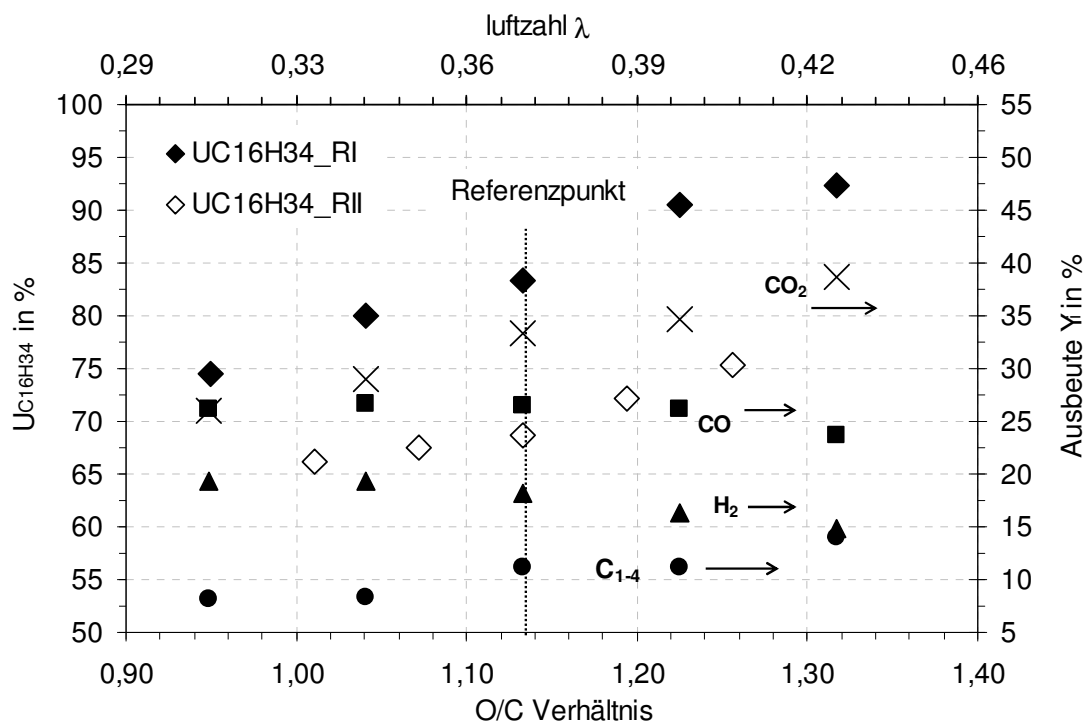


Abbildung 6.7: Verschiebung der partiellen Oxidation hin zur vollkommenen Oxidation bei der Umsetzung von Hexadecan mit zunehmendem Sauerstoffangebot bei 730 °C

### Einfluss des O/C-Verhältnisses bei 800 °C

Bei einer Katalysatortemperatur von 800 °C steigt der Umsatz mit steigendem O/C-Verhältnis von 92% stetig langsam auf 98% an und ist bereits auf einem hohen Niveau (Abbildung 6.8). Die CO-Ausbeute steigt zunächst leicht an, erreicht ein Maximum bei  $O/C=1,133$  und sinkt mit weiter zunehmendem O/C-Verhältnis. Die  $\text{CO}_2$ -Ausbeute dagegen nimmt wie zu erwarten stetig mit zunehmendem O/C-Verhältnis zu, da mit zunehmendem Sauerstoffangebot der Kohlenstoff verstärkt zu  $\text{CO}_2$  umgesetzt wird.

Unter diesen Versuchsbedingungen bilden sich mindestens 10% mehr CO, 7% mehr  $\text{H}_2$  und ca. 7% weniger  $\text{CO}_2$  als bei einer Temperatur von 730 °C. Die Ausbeute der KWst-Fraktion  $\text{C}_{1-4}$  bleibt nahezu konstant und ist nahezu doppelt so hoch wie bei 730 °C. Das liegt daran, dass die höheren KWst verstärkt zu kleineren KWst umgesetzt werden. Wie aus der Abbildung 6.9 zu sehen ist, betragen die Ausbeuten der Kohlenwasserstoff-Fraktionen  $\text{C}_{11-15^-}$  und  $\text{C}_{8-10}$  jeweils nur noch weniger als 1,5%

und liegen somit unterhalb der C<sub>5-7</sub> Kohlenwasserstoff-Fractionen. In Vergleich dazu wurden bei 730 °C Werten bis 4,63% bzw. 3,46% gemessen.

Versuchsbedingungen:  $T_{\text{kat}}=800\text{ °C}; \tau=1,83\text{ ms}; y_{\text{C}_{16}\text{H}_{34,0}}=0,006; p=1,14\text{ bar}$

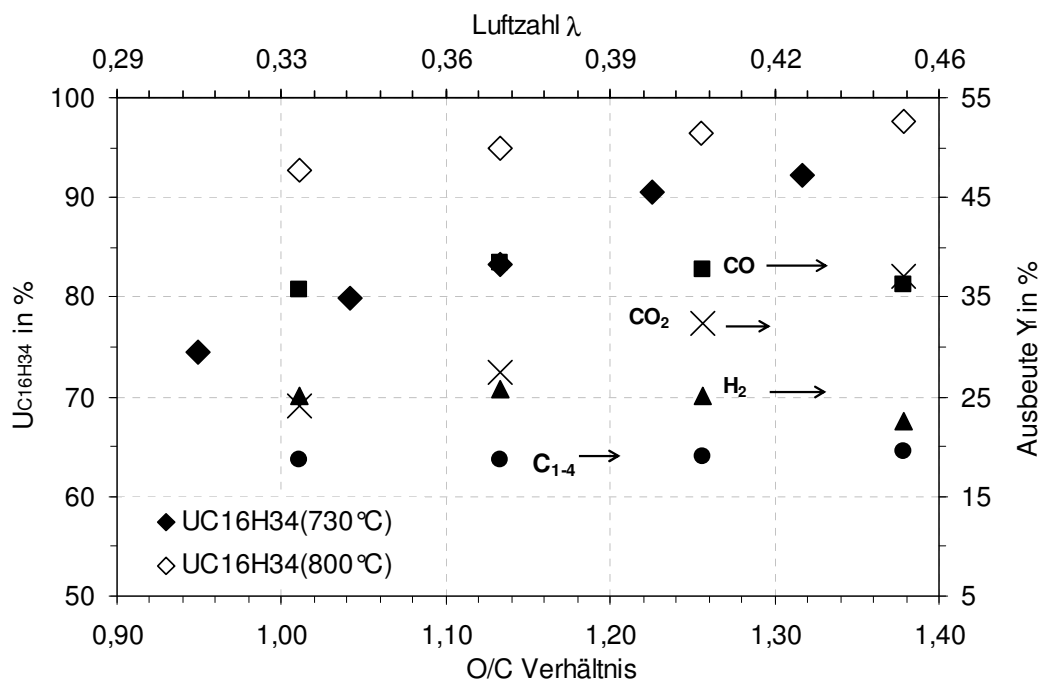


Abbildung 6.8: Einfluss des O/C-Verhältnisses auf den Hexadekanumsatz und der Produktausbeute bei 800 °C

Versuchsbedingungen:  $\tau=1,83\text{ ms}; y_{\text{C}_{16}\text{H}_{34,0}}=0,006; p=1,14\text{ bar}$

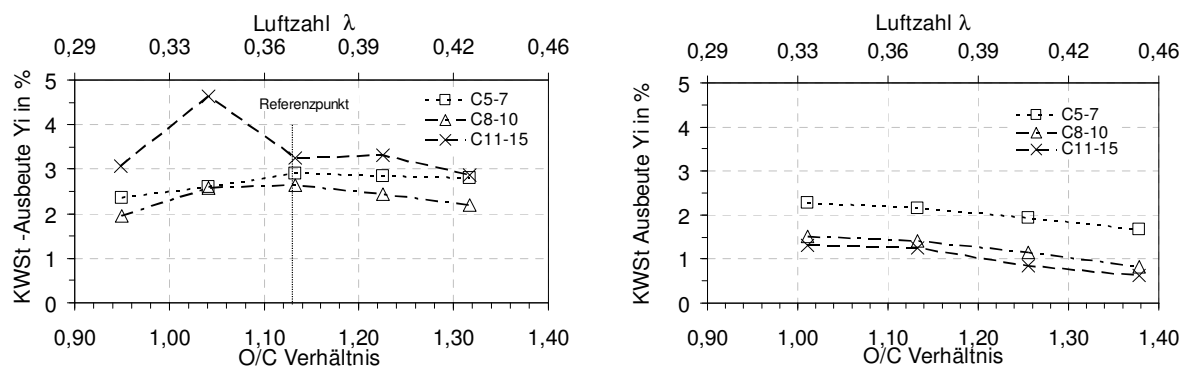


Abbildung 6.9: Produktausbeutestruktur höherer Kohlenwasserstoffe bei der Umsetzung von Hexadekan in Abhängigkeit des O/C-Verhältnisses (linkes Bild für 730 °C, rechtes Bild für 800 °C)



Der Vergleich der Messpunkte bei ca. 800 °C ( $\lambda = 0,37$ ) in der früher durchgeführten Versuchsreihe der Temperaturvariation (Abbildung 6.1) mit den Messpunkten aus der Variation des O/C-Verhältnisses für  $\lambda = 0,37$  bei 800 °C (Abbildung 6.9, rechtes Bild) zeigt die sehr gute Reproduzierbarkeit der Versuche. Gleichzeitig wird aus Tabelle 6-1 deutlich, dass die Temperatur einen größeren Einfluss auf die Umsetzung der höheren Kohlenwasserstoff-Fractionen hat als das O/C-Verhältnis.

Tabelle 6-1: Vergleich der relativen Abnahme der Ausbeuten der Kohlenwasserstoff Fraktionen  $C_{1-4}$ ,  $C_{5-7}$ ,  $C_{8-10}$  und  $C_{11-15}$  bei der Temperatur-Variation (Abbildung 6.1) und bei der O/C-Variation (Abbildung 6.8)

	Temperatur-Variation	O/C-Variation
	Erhöhung der Temperatur um 40 K von 810 °C auf 850 °C	Erhöhung der Luftzahl um 22 % von 0,37 auf 0,45
	relative Abnahme in %	relative Abnahme in %
$C_{1-4}$	-7	-4
$C_{5-7}$	58	22
$C_{8-10}$	72	41
$C_{11-15}$	86	50

#### 6.1.4 Einfluss der Eintrittskonzentration

Ist die Reaktion erster Ordnung, beeinflusst die Eingangskonzentration den Umsatzgrad der Reaktanden weder beim kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor (CSTR) noch beim idealen Propfstromreaktor (PFR). In Abbildung 6.10 ist zu erkennen, dass der Hexadekanumsatzgrad mit zunehmender Eingangskonzentration steigt, die Reaktion offenbar höherer Ordnung ist. Bei gleich bleibendem O/C-Verhältnis wird für niedrigere Umsatzgrade mehr  $CO_2$  als CO gebildet. Mit zunehmendem Umsatzgrad werden die Kohlenwasserstoffe bei konstantem O/C-Verhältnis verstärkt zu CO umgesetzt.

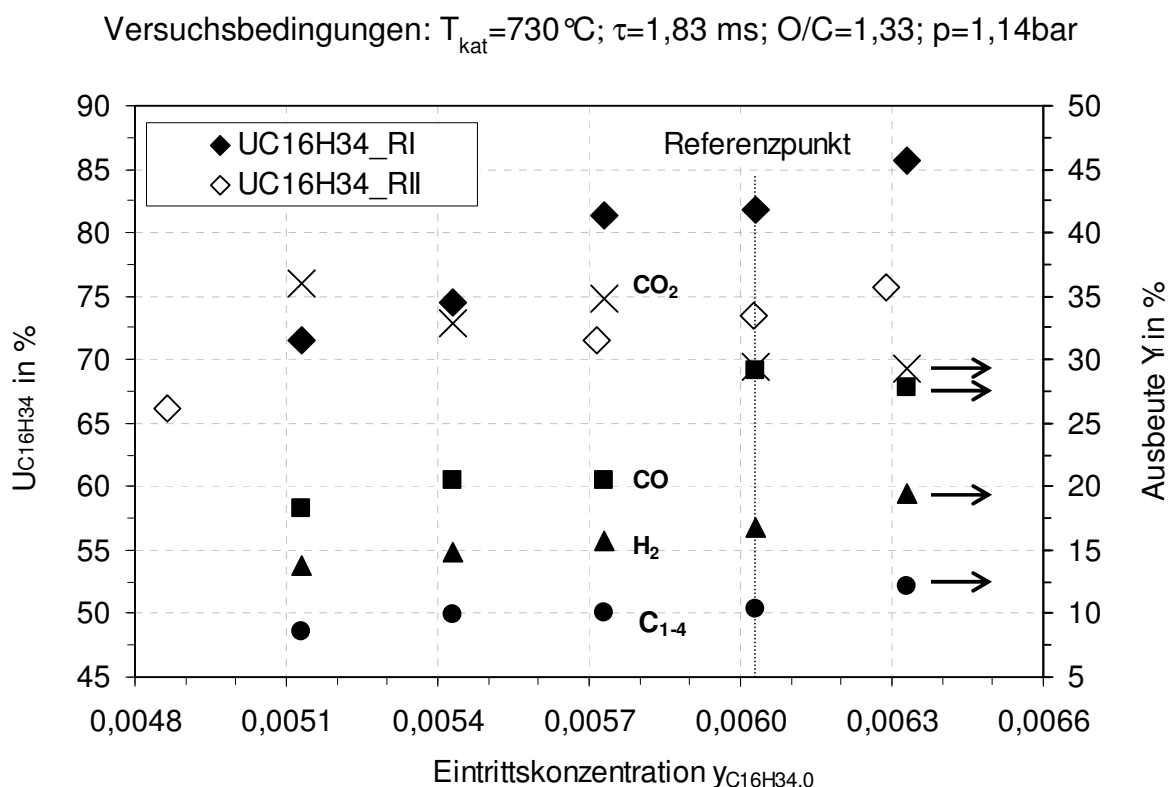


Abbildung 6.10: Einfluss der Eintrittskonzentration von Hexadekan auf die Produkt-  
ausbeutestruktur

### 6.1.5 Kohlenwasserstoffe im Produktgas

Abbildung 6.11 zeigt den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Gehalte der nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe im Produktgas. Aufgetragen ist jeweils die Kohlenstofffraktion der entsprechenden C-Zahl, da nicht eindeutig zwischen Alkanen, Alkenen, und Isomeren unterschieden werden konnte. Der GC wurde neben der Modellkomponente Hexadekan zusätzlich mit den Komponenten Cyclohexan, Oktan, Benzol, Toluol, Naphthalin und Methylnaphthalin kalibriert. Die aromatischen Komponenten konnten im Produktgas nicht nachgewiesen werden. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass sich bei diesen Bedingungen keine Aromaten aus dem Hexadekan bilden.

Es zeigt sich, dass sämtliche Fraktionen bis C<sub>16</sub> vorkommen, wobei die C<sub>1-4</sub> Fraktion bei allen Versuchen den größten Anteil darstellt. Die C<sub>1-4</sub>-Fraktion macht davon bei Standardbedingungen ca. 73 % bezogen auf den gesamten Kohlenwasserstoffgehalt im Produktgas aus. Die zweitgrößte Fraktion stellt das nicht umgesetzte Hexadekan

dar. Zu erkennen ist, dass mit zunehmender Kohlenstoffzahl die Gehalte abnehmen, da die höheren Kohlenwasserstoffe zu den kurzkettigen Kohlenwasserstoffe umgesetzt werden. Dies zeigt sich ebenso bei zunehmender Temperatur.

Versuchsbedingungen:  $p= 1,14 \text{ bar}$ ;  $\tau=1,83 \text{ ms}$ ;  $y_{C_{16}H_{34,0}}=0,6 \text{ Vol.-%}$ ;  $O/C=1,13$

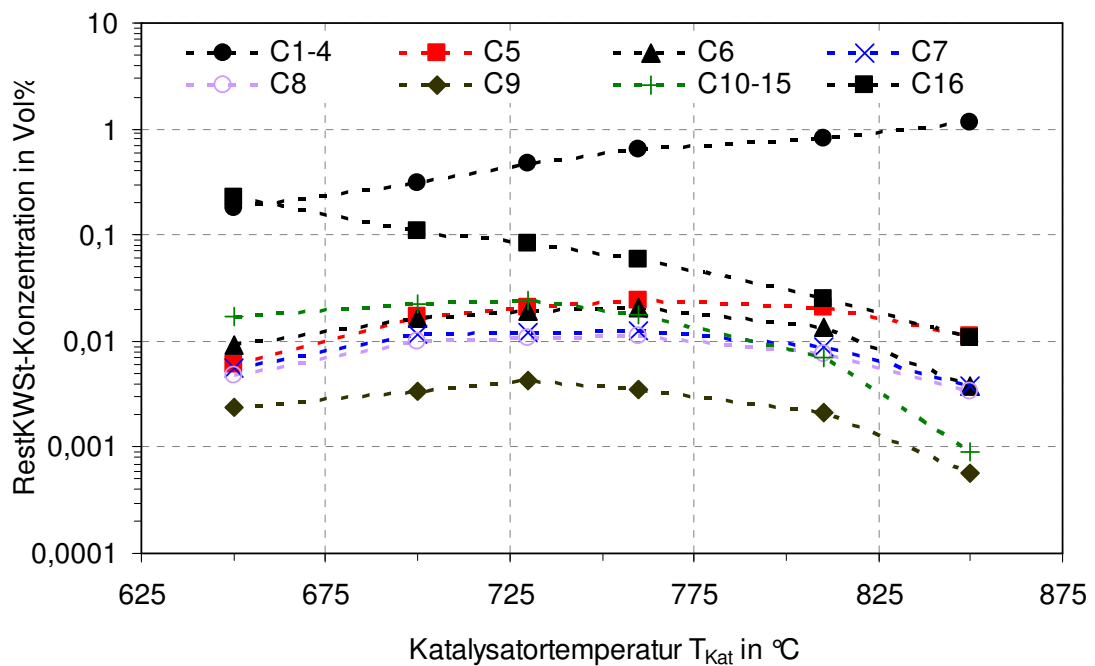


Abbildung 6.11: Einfluss der Katalysatortemperatur auf die Produktausbeute einzelner Kohlenwasserstoffe

Tabelle 6-2: Vergleich Reaktorkonzept I und II

	Einheit	Konzept I	Konzept II
Gesamt Kohlenwasserstoffgehalt im Produktgas bei Standardbedingung	Vol.-%	0,65	1,1
Innerer Reaktordurchmesser	mm	8	20
Katalysatorlänge	mm	10	5
Druck	bar	1,14	1,38

Der Vergleich zweier unterschiedlicher Reaktorkonzepte (Tabelle 6-2), zeigt dass die bei Standardbedingungen erzielten Umsätze mit dem Reaktorkonzept I durchschnittlich um 9,81% höher liegen. Der Gesamt-Kohlenwasserstoffgehalt ist dagegen ca. 40% kleiner (Abbildung 6.12).

Diese Unterschiede lassen sich dadurch erklären, dass die geometrische Anordnung des Katalysators und der Betriebsdruck abweichen. Ein weiterer Grund ist, dass mit dem Reaktorkonzept I die Reaktionstemperatur am Ende des Katalysators gemessen wurde und dass die tatsächliche mittlere Reaktionstemperatur zwischen Katalysatoreintritt und -austritt etwas höher liegen müsste. Auch dies könnte zu einem erhöhten Umsatz hinführen. Ein weiterer Grund könnte an der verbesserte Durchmischung des Eduktgases liegen (Reaktordurchmesser: 8 mm). Beim Reaktorkonzept II erfolgte die Vermischung unmittelbar vor dem Reaktor (Reaktordurchmesser: 20 mm).

Versuchsbedingungen:  $T_{\text{kat}}=730\text{ °C}$ ;  $\tau=1,83\text{ ms}$ ;  $\lambda=0,37$ ;  $y_{\text{C}_{16}\text{H}_{34,0}}=0,006$ ;  $p=1,14\text{ bar}$

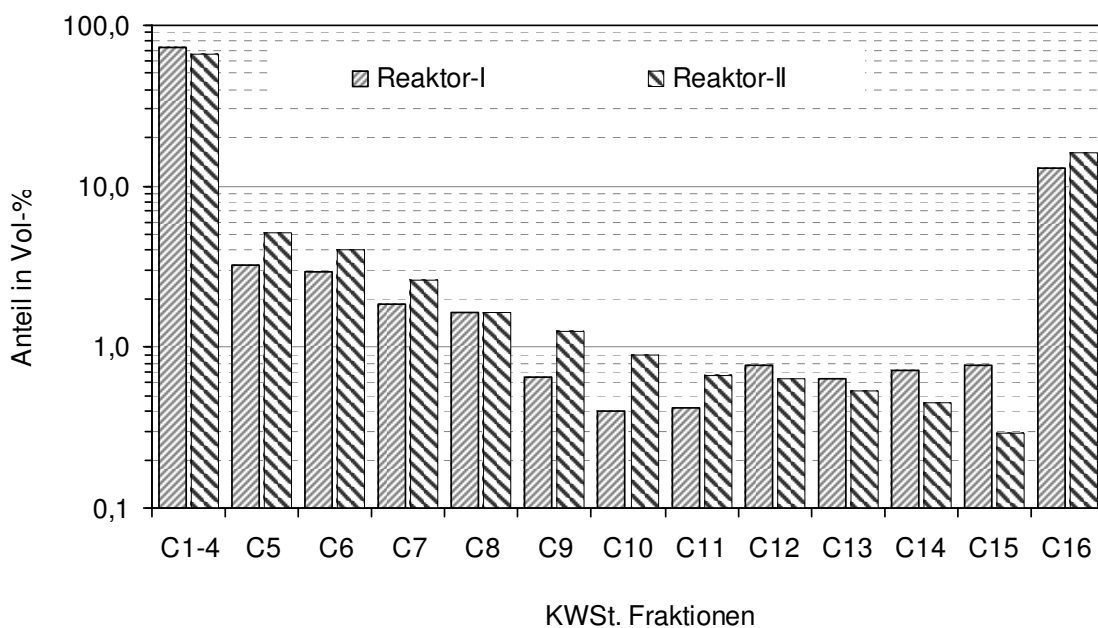


Abbildung 6.12: Vergleich der Anteile der Kohlenstofffraktion im Produktgas bezogen auf den gesamt KWst.-Gehalt

### 6.1.6 Bestimmung der kinetischen Parameter

Die Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff wird zu null gesetzt, da der Sauerstoff-Partialdruck unmittelbar vor dem Katalysator auf null abfällt. Vergleichbare Messungen bzgl. Temperatur, Verweilzeit und Wabenkatalysator werden auch in [60] beschrieben und bestätigen die Annahme.

Ausgehend von Gl. 5-7 wurden mit sechs unterschiedlichen Messwertepaaren sechs Reaktionsordnungen bezüglich Hexadekan berechnet (maximale Abweichung 8%). Der arithmetische Mittelwert der oben genannten Werte wurde zur Bestimmung der Reaktionsordnung  $n$  verwendet. Für die Reaktionsordnung ergibt sich ein Wert von  $n = 0,24$ .

#### Bestimmung der Aktivierungsenergie

Ausgehend von Gl. 5-5 und mit der nun bekannten Reaktionsordnung  $n$  lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ermittelt. Die Ergebnisse für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei verschiedenen Temperaturen sind im Anhang Tabelle 11-9 dargestellt.

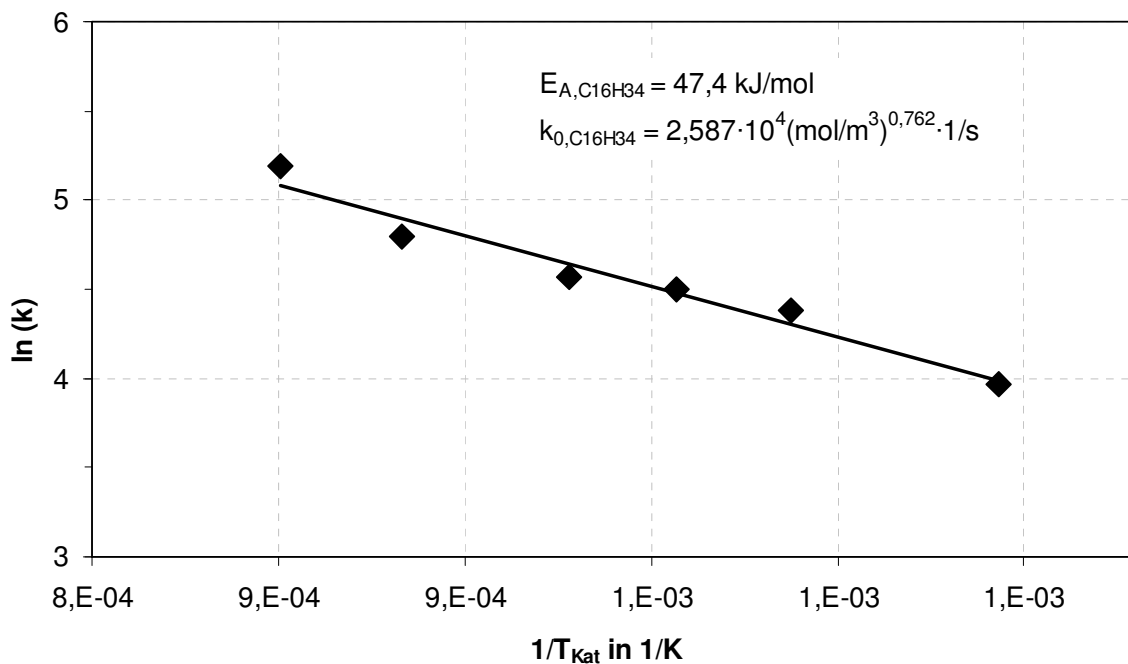
Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich mit der Arrhenius Gleichung (Gl. 6-1) beschreiben.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (6-1)$$

Durch Auftragung des natürlichen Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich in der Arrheniusauftragung (Abbildung 6.13), die Aktivierungsenergie  $E_{a,C_{16}H_{34}}$  (aus der Ausgleichsgeradengleichung) und der Frequenzfaktor  $k_{0,C_{16}H_{34}}$  (aus dem Ordinatenabschnitt) bestimmen. Die Ausgleichsgerade beschreibt die Messergebnisse recht gut (Regressionsgrad 0,992).

$$E_{A,C_{16}H_{34}} = 47,4 \frac{kJ}{mol}$$

$$k_{0,C_{16}H_{34}} = 2,587 \cdot 10^4 \left(\frac{mol}{m^3}\right)^{-0,762} \cdot \frac{1}{s}$$

Abbildung 6.13: Arrhenius-Diagramm für CPOX von n-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>

### Diskussion der Ergebnisse

Mit den durch die Arrheniusauftragung isotherm bestimmten reaktionskinetischen Parametern und der Bilanzgleichung (Gl. 5-6) wurde der Hexadekanumsatz iterativ berechnet. Zum Vergleich sind die Messwerte aus der Temperatur-Variation (Abbildung 6.1) zusammen mit der berechneten Kurve in Abbildung 6.14 aufgetragen. Bei einer Temperatur von 700 °C ist die Abweichung am höchsten und beträgt 10%. Für höhere Temperaturen ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung gut und bestätigt die Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung der Versuche unter isothermen Bedingungen. Aus der Abschätzung des Weisz-Prater Kriteriums kann der Einfluss der inneren Diffusionslimitierung im untersuchten Bereich vernachlässigt werden (Anhang 11.4.2, Gl. 11-13). Es werden Werte zwischen 0,35 und 0,55 im Temperaturbereich von 650-850 °C erhalten (Tabelle 11-10).

Versuchsbedingungen:  $\tau=1,83$  ms;  $\lambda=0,37$ ;  $y_{C_{16}H_{34,0}}=0,006$ ;  $p=1,14$ bar

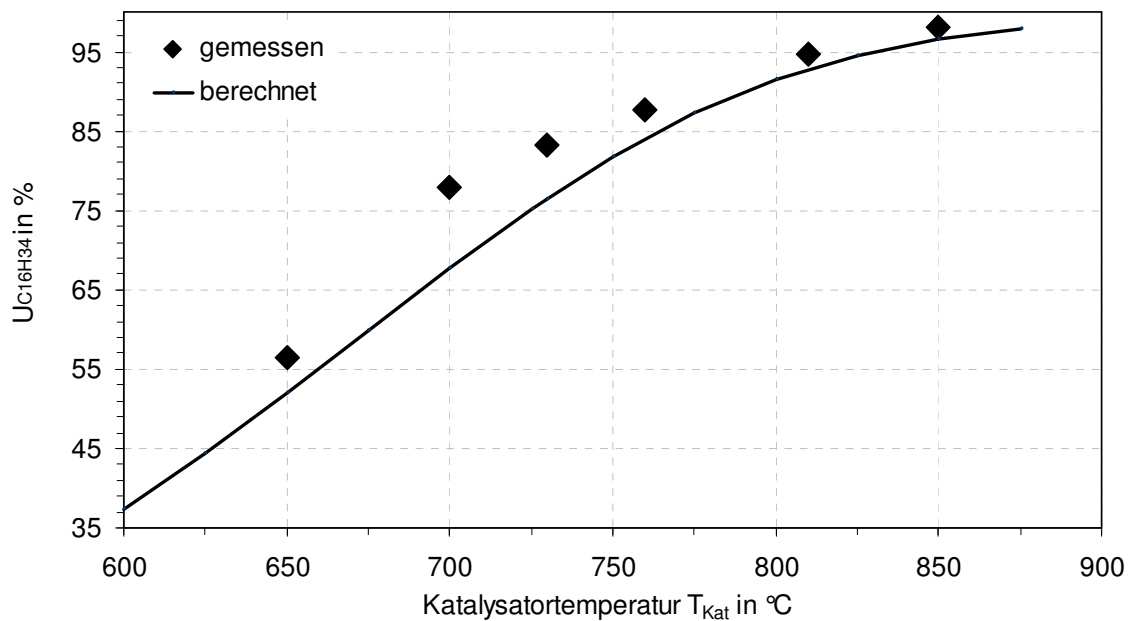


Abbildung 6.14: Vergleich des berechneten mit dem gemessenen Hexadekanumsatz bei der Variation der Katalysatortemperatur.

Auch für den Vergleich der Umsätze in Abhängigkeit der Verweilzeit gibt die Berechnung übereinstimmende Werte (Abbildung 6.15). Beim Referenzpunkt  $\tau=1,83$  ms (relative Verweilzeit  $\tau/\tau_0 = 1$ ) ist die Abweichung mit 4% am höchsten, und sie wird mit zunehmender Verweilzeit kleiner. Die kinetischen Daten wären jedoch für die Auslegung eines technischen Reformers, in dem wesentlich größere Verweilzeiten eingestellt werden, verwendbar. Aus dem Vergleich von Messung und berechneten Werten lässt sich ablesen, dass die Annahme eines CSTR-Reaktors zulässig ist.

