

# Entwicklung, Untersuchung und Modellierung eines Mikroreformers als Teil eines Systems zur netzfernen Stromversorgung mit PEM-Brennstoffzellen im Bereich einiger 100 Watt

Lisbeth Rochlitz<sup>1</sup>, Hans Joachim Krautz<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE

<sup>2</sup> Lehrstuhl Kraftwerkstechnik

## Kurzfassung

Am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE in Freiburg wird ein CO<sub>2</sub>-neutrales, leises und hocheffizientes Reformer-Brennstoffzellen-System (RBZS) zur netzfernen Stromerzeugung für Leistungen im Bereich einiger 100 Watt entwickelt. Im Rahmen dieses Projektes wird eine von Professor H. J. Krautz vom Lehrstuhl Kraftwerkstechnik der BTU Cottbus betreute Promotion durchgeführt, die durch ein Promotionsstipendium der Deutschen Bundesstiftung Umwelt unterstützt wurde. Im Gegensatz zu herkömmlichen Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzellensystemen, die ihren Wasserstoff aus Drucktanks oder Metallhydridspeichern beziehen, wird dieses System mit einem Bioethanolreformer zur Wasserstoffherzeugung betrieben. Bioethanol hat als Flüssigbrennstoff eine hohe volumetrische Energiedichte, kann aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden und ist weltweit verfügbar. Am Fraunhofer ISE wurde zunächst mit der kommerziellen Prozesssimulations-Software CHEMCAD die Wärmeintegration aller Reaktoren optimiert. Gleichzeitig wurden die einzusetzenden Katalysatoren für den Reformer und die Gasreinigungsstufen einzeln in Labortestständen untersucht, um jeweils den optimalen Arbeitspunkt zu bestimmen. Anschließend wurde das RBZS ausgelegt, konstruiert, im Labor aufgebaut, dann ausführlich getestet und das Reformerdesign aufgrund der Messergebnisse mehrmals optimiert. Im Juli 2007 konnte zum ersten Mal erfolgreich das komplette System mit Reformer und Brennstoffzelle betrieben werden.

## Abstract

A CO<sub>2</sub>-neutral, quiet and highly efficient reformer fuel cell system (RFCS) for off-grid power supply of a few 100 Watts has been developed at the Fraunhofer-Institute for Solar Energy Systems ISE in Freiburg. Within this project a dissertation supervised by Professor H.J. Krautz of the Brandenburg Technical University of Cottbus is being carried through, financially supported by a PhD scholarship from the German Federal Environmental Foundation. As opposed to conventional systems whose Polymer-Electrolyte-Membrane (PEM) fuel cells are fuelled with hydrogen from pressurized or metal hydride tanks, this system is fuelled by a bio-ethanol reformer for hydrogen production. Being a liquid fuel, bio-ethanol has a high volumetric energy

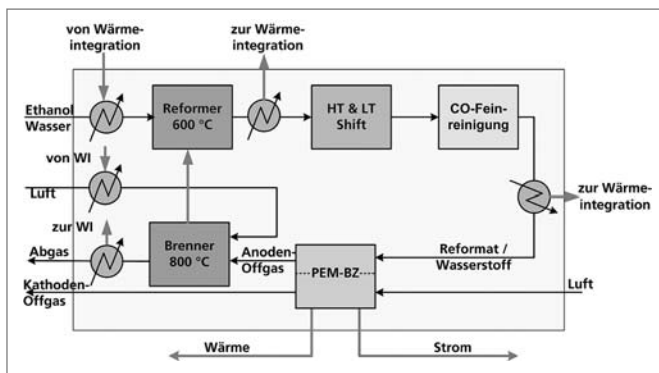
density. It can be produced from renewable resources and is available worldwide. The RFCS was first simulated with the commercial process simulation software CHEMCAD to calculate the thermodynamic equilibrium of the process and optimize heat integration of all reactors. In addition, all catalysts for reforming and gas cleaning were screened separately in laboratory test rigs to define the optimum operating conditions. Subsequently, the RFCS was designed, constructed, set up in the laboratory, then tested thoroughly, and the reformer was re-designed several times on the basis of the experimental results. In July 2007 the integrated system with reformer and fuel cell was tested successfully for the first time.

## 1 Einleitung

Als Mittel zur Reduzierung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes haben regenerative Energien einen hohen Stellenwert in der Forschung erlangt. Einen Forschungsschwerpunkt bildet hier die Wasserstofftechnologie mit dem Teilgebiet der Brennstoffzellen. Obwohl als Produkte der Brennstoffzellenreaktion nur Wasser, Strom und Wärme anfallen, darf nicht vergessen werden, dass der Wasserstoff sowohl aus regenerativen Energien als auch über fossile Energieträger gewonnen werden kann. Die mobile Anwendung von Brennstoffzellen in Automobilen oder Bussen wird sich nach aktuellen Erkenntnissen trotz immenser Anstrengungen zur Schaffung einer Betankungs-Infrastruktur nicht innerhalb der kommenden fünf Jahre durchsetzen. Der Grund sind noch zu lösende technische Fragestellungen und eine notwendige drastische Kostenreduktion. Stationäre Brennstoffzellen zur kombinierten Strom- und Wärmeerzeugung z. B. für Wohngebäude werden derzeit in ersten Pilotprojekten getestet. Auch hier wird jedoch eine breite Markteinführung erst Ende des Jahrzehnts erwartet.

Als Anwendungen für einen Markteintritt von Brennstoffzellen werden zunächst Nischenmärkte, wie Mikrobrennstoffzellensysteme diskutiert. Ihr Anwendungsspektrum reicht von portablen Anwendungen (Stromgeneratoren) bis zur dezentralen Stromerzeugung im kleinen Leistungsbereich. Einsatzfelder sind u. a. Sensoren an Pipelines, Antriebe für Fahrräder, Camping- und Telekommunikationsanwendungen (Repeater- oder Basisstationen), Kühlaggregate, Medizintechnik, Verkehrs- und Umwelt-Messstationen.

Eine Wasserstoffversorgung für Polymer-Elektrolyt-Membran- (PEM) Brennstoffzellen kann bisher nur über Druckgasflaschen oder Metallhydridspeicher erfolgen. Der Einsatz von Druckgasflaschen ist wegen der geringeren Energiedichte einem System mit Reformer und Flüssigbrennstofftank unterlegen. Flüssiger Brennstoff besitzt eine hohe Energiedichte, ist einfach zu transportieren und weltweit kommerziell verfügbar. Obwohl voraussichtlich portable Brennstoffzellen mit Leistungen unter 1 kW als erstes die Kommerzialisierung erreichen werden, gibt es kaum Ansätze, hierfür portable Wasserstoff-Erzeuger auf Basis von Reformern anzubieten. Hier setzt die vorliegende Forschungsarbeit an. Als Brennstoff wird der regenerative Kraftstoff Bio-Ethanol eingesetzt. Das gesamte Reformer-Brennstoffzellen-System ist in Abb. 1 dargestellt.



**Abbildung 1:**  
Vereinfachtes Verfahrensließbild des Reformer-Brennstoffzellen-Systems

Das Bio-Ethanol wird zunächst in einem Reformer katalytisch zu wasserstoffreichem Reformatgas umgesetzt. Es folgt eine Wasser-Gas-Shift-Reaktion, in der Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgewandelt wird, anschließend eine weitere CO-Feinreinigung. Das gereinigte Reformat wird in eine PEM-Brennstoffzelle geführt. Hier reagiert der Wasserstoff mit Luft zu reinem Wasser, wobei Strom und Wärme erzeugt werden. Das Offgas aus der Anode der Brennstoffzelle, das ungenutztes  $\text{CH}_4$  und Reste von nicht umgesetztem  $\text{H}_2$  enthält, wird wieder zurück zum Reformer geleitet und dort im Brenner thermisch genutzt.

Das System hat folgende Vorteile: Der Netto-Wirkungsgrad des Systems liegt für eine elektrische Nennleistung von 300 W unter Berücksichtigung aller Peripherieverluste mit 24 % deutlich höher als bei konventionellen Stromerzeugungs-Aggregaten, die beispielsweise mit Diesel oder Benzin betrieben werden, da diese hier im sub-optimalen Teillast-Betrieb arbeiten. Die Lebenszeit ist erheblich länger als die einer Batterie, die bei Anwendungen mit geringen Leistungen zur Brennstoffzellentechnik in Konkurrenz steht. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Leistung über lange Zeit mit großen Unterbrechungen immer wieder benötigt wird und sich Batterien selbst entladen würden. Im Vergleich zur photovoltaischen Stromerzeugung ist die benötigte Fläche deutlich kleiner. Außerdem ist das System benutzerfreundlich, der Anwender muss lediglich Kraftstoff nachfüllen.

In diesem Artikel werden zunächst die theoretischen Grundlagen zu Reformer und Brennstoffzelle erklärt und anschließend Simulationsergebnisse, der experimentelle Aufbau des RBZS und Ergebnisse zu den Versuchen kurz vorgestellt. Detaillierte Ergebnisse können 2008

der Veröffentlichung der Doktorarbeit, die seit 2005 am Fraunhofer ISE zu diesem Thema läuft, entnommen werden. Ein umfangreiches Paper zu den Katalysator-Screenings von Reformer und Wasser-Gas-Shift-Reaktion wird 2007 noch zur Veröffentlichung eingereicht.

## 2 Theoretische Grundlagen

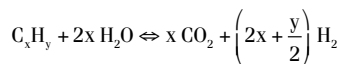
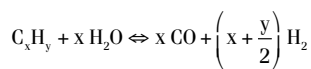
Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen zur Reformierung, Gasreinigung und Brennstoffzelle erläutert.

### 2.1 Reformierung

Die grundlegende Reaktion für die Erzeugung von Wasserstoff ist die Reformierreaktion, in der Kohlenwasserstoffe oder Alkohole zu einem wasserstoffreichen Gas umgewandelt werden, das außerdem  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$  enthält. Die üblichen Verfahren werden nach dem Reaktionspartner der Kohlenwasserstoffe unterschieden:

- partielle Oxidation (mit Luft, exotherm bei über  $1100\text{ °C}$ , katalytisch ab  $800\text{ °C}$ ),
- Dampfreformierung (mit Wasser, endotherm, katalytisch für Ethanol oberhalb von  $600\text{ °C}$  möglich, für höhere Kohlenwasserstoffe ca.  $800\text{-}900\text{ °C}$ )
- Autotherme Reformierung (mit Wasser und Luft, bei  $800\text{-}1000\text{ °C}$ ).

Aus Recherchen und den durchgeführten Simulationen ergab sich, dass die Dampfreformierung bezüglich einer optimalen Wärmeintegration im RBZS und daher für einen hohen Wirkungsgrad am besten geeignet für ein portables System von  $300\text{ W}_{el}$  ist. Bei der Dampfreformierung treten folgende Hauptreaktionen auf:



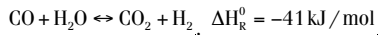
Da diese Reaktionen endotherm verlaufen, muss die benötigte Energie zugeführt werden, um die Reaktionstemperatur aufrecht zu erhalten. Die Energie wird in Form von Wärme über einen Brenner zugeführt. Durch Erhöhung des Wasserdampfanteils kann das Gleichgewicht weiter auf die rechte Seite verschoben werden. Der Vorteil der Dampfreformierung ist die hohe Wasserstoffausbeute, die theoretisch bis zu 80 Vol-% des trockenen Produktgases betragen kann. Besonders effizient ist die Dampfreformierung, wenn, wie im Falle des  $\text{CH}_4$ - und  $\text{H}_2$ -haltigen Anodenoffgases im RBZS (siehe Abb. 1), ungenutzte Wärme im Prozess zur Verfügung steht. Der Nachteil der Dampfreformierung ist der hohe apparative Aufwand für das Verdampfen des Wassers und für die Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur.

### 2.2 Gasreinigung

Nach der Reformierung bleibt, da es sich bei allen Verfahren um mehrere parallel ablaufende Reaktionen handelt, immer ein Anteil an  $\text{CO}$

im Produktgas. CO vergiftet die Platin-Anode der Brennstoffzelle und muss daher für den Einsatz einer PEM-Brennstoffzelle verringert oder entfernt werden. Nachstehend werden praktikable Gasreinigungsmechanismen vorgestellt.