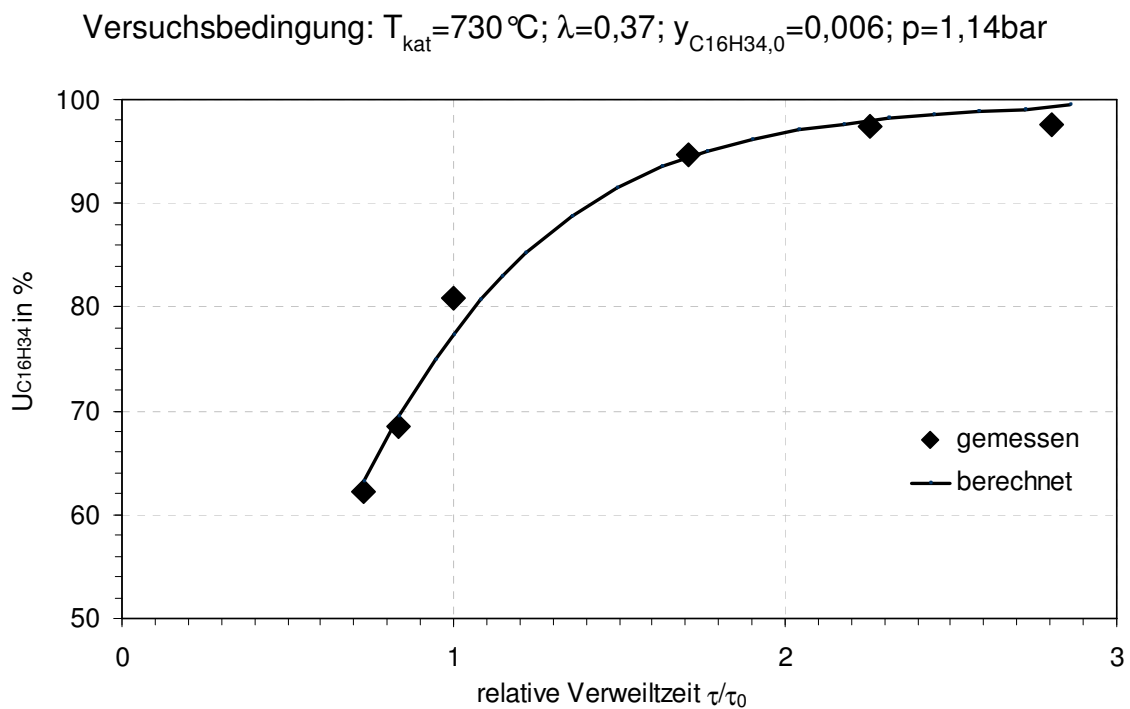


Abbildung 6.15: Abhängigkeit des Hexadekanumsatzes von der Verweilzeit ( $\tau_0$ : Verweilzeit bei Standardbedingungen  $\tau_0 = 1,83\text{ ms}$ , Kurve berechnet mit der zuvor bestimmten Formalkinetik)

## 6.2 Ergebnisse Reformerteststand

Charakteristische Daten des verwendeten Diesels (Gaschromatogramme, Gruppenverteilung) sind im Anhang 11.5.1 wiedergegeben.

### 6.2.1 Kohlenwasserstoffe im Reformat

Die folgenden Angaben der Gaszusammensetzung beziehen sich auf die Trockengasmenge, da die verwendete Messanalytik nicht in der Lage ist, den Wassergehalt zu quantifizieren.

#### 6.2.1.1 Vorversuche ohne Wasserdampf

In der 1. Testphase wurde zunächst der Betrieb des Reformers bei 6 kW und einer Luftzahl von  $\lambda=0,33$  ( $\beta=80\%$ ,  $\varphi=20\%$ ) untersucht. Der Reformer konnte dabei über 6 Stunden stationär betrieben werden. Da zu diesem Zeitpunkt kein Wasserverdampfer



im Reformerteststand integriert war, wurden die Versuche ohne Wasserdampf im Anodenabgas durchgeführt.

Zur Bestimmung der örtlichen Gaszusammensetzung am Katalysatoraustritt wurden drei Messlanzenvorrichtungen mit unterschiedlichen Radien hergestellt (Abbildung 5.5). Für die Messungen wird, je nach zu analysierender örtlicher Gaszusammensetzung, nur eine der entsprechenden Lanzenvorrichtung am Reformerausgang verschraubt. Während des Versuchsbetriebs wurden Gasproben mit der großen, der mittleren und der geraden Messsonde gezogen, wobei mit den jeweiligen Messsonden alle Messstellen abgefahren wurden (gr. Messsonde: 8, mittlere Messsonde: 4 und gerade Messsonde: 1). Die Analysen sind in der Abbildung 6.16 wiedergegeben.

Bei den Messungen mit der mittleren Messsonde (Stellung 0 - 270°) wurde ein frischer Katalysator verwendet. Die Gesamtmesszeit mit der mittleren Messsonde betrug ca. 3 Stunden. Verglichen mit den Konzentrationen, die am äußeren Umfang gemessen wurden, wurden kaum höhere Nichtaromaten (größer C<sub>2</sub>) und Aromaten im Abgas gefunden. Der Anteil der Nichtaromaten und der Aromaten macht in Summe gemessen am Austritt des Reformers max. jeweils 1000 ppm aus, kann aber lokal je nach Lanzenstellung Werte bis zu 12000 ppm erreichen. Bei den Lanzenstellungen 9 und 11 der mittleren Messsonde (0 sowie 180° Position des Messkreises) zeigt sich, dass der Anteil an Nichtaromaten und Aromaten sogar weniger als 1000 ppm betragen kann. Aufgrund der relativ kurzen Betriebszeit während dieses Versuchs kann eine Katalysatordegradation ausgeschlossen werden, so dass das Ergebnis so zu interpretieren ist, dass sich während der Gemischbildung keine homogene Gasphase bildet. Der Anteil an CH<sub>4</sub> beträgt bis zu ca. 0,8 Vol.-%. Im Vergleich dazu lag der Anteil bei den Messungen mit der mittleren Messsonde, bei ca. 0,3 Vol.-%. Der Anteil an Nichtaromaten (höher als CH<sub>4</sub>) liegt mit bis zu 1,3 Vol.-% um einen Faktor 13 höher als bei den Messungen mit der mittleren Messsonde. Im rechten unteren Bereich des Katalysators (Messstellen 180°-270° äußerer Umfang und 270° mittlerer Umfang, vgl. Abbildung 5.5) zeigt sich, dass die Konzentrationen an H<sub>2</sub> und CO deutlich abnehmen (ca. 3 %) und die Konzentration an CO<sub>2</sub> dagegen steigt (2 – 3 %). Dieser gegenläufige Effekt lässt sich wahrscheinlich auf eine ungleichmäßige Verteilung der Luftzahl im Gemischbildungsraum zurückführen. Im Bereich großer Luftzahlen steigt der Anteil an CO<sub>2</sub>, wobei der Anteil an CO abnimmt.

Es zeigte sich auch weiterhin, dass mit zunehmender Katalysatordegradation die Luftzahl gesenkt werden musste, um annähernd gleiche Temperaturen am Katalysator zu gewährleisten. Ein Grund dafür ist, dass im Reformer Ruß abgeschieden wurde, sodass Effektiv die Luftzahl bezogen auf das Brenngas steigt.

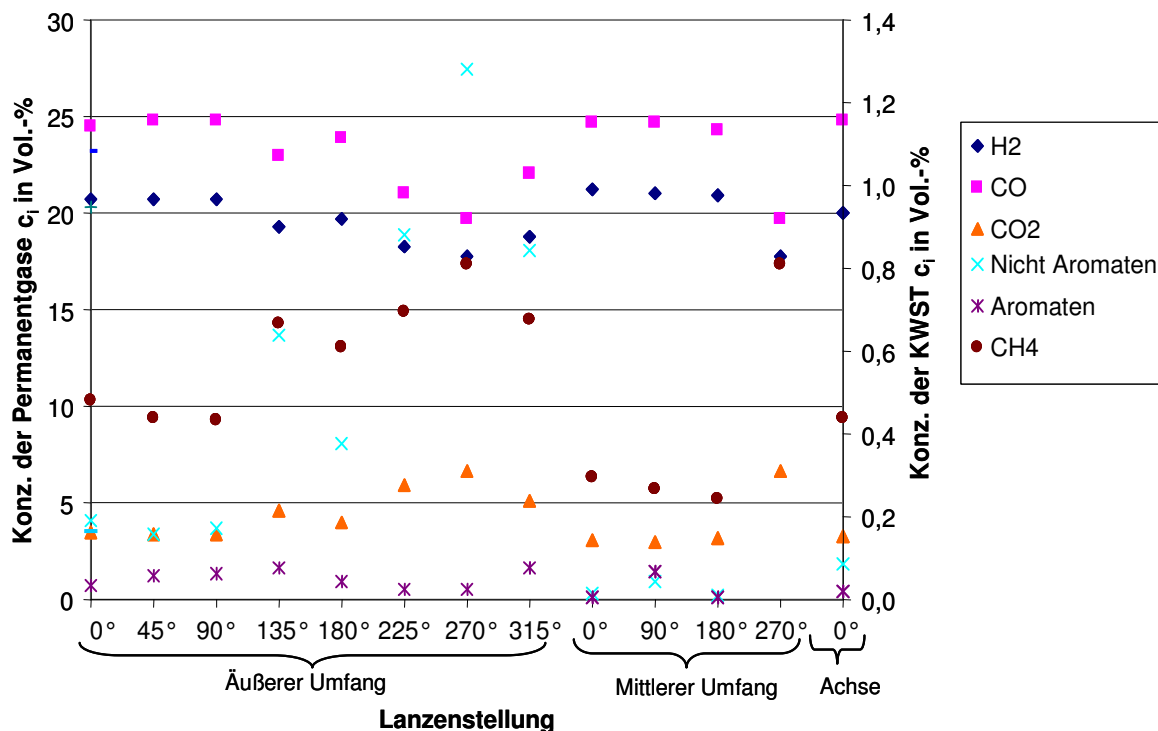


Abbildung 6.16: Ergebnisse der Gasanalysen mit allen Messsonden (6 kW,  $\beta= 80 \%$ ,  $\varphi = 20 \%$ ,  $\lambda = 0,31 - 0,33$ , ,  $T_{\text{Kat}} = 970 - 980 \text{ }^\circ\text{C}$ ) unter CPOX-Bedingungen ohne Wasserdampf

In Abbildung 6.17 ist die Verteilung der nachgewiesenen aromatischen Verbindungen dargestellt. Benzol macht ca. 43 % des Aromatengehalts aus und stellt somit die Hauptkomponente der nachgewiesenen Aromaten dar. Beim Naphthalin, das ebenso wie Benzol als Rußvorläufer angesehen wird, sind es ca. 14 Vol. % bezogen auf das gesamte Aromatenvolumen. Die identifizierten Nichtaromaten und Aromaten sind in der Tabelle 6-3 aufgelistet.

Aus Abbildung 6.16 sowie Abbildung 6.18 zeigt sich, dass es im rechten unteren Umfang des Katalysators zu einer inhomogenen Brennstoff / Luftvermischung kommt.

Eine fotografische Durchsichtaufnahme des Katalysatorblocks zeigt, dass bei diesem Versuch Ruß einige Kanäle des Katalysators zugesetzt hat (Abbildung 6.18).

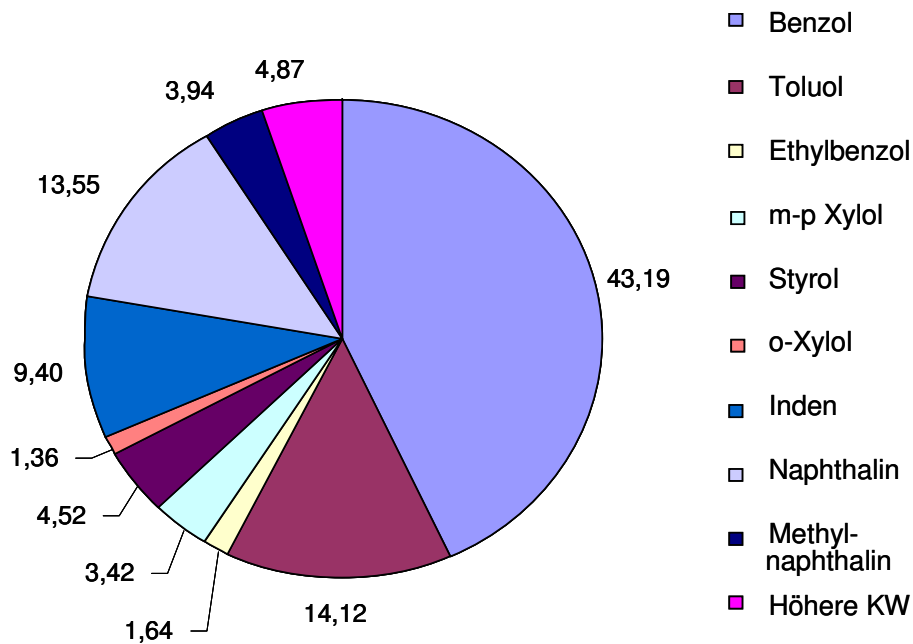


Abbildung 6.17: Anteil der aromatischen Verbindungen bezogen auf den gesamten Aromatengehalt ca. 400 Vol.-ppm (integrale Messung, P = 6 kW,  $\beta = 80\%$ ,  $\varphi = 20\%$ ,  $\lambda = 0,31 - 0,33$  ohne Wasserdampf im Rezyklat, Angaben in %)

Tabelle 6-3: Identifizierte Kohlenwasserstoff-Komponenten der Produktgasanalyse

Nichtaromaten	Aromaten
Ethen/Ethin	Benzol
Ethan	Toluol
Propan	Ethylbenzol
Propen	m-p-xylol
Formaldehyd	Styrol
1,2 Propadien	Inden
Propin	Naphthalin
2 Methylpropen	Methyl-Naphthalin
1,3 Butadien	Höhere KW
1-Buten-3-in	
Cyclopentadien	

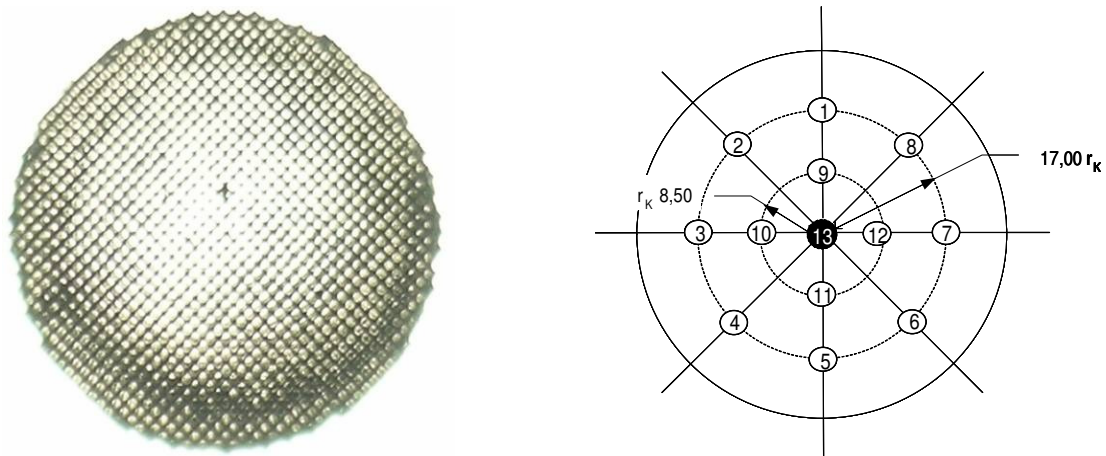


Abbildung 6.18: Durchsicht des Katalysators (Blick entgegen der Strömungsrichtung, äußere Messlanze: 1-8, mittlere Messlanze: 9-12, gerade Messlanze: 13)

### 6.2.1.2 Gaszusammensetzung unter CPOX Bedingungen

Bei den weiteren Messungen wurden die im Reformat enthaltenen Kohlenwasserstoffe bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen ( $\lambda=0,33-0,5$ ,  $\beta=0-60\%$ ,  $\varphi=20-50\%$ ) näher betrachtet. Dabei wurde ein möglichst breites Leistungsspektrum des Reformers im Bereich  $P_{th}=5-10kW$  abgefahren, um die sich ergebende Gaszusammensetzung bei zukünftigen möglichen Betriebszuständen des Reformers zu ermitteln. Besonders von Interesse sind Aromaten und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, da diese die höchste Rußbildungsneigung aufweisen.

Abbildung 6.19 zeigt den Anteil der nachgewiesenen aromatischen Verbindungen bezogen auf den gesamten Aromatengehalt von 125 ppm. Das Benzol macht davon ca. 40 Vol.-% aus. Beim Toluol und beim Naphthalin sind es ca. 19 bzw. 16 Vol.-%. Hierbei zeigt sich deutlich, dass mit Wasserdampf im Rezyklat die Luftzahl von 0,33 auf nahezu 0,4 erhöht werden konnte. Dadurch konnte der Anteil an Aromaten im Reformat von 400 auf 125 ppm gesenkt werden.

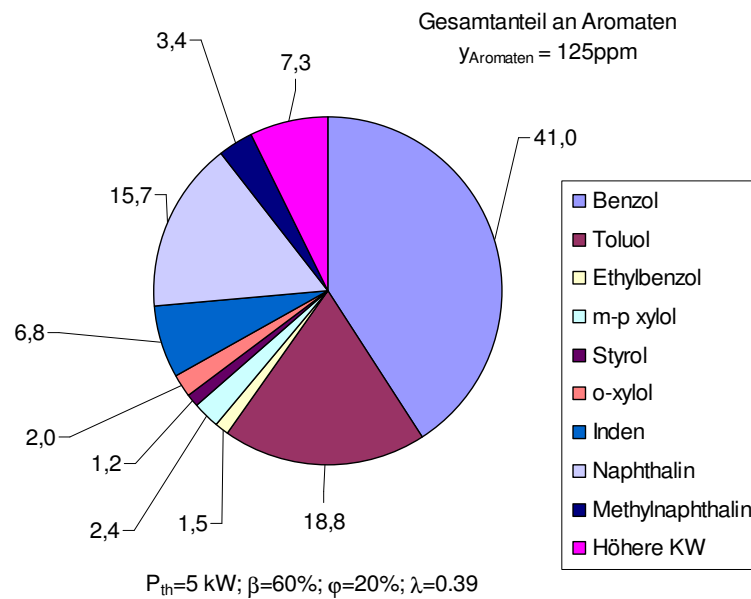


Abbildung 6.19: Anteil der aromatischen Verbindungen im Reformatgas in Vol.-% bezogen auf einen Gesamtaromatenanteil von 125 ppm (integrale Messung,  $P = 5 \text{ kW}$ ,  $\beta = 60 \%$ ,  $\varphi = 20 \%$ ,  $\lambda = 0,39$ , Angaben in %)

Bei einer Erhöhung der Reformierleistung von 5 auf 10 kW musste eine niedrigere Luftzahl eingestellt werden, um den Reformier thermisch nicht zu überlasten. Die verringerte Luftzahl und gleichzeitig die verringerte Verweilzeit führen dazu, dass die höheren Kohlenwasserstoffe in geringerem Maße umgesetzt werden und der Gesamtanteil an Restkohlenwasserstoffen von ca. 300 ppm auf ca. 2000 ppm steigt. Der Anteil an Nichtaromaten beträgt dabei ca. 1500 ppm. Das Ethen macht bei 10 kW mit ca. 700 ppm den Hauptbestandteil an Restkohlenwasserstoffen aus (Abbildung 6.20). Laut Bockhorn [71] sind  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  Zwischenprodukte und damit Indikatoren für die Rußbildung, sodass diese Zwischenprodukte für einen rußfreien Reformierbetrieb minimiert werden müssen.

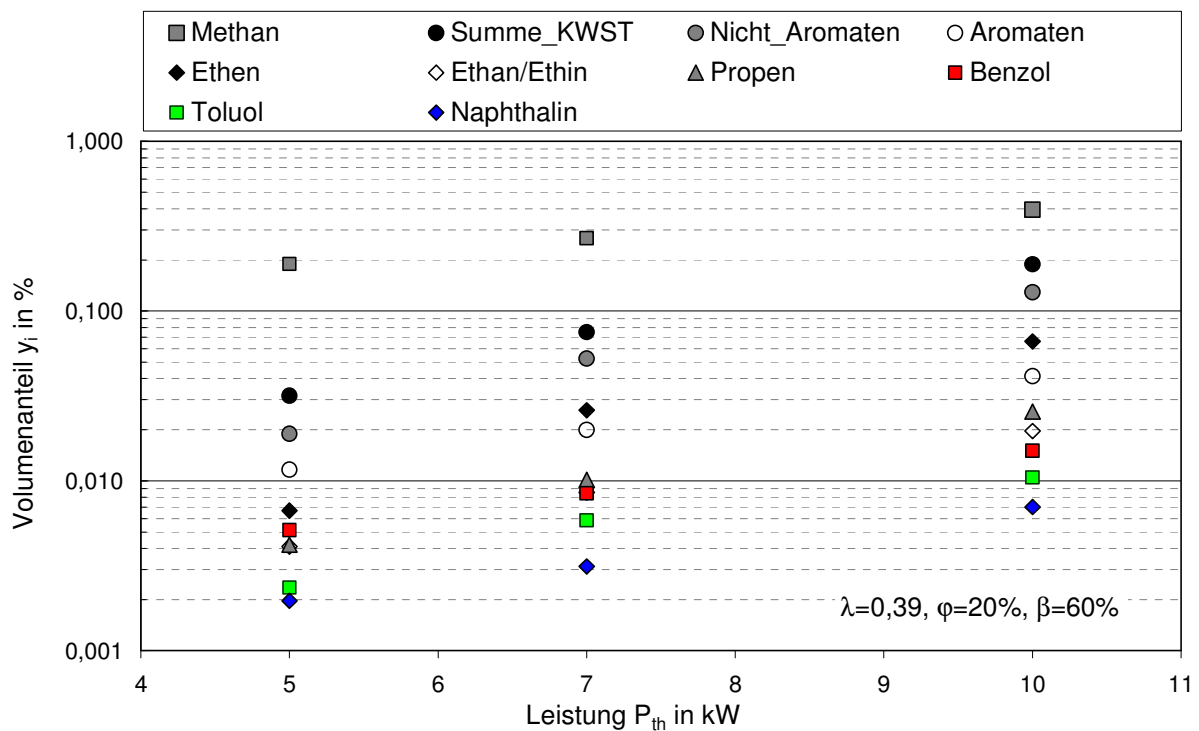


Abbildung 6.20: Verschlechterung der Reformatqualität mit zunehmender Reformerteistung

### 6.2.1.3 Einfluss der Betriebsführung auf den Reformerkatalysator und auf die Gaszusammensetzung

Eine effektive Möglichkeit, den Restkohlenwasserstoffgehalt im Reformat zu verringern, ist ein möglichst hohes O/C-Verhältnis einzustellen. So hat eine Erhöhung des Anodenabgasrücklaufverhältnisses von 15% auf 30% eine deutliche Verbesserung bezüglich der Ausbeute an Restkohlenwasserstoffen zur Folge. Eine Verdopplung des Anodenabgasrücklaufverhältnisses führt zu einem um einen Faktor 10 kleineren Volumenanteil an Restkohlenwasserstoffen von ca. 2000 ppm auf ca. 200 ppm (Abbildung 6.21, Bild a). In die gleiche Richtung wirkt die Erhöhung der Luftzahl. Bereits bei einer Luftzahl von 0,39 und einem Anodenabgasrücklaufverhältnis von 20% sind Methanwerte unterhalb von 0,2 Vol.-% und Restkohlenwasserstoffwerte unterhalb von 500 ppm möglich (Bild b)). Weniger stark ausgeprägt zeigt sich der Einfluss der Brenngasausnutzung auf die Restkohlenwasserstoffanteile im Reformat (Bild c). Eine Erhöhung der Brenngasausnutzung von 60 % auf 80 % verringert bei einer kon-

stanten Luftzahl von 0,39 den Restkohlenwasserstoffgehalt um 100 ppm von 300 ppm auf 200 ppm.

Bild a) Anodenabgasrücklaufverhältnis  $\varphi$

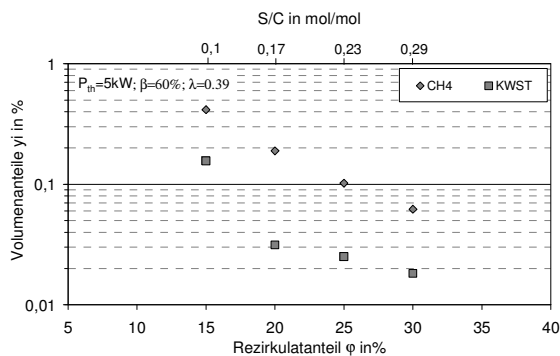


Bild b) Luftzahl  $\lambda$

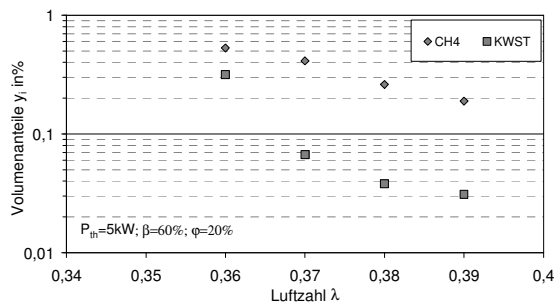


Bild c) Brenngasausnutzung  $\beta$

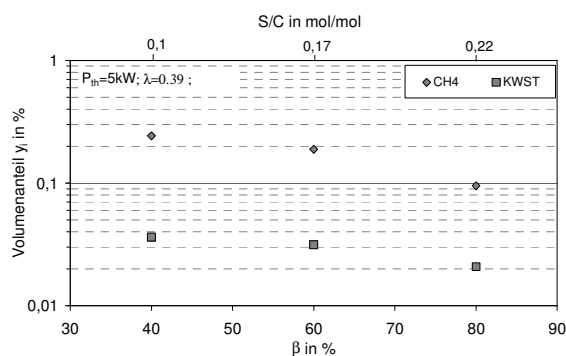


Abbildung 6.21: Einfluss unterschiedlicher Betriebsbedingungen auf die Kohlenwasserstoffausbeute

Wird der Reformier abweichend zur üblichen Betriebsführung luftzahlregelt betrieben (vgl. Abbildung 6.21, Bild b), ergeben sich deutlich niedrigere Temperaturen im Bereich des Reformerkatalysators. Bei einer Luftzahl von  $\lambda=0,35$  als Zielwert der Steuerung ergeben sich im Eintrittsbereich Temperaturen von etwa 870 °C, die um ca. 70 °C niedriger als im Nennbetrieb sind. Am Austritt des Reformers herrschten Temperaturen zwischen 660 °C und 680 °C.

In Abbildung 6.22, Bild a)-c) ist der Zustand des Katalysators nach einem Versuch ohne Rußabbrand dargestellt. Die Versuchszeit betrug 8 Stunden. Die schwarzen Flecken auf der Katalysatoroberfläche (Bild b) sowie die Durchsicht des Katalysators (Bild c) ermöglichen Rückschlüsse auf die Rußbildung im Katalysator. So lässt sich aus dem abgeschiedenen Ruß in den Katalysatorkanälen schließen, dass eine in-

homogene Vermischung des Kraftstoffs mit der Luft vorlag. Die Rußbildung sowie die inhomogene Vermischung könnten wiederum auf den zu geringen  $\lambda$ -Wert zurückzuführen sein.

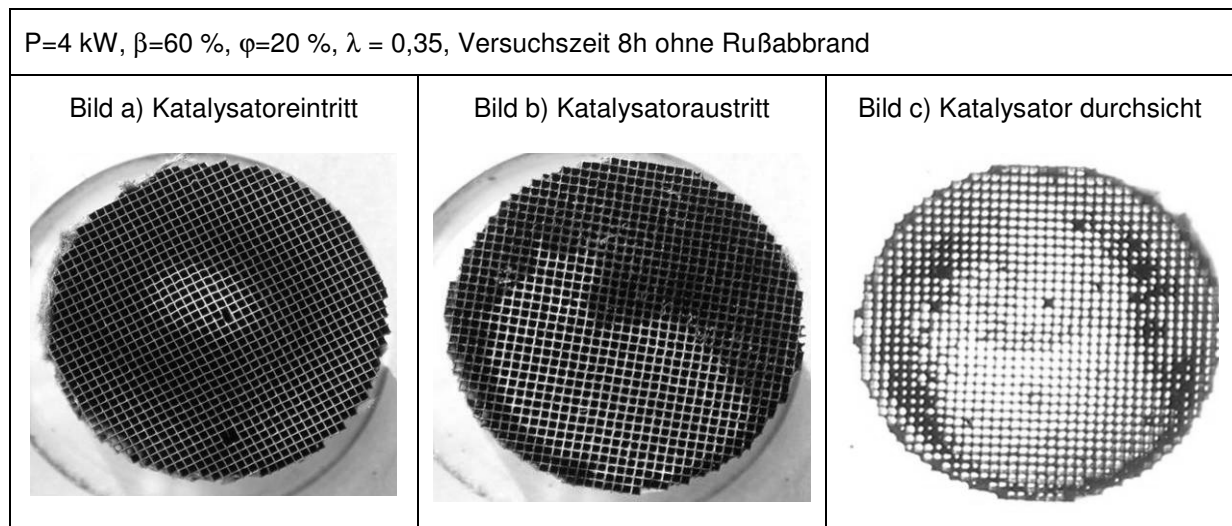


Abbildung 6.22: Rußablagerung auf dem Reformerkatalysator bei einem Sollwert der Luftzahl  $\lambda=0,35$ .

#### 6.2.1.4 Einfluss der Luftvorwärmung auf die Gaszusammensetzung

Die Steuerung des Reformers sieht vor, dass im Konditionierungsverfahren (alte Steuerung, vgl. Kap. 5.1.6.1) die für die Reformierung erforderliche Luft elektrisch auf  $620^{\circ}\text{C}$  vorgeheizt wird. Diese Vorheizung fällt steuerungsbedingt beim Brennerstart (vgl. Kap. 5.1.6.2) weg. Das Luft-Rezyklat-Gemisch strömt in diesem Betriebszustand deutlich kälter in den Brennraum ein, und es ergeben sich dadurch im Gemischbildungsraum niedrigere Temperaturen, was sich auf die Vorreaktion der Kalten Flamme negativ auswirkt. Diese ungünstigeren Bedingungen führten zu einer höheren Ausbeute an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen. Mit diesem Zusammenhang lassen sich die in der Tabelle 6-4 gezeigten Versuchsergebnissen erklären.