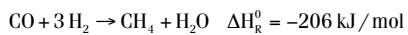
CO kann zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden. Dies gelingt mit der Wasser-Gas-Shift-Reaktion:



Bei dieser leicht exothermen Reaktion verschiebt sich das Gleichgewicht weiter zur rechten Seite, je niedriger die Temperatur liegt. Allerdings wird auch diese Reaktion in der technischen Umsetzung katalysiert. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist von der Temperatur abhängig. Je niedriger die Temperatur, desto langsamer läuft die Reaktion ab, was zu einem Optimierungsproblem zwischen Gleichgewicht und Geschwindigkeit führt. Der Restgehalt an CO liegt nach der Shift-Reaktion bei ca. 0,25 bis 0,5 Vol-%<sub>trocken</sub>.

Für den Einsatz einer bei ca. 60 °C betriebenen PEM Brennstoffzelle darf das wasserstoffreiche Gas nur noch ca. 20 ppm CO enthalten. Daher muss nach der Shiftstufe für diese Anwendung noch eine CO-Feinreinigung nachgeschaltet werden.

Gewählt wurde hier eine Selektive Methanisierung (SelMet), eine ebenfalls katalysierte Reaktion mit folgender Reaktionsgleichung:



In dieser Reaktion wird zwar H<sub>2</sub> verbraucht, allerdings wird Methan gebildet, das nach der Brennstoffzelle im Anodengas-Brenner verbrannt und somit energetisch genutzt werden kann.

### 2.3 Brennstoffzelle

In der PEM-Brennstoffzelle findet folgende Umsetzung statt: Auf der Anodenseite strömt das wasserstoffhaltige Reformat an und ab. Die Wasserstoffmoleküle werden katalytisch in je zwei H<sup>+</sup> und e<sup>-</sup> aufgespalten. Die Protonen wandern über die für sie durchlässige Membran und erzeugen so einen Potentialunterschied an den Elektroden. Um diesen auszugleichen, fließen die Elektronen durch den an der Zelle angeschlossenen elektrischen Verbraucher zur Kathode. An der Kathode werden die Sauerstoffmoleküle der zugeführten Luft katalytisch in je zwei O-Atome zerlegt, die jeweils zu O<sub>2</sub>-reduziert werden, das dann mit zwei Wasserstoffprotonen zu einem Wassermolekül rekombiniert. Theoretisch können mit einer Zelle 1,23 V Spannung erzeugt werden. In der Praxis erreicht man aber aufgrund von Verlusten nur Werte von 0,6-0,9 V.

## 3 Simulation und Auslegung der Reaktoren

Zur Berechnung der möglichen Wärmeintegration und des thermodynamischen Gleichgewichtes der einzelnen Reaktionen wurde das Simulationsprogramm CHEMCAD der Firma Chemstations eingesetzt. Hier

werden Feedströme mit ihrer stofflichen Zusammensetzung, Druck und Temperatur definiert. Als Unit Operations werden Reaktoren, Wärmeübertrager, Flash (zur Phasentrennung), Mixer und Stromteiler eingesetzt. Feedströme können zudem mit Hilfe von Controllern in Abhängigkeit von anderen Strömen definiert werden. Als Reaktoren werden zwei verschiedene Typen eingesetzt:

Im Gibbsreaktor wird die Zusammensetzung des Produktes unter Beachtung der Massenbilanz so variiert, dass die freie Gibbs'sche Reaktionsenthalpie minimal ist, was dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Es können Stoffe als inert definiert werden, die nicht an der Reaktion beteiligt sein sollen. Dieser Reaktor wurde für die Dampfreformierung und die Shiftreaktion eingesetzt.

Im stöchiometrischen Reaktor werden die ablaufenden Reaktionen mit den stöchiometrischen Koeffizienten der reagierenden Spezies und dem Umsatzgrad angegeben.

Bei der aktuellen Simulation gab es folgende Vorgaben: Als worst-case-Szenario wurde angenommen, dass für die Bereitstellung von 300 W<sub>el netto</sub> in der Brennstoffzelle 400 W<sub>el</sub> erzeugt werden müssen, um die Peripheriekomponenten mitzuversorgen. Außerdem werden Wärmeverluste von 15 % vom Brenner zum Reformer zugelassen. Der Anodenwirkungsgrad, der beschreibt, wie viel H<sub>2</sub> an der Anode umgesetzt werden kann, beträgt 80 %, davon werden 50 % in elektrischen Strom umgesetzt, was einen Brennstoffzellenwirkungsgrad von 40 % ergibt. Das S/C-Verhältnis (steam/carbon), das das Verhältnis der Wasserdampfmenge pro in Brennstoff enthaltenem Kohlenstoffatom angibt, betrug für den Dampfreformer-Katalysator 3. Dies war das Ergebnis aus den parallel stattfindenden Katalysator-Screenings, bei denen der optimale Betriebspunkt (minimale Temperatur und S/C, bei dem weder Verrußung im Reaktor noch Ethylenbildung stattfindet) bestimmt wurde. Ausgehend von der gewünschten Leistung nach der Brennstoffzelle wurde die Ethanolmenge so lange angepasst, bis diese aufgeführten Vorgaben erfüllt waren.

Es ergaben sich folgende Werte: Der Reformer benötigt 281 W, vom Brenner müssen somit 331 W zur Verfügung gestellt werden. Dafür muss dem Brenner zusätzlich zum Anodengas Ethanol zugeführt werden.

Die mit dem Ethanol eingetragene Leistung bezogen auf den Heizwert H<sub>U, Ethanol</sub> beträgt 1250 W. Dabei werden sowohl das Ethanol für die Reformierung als auch das vor dem Anodengas-Brenner zudosierte Ethanol berücksichtigt. Der dem Reformer-Reaktor zuzuführende Ethanolstrom wurde zu 2,96 ml/min bestimmt. Bei einem S/C von drei beträgt der Eduktstrom somit 8,46 ml/min. Der Reformerwirkungsgrad  $\eta_{\text{Ref}}$  der berechnet wird als

$$\eta_{\text{Ref}} = \frac{H_{\text{U, H}_2 \text{ zur BZ}}}{H_{\text{U, Ethanol ein}}}$$

beträgt 72,5 %. Der elektrische Gesamtwirkungsgrad der Anlage  $\eta_{\text{ges, el}}$  berechnet sich zu

$$\eta_{\text{ges, el}} = \frac{H_{\text{U, H}_2 \text{ zur BZ}} \cdot 0,8 \cdot 0,5}{H_{\text{U, Ethanol ein}}}$$

und beträgt hier 32 %. Der Netto-Wirkungsgrad, der die Peripherieverluste berücksichtigt, beträgt 24 %. Dies ist für ein System mit 300 W<sub>el</sub> deutlich besser als bsp.weise mit einem Dieselmotor erzielt werden könnte.

Die Auslegung der Reaktoren erfolgte anhand der aus der Simulation erhaltenen Volumenströme. Für die Reformierung wurde in dieser Arbeit Bioethanol verwendet, welches eine 99,9 Vol-%ige Ethanollösung, vergällt mit 1 Vol-% Methylthylketon und 10 ppmv Denatoniumbenzolat (Bitrex) enthält. In der Simulation wurde allerdings von 100 %igem Ethanol ausgegangen. Ein Vergleich mit den Messwerten zeigte, dass diese Annahme berechtigt ist.

Für die möglichst vollständige Umsetzung am Katalysator ist die Raumgeschwindigkeit (RG) die maßgebliche Kenngröße. Diese wird angegeben als das Verhältnis Normvolumenstrom zu Volumen des Katalysators

$$RG = \frac{\dot{V}_N}{V_{\text{Kat}}}$$

und soll beispielsweise bei dem hier verwendeten Dampfreformer-Katalysator 10 000/h betragen. Dabei wird am ISE aus Erfahrungswerten das Katalysatorvolumen gleich dem durchströmten Raum (Wabe oder Schüttung) angesetzt, dessen Oberflächen beschichtet sind.

Die Auslegung der Wärmeübertragungsflächen erfolgte mit geschätzten und gemessenen k-Werten laut VDI-Wärmeatlas (GVC, 1988), die Festigkeitsberechnung nach AD-Merkblättern (VdTÜV, 1997).

Das Kernstück des Reformerprozesses bildet die Reformer-Brenner-Einheit, die im Laufe der Versuche seit Sommer 2005 mehrfach optimiert wurde. Es wurden verschiedene Modelle gebaut. Das am stärksten integrierte Modell ist ein Bauteil, das Verdampfer, Überhitzer, Reformer, Brenner und zwei Shiftstufen enthält. Die hier gezeigten Versuche wurden mit dem in Abb. 2 gezeigten Reaktor durchgeführt. Hier sind Verdampfer, Überhitzer und die Gasreinigungsstufen nicht im selben Bauteil integriert, damit die jeweiligen Bauteile ohne Einflüsse von evtl. unerwünschter Wärmeleitung separat untersucht werden konnten.



**Abbildung 2:**  
Reformer-Brenner-Einheit mit Zündkerze (98 x 62 x 32 mm)

Als Nachteil stellte sich bei dem Reformerdesign heraus, dass es innenliegende Schweißnähte beinhaltet. Eine Dichtheitsprüfung muss in mehreren Schritten während des Schweißens erfolgen. Dies ist ungünstig für eine Massenfertigung, daher wurde das Design im August 2007 nochmals überarbeitet.

## 4 Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung

Im Teststand sind seit Frühjahr 2007 sowohl der Reformer mit den Gasreinigungsstufen Hochtemperatur Shift (HTS), Niedertemperatur Shift (LTS) und selektive Methanisierung (SelMet) als auch ein Brennstoffzellenstapel mit 40 Zellen zu je 25 cm<sup>2</sup> aufgebaut. Zur genauen Bewertung der Reaktoren kann Gas mit Hilfe von Bypässen nach dem Reformer, nach der HTS, nach der LTS und nach der SelMet analysiert und auch die Gasmenge bestimmt werden. Die Gasreinigungsstufen und die Brennstoffzelle können also zeitlich nacheinander in Betrieb genommen werden. Der Brenner wird derzeit ausschließlich mit simuliertem Anodenoffgas, einem Gemisch aus H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und Luft, betrieben. Die Brennstoffzelle kann zu Testzwecken außer mit Reformat auch mit reinem Wasserstoff betrieben werden.

Der Eduktmix aus Wasser und Ethanol wird in einem Tank bei Umgebungsbedingungen gespeichert. Die Befüllung erfolgt manuell, der Füllstand muss während des Versuchs ständig optisch kontrolliert werden. Die Gase N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und Luft, mit denen das Anodenoffgas im Brenner simuliert wird, werden über die MKS-Regler (Massenstromregler) zudosiert. Nach den Reglern befindet sich aus Sicherheitsgründen jeweils eine Flammenrückschlagsperre. Die Edukte Wasser und Ethanol werden mittels HPLH-Pumpen dosiert. Die Verdampfung und Überhitzung geschieht in einem dreigängigen Wärmetauscher, in dem gleichzeitig das Brennerabgas und das heiße Reformat abgekühlt werden.

Nach Durchlaufen von Verdampfer und Überhitzer gelangt das Gemisch in den Reformer. Das CO des Reformats wird in den Shiftstufen zu Wasserstoff und in der nachfolgenden Methanisierungsstufe zu Methan konvertiert. Anschließend durchströmt das gereinigte Reformat einen Plattenwärmetauscher und wird auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Dadurch kann im Kondensomat das Wasser und der eventuell durch unerwünschte Nebenreaktionen gebildete Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen abgeschieden werden. Es folgt die Brennstoffzelle, die bei ausreichender Gasqualität (unter 20 ppm CO und kein C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) durchströmt, ansonsten bygepasst wird. Das Anodenoffgas wird derzeit noch nicht im Brenner verwendet, sondern analysiert und dann in den Abzug geleitet.