Die Konzentration an  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffen war ohne Luftvorwärmung für alle Versuche deutlich schlechter. Für den Betrieb des Reformers lässt sich ableiten, dass für einen aufkohlungsfreien Betrieb des späteren Systems mit einer höheren Lufttemperatur in den Reformer gefahren werden sollte. Dies könnte beispielsweise durch die Mischung mit dem warmen zurückgeführten Anodenabgasstrom realisiert werden.



Tabelle 6-4: Erniedrigung der C<sub>2</sub>-Konzentration mit Luftvorwärmung (Symbole: Luftvorwärmung: x eingeschaltet, - ausgeschaltet)

P <sub>th</sub> [kW]	λ -	φ [%]	β [%]	Luftvorwärmung	C <sub>2</sub> -Konz min.[ppm]	C <sub>2</sub> -Konz max. [ppm]
5	0,36-0,39	25	0	x	20	45
			0	-	130	770
			20	x	20	50
			20	-	75	560
			60	x	0	10
			60	-	100	130

## 6.2.2 Untersuchungen zur Rußbildung mit „Selbststart“

### 6.2.2.1 Voruntersuchungen mit modifiziertem „Selbststart“

Ein Betriebszyklus umfasst üblicherweise drei Phasen: Start-, Reformierungs- und Abkühlphase. Es zeigt sich, dass bereits nach 10 Minuten nahezu die Hälfte der insgesamt gebildeten Rußmenge (siehe Kap. 5.3.1) abgeschieden wird (Abbildung 6.23). Dies liegt an den sehr schlechten Reformierungsbedingungen, die beim Start systembedingt eingestellt werden müssen ( $\varphi = 10\%$ ;  $\beta = 0\%$ ). Anschließend werden das Anodenabgasrücklaufverhältnis  $\varphi$  auf 20 % und die Brenngasausnutzung  $\beta$  auf 60 % stufenweise erhöht. Nach Ablauf der Anfahrphase von 20 Minuten sind ca. 70 Gew.-% der gesamten Rußmenge abgeschieden, welche sich nach einem vierstündigen 5kW-Zyklus ergibt. Die Balken in der Abbildung 6.23 stellen die Standardabweichungen der einzelnen Messwerte dar.

Die Dauer der Anfahrprozedur ist durch das Gesamtsystem vorgegeben. Während dieser Phase findet keine elektrochemische Umsetzung des Reformats in der Brennstoffzelle statt. Dadurch ist im Modell-Anodenabgas kein Wasserdampf vorhanden, welches der Rußbildung entgegen wirken könnte. Eine Möglichkeit, die Rußbildung während der Anfahrphase, zu unterdrücken, ist das Rücklaufverhältnis zu erhöhen.

Dies wurde im bisherigen Konzept „Selbststart“ realisiert, wie es auch bereits im Kap. 5.1.6.2 gezeigt wurde.

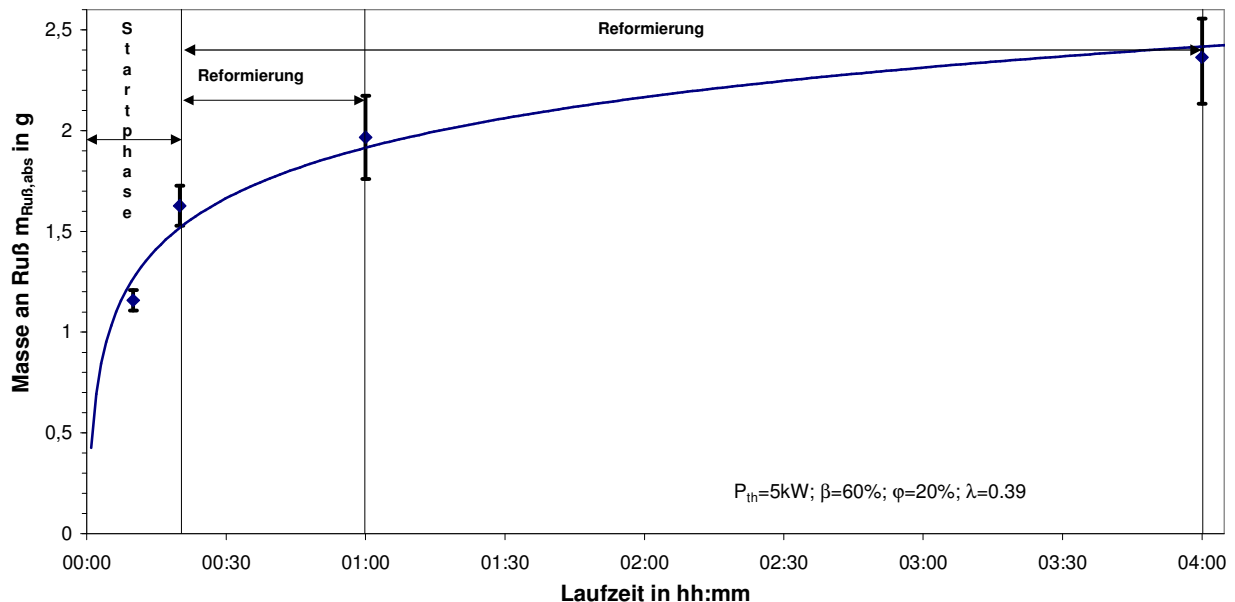


Abbildung 6.23: Rußbildung über die Laufzeit des 5kW-Zyklus

### 6.2.2.2 Aufheizphase nach „Selbststart“

In der Aufheizphase des Systems von 10 Minuten, bei der die Brennstoffzelle noch keinen elektrischen Strom liefert, wird der Einfluss der Brennstoffleistung hinsichtlich der gebildeten Rußmenge untersucht. Veranlassung für die Untersuchung ist, dass mit größerer Brennstoffleistung sich die benötigte Aufheizphase des Systems verkürzt.

Das zurückgeführte Modell-Anodenabgas besteht hauptsächlich aus dem Reformat ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{N}_2$ ). Durch die zusätzlich zurückgeführte Inertmasse  $\text{N}_2$  wird die Gefahr der Hotspotsbildung vermindert. Bei der Erhöhung der Brennstoffleistung muss jedoch darauf geachtet werden, dass die Temperatur in dem Gemischbildungsraum nicht unter  $370\text{ °C}$  sinkt, da ansonsten keine ablagerungsfreie, homogene Verdampfung des Dieselkraftstoffs gewährleistet werden kann. Abhängig von der Brennstoffleistung muss sowohl die Luftzahl als auch das Rezyklat angepasst werden.

Es zeigt sich, dass die Rußbildung mit steigender Brennstoffleistung zunimmt (Abbildung 6.24). Dies lässt sich durch Inhomogenitäten des Brennstoff-Luft-

Gemisches sowie durch die sich aufgrund der Erhöhung der Brennstoffleistung ergebende kürzere Verweilzeit erklären.

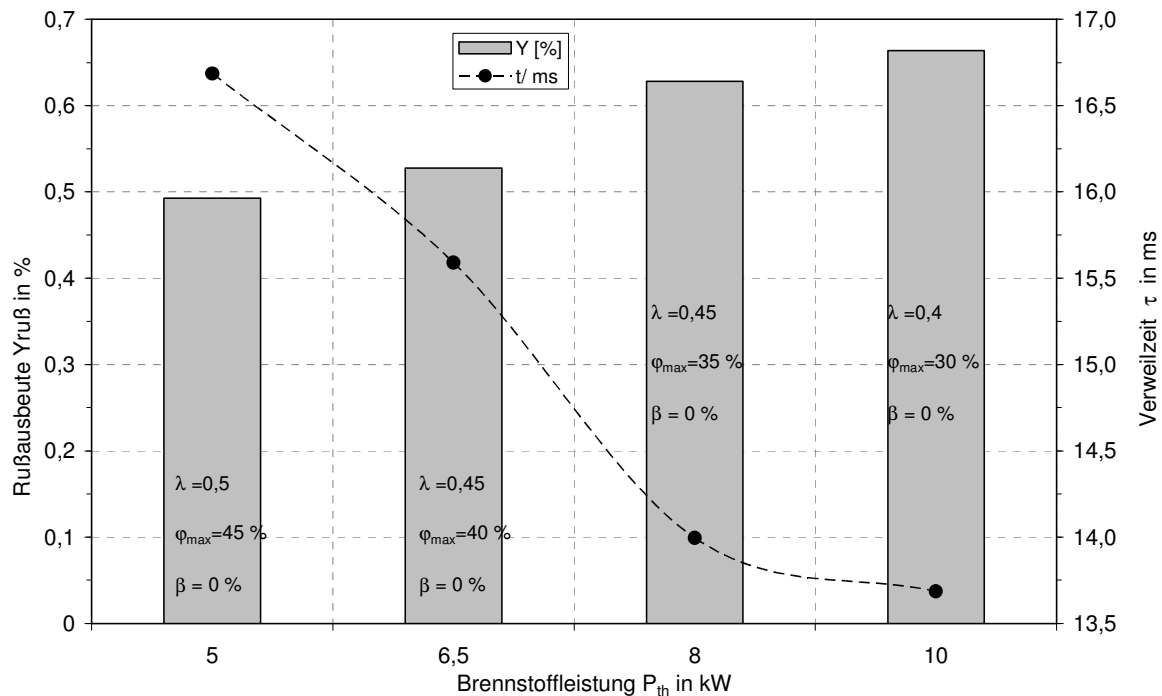


Abbildung 6.24: Zunahme der Rußbildung mit abnehmender Verweilzeit nach einer Aufheizphase von 10 Minuten

### 6.2.2.3 Einfluss der Aufheizphase auf die Betriebsphase des Reformers

Um den Einfluss der Aufheizphase auf die nachfolgende Betriebsphase des Reformers untersuchen zu können, wurden nach 10 Minuten Aufheizung die Standardbetriebsbedingungen ( $P_{th} = 5 \text{ kW}$ ,  $\varphi = 45 \%$  und  $\lambda = 0,5$ ) eingestellt. Nach der Aufheizphase wird eine Brenngasausnutzung in der Brennstoffzelle von 60 % simuliert. Dadurch steigen die Anteile von Wasserdampf bzw.  $\text{CO}_2$  im zurückgeführten Anodenabgas von 4 auf 9 % bzw. von 2 auf 11 %. Dies führt dazu, dass im Reformer das O/C-Verhältnis von 1,7 auf 2,5 erhöht wird. Wie in Abbildung 6.25 zu erkennen ist, werden 21-46 % des in der Aufheizphase gebildeten Rußes in den nachfolgenden 10 Betriebsminuten wieder vergast. Es ist zu vermuten, dass der in den ersten 10 Minuten anfänglich gebildete Ruß ein hohes H/C-Verhältnis aufweist, was für eine hohe Reaktivität bzgl. der Vergasung spricht.

Die Auswertung der Rußausbeute über der Betriebszeit zeigt, dass zwar die absolute Menge an gebildetem Ruß steigt (Abbildung 6.25) aber bezogen auf die zugeführte

Kohlenstoffmenge sinkt (Abbildung 6.26). Der anfänglich gebildete Ruß hat kaum einen Einfluss auf den nachfolgenden Betrieb (Abbildung 6.27).

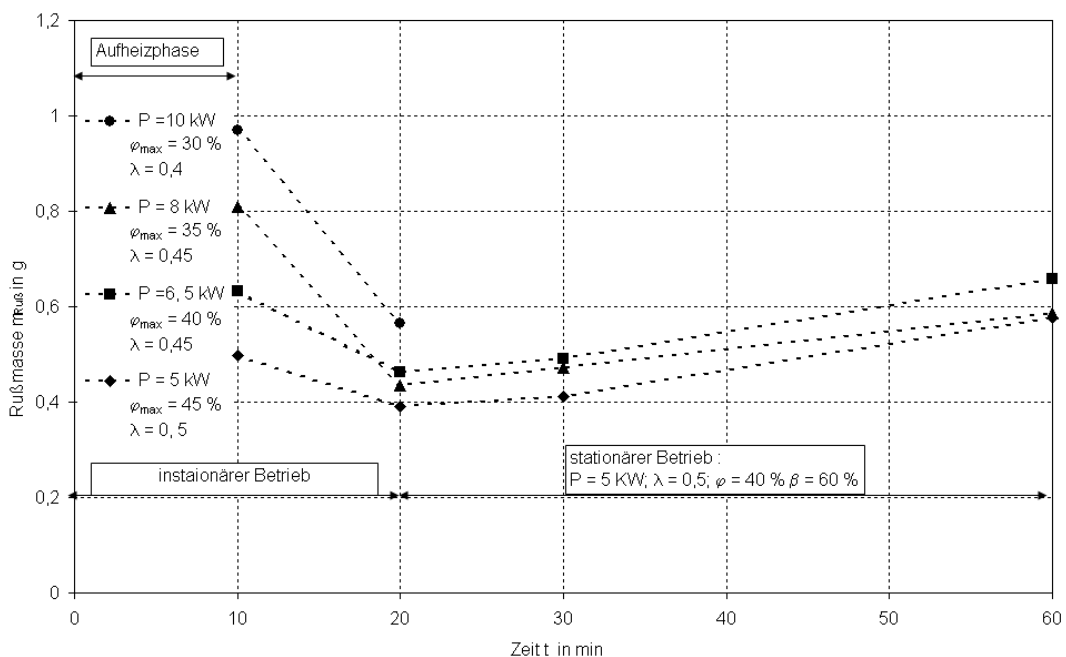


Abbildung 6.25: Entwicklung der gebildeten Rußmenge während der Aufheiz- (10 min) und der Betriebsphase (40 min)

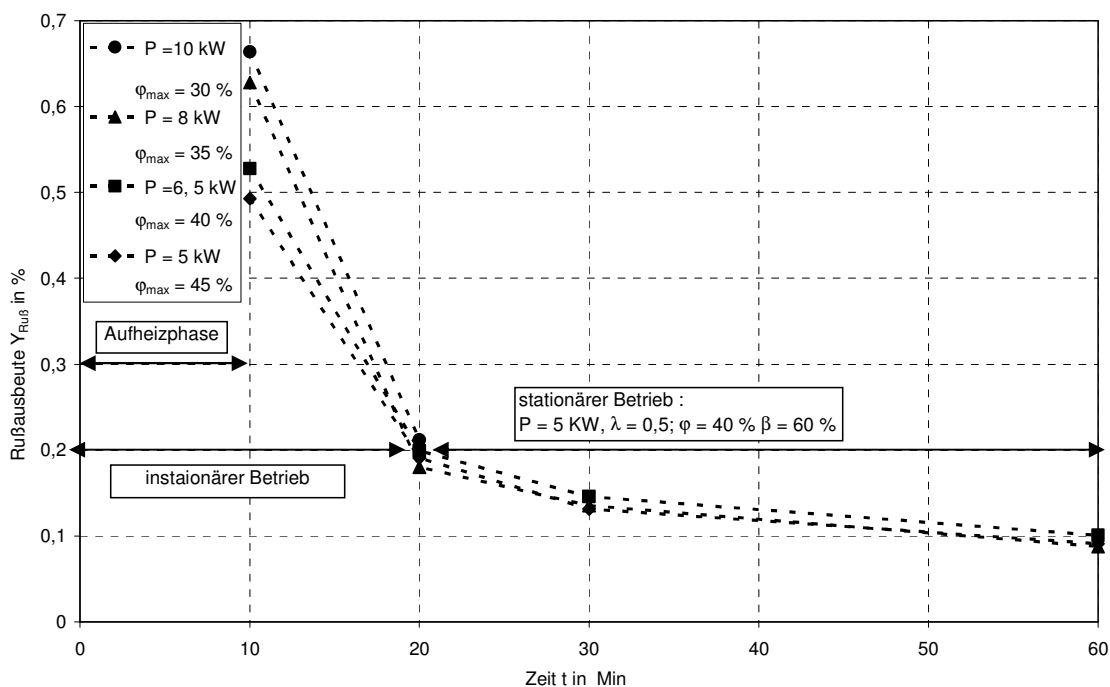


Abbildung 6.26: Rußausbeute als Funktion der Betriebsdauer

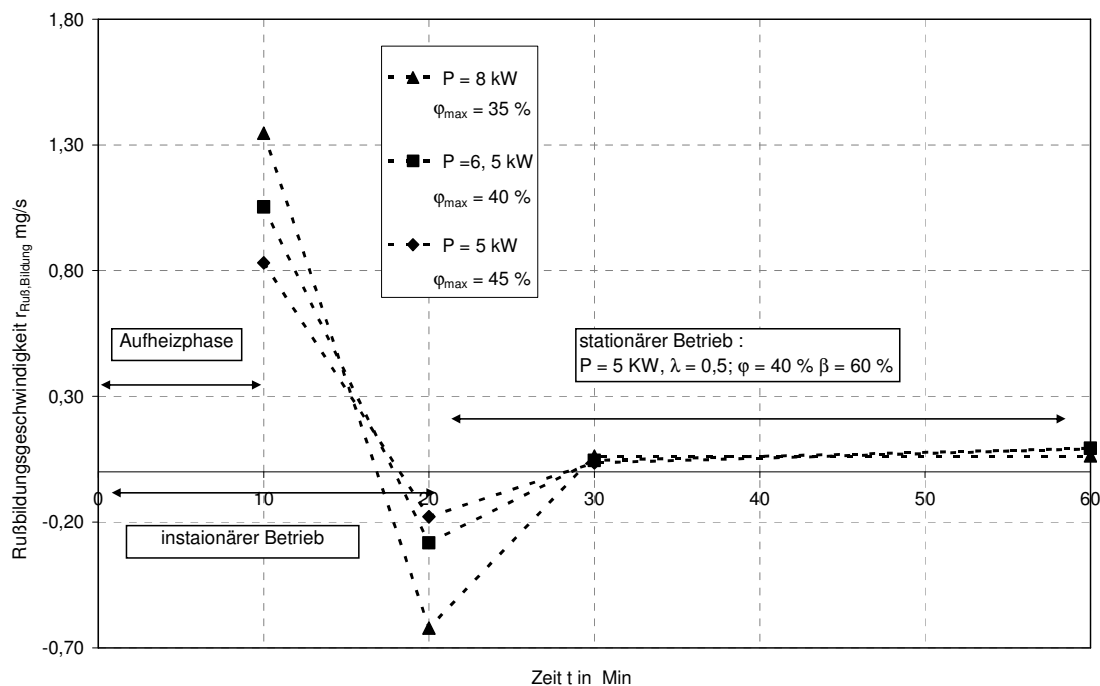


Abbildung 6.27: Unterschiedliche Rußbildungsgeschwindigkeiten während der Aufheizphase

#### 6.2.2.4 Einfluss der Betriebsdauer auf die Rußmenge

Um den Einfluss der Betriebsdauer auf die gebildete Rußmenge näher untersuchen zu können, wurde für drei unterschiedliche Betriebsbedingungen der Reformier bis zu 180 Minuten gefahren (Abbildung 6.28). Es zeigt sich, dass der in der Aufheizphase gebildete Ruß auch bei diesen Bedingungen zunächst teilweise abgebaut wird. Anschließend ergibt sich ein nahezu linearer Anstieg der gebildeten Rußmenge.

Bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen laufen somit parallel Rußbildungs- und Rußabbauvorgänge ab. Abhängig von der Betriebsphase bzw. den Betriebsbedingungen kann einer von diesen Vorgängen dominierend sein. Während in der Aufheizphase Ruß überwiegend gebildet wird, dominiert der Abbauvorgang in den nachfolgenden 10 Minuten. Nach Erreichen des stationären Betriebs nach 30 Minuten nimmt die absolute Rußmenge wieder zu. Dies weist darauf hin, dass bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen unterschiedlich reaktive Rußarten entstehen.

Mit zunehmender Betriebszeit nach der Aufheiz- und Anfahrphase verbessern sich die Betriebsbedingungen im Reformier. Die Luftzahl und das Anodenabgasrücklaufverhältnis können auf höhere Werte eingestellt werden, sodass die Rußausbeute

sinkt (Abbildung 6.29). Je höher die Luftzahl und je höher das Anodenabgasrücklaufverhältnis desto geringer die Rußausbeute.

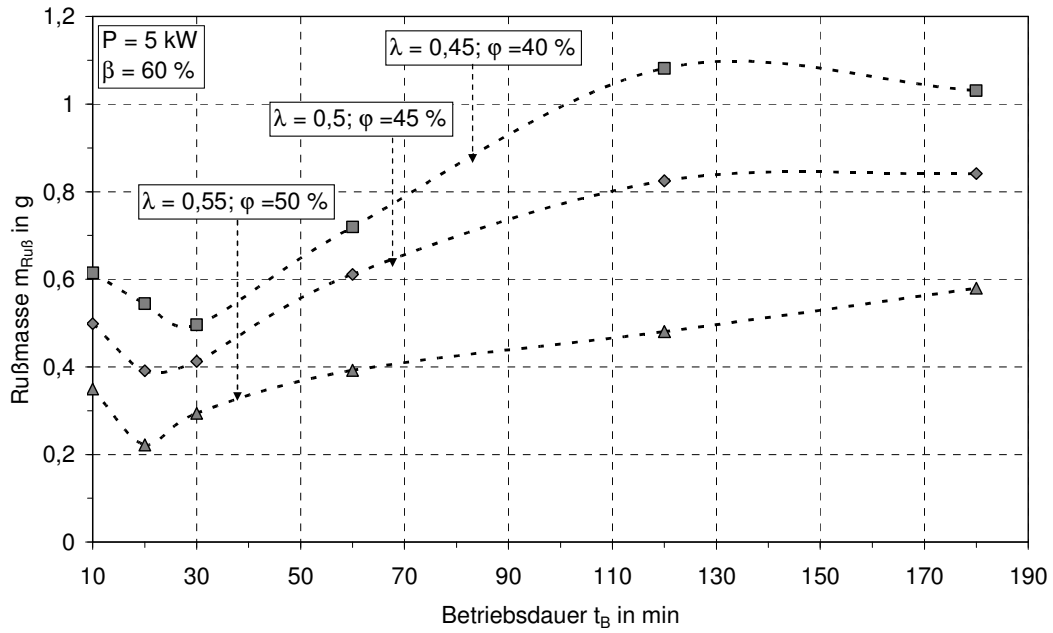


Abbildung 6.28: Entwicklung der Rußmenge während der Betriebsdauer bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen.

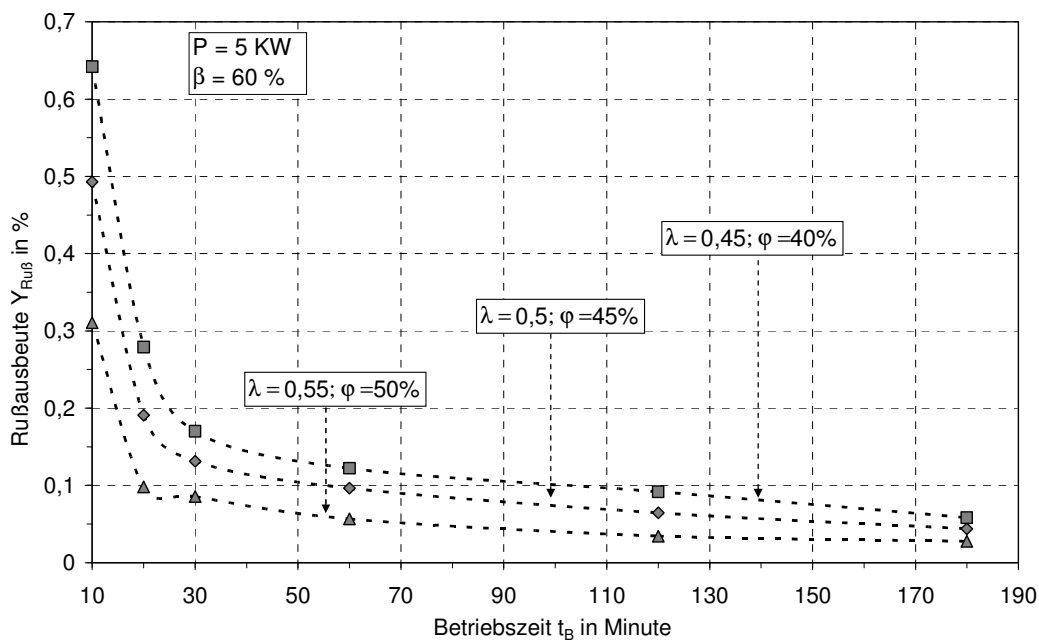


Abbildung 6.29: Verlauf der Rußausbeute bei 3 Stunden Betriebsdauer.

### 6.2.2.5 Einfluss des O/C- Verhältnisses

Eine gleichzeitige Erhöhung der Luftzahl und des Anodenabgasrücklaufverhältnisses bei konstanter Brennstoffleistung und Brenngasausnutzung führt zu einem höheren O/C-Verhältnis im Reformier. Dabei gilt es zu beachten, dass die Katalysatortemperatur nicht über 960 °C ansteigen darf, da sonst der Katalysator beschädigt wird. Erwartungsgemäß nehmen die Volumenanteile von CO, H<sub>2</sub> und die der Restkohlenwasserstoffe (THC) in Abbildung 6.30 mit steigendem O/C-Verhältnis ab.

Mit zunehmendem O/C-Verhältnis kann die Rußbildung vermindert werden. Gleichzeitig fällt aber mit abnehmender CO- Selektivität auch der Reformierwirkungsgrad (Abbildung 6.31), da Vergasungs- und Oxidationsvorgänge mit steigendem O/C-Verhältnis immer stärker werden. Siehe hierzu Ergebnisse aus den Grundlagenuntersuchungen in Kap. 6.1.3.

Durch die Auftragung über dem O/C-Verhältnis lässt sich der Einfluss der zugeführten Sauerstoffmenge auf den Reformierungsprozess verdeutlichen. Da jedoch die Reformierungsreaktion stark vom Edukt, d.h. von der Art des zugeführten Sauerstoffs abhängt (molekular, oder gebunden als CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O), wird nachfolgend der Einfluss der Luftzahl, des Anodenabgasrücklaufverhältnisses sowie der Brenngasausnutzung

getrennt voneinander untersucht. Daraus lässt sich erkennen, welche Betriebsparameter einen größeren Einfluss auf die Reformierungsreaktion haben.



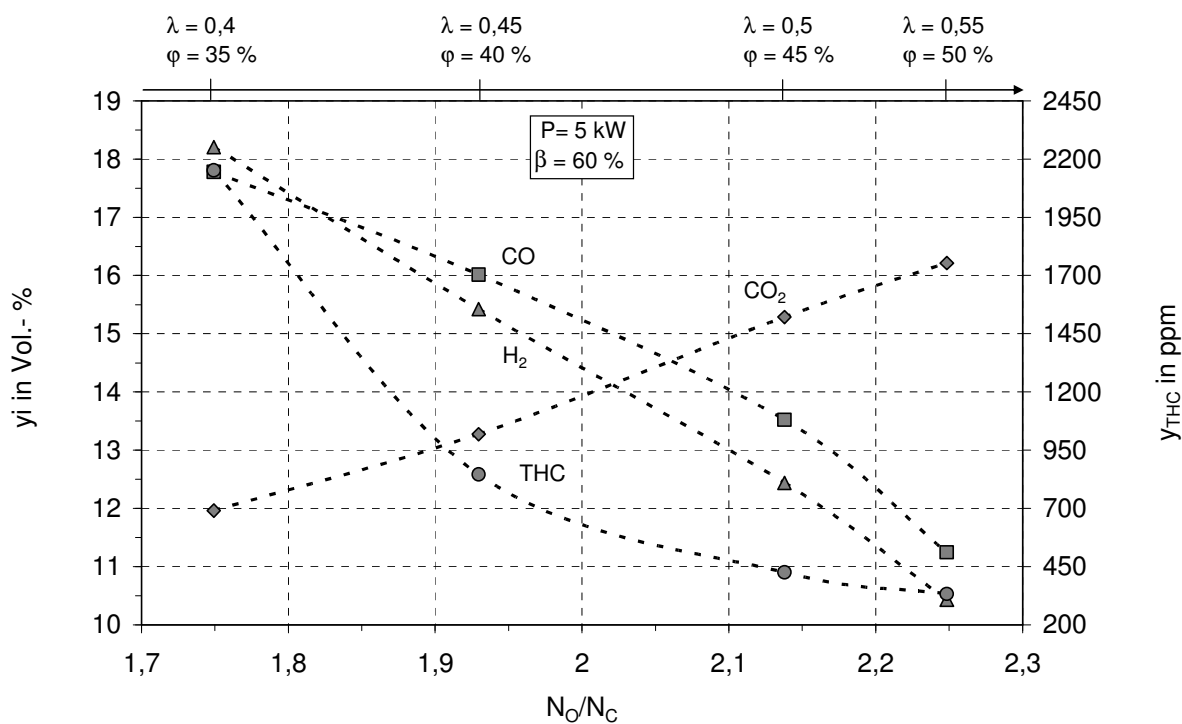


Abbildung 6.30: Einfluss des O/C- Verhältnisses auf die trockene Reformatzusammensetzung

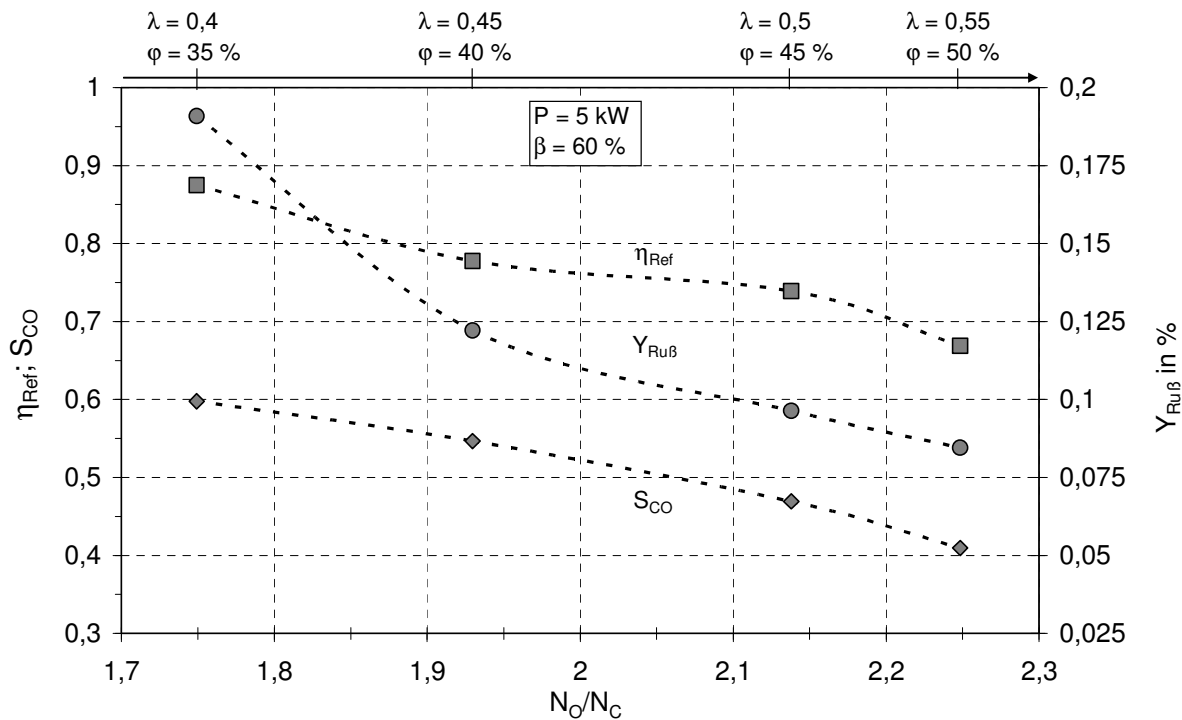


Abbildung 6.31: Einfluss des O/C- Verhältnisses auf  $Y_{RuB}$ ,  $S_{CO}$  und  $\eta_{ref}$ .

### 6.2.2.6 Einfluss der Luftzahl

Die Luftzahl beeinflusst nicht nur die Reformatzusammensetzung, sondern auch die sich einstellende Temperatur im Reformier. Bei gleich bleibender Brennstoffleistung, Brenngasausnutzung, sowie konstantem Anodenabgasrücklaufverhältnis steigt die Reformertemperatur global mit zunehmender Luftzahl aufgrund der stark exothermen Reaktion. Die Rußausbeute, sowie die CO- und H<sub>2</sub>-Anteile nehmen dabei ab (Abbildung 6.32 - Abbildung 6.34), was zu einer Reduzierung des Reformierwirkungsgrades führt.

Auffällig ist, dass sich die Kurven der Rußausbeuten für die Reformierbrennstoffleistungen von 4 und 5 kW schneiden. Bei Luftzahlen  $\lambda < 0,43$  ist die Rußausbeute für eine Reformierbrennstoffleistung von 4 kW größer als für 5 kW. Ein möglicher Grund hierfür kann die unzureichende Aufbereitung des Kohlenwasserstoff-Luftgemisches bei niedriger Brennstoffleistung und Luftzahl sein. Mit zunehmender Luftzahl nimmt der Impuls zu, sodass eine bessere Vermischung stattfindet. Die bessere Vermischung sowie die zunehmende Luftzahl erklären den abnehmenden Verlauf der Restkohlenwasserstoffe (THC) im Produktgas (Abbildung 6.33 und Abbildung 6.34). Bei höheren Restkohlenwasserstoffgehalten ist entsprechend die Rußausbeute größer (siehe Kap. 3.3, Rußbildung).

Die CO<sub>2</sub>- Verläufe zeigen eine unerwartete Tendenz, da sie bei einer Luftzahl von 0,4 bis 0,5 konstant bleiben. Thermodynamisch betrachtet sollte der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Reformats mit zunehmender Luftzahl steigen. Es ist möglich, dass das durch Oxidation gebildete CO<sub>2</sub> über die Boudouard-Reaktion (3-16) in CO umgesetzt wird. Diese Reaktion ist endotherm und verschiebt sich durch den mit der Luftzahl verbundenen Temperaturanstieg auf die CO-Seite. Hinzu kommt der Effekt der Verdünnung durch Stickstoff, wie aus Abbildung 6.35, für die der Stickstoffanteil herausgerechnet wurde, deutlich zu erkennen ist.

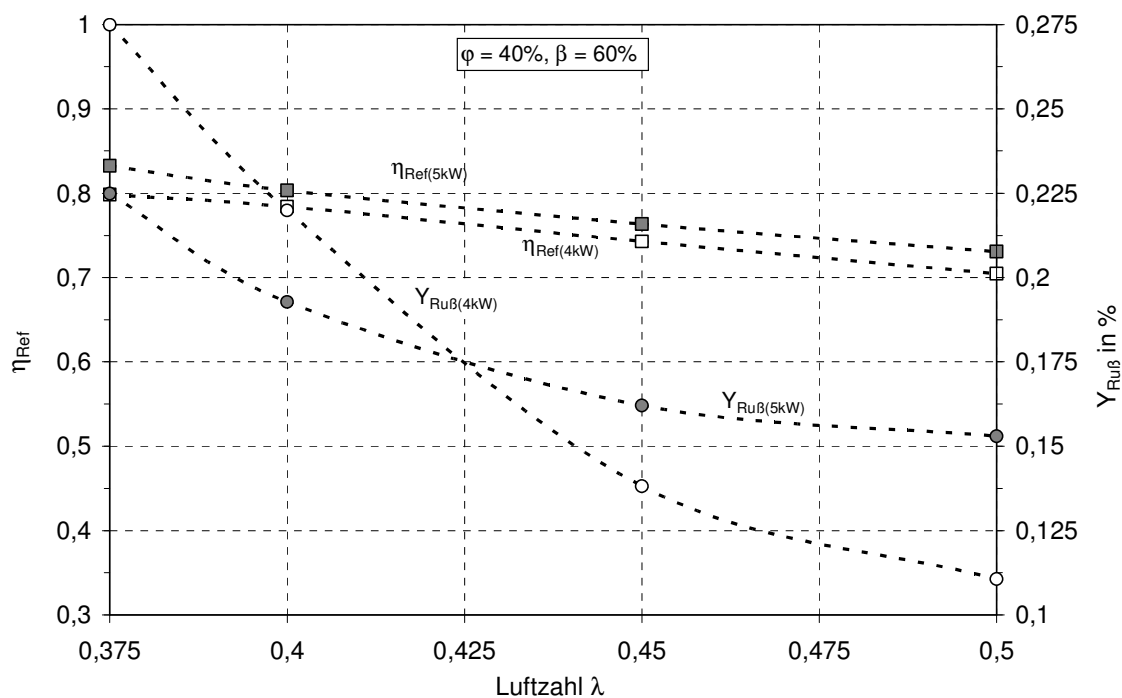


Abbildung 6.32: Rußausbeute und Wirkungsgrad für 4 und für 5 kW Reformerbrennstoffleistung (gefüllte Symbole für 5kW, ungefüllte Symbole für 4 kW)

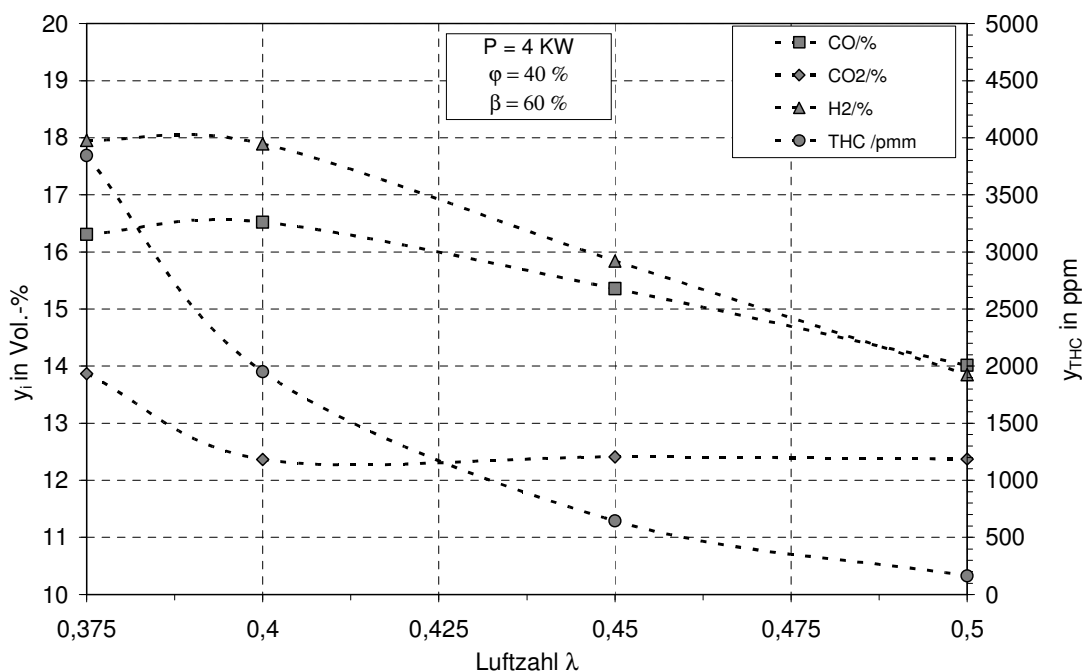


Abbildung 6.33: Einfluss der Luftzahl auf Reformatzusammensetzung für  $P = 4$  kW

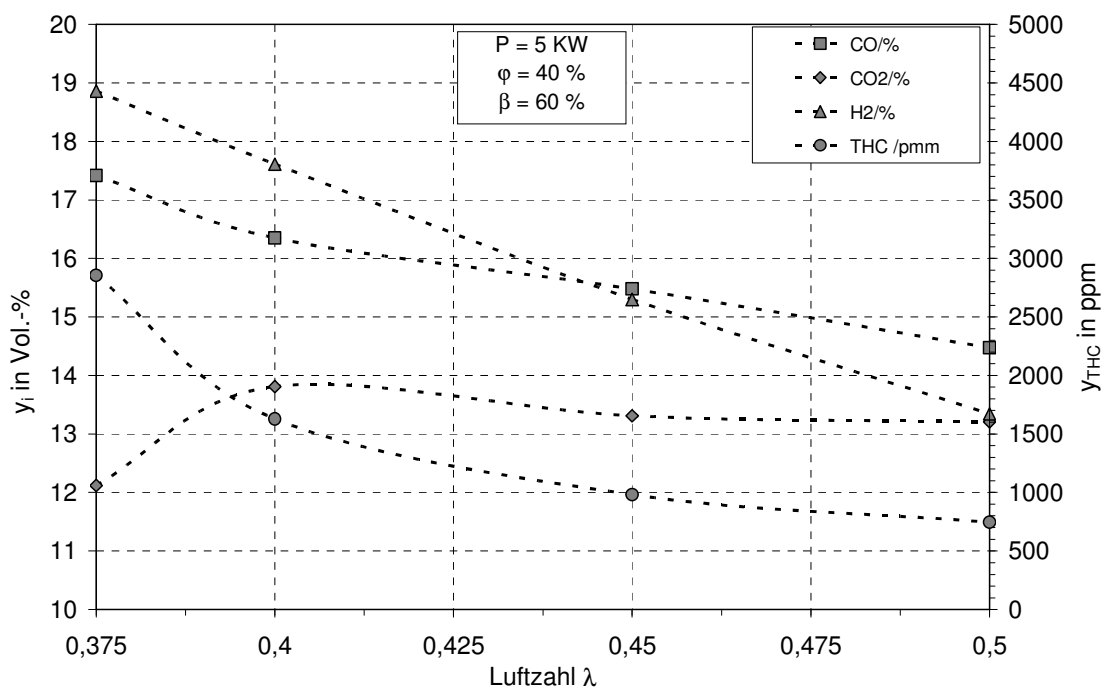


Abbildung 6.34: Einfluss der Luftzahl auf Reformatzusammensetzung für  $P_{th} = 5 \text{ kW}$

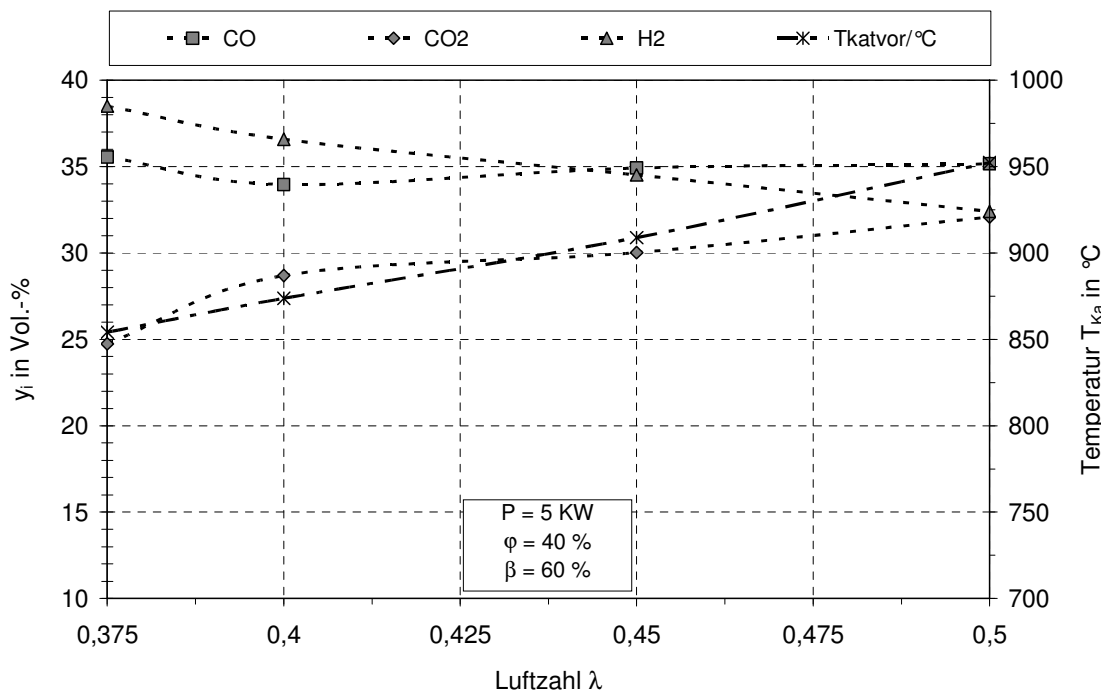


Abbildung 6.35: Einfluss der Luftzahl auf Reformatzusammensetzung für  $P_{th} = 5 \text{ kW}$  ohne Stickstoff

### 6.2.2.7 Einfluss des Anodenabgasrücklaufverhältnisses

Eine Erhöhung des Anodenabgasrücklaufverhältnisses bei konstanter Brennstoffleistung, Luftzahl und Brenngasausnutzung bewirkt im Gegensatz zur Luftzahl einen Temperaturabfall im Reformier. Zum einen liegt es daran, dass der Anteil der endothermen Reformierungsreaktionen, aufgrund der Zunahme an Wasserdampf und  $\text{CO}_2$ , größer ist. Zum anderen bewirkt die Erhöhung des zurückgeführten Anodenabgases, dass der Anteil an  $\text{N}_2$ , welcher nicht an den Reaktionen teilnimmt, zunimmt.

Auffallend an den Ergebnissen ist, dass zwar die Rußausbeute mit zunehmendem Anodenabgasrücklaufverhältnis abfällt (Abbildung 6.37), nicht aber die Ausbeuten an Aufbauprodukten (höhere Kohlenwasserstoffe), wie Abbildung 6.36 zeigt. Diese werden als Rußvorläufer angesehen und sollten somit auch im Reformatabgas vermindert vorkommen. Dies liegt zum einem daran, dass mit zunehmendem Anodenabgasrücklaufverhältnis die Reformertemperatur sinkt und somit die Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen ansteigen (vgl. auch Abbildung 6.2). Auch könnte der Anstieg an höheren Kohlenwasserstoffen daran liegen, dass für niedrigere Temperaturen wohl die Rußbildung aus den Aufbauprodukten nicht schnell genug abläuft, so dass deren Konzentration zunimmt.

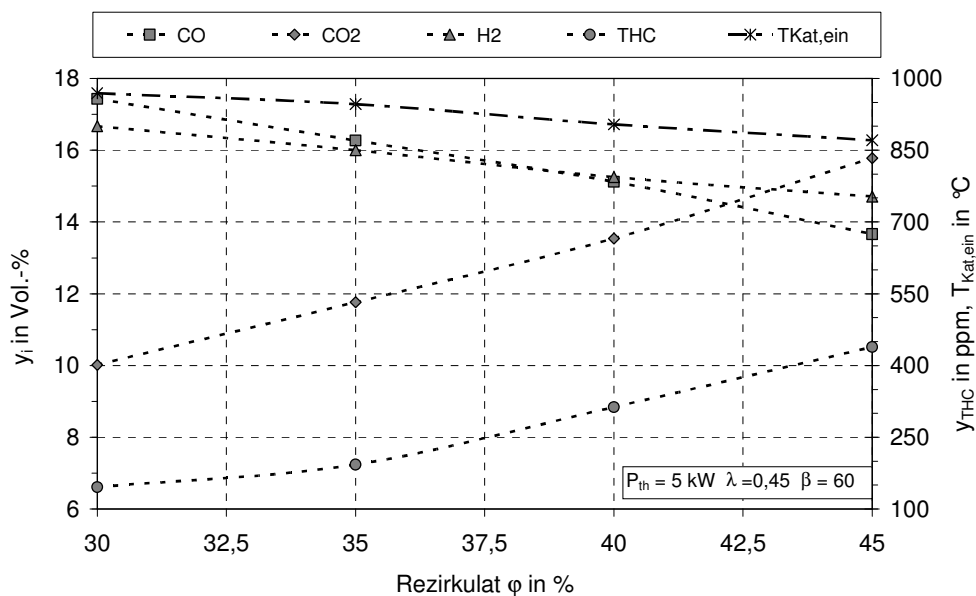


Abbildung 6.36: Stoffmengenanteile und Katalysatortemperatur für eine Brennstoffleistung  $P_{\text{th}}=5 \text{ kW}$  ( $\lambda=0,45$ ;  $\beta=60\%$ )

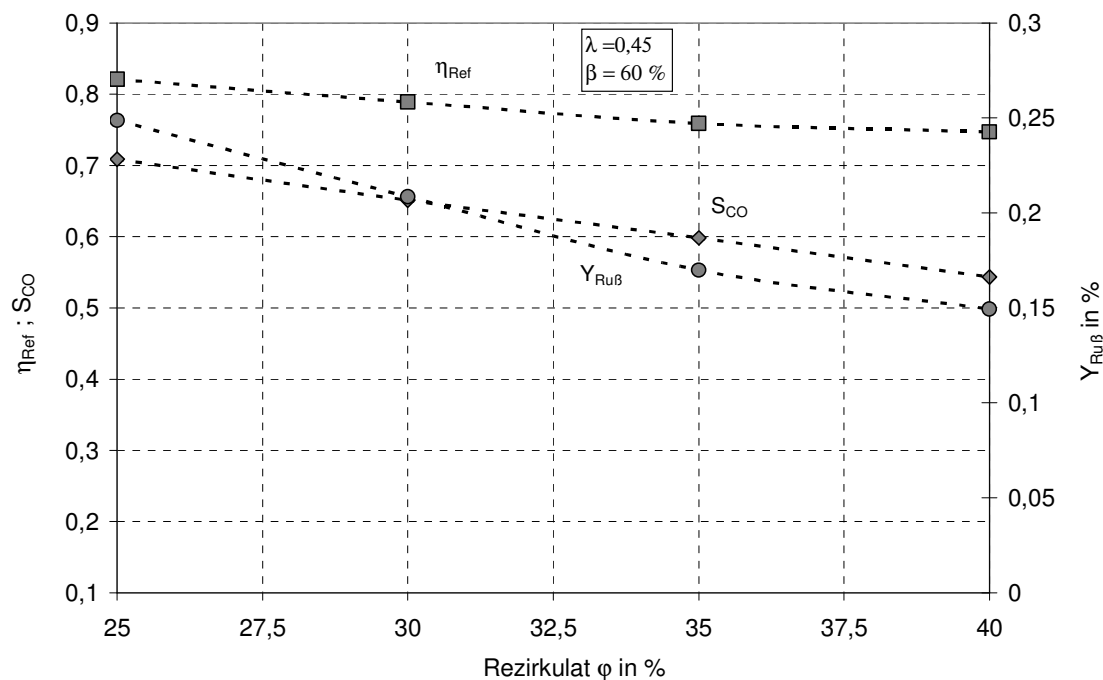


Abbildung 6.37: Einfluss des Anodenabgasrücklaufverhältnisses auf die Rußausbeute  $Y_{RuB}$ , der CO-Selektivität  $S_{CO}$  und dem Refomerwirkungsgrad  $\eta_{Ref}$  für eine Brennstoffleistung  $P_{th}=5kW$  ( $\lambda=0,45$ ;  $\beta=60\%$ )

### 6.2.2.8 Einfluss der Brenngasausnutzung

Bei konstanten Betriebsparametern wie Brennstoffleistung, Luftzahl und Anodenabgasrücklaufverhältnis hat die Brenngasausnutzung einen wesentlichen Einfluss auf die  $H_2O$ - und  $CO_2$ -Konzentrationen im Anodenabgas. Die Katalysatortemperatur wird kaum (siehe Abbildung 6.38 und Abbildung 6.39) beeinflusst. Die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen bleibt trotz der Zunahme der sauerstoffhaltigen Komponenten  $H_2O$  und  $CO_2$  bei zunehmender Brenngasausnutzung nahezu konstant. Dies könnte daran liegen, dass die Luftzahl  $\lambda=0,5$  und das Anodenabgasrücklaufverhältnis  $\phi=45\%$  auf einem sehr hohen Niveau liegen und der Anteil der Reformierungsreaktion gegenüber der partiellen Oxidation kleiner ist.

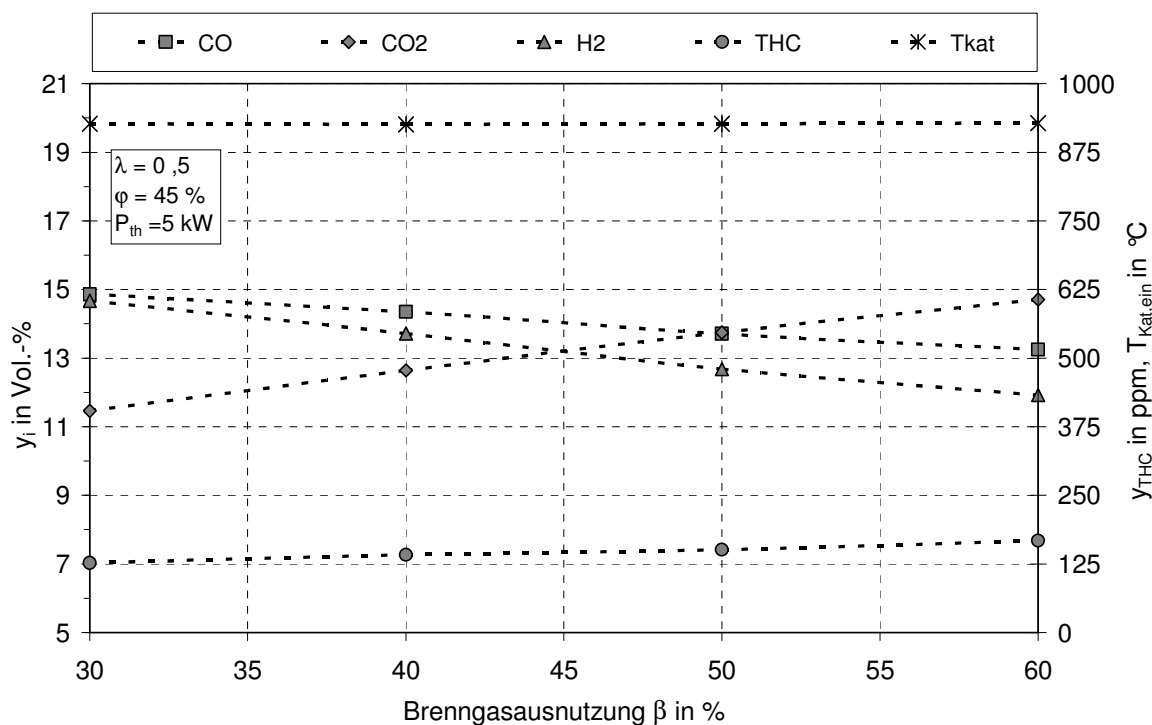


Abbildung 6.38: Stoffmengenanteile und Katalysatortemperatur für eine Brennstoffleistung  $P_{th}=5 \text{ kW}$  ( $\lambda=0,5$ ;  $\varphi=45\%$ )

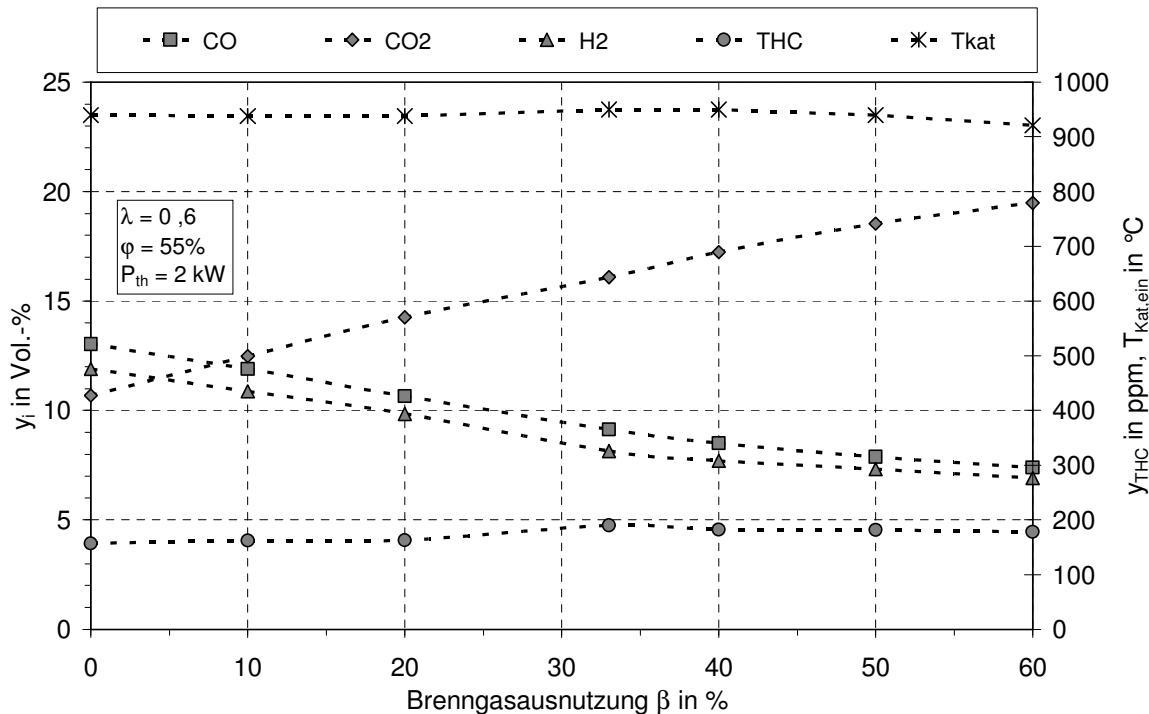


Abbildung 6.39: Stoffmengenanteile und Katalysatortemperatur für eine Brennstoffleistung  $P_{th}=2 \text{ kW}$  ( $\lambda=0,6$ ;  $\varphi=55\%$ )

## 6.2.3 Katalysatorregeneration

### 6.2.3.1 Vorversuche zur Katalysatorregeneration

Nach der Reformierungsphase wird unter realistischen, systemnahen Bedingungen eine Regenerationsphase eingeführt, bei der Ruß mit sauerstoffhaltigen Verbindungen wie  $H_2O$  und  $CO_2$  vergast wird. Auf das Konzept und die dafür notwendige Versuchsdurchführung wurde bereits in Kap. 5.1.7 ausführlich eingegangen.

Abbildung 6.40 gibt die entstehenden Rußmengen nach den einstündigen Versuchen ohne Regeneration und mit 30minütiger Regeneration wieder. Einstellbedingungen sind in Abbildung 5.9 gezeigt. Die Messungen wurden jeweils 6 Mal wiederholt, es zeigt sich, dass der gebildete Ruß in der Regenerationsphase auf 60 % Restmenge vergast werden kann.

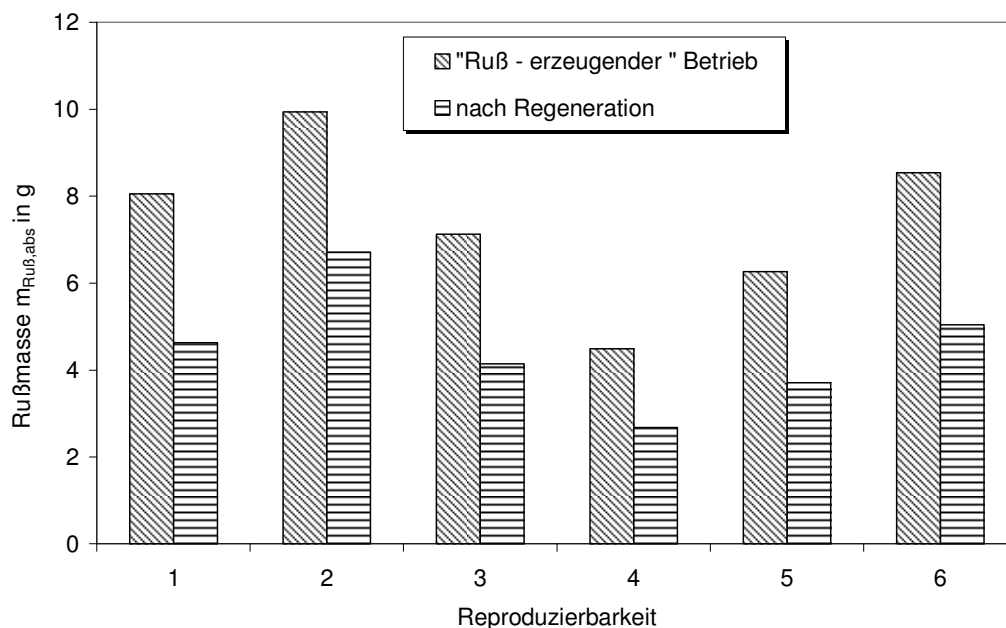


Abbildung 6.40: Reduzierung der Rußausbeute während des Reformierbetriebs (Versuchsdurchführung siehe Abbildung 5.9)

### 6.2.3.2 Regeneration während der Betriebsphase

Wie die vorangegangenen Untersuchungen gezeigt haben, ist Rußbildung auf dem Reformerkatalysator unter bestimmten Betriebsbedingungen nicht zu vermeiden. Es hat sich auch gezeigt, dass bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen simultan



Rußbildungs- und Rußabbauvorgänge ablaufen (siehe Kap. 6.2.2.3). Für ein erfolgreiches Regenerationskonzept ist deshalb wichtig, Bedingungen einzustellen, bei denen die Rußabbrandvorgänge dominieren. Bei niedriger Brennstoffleistung, hoher Luftzahl, hohem Anodenabgasrücklaufverhältnis und hoher Brenngasausnutzung können diese Bedingungen eingestellt werden, wie die Versuche in Kap. 6.2.2.5 bis Kap. 6.2.2.8 und auch die Vorversuche zur Katalysatorregeneration gezeigt haben.