Die Zusammensetzung des trockenen Produktgases wird in der Gasanalyse (GA) und im Gaschromatographen (GC) gemessen. Die Gasanalyse ist ein nichtdispersives Infrarot-Spektrometer der Firma URAS, mit dem die Konzentrationen von CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> online und zeitnah bestimmt werden können. Außerdem wird H<sub>2</sub> über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor der Firma Caldos online gemessen. Die Differenz zwischen 100 % und der Summe der angezeigten Gase ergibt das Volumen an Stickstoff, da höherwertige Kohlenwasserstoffe dem Methan zugeordnet werden.

Will man feuchtes Gas analysieren, kann dies am Fraunhofer ISE nur mit dem GC durchgeführt werden. Dazu wird das Reformat dem GC vor dem Plattenwärmetauscher über einen Heizschlauch zugeführt, damit der Wasseranteil nicht kondensiert. Der Gaschromatograph analysiert während des ca. zehnmütigen Messprogrammes nach der Probeentnahme offline folgende Stoffe:

C6+ (Kohlenwasserstoffe ab sechs Kohlenstoffatomen aufwärts als eine Stoff-Fraktion), i-Butan, n-Butan, i-Pentan, n-Pentan, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O, Propen, Propan, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO und H<sub>2</sub>.

Außerdem besteht die Möglichkeit, flüssige Kondensatproben auf ihren Ethanol-, Methanol- und Wassergehalt zu analysieren. Dies geschieht durch Einspritzen einer Flüssigkeitsprobe direkt in eine Säule.

Der Teststand ist weiterhin ausgestattet mit mehreren Druckmessumformern, analogen Druckanzeigen und Typ K Thermoelementen. Für die Temperaturmessung steht ein Datalogger zur Verfügung, der die Einzelspannungen der Thermoelemente erfasst und die Daten online an den Messrechner weitergibt, wo sie in Temperaturen umgerechnet, angezeigt und gespeichert werden.

Die Thermoelemente sind folgendermaßen positioniert: Der Reformer besteht aus zwei hintereinander durchströmten Waben, in die die Thermoelemente auf halber Höhe eingesetzt werden, und zwar jeweils zwei ca. 30 mm nach Eingang und zwei ca. 4 mm vor Ausgang aus dem Kat. Die HTS, LTS und SelMet sind zylindrische Reaktoren mit jeweils einem Thermoelement am Ein- und Ausgang, mittig und ca. 10 mm in der Schüttung gelegen.

In den Versuchen, die im Juli 2007 mit Reformer und Brennstoffzelle durchgeführt wurden, waren drei Heizschnüre an den Zuleitungen zur HTS, LTS und zur SelMet angebracht, um den jeweiligen Reaktoreintritt auf die optimale Temperatur zu bringen. Dies war nötig, da zu dieser Zeit die Gasreinigungsstufen als separate zylindrische Reaktoren ausgeführt und örtlich voneinander getrennt angebracht waren, auf den Zuleitungsstrecken also immer deutlich größere Wärmemengen an die Umgebung abgegeben werden konnten als in der Simulation berechnet. Beim Prototypen des RBZS wird hier eine bessere Wärmeintegration möglich sein, wodurch Wärmeverluste minimiert und die Begleitheizungen überflüssig werden.

An die Brennstoffzelle ist eine elektronische Last angeschlossen, an der wahlweise Strom und Spannung in variabler Höhe vorgegeben werden können. An der Brennstoffzelle sind über den Stack verteilt mehrere Einzelzellspannungsabgriffe angebracht, um möglichst detaillierte Aussagen über die Gasverteilung und eventuell auftretende Flutung einzelner Zellen machen zu können.

Die Steuerung der Pumpen, MKS-Regler und Heizschnüre und die Messwerterfassung erfolgt mit der Software LabVIEW® in einem bedienerfreundlichen, am Fraunhofer ISE geschriebenen Programm.

Die Versuche werden im Teststand folgendermaßen durchgeführt: Der Brenner wird zunächst mit Wasserstoff gezündet, um den Reformer auf die im stationären Betriebszustand gewünschte Temperatur größer 600 °C vorzuheizen. Die Zündung erfolgt mit Hilfe einer Zündelektrode. Sobald die Reformertemperaturen 600 °C überschritten haben, kann mit der Dosierung der Edukte begonnen werden. Die Reformierungsreaktion startet, sobald die Edukte nach Verdampfung und Überhitzung den Reformer erreichen. Die Gasreinigungsstufen können wahlweise gleichzeitig oder zeitversetzt zugeschaltet werden. Hat

sich ein stationärer Zustand mit trockenen CO-Gehalten unter 20 ppm eingestellt, so wird die Brennstoffzelle zugeschaltet.

Zu einem späteren Zeitpunkt des Projektes soll der Brenner mit Ethanol gezündet werden, da im Prototypen keine Wasserstoffversorgung vorhanden sein wird. Um das Verhalten des Reaktors bei unterschiedlichen Lastpunkten außerhalb des simulierten Optimums zu bestimmen, wurde die Brennstoffmenge während der Versuche variiert. Auch die Brenner- und dadurch die Reformertemperatur und die Eingangstemperaturen der Gasreinigungsstufen wurden variiert, um die Simulation und die optimalen Betriebspunkte, die sich aus den Screeningtests ergeben hatten, zu verifizieren.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

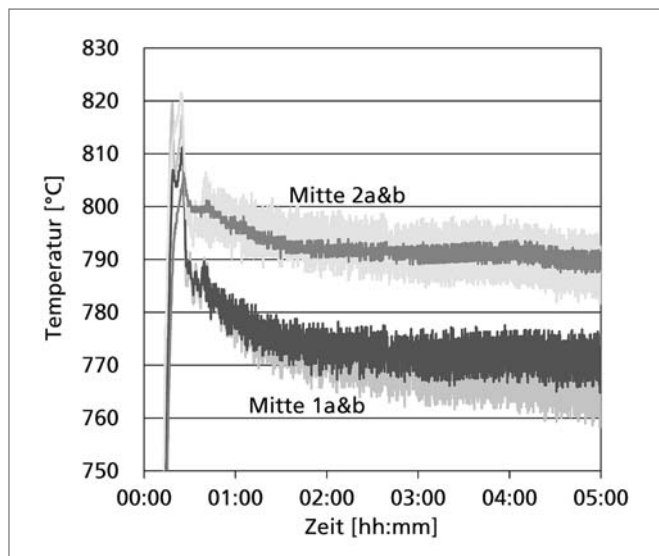
Allgemein wird die Funktionsweise des Reformers und der Gasreinigungsstufen anhand folgender Kriterien bewertet:

- Die Temperaturverteilung innerhalb der Katalysatorwabe oder Schüttung sollte möglichst gleichmäßig sein, damit die vom Brenner freigesetzte Wärme in allen Kanälen für die endotherme Reaktion genutzt werden kann. Weiterhin sollten Temperatur und Wärmeeintrag im vorderen Teil des Reformers am höchsten sein, da hier die Reaktion noch am schnellsten ablaufen kann, weil die Triebkräfte aufgrund der Konzentrationsunterschiede zwischen Edukten und Produkten noch am größten sind. Im vorderen Teil des Reformers wird also am meisten Energie benötigt. Die Voraussetzung hierfür ist durch die Konstruktion des Gleichstromreaktors gegeben, denn auch die Verbrennung setzt zu Beginn die meiste Wärme frei.
- Um gleichmäßige Raumgeschwindigkeiten über den Reaktorquerschnitt zu erhalten, muss eine gleichmäßige Strömungsverteilung gewährleistet sein. Bei zu hoher RG kommt es zu unvollständiger Umsetzung, die Ruß- und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Bildung zur Folge haben kann.
- Nur wenn eine gute Temperaturverteilung und gleichmäßige Durchströmung vorliegt, kann die Gaszusammensetzung nahe am berechneten Gleichgewicht liegen. Das bedeutet, dass ein möglichst hoher Umsatz und eine hohe Selektivität der einzelnen Katalysatoren vorliegen und letztendlich ein möglichst hoher Systemwirkungsgrad erzielt werden kann.

Die beiden letzten Punkte gelten auch für die exothermen Gasreinigungsstufen. Ein Beispiel für die Temperaturverteilung im Katalysator ist in Abb. 3 gezeigt.

In Abb. 3 sieht man die Temperaturverteilung in der Mitte des Reformer-katalysators. Messstellen a und b liegen jeweils in Strömungsrichtung gleich weit vom Eintritt und ca. gleich weit von der Wärmequelle des Brenners entfernt, aber an unterschiedlichen Positionen senkrecht zur Strömungsrichtung. Die Mittelwerte von a und b weichen bei Messstelle 1 um maximal 8 K voneinander ab, wobei die Messstelle, die etwas näher am Rand des Katalysators liegt, etwas heißer ist. Eine Erklärung könnte sein, dass bei ungleichmäßiger Strömungsverteilung am Rand etwas weniger Gas fließt und hier deshalb weniger Reaktionswärme benötigt wird. Bei Messstelle 2 besteht im Mittel keine Abweichung der Tem-

peraturen. Die Messstellen Mitte 1a und 1b liegen weiter vorne im Katalysator, Mitte 2a und 2b etwas weiter hinten. Wegen der endothermen Reformierreaktion ist zu erwarten, dass an Messstelle 1 geringere Temperaturen herrschen als an Messstelle 2, wenn der Brenner seine Wärme gleichmäßig an den Katalysator abgibt. Dies ist an den Temperaturen gut zu erkennen. Die Position der Thermoelemente konnte allerdings bezüglich der Entfernung zum Brenner nicht millimetergenau bestimmt werden, sodass sich geringe Abweichungen zwischen allen Messstellen ergeben. Insgesamt ist die Temperaturverteilung als gut zu bewerten.



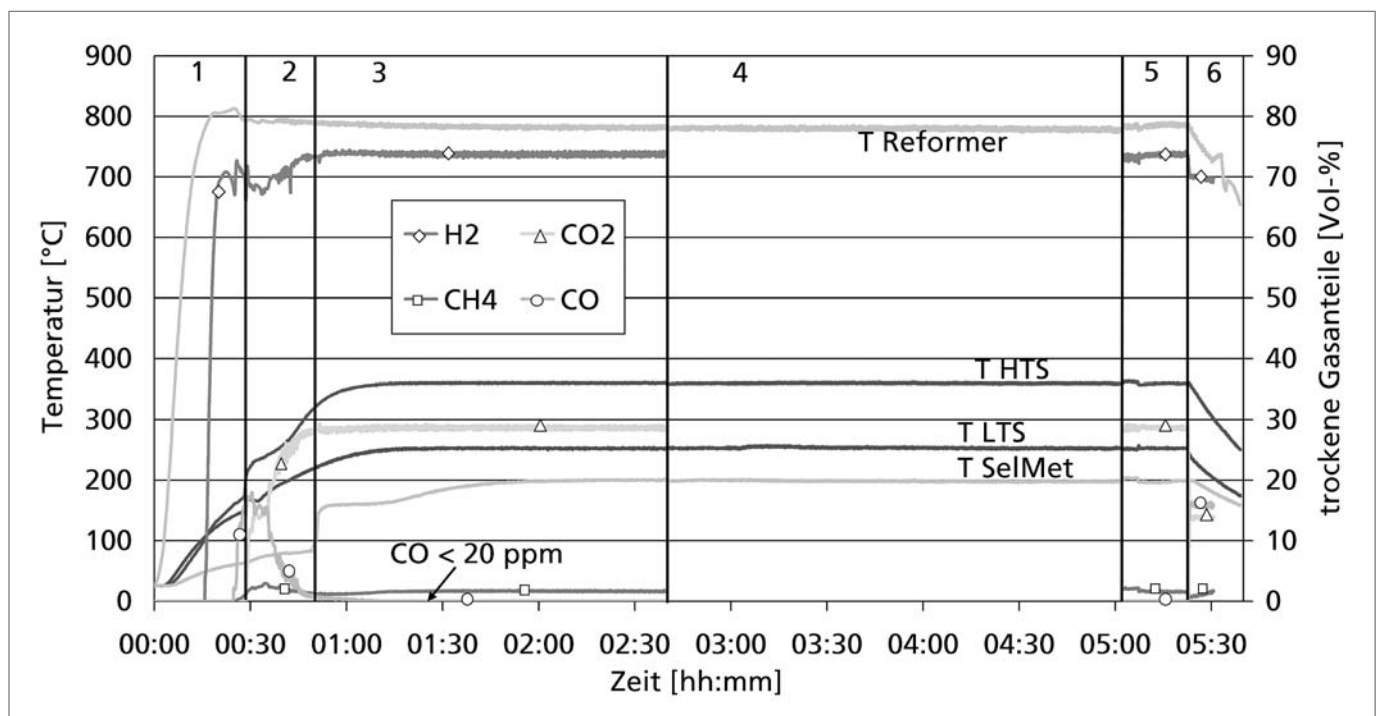
**Abbildung 3:**  
Temperaturverteilung im Reformer