Dabei setzt der Luftsauerstoff zum einen Ruß zu  $\text{CO}_2$  sowie zum anderen  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. zu  $\text{CO}_2$  um. In Abbildung 6.41 sind einige mögliche Reaktionspfade für die Rußvergasung in der Regenerierungsphase dargestellt.

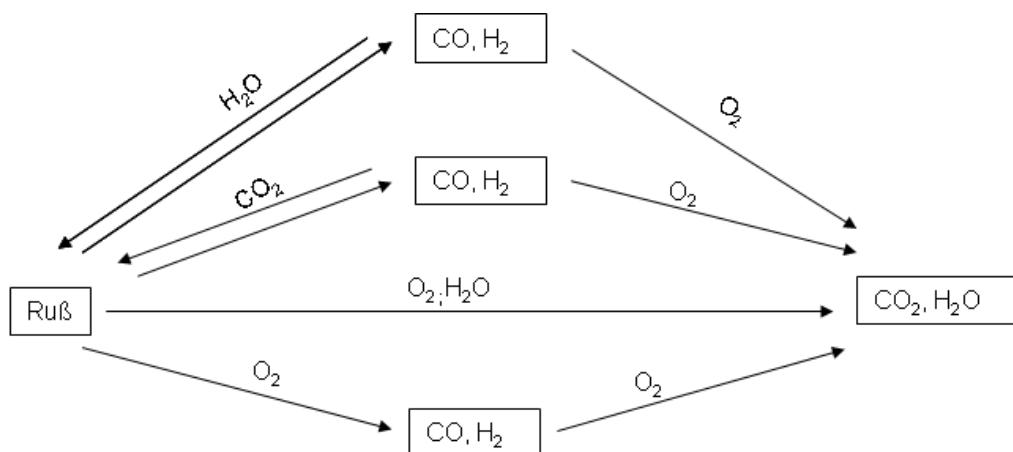


Abbildung 6.41: Mögliche Reaktionspfade für die Rußvergasung in der Regenerationsphase

Für die Regeneration wird eine Brennstoffleistung von 2 kW eingestellt und eine Brenngasausnutzung von 60 % simuliert. Die Regenerationszeit wird zwischen 3 und 10 Minuten variiert. In Abbildung 6.42 sind die Versuchsergebnisse bei zwei unterschiedlichen Regenerationsbedingungen ( $\text{O/C} = 2,70$  und  $\text{O/C} = 2,75$ ) dargestellt. Vor der Regeneration wurde der Reformer zunächst 60 Minuten lang bei  $P_{\text{th}} = 5 \text{ kW}$ ,  $\lambda = 0,45$ ,  $\varphi = 40\%$  und  $\beta = 60\%$  (Abbildung 6.25) betrieben. Die Rußausbeute bei der Regenerationszeit  $t_{\text{reg}}=0$  entspricht der nach 60minutigem Betrieb gebildeten Rußmenge. Die Rußabbrandgeschwindigkeit  $r_{\text{Ruß}}$  wurde wie folgt definiert:

$$r_{\text{Ruß}} = \frac{\Delta m_{ij, \text{Ruß}}}{\Delta t_{ij}} = \frac{m_{i, \text{Ruß}} - m_{j, \text{Ruß}}}{t_i - t_j} \quad (6-2)$$

In Abbildung 6.42 ist zu erkennen, dass unter beiden Regenerationsbedingungen mehr als 70% der ursprünglichen Rußmenge innerhalb einer Regenerationszeit von 10 Minuten vergast werden konnten. Erwartungsgemäß ist die Rußabbrandgeschwindigkeit bei dem höheren O/C-Verhältnis von 2,75 ( $\lambda = 0,7$  und  $\varphi = 60\%$ ) größer als bei dem O/C-Verhältnis von 2,7. Innerhalb der ersten 3 Minuten ist die Abbrandgeschwindigkeit am höchsten. Dies kann darauf hindeuten, dass in dieser Zeit reaktiver, wasserstoffreicherer Ruß abgebrannt wird. Nach den ersten 3 Minuten wird der noch bei einem O/C-Verhältnis von 2,75 vorhandene Ruß aufgrund einer konstanten Rußabbrandgeschwindigkeit gleichmäßig abgebrannt.

Der Vorteil dieses Regenerationskonzeptes ist, dass die Regeneration während des Betriebs erfolgt. Somit kann die Brennstoffzelle weiterhin betrieben und dabei eine elektrische Leistung abgerufen werden.

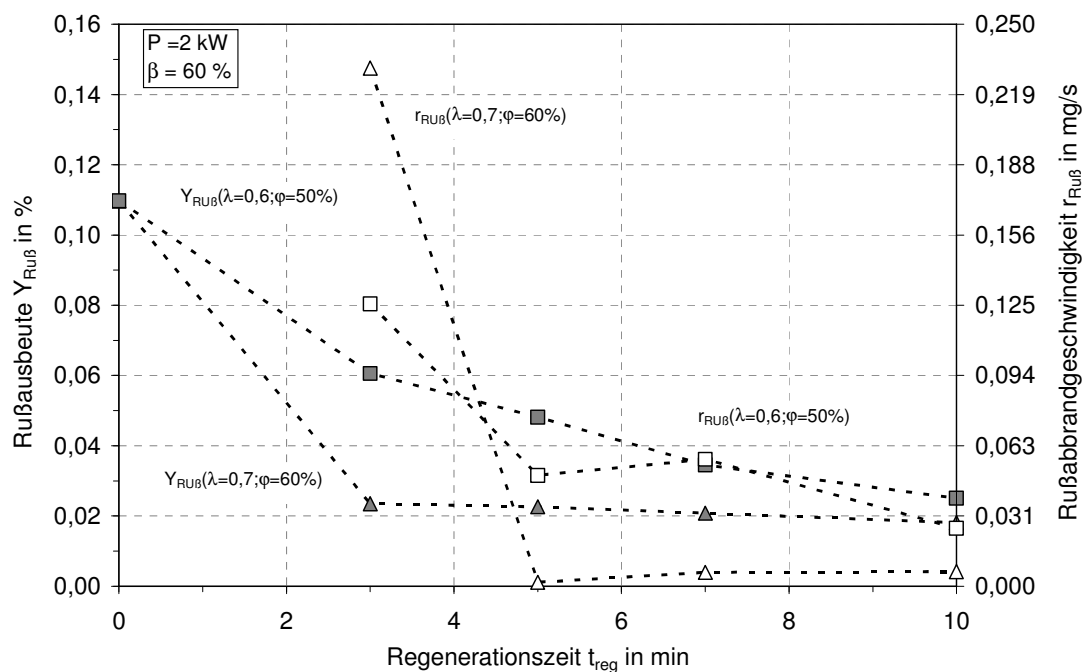


Abbildung 6.42: Rußabnahme während der Regeneration (gefüllte Symbole:  $Y_{RuB}$ ; ungefüllte Symbole:  $r_{RuB}$ )

### 6.2.3.3 Regeneration während der Startphase

In Abbildung 6.43 wird der Rußabbrandvorgang nach dem „Ruß - erzeugenden“ Betrieb dargestellt, also nach einem hypothetischen, extrem ungünstigen Reformerbetrieb (Abbildung 5.9). Die dabei gebildete Rußmenge wurde bereits in Abbildung 6.40 betrachtet. Es treten mehrere lokale „Hot Spots“ auf dem Katalysator während der Regenerationsphase aufgrund des Rußabbrandes auf, am Ein- und Austritt des Katalysators im oberen Bereich, siehe Abbildung 6.43. Diese lassen sich auf eine zu frühe Reduzierung der Luftzufuhr zurückführen. Mit einer Nachregelung der Luftzufuhr, indem der Luftstrom wieder angehoben wurde, konnten diese Übertemperaturen jedoch wieder „gelöscht“ werden. Nach diesem Versuch ist kein CO/CO<sub>2</sub> – Peak beim Abfahren mit Luft detektiert worden, so dass der Ruß nach 15minütiger Regenerationsphase vollständig entfernt werden konnte. Dieser Versuch zeigt, dass auch bei extrem schlechten Betriebsbedingungen eine Regeneration des Katalysators während des Reformersstarts möglich ist.

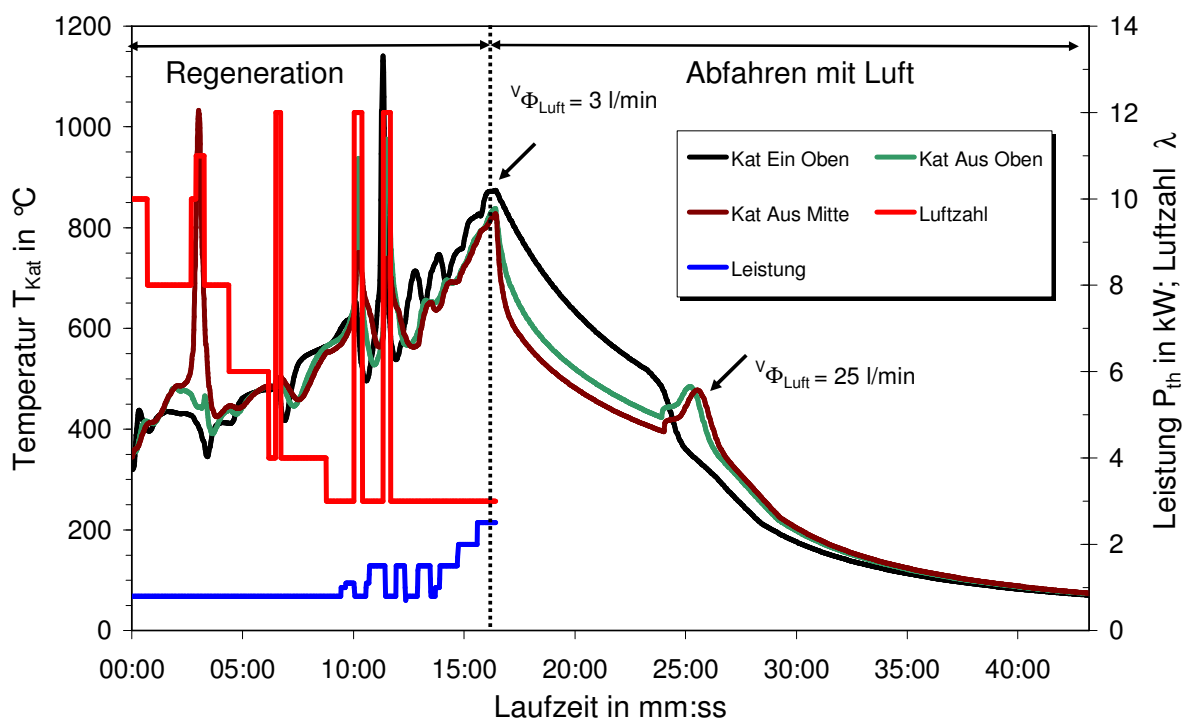


Abbildung 6.43: Rußabbrand nach dem „ruß-erzeugenden“ Betrieb

In Abbildung 6.44 sind die Temperaturverläufe im Reformier während eines kompletten Zyklus wiedergegeben. Dabei wurde der Reformier zunächst unter Standardbedingungen gestartet und über eine 10-minütige Anfahrphase betrieben. Es ist zu erwarten, dass während dieser Zeit ca. 1,1 g Ruß gebildet werden (siehe Abbildung 6.23). Anschließend wurde der Reformier mit Stickstoff abgekühlt. Danach wurde der Reformier mit einer reduzierten thermischen Leistung  $P_{th}=0,9$  kW und einer Luftzahl  $\lambda = 9$  gestartet. Die für die Reformierung erforderlichen Betriebstemperaturen werden ohne schädigende lokale „Hot Spots“ auf dem Katalysator nach 9 Minuten erreicht. Die Luftzahl wurde dabei stufenweise herabgesetzt und die Reformierleistung erhöht. Nach der Regeneration konnte bei dem anschließenden Rußabbrand mit Luft kein  $CO/CO_2$  – Peak detektiert werden, demnach ist der Ruß vollständig vergast worden (vgl. Abbildung 5.15).

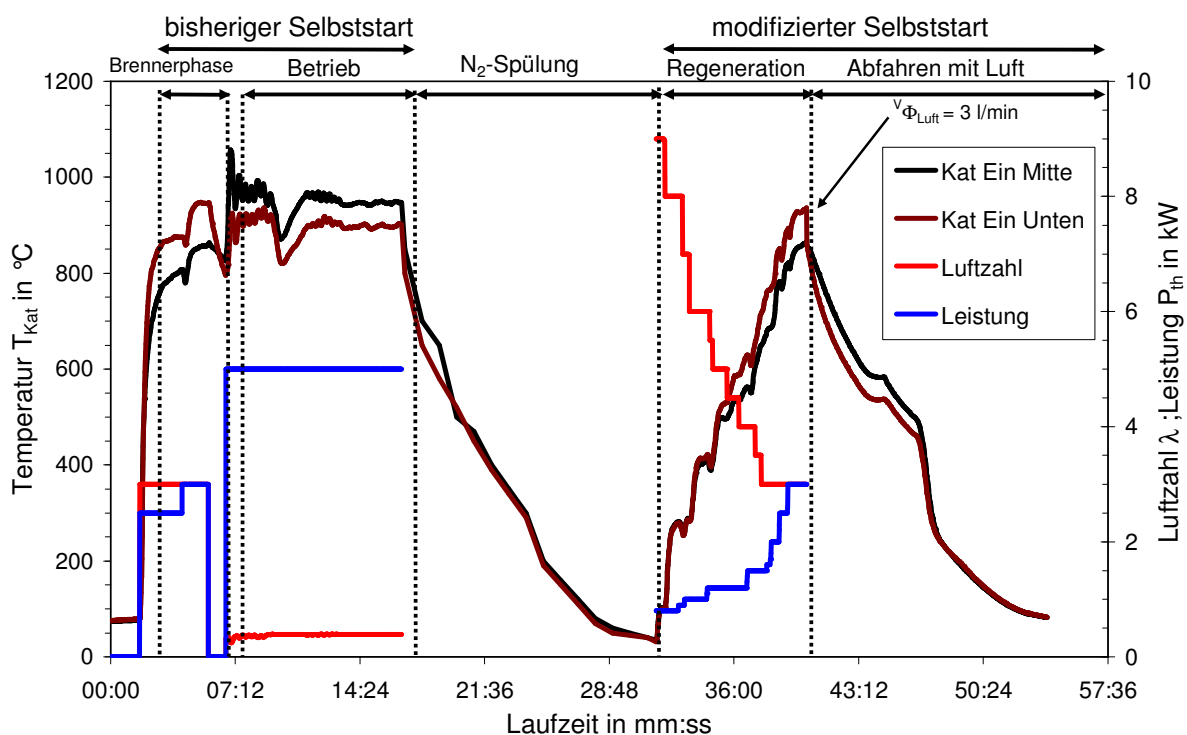


Abbildung 6.44: Regeneration während der Brennerphase nach der Anfahrphase

In Abbildung 6.45 ist der Temperaturverlauf der Katalysatorregeneration während einer Brennerphase nach einem einstündigen 5kW-Zyklus dargestellt, bei dem eine Rußmasse von ca. 2 g zu erwarten ist (Abbildung 6.23). Nach einer kurzen Abkühlzeit wird der Reformier mit einer thermischen Leistung  $P_{th}$  von 0,9 kW und einer Luft-

zahl  $\lambda=8$  gestartet. Es wird wieder die für die Reformierung erforderliche Betriebstemperatur ohne schädigende lokale Überhitzung des Katalysators erreicht. Die nachfolgende Rußermittlung zeigte auch hier, dass der Ruß vollständig entfernt werden konnte. Dabei betrug die Gesamtlaufzeit der Brennerphase ca. 20 Minuten. Diese Zeit sollte im Hinblick auf ein schnellstartfähiges System deutlich reduziert werden. Der Vergleich der erzeugten Rußmenge in Abbildung 6.25 nach den ersten 10 min von ca. 0,5 g ( $P = 5\text{kW}$ ,  $\varphi = 45\%$ ,  $\lambda = 0,5$ ) mit der nach Abbildung 6.23 gebildeten Menge von ca. 1,1 g zeigt, dass unter realistischen Betriebsbedingungen eine wesentlich kürzere Regenerationszeit realisierbar wäre. Eine Kombination aus den beiden hier dargestellten Regenerationskonzepten sollte für ein reales APU-Brennstoffzellensystem weiter verfolgt und untersucht werden.

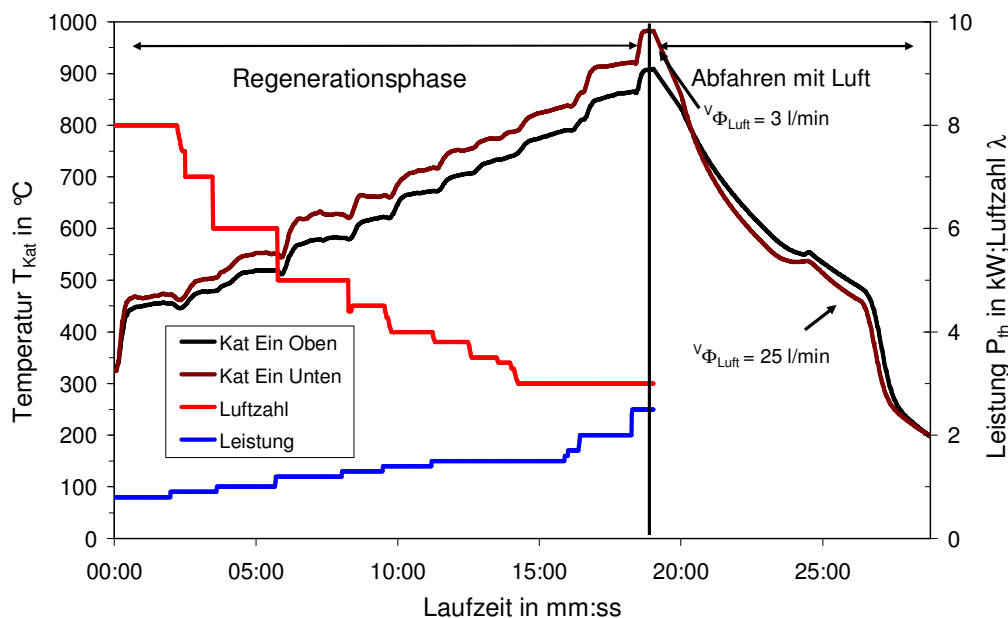


Abbildung 6.45: Rußabbrand nach einstündigem Zyklusbetrieb

### 6.2.4 Messungen im gekoppelten Betrieb

Im nachfolgenden soll überprüft werden, ob sich im Reformierbetrieb bei einer Betriebstemperatur der SOFC von 800 °C auf der Anode Ruß bzw. höhere Kohlenwasserstoffe abscheiden. Die Beschreibung des Messaufbaus findet sich in Kap. 5.1.4. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit dem IWE durchgeführt. In der Arbeit von Timmermann [12] wurde gezeigt, dass nicht nur der Restkohlenwasserstoffgehalt von entscheidender Bedeutung für die Vermeidung der Rußbildung ist sondern auch

das O/C Verhältnis des Reformatgases. Aus seinen Messungen ermittelte Timmermann einen Wert von 1,74 mol/mol als ausreichend für einen degradationsfreien Betrieb über 150h. Da dieser Wert bei Reformerbetrieb nicht genau eingestellt werden konnte, wurde der nächstmögliche Wert des O/C Verhältnis von 1,78 mol/mol eingestellt. Zu diesem O/C-Verhältnis wurden für drei mögliche Brenngasausnutzungsgrade das mindest benötigte Anodenabgasrücklaufverhältnis bei einer maximal einstellbaren Luftzahl von  $\lambda=0,52$  berechnet (Tabelle 6-5).

Tabelle 6-5: Einzustellendes Anodenabgasrücklaufverhältnis für eine Reformierluftzahl von  $\lambda=0,52$  zur Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen (Vorgabe IWE, [12])

Brenngasausnutzung $\beta$ in %	Rücklaufverhältnis $\varphi$ in %	O/C in mol/ mol
10	70	1,79
20	50	1,78
33	40	1,78

Bei den Versuchen im gekoppelten Betrieb konnten die in Tabelle 6-6 angegebenen Betriebsbedingungen während der Beaufschlagung eingestellt werden.

Die Beaufschlagung der Zelle A3.1 erfolgte im stationären Reformerbetrieb bei einer Reformierleistung von  $P=5\text{kW}$ , einer Luftzahl von  $\lambda=0,52$  bei  $\text{Rez}=50\%$  und  $\beta=33\%$ . Bei diesen Bedingungen konnte das vom IWE angegebene mindest erforderliche O/C-Verhältnis von 1,78 eingehalten werden. Die Methankonzentration lag bei 400 ppm.  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffe konnten in Spuren zu 10 ppm gemessen werden. Höhere Kohlenwasserstoffe konnten mit dem Mikro-GC nicht detektiert werden. Ampullen für die Bestimmung der höheren Aromaten wurden nicht gezogen. Diese Betriebsbedingungen konnten auch während des 2. Versuchs eingestellt werden. Hier ergaben sich vergleichbare Konzentrationen an Methan und  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffen.

Der Versuch zeigt, dass der Reformier unter diesen Bedingungen ein Brenngas liefert, mit dem eine Zelle ohne Degradation betrieben werden kann.

Bei der Versuchsreihe A3.2a konnte das vom IWE angegebene mindest erforderliche O/C-Verhältnis von 1,78 jedoch nicht eingehalten werden. Die Methankonzentration

lag bei 700 ppm. C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe konnten zu 60 ppm gemessen werden. Der Kohlenwasserstoffanteil an C<sub>3</sub> betrug 10 ppm. Für die 2. Beaufschlagung ergaben sich vergleichbare Konzentrationen an Methan und C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen. Nach zwei achtstündigen Betriebsphasen sind auf der Anode (Ceramtec-Zelle) Koksablagerungen erkennbar (A3.2a in Tabelle 6-6). Die REM-Aufnahmen dieser Zelle, die am IWE gemacht wurden, zeigen, dass kleine Nickel-Partikel durch den Koks aus den Körnern herausgebrochen wurden (Abbildung 6.46, rechtes Bild). Das linke Bild der Abbildung 6.46 zeigt, dass der Koks im rotmarkierten Bereich bis zu einer Tiefe von 5 µm in die Mikrostruktur der Anode vordringt.

Der Zustand der Zelle (Versuch A3.2b) nach der achtstündigen Beaufschlagung mit Reformatgas und anschließender Abkühlung unter Stickstoff zeigt, dass auch unter diesen Bedingungen sich Ruß auf der Zelle abgelagert hat. Im Vergleich zum vorherigen Versuch wurde die Anodenstruktur hauptsächlich im Einströmbereich der Zelle zerstört.

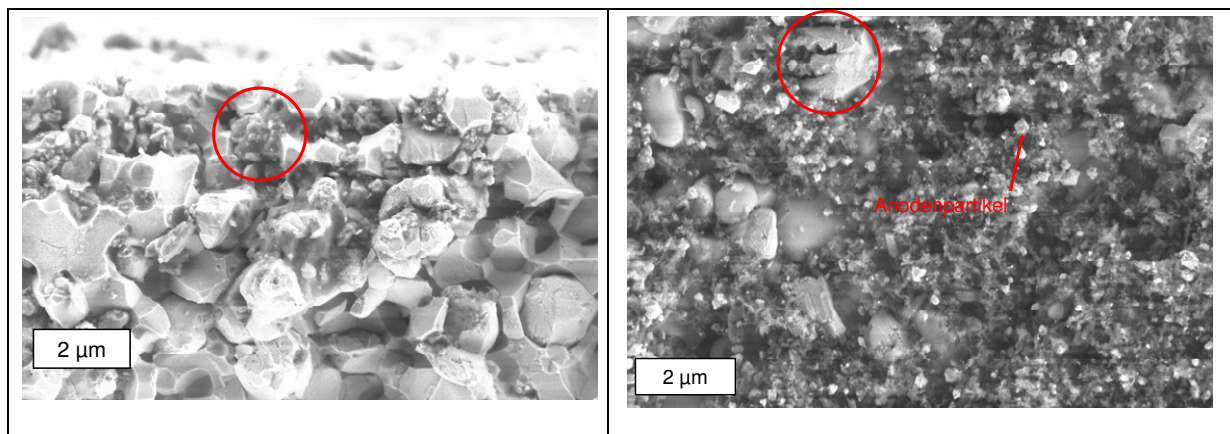





Abbildung 6.46: REM-Aufnahmen von Zelle A3.2a nach achtstündigen Betrieb, Bedingungen siehe Tabelle 6-6. Linkes Bild: REM-Aufnahme eines Bruches der Anode. Rechtes Bild: schwarzgefärbter Koks der sich auf der Oberfläche der Anode befindet.

Tabelle 6-6: Kopplungsuntersuchungen: Variation der Brenngasausnutzung in der Betriebsphase bei einer Zelltemperatur von 650 °C (je achtstündige Beaufschlagung, Strömungsrichtung von links nach rechts)

Brenngasausnutzung	20 (A3.2b) O/C=1,64	20 (A3.2a) O/C=1,70	33 (A3.1) O/C=1,83
Bild der Zelle nach den Betriebsphasen			
Reformer-einstellungen	FZJ-Substrat (1mm) $\lambda = 0,42$ , P = 5kW; $\varphi = 40 \%$	Ceramtec (0,4 mm) $\lambda = 0,49-0,5$ ; P=5kW; $\varphi = 54\%$ 2malige Beaufschlagung	FZJ-Substrat (1mm) $\lambda = 0,5$ , P = 5kW; $\varphi = 50 \%$
KW - Gehalt	keine Daten vorhanden Der Bruch im Eintrittsbereich entstand durch eine Oxidation der Anode in der Abkühlphase nach der letzten Beaufschlagung mit Reformat	$y_{CH_4} = 700$ ppm $y_{C_2} = 61$ ppm $y_{C_3} = 11$ ppm	$y_{CH_4} = 480$ ppm $y_{C_2} = 10$ ppm $y_{C_3} = 0$ ppm



## 7 Zusammenfassung

Aufgrund ihres hohen Wirkungsgrades kann die Brennstoffzelle einen bedeutenden Beitrag zur Einsparung von fossilen Ressourcen und damit zur Reduktion der Kohlenstoffdioxid – Emissionen leisten. Von vielen Automobilkonzernen wird deshalb die Anwendung der Brennstoffzelle zur Bordstromversorgung („Auxiliary Power Unit“ (APU)) oder als Antrieb in Kraftfahrzeugen überlegt. Der Einsatz von reinem Wasserstoff führt zu einem einfachen Systemaufbau, dagegen liegen die Vorteile der flüssigen Kraftstoffe (Benzin, Diesel) in der hohen Energiedichte, der leichteren Speicherbarkeit und der flächendeckenden Verfügbarkeit. Der verfahrenstechnische Aufwand eines dieselbetriebenen Brennstoffzellensystems ist jedoch deutlich höher, da der Kraftstoff on-board zu einem wasserstoffreichen Gasgemisch umgesetzt werden muss.

In dieser Arbeit wurde ein SOFC-APU-Reformer für Dieselkraftstoff untersucht. Der Reformer wird nach dem Prinzip der katalytischen partiellen Oxidation (CPOX) betrieben. Entscheidend ist die Produktgaszusammensetzung, die dem SOFC-Stack zugeführt wird, da Restkohlenwasserstoffe im Produktgas die Leistungsfähigkeit und die Langzeitstabilität des Systems stark herabsetzen können. Neben der experimentellen Untersuchung ist die theoretische Analyse des Gesamtprozesses von großer Bedeutung, da sie das Prozessverständnis erhöhen kann.

### **Systemsimulation:**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb für ein SOFC – APU Brennstoffzellensystem eine ASPEN Plus® basierte Simulation erstellt, die sich variabel an Leistungsanforderungen und Kenndaten anpassen lässt. Dabei wurden aktuell verfügbare wie auch zukünftig erhältliche Kraftstoffe als Einsatzstoffe berücksichtigt.

Außerdem wurden Märkte und Einsatzgebiete für Brennstoffzellen aufgezeigt und die grundlegenden Anforderungen, die das System für einen Praxiseinsatz erfüllen muss, beschrieben. Abschließend wurde das System mit bestehender Technologie verglichen und die möglichen Einsparungen an Kraftstoff und Emissionen im Zusammenhang mit zukünftigen Emissionsgrenzwerten aufgezeigt. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass als Ergebnis der Simulationen die SOFC – Brennstoffzelle samt Reformer theoretisch mit sämtlichen untersuchten Kraftstoffen betrieben werden kann. Zumindest für einen dieselbetriebenen Reformer konnte die praktische Umsetzung gezeigt werden. Um die Zelle allerdings unter wirkungsgradoptimalen Bedingungen fahren zu können, sollten die Parameter, mit denen die Zelle betrieben wird, auf den jeweils eingesetzten Kraftstoff hin optimiert werden.

Als optimale Betriebsbedingungen ergaben sich aus der Simulation ein Anodenabgasrücklaufverhältnis von 0,2 – 0,3, sowie eine Luftzahl im Bereich von 0,45 bis 0,5 abhängig vom eingesetzten Kraftstoff und bei einer Stack-Luftzahl (des Kathodenluftstroms) bezogen auf den verwendeten Kraftstoff von 3,5. Bezüglich des Kathodenluftstroms lässt sich feststellen, dass abhängig vom eingestellten Anodenabgasrücklaufverhältnis der Kathodenluftstrom angepasst werden sollte, um eine möglichst hohe Brenngasausnutzung zu erreichen.

Unter den gegebenen Bedingungen lassen sich für den Reformer Wirkungsgrade im Bereich von 80 bis knapp 90% erzielen während der Gesamtwirkungsgrad der SOFC – APU bezogen auf deren elektrische Leistung über einen breiten Bereich 35% überschreitet und unter idealen Bedingungen bis zu 40% erreichen kann.

Im Vergleich mit konventionellen on – board Systemen, deren Wirkungsgrad im Bereich von nur 10 – 15% liegt, ergibt sich dadurch ein nicht unerhebliches Einsparpotential.

Bei einer elektrischen Dauerverbraucherleistung von 1 kW liegt dieses Potential in der Größenordnung von 20 g/km bezogen auf die CO<sub>2</sub> Emissionen oder knapp 1l/100km bezogen auf den Verbrauch.

### **Grundlagenuntersuchungen:**

Die Reformierung flüssiger Kohlenwasserstoffe ist bis heute im Detail noch wenig verstanden. Um die bei der partiellen Oxidation von flüssigen Kohlenwasserstoffen ablaufenden Prozesse besser zu verstehen, wurden der Umsatz und die Produktausbeutestruktur unter dem Einfluss unterschiedlicher Betriebsparameter am Beispiel von n-Hexadekan untersucht. Dabei wurden die Reaktionsprodukte gaschromatographisch bestimmt.

Es konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche geschwindigkeitsbestimmende Reaktionen und Sekundärreaktionen auftreten, wobei eine eindeutige Identifizierung der ablaufenden Reaktionen nicht möglich war. Die Betriebsparameter Temperatur und Verweilzeit haben einen größeren Einfluss auf die Umsetzung von Hexadekan als das O/C-Verhältnis und die Hexadekaneintrittskonzentration. Hauptvertreter der kurzkettigen C<sub>1-4</sub> Kohlenwasserstofffraktion sind C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe und Methan. Aromatische Aufbauprodukte wie Benzol, Naphthalin, Toluol und Methylnaphthalin konnten nicht nachgewiesen werden.

Drittstärkste Fraktion, abgesehen vom nicht umgesetzten Hexadekan, ist die C<sub>5</sub> Kohlenwasserstofffraktion mit 3 % bezogen auf den gesamten Kohlenwasserstoffgehalt im Produktgas.

### **Untersuchungen an einer halb-technischen Anlage:**

Zur Untersuchung eines nahekommerziellen Systems wurde im Rahmen dieser Arbeit ein von einem Zulieferer der Autoindustrie entwickelter Dieselreformer verwendet, der mittels der katalytischen partiellen Oxidation den Kraftstoff in ein brennstoffzellengeeignetes Brenngas umwandelt. Ein wichtiger Aspekt im Hinblick auf die Stabilität der CPOX beim Deseleinsatz ist, die Ablagerung von Ruß auf der Katalysatoroberfläche in Abhängigkeit verschiedener Betriebsbedingungen zu verstehen, da diese die Katalysatoraktivität beeinträchtigen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Rußbildung in einem CPOX-Reformer und mit Konzepten zur Regeneration des im Reformer eingesetzten Katalysators. Die Quantifizierung der abgeschiedenen Rußmenge erfolgte durch Vergasung und anschließende Messung der entstandenen Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenstoffdioxidmenge.

### **Einfluss der Systemparameter auf die Gasqualität und die Rußbildung**

Die Einflüsse der Systemparameter wurden hinsichtlich der Rußbildung und der Reformatzusammensetzung bei der katalytisch partiellen Oxidation von Diesel untersucht. Aus den Versuchen lassen sich Erkenntnisse für die Betriebsführung des Reformers gewinnen. Als kritische Parameter sind die Luftzahl  $\lambda$ , das Rücklaufverhältnis  $\varphi$  sowie die Brenngasausnutzung  $\beta$  zu nennen, welche wesentlichen Einfluss auf die Konzentration an Restkohlenwasserstoffen im Reformat haben. Zusätzlich zu den oben genannten Parametern konnte in den Versuchen die Einströmtemperatur der Reformierluft als wichtige Einflussgröße ausgemacht werden. Wird die Luft vorgeheizt, ergibt sich eine deutlich bessere Reformatqualität als ohne Vorheizung. Hier zeigt sich ein großes Verbesserungspotential bei der Betriebsführung des Reformers.

Die Untersuchungen verschiedener Betriebsphasen des Reformers haben gezeigt, dass während der Anfahrphase der meiste Ruß gebildet wird. Dies lässt sich damit begründen, dass ein geringes Rücklaufverhältnis von Anodenabgas bei 10 % systembedingt einzustellen ist und während der Aufheizphase der Brennstoffzelle das Reformatgas an der Anode noch nicht oxidiert ( $\beta = 0\%$ ) und deshalb kein Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid gebildet wird. Unter realistischen Bedingungen tritt die Rußbildung aufgrund einer inhomogenen Vermischung von Kraftstoff, Luft und Anodenabgas im Gemischbildungsraum und wegen nicht isothermer Temperaturverläufe im Katalysator auf.

### **Regenerationskonzept:**

Während der Start- als auch während der Betriebsphase des Reformers wird Ruß auf dem Katalysator abgeschieden. Für einen Betrieb bis zu drei Stunden hat der gebildete Ruß kaum einen Einfluss auf die Reformatqualität. Für einen dauerhaften Betrieb ist es jedoch unerlässlich, den Ruß wieder zu entfernen. Aus diesem Grund wurden zwei Regenerationskonzepte ausgearbeitet:

- Regeneration während des Reformierbetriebs, indem bei diesem ein möglichst hoher Wasserdampfanteil eingestellt wird
- Regeneration während der Startphase des Reformers, bei der ein sehr hohes Luftverhältnis eingestellt wird

Für die Durchführung des ersten Konzepts wird der Mehrbedarf an Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid durch die Erhöhung des Rücklaufverhältnisses realisiert. Die daraus resultierende Temperaturerniedrigung des Katalysators wird über eine höhere Luftzahl ausgeglichen. Der Vorteil des Konzeptes ist, dass die Regeneration während des Betriebes erfolgt. Somit kann die Brennstoffzelle weiterhin betrieben und eine elektrische Leistung abgerufen werden. Mit dem erarbeiteten Regenerationskonzept konnte bei verminderter Reformierleistung der Katalysator während des Betriebs von zuvor abgelagertem Ruß befreit und dadurch regeneriert werden. Dabei konnten bis zu 70 % des zuvor gebildeten Ruß vergast werden. Der Rest kann während der Brennerphase mit Sauerstoff abgebrannt werden. Die Regeneration wurde bei einer Reformierleistung von  $P=2$  kW und bei einer max. möglichen Luftzahl von  $\lambda=0,7$ , einem Anodenabgasrücklaufverhältnis von  $\varphi=60\%$  und einer max. möglichen Brenngasausnutzung von  $\beta=60\%$  durchgeführt. Während dieser Phase konnten keine C2-Kohlenwasserstoffe im Reformatgas mit dem Micro-GC detektiert werden.

### **Kopplungsuntersuchungen:**

Die Versuche im gekoppelten Betrieb von Reformier und Anodeneinzelle haben gezeigt, dass es wichtig ist, ein Mindest-O/C-Verhältnis einzuhalten, um Rußbildung und die damit verbundene Schädigung der Mikrostruktur der Anode zu vermeiden. Bei einer Brenngasausnutzung von 20% konnte für eine Zelltemperatur von 650°C dieses O/C-Verhältnis nicht eingestellt werden, sodass es zu einer Schädigung der Zelle kam. Daher muss die Brenngasausnutzung in der Betriebsphase auf mindestens 33% erhöht werden bei einer Luftzahl von 0,52 und einem Anodenabgasrücklaufverhältnis von 50%. Durch Messungen wurde gezeigt, dass eine Beaufschlagung der Zelle im stationären Reformierbetrieb bei einer Reformierleistung von  $P=5$  kW, einer Luftzahl von  $\lambda=0,52$  bei  $\varphi=50-54\%$  und  $\beta=33\%$  ohne Koksbildung auf der Zelle möglich ist (O/C-Verhältnis: 1,83).

## 8 Summary

Due to its high efficiency the fuel cell can perform a significant contribution to the saving of fossil resources and thus for the reduction of the carbon dioxide emissions. Therefore, the application of the fuel cell is considered by many automotive manufacturers for electrical power supply („Auxiliary power Unit“ (APU)) or for propulsion of automobiles. The application of hydrogen leads to a simple system design, on the other hand the advantages of liquid fuels (gasoline, diesel) lie in the high energy density, the easier storableness and well-established infrastructures. Since the fuel must be converted into a hydrogen rich gas on-board, such systems are much more elaborate than the hydrogen based systems.

In this work a SOFC APU reformer for diesel fuel was examined. The Reformer is operated according to the principle of the catalytic partial oxidation. The product gas composition, which is supplied to the SOFC stack, is crucial, since remainder hydrocarbons in the product gas can lower the efficiency and the long-term stability of the system strongly. In addition to experimental investigation, the theoretical analysis of the entire process is of great importance, since it provides enhanced process understanding.

### **Simulation of the system:**

Within the scope of this work, an Aspen Plus simulation was developed based on a SOFC – APU system, which can be easily adapted to power requirements and fuel characteristic data. Current existing fuels as well as future available fuels were considered.

In addition, fuel cell markets and a broad range of applications were identified and the basic requirements were specified. These requirements must be fulfilled in order to be established in the market. Finally, the system was compared to existing technologies and the possible savings in fuel and emissions were estimated in connection with future Air purity emission limits. In summary, the results of the simulations indicate that the SOFC – fuel cell including a reformer is able to be operated with all examined fuels. A practical transfer for a diesel based reformer has been proven.

To be able to operate the cell at optimum conditions, the cell operation conditions must be optimised for each fuel type individually. Depending on the fuel and with a stack-air ratio (cathode airflow) of 3.5, the simulation shows an optimum operating condition for an anode offgas recirculation ratio of 0.2 – 0.3 and an air ratio in the range of 0.45 to 0.5. With regard to the cathode airflow, it was discovered that the recirculation ratio of the cathode airflow has to be adapted in order to achieve increased fuel utilization.

Under the given conditions, a reformer efficiency of 80% to 90% has been achieved with a SOFC-APU system's efficiency of only 35%. Under optimum operation conditions, system efficiencies of 40% have been achieved. In comparison to conventional on – board systems, whose typical efficiency is approximately 10 – 15%, a large saving potential is feasible. For a continuous operating system of 1 KW, this would mean saving potential of 20g/km CO<sub>2</sub> emission or 1l/100 km fuel consumption.

## **Experiments**

The reforming of liquid hydrocarbons is till today not well understood. In order to gain a better understanding of the mechanisms of the partial oxidation of liquid hydrocarbons, varying operating parameters using n-hexadecane their conversion and composition of the products were investigated. A gaschromatography was used to analyse the reaction products.

It could be shown that different rate determining reactions and secondary reactions occurred. However, a proper identification of the different reactions was not possible. Temperature and residence time have a higher influence on the reforming of hexadecane than the O/C ratio and the partial pressure of hexadecane at the reformer inlet.

For the C<sub>1-4</sub> hydrocarbon fraction, the main gaseous products were methane and C<sub>2</sub> hydrocarbons. Aromatic hydrocarbon as benzene, naphthene, toluene and methylnathene were not detected in the gas products.

Apart from unconverted hexadecane, C<sub>5</sub>-hydrocarbons were the major higher hydrocarbons detected in the product stream. Of the total hydrocarbons, C<sub>5</sub> hydrocarbons were about 3 %.

## **Experimental on a demonstration reformer**

The investigation in this work was performed on a pilot diesel reformer developed by a supplier of the automobile industry. The reformer converts the fuel by catalytic partial oxidation into a gas suitable for a fuel cell.

For the stability of the diesel CPOX reformer, it is important to understand the formation of soot under different operating conditions. The deposition of soot formed on the catalyst surface would lead to its deactivation. Therefore, the soot formation was investigated and operational concepts were developed to regenerate the reformer catalyst. In order to determine the amount of soot formation, the deposited soot was gasified and the resulting quantity of carbon monoxide and carbon dioxide were measured. The influence of the system parameters on soot formation and reformat gas composition was examined. An analysis of the experimental results allowed an enhanced understanding of the reformer operation. The composition of the residual higher hydrocarbons in the product stream was mainly influenced by the system operation parameters; air ratio  $\lambda$ , recirculation  $\phi$ , and fuel utilization  $\tilde{\beta}$ .

It was also noticed that the reformer air inlet temperature has an important influence on the product gas composition. Preheating the reformer air leads to improved reformat gas quality. This shows an important optimizing potential for the reformer operation.

The investigation of different operating phases shows that soot formation occurred during the reformer start-up phase. The cause of soot formation is that a low recirculation ratio of anode offgas of 10% could be achieved. During this phase, conversion of the reformat gas did not occur in the fuel cell ( $\beta = 0\%$ ). As a consequence, the recirculation has no steam and/or carbon dioxide which can minimize soot formation.

Under practical operating conditions, the soot formation is due to inhomogenous mixing of fuel, air and recirculating anode offgas within the mixing zone of the reformer as well as temperature gradient.

## **Regeneration Concepts for the Catalyst**

During the start-up and operating phases, soot is formed and deposited on the catalyst surface. The experimental results show that the soot formation during the



first three hours of reformer operation has no influence on the product gas quality. Nevertheless, for a continuous operation, the soot formed has to be removed by gasification. Based on these results, two regeneration concepts were developed:

- A parallel gasification of the soot formed during the reformer operation with recycle anode offgas. It is important to note that an adjustment in the operating parameters must be performed in order to create a high steam concentration in the anode offgas.
- Regeneration during the start-up phase of the reformer to be operated with a high air ratio.

The realization of the first concept was achieved by increasing the recycle anode offgas. Thereby, the steam and the carbon dioxide reflux to the reformer were increased. Due to the increased recycle anode offgas the temperature decreased and was compensated with a higher air ratio. The advantage of this concept is the regeneration of the catalyst during operation. Therefore, the operation of the fuel cell, which generates electric power, would not be interrupted.

In this concept, the soot formed during normal reformer operation could be gasified by decreasing the fuel throughput. Up to 70% of the formed soot could be gasified under the following conditions: reformer heating value (fuel inlet)  $P=2$  kW, max. air ratio  $\lambda = 0,7$ , recirculation ratio of anode offgas  $\phi= 60\%$ , and max. fuel utilization  $\beta=60\%$ . The remaining soot could easily oxidize during the start-up phase.

During the regeneration phase with the above mentioned parameters, no C2 hydrocarbons could be detected in the reformat gas based on analysis with the Micro-gas chromatographer.

### **Investigation of reformer with an anode single cell**

The experiments in a coupled operation of reformer and anode single cell have shown that it is critical to keep to a minimum-O/C ratio in order to avoid soot formation. Soot formation may lead to damage of the microstructure of the anode.

At 20% fuel utilization, the minimum O/C ratio could not be maintained at setpoint temperature of 650°C. As a result, the cell was damaged by coke formation.

Therefore, during coupled operation, it is important to increase the fuel utilization to a minimum of 33%, an air ratio of 0,52, and a recycle anode offgas of 50%.

The experimental results showed that in the steady state reformer operating at a reformer heating value  $P=5\text{kW}$ , an air ratio  $\lambda=0,52$  with  $\varphi=50-54\%$  and  $\beta=33\%$ , coke was not formed on the cell (O/C ratio: 1,83).

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] Zahlen und Fakten: Energiedaten, Nationale und Internationale Entwicklung, Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, Referat III C3, 2009
- [2] Klimaänderung, Wichtige Erkenntnisse aus dem 4. Sachstandsbericht des Zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderungen der Vereinten Nationen (IPCC); Herausgeber: Umweltbundesamt, Fachgebiet I 2.1 „Klimaschutz“, Dessau, 2009
- [3] P. Lamp, J. Tachtler, O. Finkenwirth, S. Mukerjee, S. Shaffer: Development of an auxiliary power unit with solid oxide fuel cells for automotive applications; Fuel Cells 3, 2003, S. 1-7
- [4] O. Finkenwirth: Optimierung der Bordstromversorgung durch den Einsatz von Festelektrolyt-Brennstoffzellen in Auxiliary Power Units; Fachkonferenz: Brennstoffzellen im Automobil; 25./26.11.2002
- [5] A. Heinzl, J. Mathiak, M. Dokupil, et al.: Problemstellung, Chancen und Risiken von Brennstoffzellen APU's; Fachforum Brennstoffzelle; 07./08.10.2003
- [6] M. Boltze, C. Wunderlich: The SOFC-APU for long haul trucks – a promising early market application. Ninth Grove Fuel Cell Symposium 2005, London
- [7] S.Kah, M. Jahn, M. Mühlner, A. Lindermeir, S. Käding, N. Günther: Reforming of diesel fuel for Auxiliary Power Units (APU); International Symposium and Workshop on Fuel Cells and Hydrogen for Aerospace and Maritime Applications, Hamburg 2004
- [8] Transportation Fuel Cell Power Systems. Annual Progress Report, US Department of Energy, 2001
- [9] J. Zizelman, S. Shaffer, S. Mukerjee, Solide Oxide Fuel Cell Auxiliary Power Unit - A Development Update, SAE Paper No. 2002-01-0411, Society of Automotive Engineers, 2002
- [10] S. Kah, A. Lindemeir, Fuel Processor for catalytic partial oxidation and combustion of hydrocarbons, Fuel Cells Science and Technology 2004, 6.-7.10.2004 München
- [11] Lawrence, J. and M. Boltze: Auxiliary power unit based on a solid oxide fuel cell and fuelled with diesel. Journal of Power Sources, 2005. 154(2): p. 479-488.
- [12] H. Timmermann, Untersuchungen zum Einsatz von Reformat aus flüssigen Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC, Universität Karlsruhe , Dissertation, 2009.
- [13] J. Pasel, R. Peters, T. Alcher: Wasserstofferzeugung aus Dieselkraftstoffen, FVS Themen, 2004, S. 65-66
- [14] Weindorf, W., U. Wasserstoff aus der Erdgasdampfpreformierung für den Einsatz in Brennstoffzellen, Brennstoff Wärme Kraft (BWK), Nr.7/8, Bd. 49.199

- [15] G. Panuccio, B. Dreyer, L. Schmidt: „A comparison of the catalytic partial oxidation of C1 to C16 normal paraffins”, American Institute of Chemical Engineers AIChE J 53(2207), S. 187-195
- [16] Gates et al, Chemistry of Catalytic Processes, New York 1979, S.192
- [17] Nobuhiro Iwasa, Wataru Nomura, Tomoyuki Mayanagi, Shin-ichiro Fujita, Masahiko Arai and Nobutsune Takezawa: Hydrogen Produktion by Steam Reforming of Methol;Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol 37. No.2 pp. 286-293 2004.
- [18] S.Wieland, F. Baumann und K.-A. Starz. New Catalysts for autothermal reforming of gasoline and water gas shift reaction. In Fuel Cell Seminar S. 309-312, 2000
- [19] Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) November 2004 , Chapter 8: Fuel Cell Systems ,S. (8-5) - (8-6)
- [20] R. Subramanian, G. Panuccio, J. Krummenacher, I. Lee, L. Schmidt: „Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons: reactivities and selectivities of mixtures“, Chemical Engineering Science 59 (2004), S.5501-5507
- [21] C. Harold de Smet: „Partial oxidation of methane to synthesis gas: Reaction kinetics and reactor modelling“, Proefschrift, Technische Universiteit Eindhoven 2000, ISBN: 90-386-2921-4 NUGI: 813
- [22] J. Mawdsley, M. Ferrandon, C. Rossignol, J. Ralph, L. Miller, J. Kopasz, T. Krause: „Catalyst for autothermal reforming“, FY 2003 Progress Report
- [23] Rostrup, Nielsen: „Catalytic Steam Reforming“, Catalysis, Science and Technology(1984), Springer Verlag, New York
- [24] C. Bartholomew, R. Farrauto: „Fundamentals of industrial catalytic processes“, second edition (2006), John Wiley & Sons
- [25] Steffen Springmann, Kinetische Grundlagen und dynamische Simulation der autothermen Kraftstoffreformierung, Fakultät für Verfahrenstechnik, Dissertation, 2003, Universität Stuttgart.
- [26] D. Puprez, Selective Steam reforming of aromatic compounds on metal Catalysts, Applied Catalysis A, 82, S. 111- 157, 1982
- [27] D.C. Grenoble. The chemistry and catalysis of the Water/Toulene Reaction, Journal of Catalysis, 51, 203-211, 1978.
- [28] D.L. Trimm. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions.
- [29] Shuler, F.: Zähringer, T., Doggwiler, Rüege, A.: Sulzer Hexis SOFC Running on Home Heating Oil, Proceedings of the 4th European SOFC Forum, S.107-114, Lucerne, 2000

- [30] D. Berry, D. Shekhawat, T. Gardner: Development of reaction kinetics for diesel-based fuel cell reformers. In: Hydrogen, fuel cells and infrastructure technologies FY, Progress report, 2003
- [31] T. Suzuki, H. Iwanami, T. Yoshinari: Steam reforming of kerosene on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to yield hydrogen; Int. Journal of Hydrogen Energy 25, 2000, S. 119-126
- [32] S. Ahmend and M. Krumpelt: Hydrogen from Hydrocarbon fuels for fuel cells International Journal of Hydrogen Energy 2001, S 26, 291
- [33] M. Flytzani-Stephanopoulos and G. E. Voecks, US. DOE Report DOE/ET-11326-11326, Oct. 1980.
- [34] S.R. Ellis, S.E. Golunski und M. Pecht: Hotspot Processor for reformulated gasoline. Refrt ETSU F/02/00143/REP DTI/Pub URN 01958, Johnson Matthey Technology Centre, 2001.
- [35] M. Himmen. Messergebnisse zur autothermen Reformierung. Persönliche Mitteilung, 2002.
- [36] J.P. Kopasz, D. Applegate, L. Rusic, S. Ahmed and Krumpelt: Effects of gasoline components on fuel processing and implications for fuel cell fuels. In Fuel Cell Seminar, S. 284- 287, 2000.
- [37] A. Heinzl, B. Vogel, T. Rampe, A. Haist und P. Hübne. Reforming of fossil fuels –R&D at Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems. In Fuel Cell Seminar, S. 256-29, 2000
- [38] S. Ahmed, J.p. Kpasz, B.J. Russell und .L. Tomlinson. Gas to liquids- Synthetic Fuels for use in Fuel Cells: Reformability, Energy Density and Infrastructure Compatibility. In 3rd International Fuel Cell Conference, Nagoya, Japan, 1999.
- [39] A. Docter, G. Konrad und A. Lamm. Reformer für Benzin und benzinähnliche Kraftstoffe. VDI-Berichte, 84, 399-41, 2000
- [40] S. Ahmed, M. Krumpelt, R. Kumar, R.H.D. Lee und J.D. Carter. Catalytic partial oxidation reforming of hydrocarbon fuels. In Fuel Cell Seminar, 1998
- [41] J.W. Jenkins und E. Shutt. The Hot Spot Reactor Platinum Meals Rev., 33, 118- 127, Seminar, S. 284-287
- [42] C. Pereora, J. M. Bae, S. Ahmed, M. Krumpelt. Liquid Fuel Reformer development: Autothermal Reforming of Diesel 200, Hydrogen Program Technical Review, Argonne National laboratory, 2000
- [43] F. Baumann, S. Wieland, und R. Hermann: Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampf-reformierung von Kohlenwasserstoffen. Patent EP115796A1, November 2001
- [44] S. Springmann, M. Bohnet, M. Sommer, M. Himmen, G. Eigenberger: „Steady-State and dynamic simulation of an autothermal gasoline reformer“, Chem. Eng. Technol 26 (2003), S. 790-796.

- [45] Pino, L., V. Recopero, S. Beninati, A.K. Shukla, M.S. Hegde, and P. Bera, Catalytic partialoxidation of methane on a ceria-supported platinum catalyst in fuel cell electric vehicles. *Applied Catalysis A*, 2002. 225: p. 63-75.
- [46] J. Barbier und D.Duprez. Reactivity of steam in eshaust gas catalysis. I. Steam and oxygen/steam conversions of carbon monoxide and of propane over PtRh catalysts., *Applied Catalysis B*, 3, 61- 83, 1993
- [47] D. Liu, T. Kaun, H. Liao, S. Ahmed: Characterization of kilowatt-scale autothermal reformer for production of hydrogen from heavy hydrocarbons. *Int. Journal of Hydrogen Energy* 29, 2004, S. 1035-1046
- [48] C. Pereira, R. Wilkenhoener, S. Ahmed, M. Krumpelt: Catalytic reforming of gasoline and diesel fuel. In: American institute of chemical engineering spring 2000 meeting, Atlanta, March 5-9, 2000
- [49] O.V. Buyevskaya. D.Wolf und M. Baerns. Rhodium catalyzed partial oxidation of methan to CO and H<sub>2</sub>. Transient studies on it mechanism. *Catalysis Letters*, 29, 249 -260, 1994.
- [50] Dieter Ulber: Modellierung der Flugstromdruckvergasung von Öl-Rückständen, *Berichte aus der Energietechnik*, D82 (Diss. RWTH Aachen ) Shaker Verlag, Aachen 2003
- [51] G. Panuccio, B. Dreyer, L. Schmidt: „A comparison of the catalytic partialoxidation of C<sub>1</sub> to C<sub>16</sub> normal paraffins“, *AIChE J* 53(2207), S .187-195
- [52] P. Torniainen, X. Chu, L. Schmidt: „Comparison of monolith-supported oxidation of hydrocarbons over noble metal coated monoliths“, *J. Catal.*(1998), 179 S.138-149
- [53] M. Huff, P. Torniainen, D. Hickman, L. Schmidt: „Partial oxidation of CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> on monoliths at short contact times“, *Nat Gas Conversion II* (1994), 315-320
- [54] M. Huff, P. Torniainen, L. Schmidt: „Partial oxidation of alkanes over noble metal coated monoliths“, *Catal. Today* (1994), 21 S. 113-128
- [55] D. Hickman, E. Hauptfear, L. Schmidt: „Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Rh monoliths“, *Catal. Lett.* (1993), 17 S.223- 237
- [56] L. Liebman, L. Schmidt: “Oxidative dehydrogenation of isobutane at short contact times”, *Applied Catalysis A*. (1999), 179 S.93-106
- [57] R.P. O’ Connor, E.J. Klein, L.D Schmidt, *Catal. Lett*, 70 (2000) 99
- [58] J.J. Krummenacher, L.D. Schmidt, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 429.
- [59] L.D. Schmidt, E.J. Klein, C.A. Leclerc, J.J. Krummenacher, K.N. West, *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 1037.
- [60] J. J. Krummenacher, K. N. West, L. D. Schmidt: Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times: decane, hexadecane and diesel fuel, *Journal of Catalysis* 215 (2003), S.332-343.

- [61] D. Shekhawat, T.H. Gardner, D.A. Berry, M. Salazar, D.J. Haynes, J.J. Spivey, *Applied Catalysis A: General* 311 (2006) 8.
- [62] R.P. O' Connor, E.J. Klein, L.D Schmidt, *Catal.Lett*, 70 (2000) 99
- [63] J.J. Krummenacher, L.D. Schmidt, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 429
- [64] L.D. Schmidt, E.J. Klein, C.A. Leclerc, J.J. Krummenacher, K.N. West, *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 1037
- [65] J.J. Krummenacher, K.N. West, L.D. Schmidt, *Journal of Catalysis* 215 (2003) 332.
- [66] D. Shekhawat, T.H. Gardner, D.A. Berry, M. Salazar, D.J. Haynes, J.J. Spivey, *Applied Catalysis A: General* 311 (2006) 8
- [67] Dushyant Shekhanwat, David A. Berry, Todd H Gardner, and James J. Spvey, *Catalytic Reforming of Liquid Hydrocarbon fuels for fuel cell application*, *Catalysis* 2006 19. 184-254
- [68] Palmer, H.B.: *The Formation of Carbon from Gases*. In *Chemistry and physics of Carbon*, Band1, London 1965
- [69] Rogier, J. Leblanc, B.: *Caracteristiques dans les flammes de diffusion du type industriel*, *Rev. Gen. Therm.* 8(1969) 1143-1151
- [70] Haynes, B.S. und Wagner, H.Gg.: *Soot Formation*. *Prog. Energy Combust, Sci.*, Vol.7, S.229 (1981)
- [71] Frenklach, M und Wang, H.: *Detailed Mechanism and Modeling of Soot particle Formation*. In H. Bockhorn (Hrsg), *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models of Soot Formation*, S. 165 -190. Heidelberg Springer-Verlag (1994)
- [72] Frenklach, M., Clary, D.W., Gardiner, W.C.Jr. und Stein, S.E: *Effect of Fuel Structure on Pathways to Soot*. 21st Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA). S. 1067 (1986)
- [73] Miller, J.H: *The Kinetics of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Agglomeration in Flammes* , 23rd Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (USA), S. 91-98 (1990)
- [74] F. Schmeer: *Untersuchungen zur Herstellung von Rußen in einer halbtechnischen Anlage*. Universität Karlsruhe (TH), Dissertation, 2001
- [75] S. Bajohr: *Untersuchungen zur Propanpyrolyse unter den Bedingungen der Vakuum-/Gasaufohlung von Stahl*. Universität Karlsruhe, Dissertation, 2002, S.45-78
- [76] M. Frenklach, J. Warnatz: *Detailed Modeling of PAH Profiles in a Sooting Low-Pressure Acetylene Flame*. *Combustion Science and Technology* 51, 1986, S.265-283

- [77] Bockhorn, H., Fetting, F. und Wenz, H. W.: Investigation of the Formation of High Molecular Hydrocarbons and Soot in Premixed Hydrocarbon –Oxygen Flames., Phys. Chem. 87, S. 1067 (1983)
- [78] Hai Wang, Michael Frenklach: Calculations of RateCoefficients for the Chemically Activated Reactions of Acetylene with Vinylic and Aromatic Radicals.In: J. Phys. Chem. 98 (1994), S. 11465-11489
- [79] A. Heinzl, J. Roes, H. Brandt, Increasing the electric efficiency of a fuel cell system by recirculation anodic off gas, Journal of Power Sources, 2005
- [80] Rodney L. Borup, Michael A. Inbondy, Dennis R. Guidry and W. Jerry Parkinson, Diesel Reforming with SOFC Anode Exhaust Recycle, Los Alamos National Lab, Abs. 670, 205th Meeting, 2004 The Electrochemical Society, Inc.
- [81] Strategierat Wasserstoff- und Brennstoffzellen „Innovation Wasserstoff- und Brennstoffzellen-technologie“, Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung, Berlin, 2006
- [82] Institut für Automobilwirtschaft; KPMG/IFA Studie: Markt für NFZ; 2006
- [83] KBA Neuzulassungen von PKW nach Segmenten und Modellreihen 2006
- [84] Motor-Presse-Stuttgart: Automobilproduktion Weltweit; 2002
- [85] Bosch, Kraftfahrzeugtechnisches Handbuch; Ausgabe 25; 2004
- [86] Ermittlung des Kraftstoffverbrauchs gemäß EWG-Richtlinie 80/1268/EWG Fassung 93/116/EWG
- [87] Prof. U. Spicher; Skriptum Verbrennungsmotoren Universität Karlsruhe, 2005
- [88] Florian Albrecht / BMW AG Motortechnische Zeitschrift 9/2000
- [89] DIW Berlin; Mobilität in Deutschland 2002 Eidgenössisches Department für Umwelt und Verkehr; Mobilität in der Schweiz 2000
- [90] Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abott, M.M.: Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 5. ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1996
- [91] DGMK Forschungsbericht 583; Zusammensetzung von Dieselmotorkraftstoffen aus deutschen Raffinerien
- [92] Aral / BP Prüfbericht Aral-Super 2004
- [93] Dr. Renate Tlustos–Ziegler, HBLVA für chem. Industrie „Composition of RME in comparison to diesel fuel“, Wien, 1996
- [94] Joseph Conover (Delphi), Heather McGee (US Army TACOM); “Logistics and capability of fighting vehicles with a Fuel Cell Auxiliary Power Unit”, 2004