Die Gasreinigungsstufen können ähnlich wie der Reformer vermessen und bewertet werden. Wegen der leichten Exothermie dieser Stufen sind sie aber deutlich einfacher zu handhaben als der Reformer, in den vom Brenner Wärme eingebracht werden muss, und wurden daher nicht mit so vielen Thermoelementen ausgestattet. Die geringen Unterschiede der Temperaturmessung bestätigen, dass die Strömungsverteilung hier ausreichend gut ist.

Erste Versuche mit Reformer und angeschlossener Brennstoffzelle wurden im Juli 2007 schon erfolgreich durchgeführt. Ein Beispiel zeigt Abb. 4.

Bei diesem Versuch waren die Shiftstufen und die Methanisierungsstufe noch nicht voll wärmeintegriert und der Brenner wurde mit simuliertem Anodenoffgas ( $H_2$ ,  $N_2$  und Luft) betrieben. Außerdem lief der Reformer in Teillast, der Eingangsstrom von Ethanol in den Reformer belief sich auf 373 W, gemessen am unteren Heizwert. Die durchschnittliche Stackleistung über den gesamten Zeitraum mit Brennstoffzelle lag daher bei 105 W statt möglicher ca. 400 W.

In Abschnitt 1 von Abb. 4 ist das Hochfahren des Reformers auf eine mittlere Temperatur von ca. 780 °C zu sehen. Die Zeitskala beginnt mit Zündung des Brenners. Mit der Eduktdosierung wurde erst 15 Minuten nach Zündung begonnen. Eine kurze Startzeit stand nicht im Vordergrund dieses Experiments.  $H_2$  kommt üblicherweise wegen seiner geringen Molekülgröße und Masse als erstes am Detektor der online-Gasanalyse an, gefolgt von  $CO$ ,  $CH_4$  und  $CO_2$ , daher der kleine Überschwinger zu Beginn. Wegen des langen Strömungsweges vom Teststand bis zur Gasanalyse kommen diese drei Gase erst ca. neun Minuten nach Durchströmungsbeginn an. Bei einer mittleren gemess-



**Abbildung 4:**  
Mittlere Temperaturen von Reformer (bei 3 ml Edukte/min, S/C=3, RG=4500/h), HTS, LTS und SelMet und trockene Gaszusammensetzung der Produkte (online-Gasanalyse)

senen Reformertemperatur von 790 °C liegt die gemessene trockene Produktgaszusammensetzung von 69 Vol-% H<sub>2</sub>, 14 Vol-% CO<sub>2</sub>, 2 Vol-% CH<sub>4</sub> und 15 Vol-% CO nahe an der mit CHEMCAD simulierten mit 71,1 Vol-% H<sub>2</sub>, 13,6 Vol-% CO<sub>2</sub>, 0,1 Vol-% CH<sub>4</sub> und 15,2 Vol-% CO. Allerdings bildet der Katalysator mehr CH<sub>4</sub> als simuliert. Der Anteil verringert sich über die Versuchslaufzeit, wenn das System thermisch einen stationären Betriebszustand erreicht.

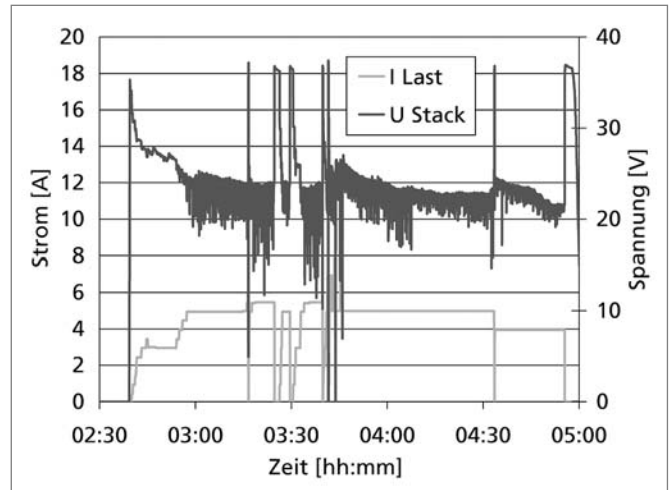
In Abschnitt 2 werden nach dem Reformer die HTS und LTS zugeschaltet, was man an der zu Beginn steil ansteigenden Temperatur der HTS erkennen kann. Der HTS-Katalysator wird laut der vorangegangenen Untersuchungen erst bei Temperaturen von ca. 250 °C merklich aktiv. Dies ist hier an den CO-Produktgaswerten erkennbar. Der CO-Gehalt sinkt erst dann deutlich ab, wenn diese Temperatur überschritten ist, und erreicht dann im Betrieb mit der LTS Werte von ca. 0,5 Vol-%<sub>tr</sub>, wobei der H<sub>2</sub>-Gehalt ansteigt. Im stationären Betrieb betragen die mittleren Temperaturen 360 °C in der HTS und 253 °C in der LTS. Kurz vor Einschalten der SelMet stimmen die gemessenen und bei diesen Temperaturen simulierten Produktgaswerte wie schon in Abschnitt 1 gut überein, mit der Ausnahme, dass statt 0,1 Vol-% noch 1 Vol-% CH<sub>4</sub> gebildet wird.