- [95] C. Severin: Benzinbetriebenes Gaserzeugungssystem für die PKW-Bordstromversorgung auf PEM-Brennstoffzellenbasis. Diss., Aachen, 2006
- [96] Werner Reh / Bund für Umwelt und Naturschutz, „Klimafahrtenbuch für PKW“; 2005
- [97] Prof. U. Spicher, Skriptum Automobil und Umwelt, 2005
- [98] Pressemeldung der Europäischen Gemeinschaft; Brüssel, 29/08/2006
- [99] European Federation for transport and environment, CO<sub>2</sub> emissions sorted by brand, Brüssel, 25.10.2006
- [100] Strategie der Gemeinschaft zur Minderung der CO<sub>2</sub> Emissionen und zur Senkung des durchschnittlichen Kraftstoffverbrauchs, KOM/95/0689/ENDG
- [101] L. Hartmann: Untersuchungen zu Kalten Flammen in der Unterstöchiometrie zur Realisierung eines Brennstoffzellenreformers für flüssige Brennstoffe Berichte aus der Verbrennungstechnik Band 15, Shaker Verlag, 2003
- [102] M. Baerns, H. Hoffmann, A. Renken: Chemische Reaktionstechnik -Lehrbuch der Technischen Chemie Band 1, George Thieme Verlage, 1987
- [103] E. N. Fuller, P. D. Schettler, J.C. Giddings: A new method for prediction of binary gasphase diffusion coefficients, Ind. Eng. Chem., Vol. 58, 1966, S. 19-27.
- [104] E. Ivers-Tiffée und A. V. Virkar, Electrode Polarisation, In S. C. Singhal und K. Kendall (Hrsg.), High Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Applications, Oxford: Elsevier Ltd, S. 229-260, 2003.
- [105] A.Müller; „Verlust und Degradationsmechanismen in Anodenstrukturen der Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle bei hoher Brenngasausnutzung“, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, 1998
- [106] Rainer Golloch, „Downsizing bei Verbrennungsmotoren“, Springer Berlin, 2005

## 10 Verwendete Symbole, Indizes und Abkürzungen

### Symbole, Größen (lateinisch)

Symbol	Definition	Bezeichnung	Einheit
A	$L^2$	Fläche	$m^2$
Bo	$Bo = \frac{v \cdot L}{D_{ax}}$	Bodenstein-Zahl	-
$D_{ax}$	Gl. 5-3	Dispersionskoeffizient	
$D_{ij}$	Gl. 5-4	Diffusionskoeffizient	
d	L	Durchmesser	m
E	verschiedene Definitionen	Energie (allgemein)	J
$E_A$	$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$	Aktivierungsenergie	J/mol
F	$F = m \cdot d^2x/dt^2$	Kraft	N
F	$N_A \cdot \epsilon_0 = 96487$	Fahraday-Konstante	A·s/mol
G	$G = H - T \cdot S$	Freie Enthalpie	J
H	$H = U + p \cdot V$	Enthalpie	J
$\Delta_R H$	$\Delta_R H = \sum_{i=1}^n (v_i \times \Delta_B H_i)$	Reaktionsenthalpie	J/mol
I	$I = d(\epsilon_0)/dt$	Stromstärke	A
j	$j = I/A$	Stromdichte	A/m <sup>2</sup>
k	$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$	Reaktionsgeschwindigkeitsparameter	$\frac{mol^{(1-n)}}{m^{(3(1-n))} s}$
$k_0$	$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$	Präexponentieller Faktor der Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{mol^{(1-n)}}{m^{(3(1-n))} s}$

## Symbole

Symbol	Definition	Bezeichnung	Einheit
$K_j$	$K_j = \prod_{i=1}^n \left(\frac{p_i}{p}\right)^{\nu_{ij}}$	Gleichgewichtskonstante	-
L	Basisgröße	Länge	m
$\tilde{M}$	m/n	Molmasse	kg/mol
m	Basisgröße	Masse	kg
$N_A$	$6,022 \cdot 10^{23}$	Avogadro-Konstante	1/mol
n		Anzahl	
n	Basisgröße	Stoffmenge	mol
$p_i$	$p_i = y_i \cdot p$	Partialdruck	N/m <sup>2</sup>
p	$p = F/A$	Druck	N/m <sup>2</sup>
P	$P = W/t$	Leistung	W
R	8,314	Gaskonstante	J/(mol*K)
$S_{i,C_{16}H_{34}}$	$S_{i,C_{16}H_{34}} = \frac{Y_{i,C_{16}H_{34}}}{U_{C_{16}H_{34}}}$	Selektivität	mol/mol
S/C	Gl. 4-4	S/C-Verhältnis (Steam-to-Carbon ratio)	mol/mol
S	$S = Q/T$	Entropie	J/K
t	Basisgröße	Zeit	s
T	Basisgröße	Temperatur	°C, K
$U_{C_{16}H_{34}}$	Gl. 5-6	Umsatz $C_{16}H_{34}$	-
U	$U = \frac{E}{z \cdot \mathcal{E}_0}$	elektrische Spannung	V
V	L <sup>3</sup>	Volumen	m <sup>3</sup>
v	L/t	Geschwindigkeit	m/s
W	verschiedene Definition	Arbeit	J

## Symbole

Symbol	Definition	Bezeichnung	Einheit
x	L	Ortskoordinate	m
y <sub>i</sub>	n <sub>i</sub> /n <sub>ges</sub>	Stoffmengenanteil	mol/mol
Y <sub>P,A</sub>	$Y_{P,A} = \frac{\Gamma \Phi_{P, \text{ein}} - \Gamma \Phi_{P, \text{aus}}}{\Gamma \Phi_{A, \text{ein}}} \times \frac{V_A}{V_P}$	Ausbeute an P bez. auf A	$\frac{[\text{Menge}]_P}{[\text{Menge}]_A}$
z	L	Ortskoordinate	m
z		Zahl der pro Formelumsatz übertragenen Ladungsträger	-

## Symbole, Größen (griechisch)

Symbol	Definition	Bezeichnung	Einheit
β	Gl. 4-3	Brenngasausnutzung	mol/mol
Δ		Differenz	
ε <sub>0</sub>	1,6·10 <sup>-19</sup>	Elementarladung	As
Γ	Basisgröße	Menge	[Menge]
η <sub>Reformer</sub>	Gl. 4-7	Reformerwirkungsgrad	-
η <sub>APU-System</sub>	Gl. 4-18	Systemwirkungsgrad	-
ΓΦ	$\Gamma \Phi = \frac{\partial \Gamma}{\partial t}$	Mengenstrom	[Menge]/s
λ	$\lambda = \frac{\Gamma \Phi_{\text{Sauerstoff, eingesetzt}}}{\Gamma \Phi_{\text{Sauerstoff, stöch}}}$	Luftzahl	$\frac{[\text{Menge}]}{[\text{Menge}]}$
v <sub>i</sub>		stöchiometrischer Koeffizient	-
ρ	m/V	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
τ	$\tau = \frac{V_{\text{Kat}}}{\Gamma \Phi_{\text{ges}}(T_{\text{Kat}}, p)}$	Verweilzeit	$\frac{m^3_{\text{Kat}} \cdot s}{[\text{Menge}]}$
φ	$\varphi = \frac{\Gamma \Phi_{\text{Anodenabgas, zurück}}}{\Gamma \Phi_{\text{Anodenabgas, gesamt}}}$	Anodenabgas-rücklaufverhältnis	mol/mol
ψ	Gl. 11-12	Weisz-Prater-Kriterium	-

**Indices**

<b>Abkürzung</b>	<b>Bezeichnung</b>
adiab	adiabat
aus	am Austritt
ax	axial
C	Kohlenstoff, Ruß
CH <sub>4</sub>	Methan
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Hexadekan
Diff	Diffusion
eff	effektiv
ein	am Eintritt
el	elektrisch
feed	Einsatzstoff
gas	Gas
ges	gesamt
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser, Wasserdampf
i, j	Zähler für Komponente und Reaktion
Kat	Katalysator
mot	Motor
n	molar, stoffmengenbezogen
N <sub>2</sub>	Stickstoff
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
Ref	Reformer
Solid	Feststoff
th	thermisch
0	am Eintritt

## Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
APU	Auxiliary Power Unit
BZ	Brennstoffzelle
CPOX	Catalytic Partial Oxidation
DMFC	Direkt Methanol Brennstoffzelle
EBI	Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe
FE	Flächeneinheit
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
GC	Gaschromatograph
IWE	Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe
KWst	Kohlenwasserstoffe
MFC	Mass-Flow-Controller
min	Minute
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PEMFC	Polymer Elektrolyt Membrane Fuel Cell
ppmw	parts per million weight
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SV	Raumgeschwindigkeit
TE	Thermoelement
th	thermisch
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

---

# 11 Anhang

## 11.1 Ergänzende Angaben und Grundeinstellungen für die System-simulation

### 11.1.1 Kenndaten der verwendeten Kraftstoffe

Für die Simulation wurden vier verschiedene Kraftstoffe verwendet, deren Kenndaten nachfolgend aufgelistet sind.

#### **Dieselmkraftstoff und Biodiesel**

ASPEN verfügt über eine umfangreiche Stoffdatenbank für Stoffeigenschaften vieler verschiedener Substanzen. Die Eigenschaften von Mischungen werden von ASPEN mit Hilfe von thermodynamischen Modellen aus den Stoffdaten der reinen Substanzen berechnet.

Diesel wird durch ein aus Pseudokomponenten bestehendes Modellgemisch ersetzt. Mit der aus der Kraftstoffanalyse vorliegenden Destillationskurve von Diesel (Kap.11.5.1, Abbildung 11.4) werden die Pseudokomponenten bestimmt. Die wichtigsten Kenndaten dazu zeigt Tabelle 11-1.

Für den Dieselmkraftstoff auf Basis nachwachsender Rohstoffe wurde vereinfachend als Modellkomponente Oleinsäuremethylester gewählt.

Tabelle 11-1: Kenndaten des verwendeten Dieselkraftstoffs (in der typischen Aspen Plus Nomenklatur)

Pseudo- kompo- nenten	Stoffmen- genanteil der Frak- tion	T <sub>Siede</sub> in °C	Mol- masse der Fraktion in g/mol	Pseudo- kompo- nenten	Stoffmen- genanteil der Frak- tion	Mol- masse der Fraktion in g/mol	T <sub>Siede</sub> in °C
PC175C	0,65	175	144	PC281C	10,32	224	281
PC184C	2,92	184	150	PC295C	9,18	236	295
PC198C	3,89	198	159	PC308C	7,52	249	308
PC212C	7,79	212	169	PC322C	5,75	262	322
PC225C	10,32	225	179	PC336C	3,65	276	336
PC239C	10,58	239	190	PC350C	3,31	291	350
PC253C	11,15	253	201	PC360C	1,53	302	360
PC267C	11,46	267	212				

### Super Benzin und E85

Super Benzin konnte nicht mit Hilfe der Methode der Pseudokomponenten abgebildet werden, da dies bei Aspen zu deutlichen Abweichungen vom Realkraftstoff bezüglich H/C – Verhältnis und Heizwert geführt hätte.

Aus diesem Grund wurde der Kraftstoff auf Grundlage einer Kraftstoffanalyse zusammengesetzt. Die für die Abbildung des Super Benzins verwendeten Modellkomponenten des Kraftstoffs wurden nach Anteil, Kettenlänge und Stoffgruppe eingeteilt. Zur Abbildung des E85-Kraftstoffs wurde dem Super – Benzin die entsprechende Menge an Ethanol zugesetzt, sodass sich die in Tabelle 11-2 aufgeführte Zusammensetzung ergibt.



Tabelle 11-2: Verwendete Zusammensetzung der Modellkraftstoffe Benzin und E85 für die Aspen Simulation (in Anlehnung an die experimentell ermittelten Daten [92])

Komponente	Stoffklasse	Stoffmen- genanteil der Fraktion	Molmasse in g/mol	Stoffmen- genanteil der Fraktion	Molmasse in g/mol
		<b>Benzin</b>		<b>E85</b>	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O				0,4556	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	gesättigte Paraffine	0,0016	44,094	0,000871	
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0,1025	58,12	0,055801	
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		0,1307	72,146	0,071153	
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>		0,0983	86,172	0,053515	
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>		0,0461	100,198	0,025097	
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>		0,0113	114,224	0,006152	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Olefine	0,0328	56,104	0,017856	
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		0,0327	70,13	0,017802	
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		0,0219	84,156	0,011922	
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		0,0096	98,182	0,005226	
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>		0,004	112,208	0,002178	
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>		0,003	126,234	0,001633	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Aromaten	0,0387	78,108	0,021068	
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>		0,1401	92,134	0,076270	
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		0,1453	106,16	0,079101	
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>		0,1042	120,186	0,056726	
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>		0,0218	134,212	0,011868	
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	gesättigte Naphthene	0,0073	70,13	0,003974	
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		0,012	84,156	0,006533	
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		0,0081	98,182	0,004410	
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>		0,0017	112,208	0,000925	
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	Ungesättigte Naphthene	0,017	68,114	0,009255	
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>		0,005	82,14	0,002722	
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>		0,0043	96,166	0,002341	

### 11.1.2 Daten zur Beschreibung des Leistungsverhaltens der SOFC

Zur Beschreibung des Leistungsverhaltens der realen SOFC – Brennstoffzelle standen Daten vom IWE (Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe) zur Verfügung [12]. In den Daten sind die Messwerte der Stromdichte über der Brenngasausnutzung in einem Temperaturbereich von 600°C – 850°C und für Spannungen von 0,5 – 0,8V aufgetragen und über eine Fit - Funktion dritten Grades angenähert. Aufgrund der umfangreichen Datenmenge wird nachfolgend nur anhand eines Betriebspunktes die Vorgehensweise beispielhaft verdeutlicht.

Tabelle 11-3 stellt dabei einen Ausschnitt der wichtigsten Größen für einen Betriebspunkt dar.

„ $U_{\text{fit}}$ “ ist die durch ein Polynom dritten Grades berechnete Zellspannung. Sie berechnet sich nach:

$$U_{\text{fit}} = A + B \cdot j + C \cdot j^2 + D \cdot j^3 \quad (11-1)$$

mit den in der Tabelle ebenfalls aufgeführten Koeffizienten A, B, C, und D. „ $Q_{\text{error}}$ “ gibt die mittlere Differenz zwischen der gemessenen und der durch die Fit – Funktion berechneten Spannung an.

Ausgehend von diesen Daten wurden für Zellspannungen von 0,6 bis 0,8V in 0,05V Intervallen Tabellen erstellt, die die Stromdichte in Abhängigkeit der Brenngasausnutzung wiedergeben. Beispielhaft sind in Tabelle 11-4 die Werte für eine Zellspannung von 0,8 V im Reformat Betrieb wiedergegeben. Somit ergibt sich nun die Möglichkeit, für eine feste Zellspannung die Stromdichte über der Brenngasausnutzung aufzutragen wie Abbildung 11.1 zeigt. Die Schnittpunkte lassen sich dadurch erklären, dass der Diffusionswiderstand mit zunehmender Brenngasausnutzung und steigender Temperatur zunimmt und deshalb bei höheren Temperaturen und hohen Brenngasausnutzungen niedrigere Stromdichten erhalten werden als bei niedrigeren Temperaturen [104].

Zusätzlich zu den Kurven der Stromdichte sind gleichzeitig noch die Linearisierungsfunktionen eingetragen. Die Linearisierungsfunktionen der Stromdichte sind zugleich Ausgangsbasis für die Leistungsberechnung (Kap. 11.1.3).

Tabelle 11-3: Auszug einer Datentabelle des IWE (Betriebspunkt  $\beta=80\%$ ,  $T=850\text{ }^\circ\text{C}$ )

			Zell- Spannung angepasst	Stromdichte	Zell- Spannung	Leistung
Least-Squares Fitting Zone		$Q_{\text{error}}$ in mV	$U_{\text{fit}}$ in mV	$j$ in $\text{A}/\text{cm}^2$	$U_{\text{cell}}$ in mV	$P$ in W
Datapoints	96	4,42E-06	0,851	0	0,849	0,000
3rd Order Polynom (A,B,C,D)		3,43E-06	0,849	0,02	0,847	0,017
Q_error_Sum_norm	1,88459E-06	2,04E-06	0,847	0,04	0,845	0,034
		1,07E-06	0,844	0,06	0,843	0,051
Anpassungskoeffizienten		5,77E-07	0,842	0,08	0,841	0,067
		2,62E-07	0,840	0,1	0,839	0,084
<b>A</b>	<b>0,8514027</b>	8,20E-08	0,838	0,12	0,837	0,100
<b>B</b>	<b>-0,1182041</b>	6,91E-09	0,835	0,14	0,835	0,117
<b>C</b>	<b>0,0350116</b>	3,96E-08	0,833	0,16	0,834	0,133
<b>D</b>	<b>-0,020857</b>	2,13E-07	0,831	0,18	0,832	0,150
		2,55E-07	0,829	0,2	0,830	0,166
		2,81E-07	0,827	0,22	0,827	0,182
		5,45E-07	0,825	0,24	0,826	0,198
		8,65E-07	0,823	0,26	0,824	0,214
		8,23E-07	0,821	0,28	0,822	0,230
		1,15E-06	0,819	0,3	0,820	0,246
		1,26E-06	0,816	0,32	0,818	0,262
		1,34E-06	0,814	0,34	0,816	0,277
		1,18E-06	0,812	0,36	0,814	0,293
<b>Summary of Characteristic Values</b>		1,45E-06	0,810	0,38	0,812	0,308
		1,24E-06	0,808	0,4	0,810	0,324
J at 0.8 V	0,484290665	1,24E-06	0,806	0,42	0,808	0,339
P at 0.8 V	0,387432532	1,01E-06	0,804	0,44	0,805	0,354
U at 0 A/cm <sup>2</sup>	0,851402698	1,19E-06	0,802	0,46	0,804	0,370
P at 0 A/cm <sup>2</sup>	0	9,51E-07	0,800	0,48	0,801	0,385
		7,29E-07	0,798	0,5	0,799	0,400

Tabelle 11-4: Abnahme der Stromdichte mit zunehmender Temperatur und Brenngasausnutzung

Eingangscharakterisierung, Reformat					
Stromdichte $j$ bei 0,8 V/ mA/ cm <sup>2</sup>					
	$\beta$ /%				
T / °C	0	20	40	60	80
850	1252	1021	739	400	
800	1146	965	744	459	
750	831	725	594	416	
700	557	483	411	313	
650	306	282	255		
600	143	137	133		-
550	43				-

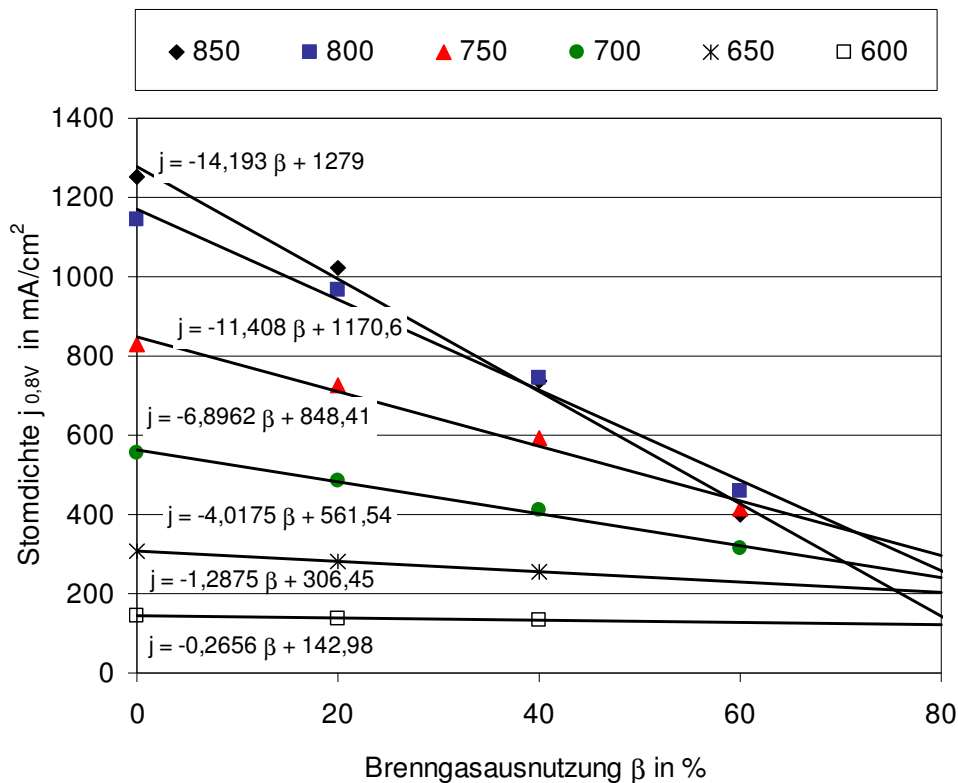


Abbildung 11.1: Einfluss der Temperatur auf die Stromdichte für 0,8V Zellspannung mit Werten der Linearisierungsfunktion

### 11.1.3 Berechnung der Stromdichte der SOFC

Die erhaltene Kurve aus den Wertepaaren von Brenngasausnutzung und Stromdichte bei konstanter Zellspannung (Kap. 11.1.2) kann durch ein Polynom approximiert werden (siehe auch [105]):

$$j(\beta) = a + b \cdot \beta + c \cdot \beta^2 + d \cdot \beta^3 + \dots \quad (11-2)$$

Die Approximation kann dabei mit ausreichender Genauigkeit nach dem linearen Glied abgebrochen und ein linearer Zusammenhang zugrunde gelegt werden, da der Koeffizient c vor dem quadratischen Glied um den Faktor  $10^{-3}$  kleiner ist als der Koeffizient b (konnte für alle Kurven bestätigt werden, siehe Abbildung 11.1).

Die Brenngasausnutzung am Ort x wird durch Integration der lokalen Brenngasausnutzung  $\beta'(x')$  über  $x'$  erhalten mit der Proportionalitätskonstante k:

$$\beta(x) = k \int_0^x j(\beta(x')) dx' \quad (11-3)$$

Durch Differentiation von Gl. (11-3) und Einsetzen von Gl. (11-2) ergibt sich folgende Differentialgleichung:

$$\frac{d\beta(x)}{dx} = ka + kb\beta(x) \quad (11-4)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist:

$$\beta(x) = -\frac{a}{b} + c_1 e^{kbx} \quad (11-5)$$

Aus der Randbedingung  $\beta(0) \equiv \beta_0$  ergibt sich die Konstante  $c_1 = \beta_0 + \frac{a}{b}$ , sodass die vollständige Lösung folgendermaßen lautet:

$$\beta(x) = \frac{a}{b} (e^{kbx} - 1) + \beta_0 \cdot e^{kbx} \quad (11-6)$$

Aus Gl. (11-3) folgt für die Abhängigkeit der Stromdichte vom Ort x:

$$j(x) = \frac{1}{k} \frac{d\beta(x)}{dx} \quad (11-7)$$

Einsetzen von Gl. (11-6) nach x differenziert, liefert nun die gesuchte Beziehung für j(x):

$$j(x) = (a + \beta_0 b) \cdot e^{kx} \quad (11-8)$$

Eine zweite Randbedingung liefert die Aussage, dass die Brenngasausnutzung am Ausgang  $x = L$ , gleich der erreichten Gesamtbrenngasausnutzung sein muss, d.h.:

$$\beta(L) \equiv \beta \quad (11-9)$$

Der Wert L kann ohne Beschränkung der Allgemeinheit auf 1 gesetzt werden womit die Proportionalitätskonstante k berechnet werden kann:

$$k = \frac{1}{b} \cdot \ln \left( \frac{\frac{a}{b} + \beta}{\frac{a}{b} + \beta_0} \right) \quad (11-10)$$

Der Mittelwert der Stromdichte über die gesamte Stacklänge kann nun durch Integration der Funktion der Stromdichte für eine Temperatur T in Abhängigkeit des Ortes ermittelt werden:

$$\langle j \rangle_T = \frac{1}{L} \int_0^L j(x) dx = \frac{1}{L} \cdot \left( \frac{a + \beta_0 \cdot b}{k \cdot b} \right) \cdot (e^{kx_L} - e^{kx_0}) \quad (11-11)$$

Aus der berechneten Stromdichte (Gl. 11-11) wird mit Gl. 4-14 iterativ eine neue Brenngasausnutzung berechnet.

#### **11.1.4 Technische Möglichkeiten in Verbindung mit dem SOFC APU Bordsystem**

Mit Hilfe einer SOFC – Bordstromversorgung lassen sich bei Anpassung der Zelle auch deutlich höhere elektrische Leistungen mit hohem Wirkungsgrad generieren als sie zur reinen Versorgung der elektrischen Verbraucher notwendig wären. Mit der Bereitstellung hoher elektrischer Leistungen ergeben sich in Kombination mit ande-

ren innovativen Technologien weitere, vielfältige Möglichkeiten zur Reduzierung des Verbrauchs und der CO<sub>2</sub> Emissionen.

Denkbare und sich bereits im Versuchsstadium befindende Maßnahmen sind zum Beispiel die Verlagerung und Verbesserung peripherer Komponenten von Motor und Antrieb. So könnten unter anderem voll variable Ventilsteuerungen realisiert werden, die den motorischen Wirkungsgrad verbessern können, und bisher mechanisch angetriebene Nebenaggregate (Servopumpen, Förderpumpen etc.) durch bedarfsgerechte elektrische Antriebe ersetzt werden, was die parasitären Verluste des Motors deutlich senken kann. Eine weitere Möglichkeit ergibt sich im Verbund einer der aussichtsreichsten Ansätze zur Senkung des Kraftstoffverbauchs, der Aufladung, und damit verbunden dem downsizing von Verbrennungsmotoren.

Hierbei übernehmen elektrisch angetriebene Zusatzverdichter die Aufgabe der Aufladung. Traditionelle mechanische Aufladesysteme werden durch den Verbrennungsmotor angetrieben und senken so dessen Wirkungsgrad, der sich wie aufgezeigt im Alltagsbetrieb im Bereich zwischen 15 und 25% bewegt, weiter.

Mit einem elektrischen System könnte der Wirkungsgrad des Antriebs des Aufladesystems nahezu verdoppelt werden. Entsprechende Systeme (e-Booster, e-Charger) wurden von einigen Herstellern bereits vorgestellt, erreichten aufgrund des schlechten Wirkungsgrads beim bisherigen Bordstrom keine Serienreife.

Auch elektrisch unterstützte Abgasturboladersysteme, so genannte EAT (Electrically Assisted Turbocharger) liefern deutliche Vorteile im Betrieb des Motors im Vergleich zum herkömmlichen Abgasturbolader, scheiterten bisher aber ebenfalls an der auf etwa 2 kW begrenzten elektrischen Gesamtleistung.

Die Kombination der Hochtemperatur On – Bord Brennstoffzelle mit anderen, fortschrittlichen Technologien bietet also ein extrem weites Feld an weiteren Optimierungsmaßnahmen die aber hier nur am Rande erwähnt sein wollen.

Dennoch sollte nicht unerwähnt bleiben, dass dadurch das mögliche zusätzliche Einsparungspotential insgesamt auf die Größenordnung von 10 – 30% des aktuellen Kraftstoffverbrauchs geschätzt wird [106].

## **11.2 Ergänzende Angaben zum experimentellen Aufbau des halotechnischen Reformerteststands**

### **11.2.1 Gasanalytik**

#### **Flammen-Ionisations-Detektor (FID):**

Dem Messprinzip zu Grunde liegt die Ionisation von Gasmolekülen in einer Wasserstoff-Diffusionsflamme. Damit können Kohlenwasserstoffe bestimmt werden, die dabei in der Wasserstoffflamme in mehreren Stufen aufgespalten und oxidiert werden. Die dabei freiwerdenden Ladungsträger werden von einer Sammelelektrode aufgefangen. Diese Ionen bewirken einen Stromfluss im pA-Bereich, der proportional zum Stoffmengenstrom ist.

Der Online-KWST GC der Firma Hewlett Packard Modell 5890A verwendet eine 50 m lange Quarzglaskapillare mit einem Innendurchmesser von 0,2 mm als Trennsäule, die über die gesamte Länge mit einer 0,5 mm dicken Filmschicht aus Methylsilikon ausgekleidet ist. Diese Methylsilikonschicht stellt hier die stationäre Phase dar, an welcher sich wiederholt Phasengleichgewichte ausbilden. Als Trägergas wird Wasserstoff verwendet.

In folgender Tabelle 11-5 sind die Einstellungen für den Gaschromatograph Hewlett Packard Modell 5890 zusammengefasst, die zur Analyse der Reaktionsprodukte verwendet wurden. Zur Quantifizierung des detektierten Hexadekans wurde die Peakfläche unter dem interessierenden Peak verwendet. Dabei wurde einer bestimmten Menge an detektierten Flächeneinheiten (FE) eine bestimmte Menge an Toluol zugeordnet. Für jedes Konzentrationsniveau wurden mindestens 4 Messungen durchgeführt.



Tabelle 11-5: Zur Analyse verwendete Einstellungen des Hewlett Packard Modell 5890

Gaschromatograph	Hewlett Packard Modell 5890
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektorheizung	T=290 °C
Empfindlichkeit	Hoch
Trennsäule	50 m x 0,2 mm HP1
Stationäre Phase	Methylsiloxan
Filmdicke	0,5 µm
Trärgas	Wasserstoff
Säulenvordruck	200 kPa
Temperaturprogramm	50 – 280 °C mit 10 °C/min; 280 – 280 °C 1min
Analysendauer	ca. 37 min

**Infrarot-Spektrometer:**

Mit Infrarot-Spektrometern kann die Infrarotabsorption von Gasen gemessen werden. Dabei werden die Gase CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub> erfasst. Das Messprinzip beruht auf der selektiven Strahlungsabsorption in einer Gassäule. Gase absorbieren elektromagnetische Strahlung in einem gasspezifischen Wellenlängenbereich. Bei den zu messenden Gasen liegt keine Überschneidung der spezifischen Wellenlängebereiche vor.

Die IR-Strahlung wird von einer Heizwendel erzeugt. Falls Gas durch die Messküvette strömt, registriert der Detektor eine Verringerung der Strahlungsintensität, die in ein proportionales Messsignal umgewandelt wird. Mit dem Messwert einer Vergleichsküvette, die mit einem Referenzgas gefüllt ist, wird eine Differenz gebildet, welche ein Konzentrationsmaß darstellt.

## **11.3 Ergänzende Angaben zum experimentellen Aufbau der Laborapparatur**

### **11.3.1 Sättiger und Sättigungsgrad**

Im Sättiger verdunstet die Flüssigkeit, sodass der Trägergasstrom  $N_2$  durch den Sättiger mit dem zugehörigen Partialdruck angereichert wird. Der Partialdruck des Dampfes am Sättigeraustritt kann maximal den zur Flüssigkeitstemperatur gehörenden Sattdampfdruck erreichen. In diesem Fall ist das ausströmende Gas mit dem Dampf gesättigt, d. h. das thermodynamische Phasengleichgewicht ist erreicht. Allerdings wird sich in der Realität ein Sättigungsgrad einstellen, der von den Stofftransportvorgängen in der Flüssigphase, an der Phasengrenze und in der Gasphase abhängig ist.

Tabelle 11-6: Bestimmung des Sättigungsgrades

$V_{\phi_{N_2}}$ in l/min	$\phi_{N_2}$ in mol/min		$\phi_{C_16H_{34}}$ bei S=1 in mol/min	t in min	Masse 1 in g	Masse 2 in g	Masse 3 in g	$\Sigma$ Masse	$\Delta$ Masse	$n_{\phi_{\text{kondensat}}}$ in mol/min	Mittelwert	Sättigungsgrad	Mittelwert	STABW	rel. Fehler in %	
	RB (kalibr.)	Abgas														
1,4	MFC1			0	946,96	444,30	400,74	1792,00								
		1,539	0,06216	15	952,85	444,30	400,74	1797,89	5,89	0,001734		83,165				
			0,00208503	30	958,72	444,33	400,74	1803,79	5,90	0,001737		83,306				
				45	964,55	444,35	400,74	1809,64	5,85	0,001722	2,E-03	82,600	83,024	0,3736		0,45
1,15				0	964,57	444,35	400,74	1809,66								
		1,265	0,05057	16	969,73	444,35	400,74	1814,82	5,16	0,001398		87,278				
			0,00160172	32	974,72	444,35	400,74	1819,81	4,99	0,001377		85,985				
				48	979,65	444,35	400,74	1824,74	4,93	0,001361	1,E-03	84,951	86,071	1,1658		1,3544
0,9				0	973,64	445,20	400,22	1819,06								
		0,990	0,03701	20	978,47	445,20	400,22	1823,89	4,83	0,001066		90,964				
			0,00117239	40	983,07	445,20	400,22	1828,49	4,60	0,001016		86,633				
				60	987,81	445,20	400,22	1833,23	4,74	0,001047	1,E-03	89,269	87,951	1,8644		2,1198
0,65				40	994,80	445,20	400,22	1840,22								
		0,715	0,02841	60	998,44	445,20	400,22	1843,86	3,64	0,000804		89,323				
			0,00089978	80	1002,09	445,20	400,22	1847,51	3,65	0,000806		89,568				
				90	1003,9	445,20	400,22	1849,31	1,80	0,000795	8,E-04	88,341	89,077	0,6492		0,7289
0,4				0	1003,89	445,20	400,22	1849,31								
		0,440	0,01778	20	1006,26	445,20	400,22	1851,68	2,37	0,000523		92,909				
			0,00056323	40	1008,58	445,20	400,22	1854,00	2,32	0,000512		90,949				
				60	1010,93	445,20	400,22	1856,35	2,35	0,000519	5,E-04	92,125	91,994	0,9866		1,0724
0,15				0	1010,93	445,20	400,22	1856,35								
		0,165	0,00670	20	1011,83	445,20	400,22	1857,25	0,90	0,000199		93,629				
			0,00021224	40	1012,74	445,20	400,22	1858,16	0,91	0,000201		94,669				
				80	1013,65	445,20	400,22	1859,07	0,91	0,000201	2,E-04	94,669	94,322	0,6006		0,6368

## 11.3.2 Reaktor

### 11.3.2.1 Temperaturprofile

Die gesamte Apparatur wurde zunächst einer Dichtheitsprüfung unterzogen. Dann wurden bei konstantem Standarddruck und bei konstanter Standardeingangskonzentration an Hexadekan und konstanter Verweilzeit mehrere Temperaturprofile mittels eines axial verschiebbaren NiCr/Ni-Thermoelementes aufgenommen (Abbildung 11.2). Aus dem gemessenen Temperaturprofil ergibt sich somit ein 30 mm langer isothermer Bereich (Abbildung 11.3). In diesem nahezu isothermen Bereich wurde ein 10 mm langer Monolithkatalysator eingebaut und ein Thermoelement auf dessen unterem Ende fest montiert.

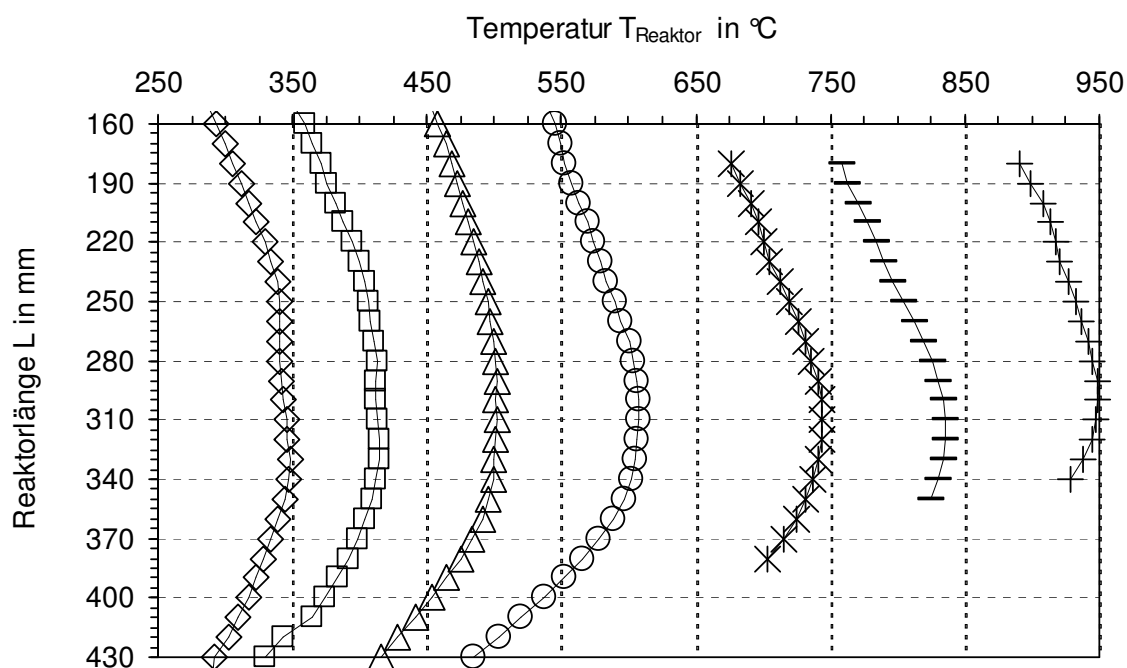


Abbildung 11.2: Axiale Temperaturprofile entlang des Reaktors-I

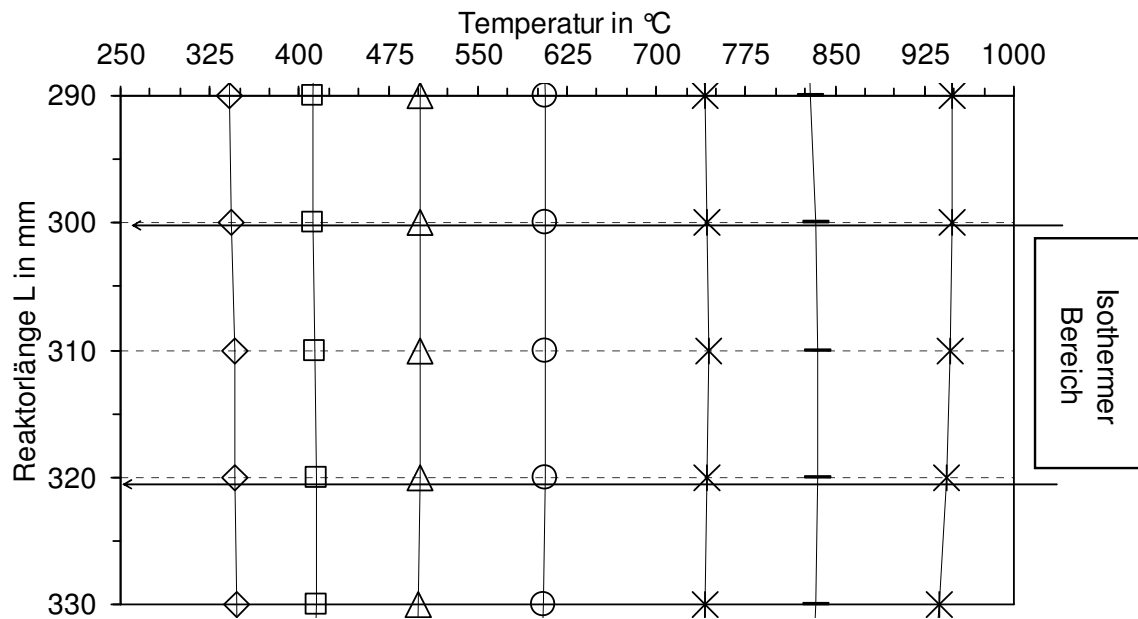


Abbildung 11.3: Isothermer Bereich im Reaktor-I

## 11.4 Ergänzende Versuchsergebnisse mit der Laborapparatur

Tabelle 11-7: Molekularer Diffusionskoeffizient

Daten	Einheit	Wert	Gleichung
$p$	bar	1,14	
$T$	°C	730	
Molmasse von Hexadekan	g/mol	226,5	
Molmasse von Luft	g/mol	28	
Diffusionsvolumen N2		17,9	
Diffusionsvolumen O2		16,3	
Diffusionsvolumen C		16,5	
Diffusionsvolumen H		1,98	
Diffusionsvolumen C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>		331,32	
Diffusionsvolumen Luft		17,7	
Molekularer Diffusionskoeffizient $D_{ij}$	m <sup>2</sup> /s	$4,81 \cdot 10^5$	$D_{ij} = \frac{1,013 \cdot 10^{-7} T^{1,75}}{p \cdot (v_i^{1/3} + v_j^{1/3})^2} \cdot \left( \frac{1}{\tilde{M}_i} + \frac{1}{\tilde{M}_j} \right)^{1/2}$

Tabelle 11-8: Daten zur Berechnung der Bodenstein-Zahl

Daten	Einheit	Wert	Gleichung
Gesamtgasvolumenstrom (730 <sup>0</sup> C) $V_{\Phi_g}$	l/min	14,01	
Rohrinnendurchmesser $d_i$	mm	8	
Reaktorquerschnittsoberfläche $A_0$	m <sup>2</sup>	$5,03 \cdot 10^{-5}$	$A_0 = \frac{\pi d_i^2}{4}$
Hydraulischer Durchmesser eines Stromkanals $d_{hydr}$	mm	1,17	
Kanalquerschnittsoberfläche	m <sup>2</sup>	$1,37 \cdot 10^{-6}$	$A_0 = \frac{\pi d_i^2}{4}$
Anzahl der Kanäle $n_{kanal}$		37	
mittlere Gasgeschwindigkeit im Kanal $\bar{u}_{Kanal}$	m/s	4,64	$\bar{u} = \frac{V_{\Phi_g}(730^0C)}{A_{quer} \cdot n_{kanal}}$
kinemat. Viskosität(750 <sup>0</sup> C, 1bar) $\nu$	m <sup>2</sup> /s	$1,28 \cdot 10^{-4}$	aus VDI-Wärmeatlas
Rynoldzahl $Re$	-	42,39	$Re = \frac{\bar{u}_{kanal} \cdot d_{hydr}}{\nu}$
axialer Diffusionskoeffizient $D_{ax}$	m <sup>2</sup> /s	0,003248	Gl. 5.3
Bodenstein-Zahl		14,3	

### 11.4.1 Ermittlung von kinetischen Parameter

Tabelle 11-9: Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k aus der Temperaturvariation

Druck	1,14 bar
Gaskonstante	8,314 j/mol/k
Reaktionsordnung	0,24

$$\text{CSTR : } k = \frac{C_{i,0} \cdot U_i}{C_i^n \cdot \tau}$$

Tr in °C	650	700	730	760	810	850
$C_{i,0}$	0,076387	0,069689	0,068332	0,063409	0,059172	0,068447
$C_{16,aus}$	0,03334	0,015462	0,011495	0,007826	0,003148	0,001291
$U_{C_{16}H_{34}}$ in %	56,3535	77,81287	83,17793	87,6584	94,68021	98,11381
$U_{C_{16}H_{34}}$ (-)	0,563535	0,778129	0,831779	0,876584	0,946802	0,981138
k	52,85715	79,95045	89,92629	96,3723	120,6515	178,8094
ln(k(T))	3,967593	4,381407	4,49899	4,568219	4,792906	5,186321

## 11.4.2 Abschätzung von Diffusionseffekten

Der Einfluss der Diffusion kann durch das Weisz-Prater-Kriterium abgeschätzt werden:

$$\Psi = \left( \frac{V_{kat}}{F_{geo}} \right)^2 \cdot \frac{k \cdot c_{C_{16}H_{34}}^n}{D_{ax} \cdot c_{C_{16}H_{34}}} \quad (11-12)$$

Wenn die Bedingung in Gl 11-13 erfüllt ist, können Diffusionseffekte vernachlässigt werden. Für eine konservative Abschätzung ist ein Wert von  $n = 1$  zu berücksichtigen.

$$\Psi \begin{cases} < 6 & n = 0 \\ < 0,6 & n = 1 \\ < 0,3 & n = 2 \end{cases} \quad (11-13)$$

Tabelle 11-10: Berechnete Werte des Weisz-Prater-Kriteriums (gerundete Werte)

Tr in °C	650	700	730	760	810	850
k(T)	52,86	79,95	89,93	96,37	120,65	178,81
C <sub>i,0</sub>	0,113	0,056	0,042	0,03	0,012	0,005
C <sub>C<sub>16</sub>.aus</sub>	0,033	0,015	0,011	0,008	0,003	0,001
Weisz-Prater	0,35	0,45	0,47	0,46	0,46	0,55

## 11.5 Ergänzende Versuchsergebnisse mit dem Reformerteststand

### 11.5.1 Charakterisierung des verwendeten Dieselkraftstoffs

Dieselmkraftstoff wird aus den rohölstämmigen Kohlenwasserstoffen hergestellt, die im Bereich zwischen 200 °C und 360 °C sieden. Die Qualitätsanforderungen für Dieselmkraftstoff sind in der DIN EN 590 (früher: DIN 51 601) niedergelegt.

Der eingesetzte Diesel siedet im Bereich von 166 bis 362 °C, wie die Siedeverlaufsanalyse in zeigt.

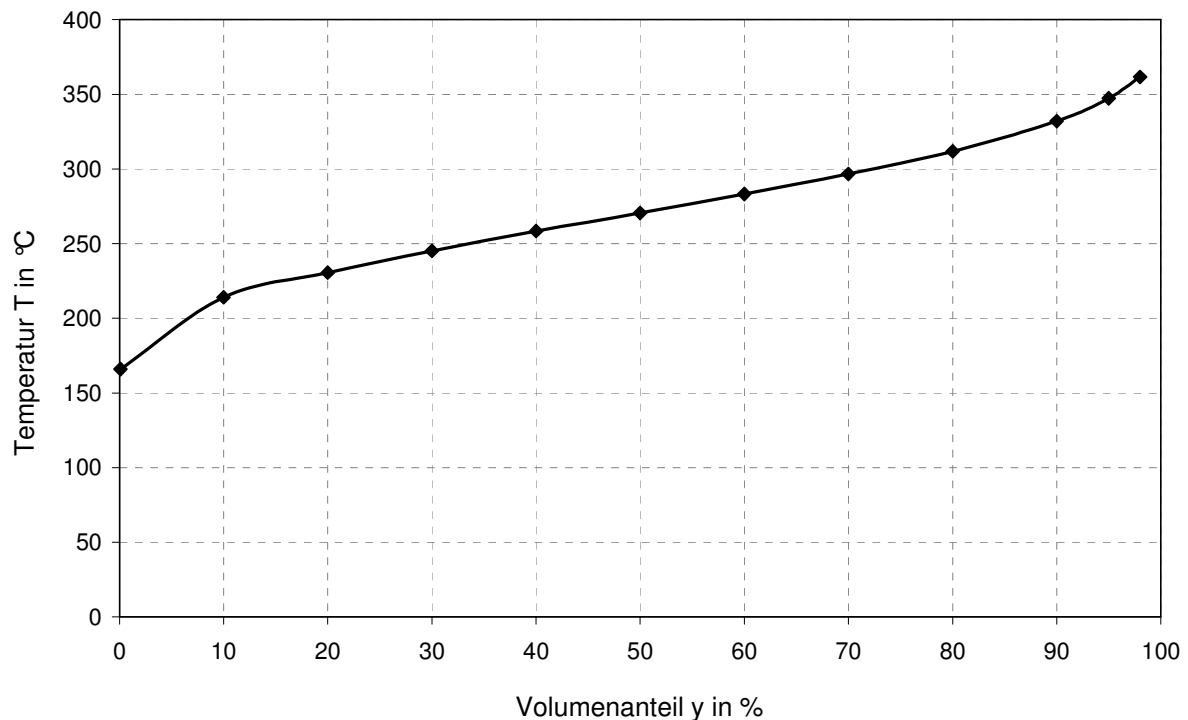


Abbildung 11.4: Siedekurve des eingesetzten Diesels nach DIN EN ISO 3405

Mit Hilfe der GC-Analyse konnten ca. 500 Komponenten (Peaks) detektiert werden. Eine eindeutige Identifizierung und Quantifizierung aller detektierten Komponenten ist aufgrund der starken Überlagerung der Peaks praktisch nicht möglich. Nachfolgend wird eine Auswertung hinsichtlich der verschiedenen Stoffklassen durchgeführt.

#### **n- Paraffinverteilung:**

Die Probe wurde auf einer 50 m unpolaren Quarzkapillare chromatographisch aufgetrennt. Zur Bestimmung des n-Paraffingehalts wurden die Peakflächen nur bis zur Peakbasis integriert. Der Restöluntergrund wurde nicht mit integriert. Die Verteilung wird auf 100 % normiert. Die n-Paraffine wurden, wie in der Abbildung 11.6 gezeigt, aus dem Chromatogramm bestimmt (Abbildung 11.5). Die Quantifizierung erfolgte durch Division der ermittelten Einzelflächen durch die Gesamtfläche des Chromatogramms, wobei für die Gesamtfläche der Restöluntergrund mitberücksichtigt wurde.

Die größte Massenfraktion (bezogen auf die gesamte Masse Kohlenstoff im Dieselmisch) stellen die Fraktionen mit 11 - 18 C-Atomen ( $C_{10}$  -  $C_{19}$ ) dar (Abbildung



11.6). Die n-Alkane C<sub>14</sub> - C<sub>16</sub> stellen mit jeweils ca. 1,1 bis 1,2 Gew.-% (ebenfalls bezogen auf die gesamte Masse Kohlenstoff im Diesel) die Einzelkomponenten mit dem größten Anteil dar (Abbildung 11.7). Die Summe aller n-Alkane von C<sub>8</sub> bis C<sub>30</sub> macht ca. 10 Gew.-% des Diesels aus.

**Aromatengehalt:**

Der Gesamtaromatenanteil (mit HPLC: High Pressure Liquid Chromatography bestimmt) macht ca. 21 Gew.-% des Diesels aus (Tabelle 11-11).

Tabelle 11-11: Verteilung der Aromaten (Angaben in Gew.-%).

Aromatengehalt	Doppelbestimmung der Dieselprobe		
	Probe I	Probe II	Mittelwert
Mono-	18,62	18,51	18,57
Di-	1,84	1,86	1,85
+Tri-	0,20	0,20	0,20
Summe	20,66	20,57	20,62

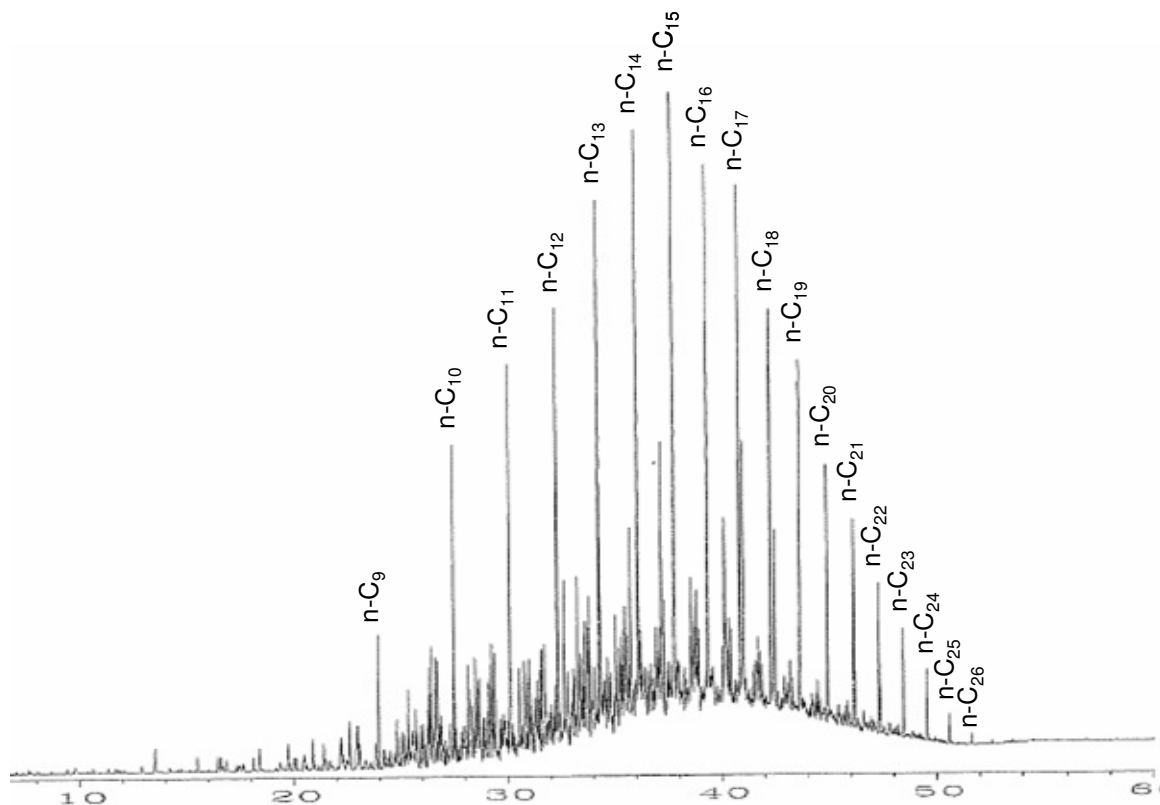


Abbildung 11.5: n-Paraffinverteilung im Gesamt-Chromatogramm

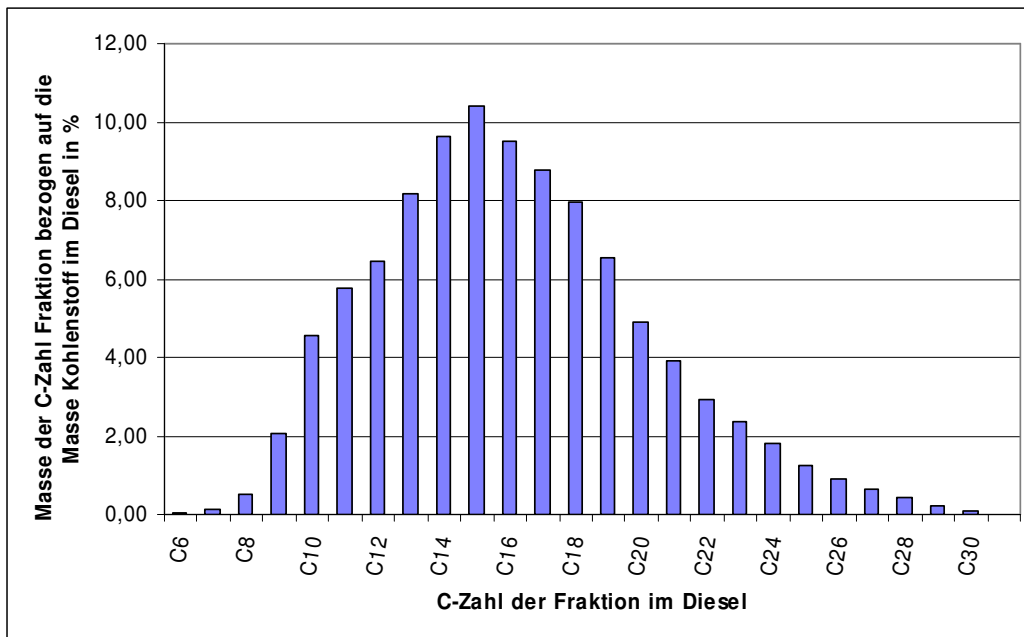


Abbildung 11.6: Kohlenstoffverteilung des verwendeten Dieselkraftstoffs

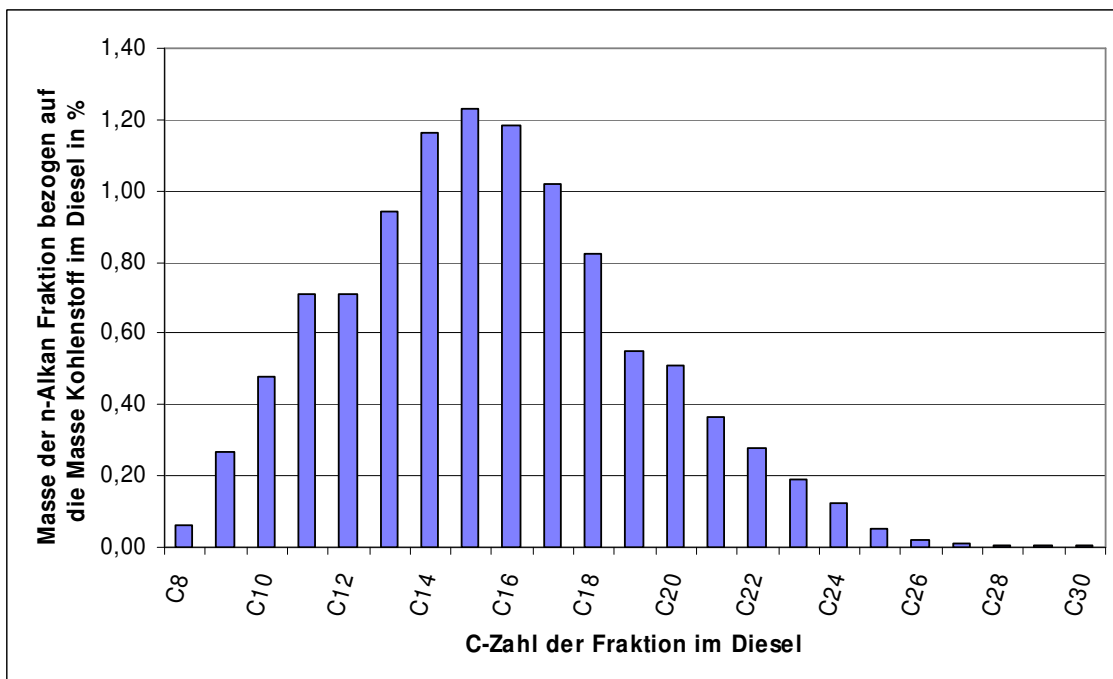


Abbildung 11.7: Kohlenstoffverteilung der n-Alkane bezogen auf die gesamte Masse Kohlenstoff im verwendeten Dieselkraftstoff

### 11.5.2 Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung der Rußmenge

Um die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse prüfen zu können, wurden die in der Aufheizphase durchgeführten Versuche bis zu dreimal wiederholt (Abbildung 11.8). Es zeigt sich, dass die Messwerte eine sehr geringe Abweichung haben.

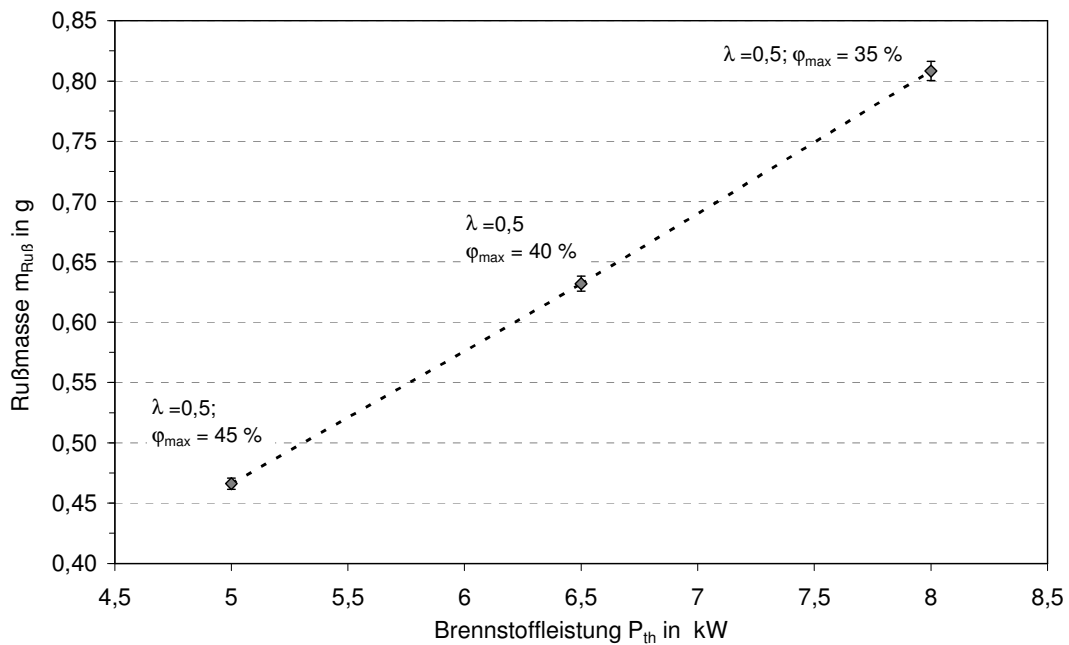


Abbildung 11.8: Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