In Abschnitt 3 wird die Methanisierungsstufe zugeschaltet, welche den CO-Gehalt auf unter 20 ppm senkt. Im stationären Betrieb beträgt die mittlere SelMet-Temperatur 200 °C. Die trockene Gaszusammensetzung des Reformats beträgt nach der CO-Feinreinigung 73,7 Vol-% H<sub>2</sub>, 24,7 Vol-% CO<sub>2</sub>, 1,5 Vol-% CH<sub>4</sub> und weniger als 20 ppm CO. Vergleicht man diese gemessene Gaszusammensetzung mit einer Simulation der vier hintereinandergeschalteten Reaktoren bei den gemessenen mittleren Temperaturen, so stimmen die Werte dann gut überein, wenn zusätzlich zu der CO-Methanisierung mit einem Umsatz von 99,9 % noch eine CO<sub>2</sub>-Methanisierung mit einem Umsatz von 3,3 % eingefügt wird. Dies ist eine realistische Zusatzannahme, da man beim Methanisierungskatalysator davon ausgehen kann, dass die Selektivität bezüglich der Edukte, aus denen CH<sub>4</sub> gebildet wird, nicht ganz 100 % beträgt.

Als simulierte Produktgaszusammensetzung ergibt sich dann: 73,5 Vol-% H<sub>2</sub>, 25,0 Vol-% CO<sub>2</sub>, 1,5 Vol-% CH<sub>4</sub> und 6 ppm CO. Dies ist eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Die erhöhte CH<sub>4</sub>-Konzentration nach der SelMet liegt hier aber daran, dass schon im Reformer mehr CH<sub>4</sub> gebildet wird, als laut thermodynamischem Gleichgewicht zu erwarten wäre. Die Methanbildung an sich stellt kein Problem dar, da das Anodenoffgas im RBZS zum Betreiben des Brenners verwendet werden soll. Sie senkt allerdings den zuvor definierten Reformerwirkungsgrad und sollte daher vermieden werden.

Bei stabilen Betriebsbedingungen wird in Abschnitt 4 schließlich die Brennstoffzelle in Betrieb genommen. Das Anodenoffgas wurde in diesem Versuch nicht analysiert, daher setzt hier die Messung der Gasanalyse aus. In Abschnitt 5 wird die Brennstoffzelle nicht mehr durchströmt. Die Produktgase nach der Gasanalyse besitzen die gleiche Zusammensetzung wie in Abschnitt 3, daher wird angenommen, dass der Betrieb in Abschnitt 4 stationär war. In Abschnitt 5 wird nur noch der Reformer betrieben und anschließend in Abschnitt 6 der Teststand heruntergefahren.

Die zu Abschnitt 4 gehörigen Spannungen und Ströme sind in Abb. 5 dargestellt.



**Abbildung 5:** Stromstärke und Spannung des Brennstoffzellen-Stacks bei Reformatbetrieb des in Abb. 4 gezeigten Versuchs

In Abb. 5 ist die gemessene Stackspannung bei durch die elektronische Last vorgegebener Stromstärke über die Zeit aufgetragen. Dies war der erste Versuch mit Reformer und angeschlossener Brennstoffzelle. Die folgenden Punkte wurden hier zum Zwecke einer ersten Demonstration des gesamten RBZS in Kauf genommen:

Das thermische Management der beiden Teil-Teststände war noch nicht aufeinander abgestimmt und Reformer und Brennstoffzelle liefen in Teillast. Im Prototypen soll das System nur an einem optimierten Betriebspunkt laufen und einen Akkumulator beladen, von dem dann die vorgegebenen 300 W oder auch Teil- und kurzzeitige Peaklast gezogen werden kann. Dies erspart erheblichen Regelungsaufwand. Das Reformatgas wurde nach der SelMet auf Raumtemperatur abgekühlt und das anfallende Kondensat abgeschieden. Das in die Brennstoffzelle eintretende Gas besaß nicht die absolute Feuchte und Temperatur, auf die das Brennstoffzellensystem ausgelegt ist. Je größer die absolute Feuchte des Eintrittsgases ist, desto geringer ist der Widerstand über die Membran und desto höhere Ströme und Leistungen können erreicht werden.

Des Weiteren erzeugte die Edukt-Pumpe einen leicht diskontinuierlichen Strom, was zu leicht diskontinuierlicher H<sub>2</sub>-Produktion führte. Bei gleichbleibender Stromstärke konnte nicht immer genügend H<sub>2</sub> für die Brennstoffzelle bereitgestellt werden. Es kam zu Spannungsabfällen und teilweise zu Flutung in einzelnen Zellen. Die Pumpe wird im Prototypen durch eine andere, kontinuierlichere Pumpe ersetzt und das thermische Management zwischen Reformer und Brenner optimal aufeinander abgestimmt werden.

Bei vorgegebener Stromstärke von 5 A betrug die mittlere Stackleistung 114 W, die maximale Stackleistung 130 W. Die maximal eingestellte Stromstärke betrug 8 A, wobei eine Stackleistung von maximal 171 W erzielt werden konnte.

Bei diesem Versuch konnte die prinzipielle Funktionsfähigkeit der zusammenschalteten Teststände von Reformer und Brennstoffzelle demonstriert werden. Die Brennstoffzelle lieferte im Betrieb mit reinem H<sub>2</sub> im Labor sehr gute Ergebnisse und die Produktgaszusammensetzung des Reformers erreicht nach der SelMet Werte, die, wie oben beschrieben, dem simulierten thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, wenn eine parallel auftretende CO<sub>2</sub>-Methanisierung mit geringem Umsatz miteinbezogen wird. Daher liegt es nun allein an der Optimierung der oben aufgeführten Punkte, damit im Reformatbetrieb ebenso gute Werte bei Stackleistungen von 400 W erzielt werden können.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Seit 2005 wird am Fraunhofer ISE ein Reformer-Brennstoffzellen-System zur netzfernen portablen Stromversorgung von 300 W<sub>el</sub> entwickelt. Nach ausführlichen Simulationen und Voruntersuchungen der einzusetzenden Katalysatoren ist das System nun vollständig aufgebaut und wurde als Gesamteinheit mit Reformer und Brennstoffzelle mit guten ersten Ergebnissen erfolgreich getestet. Die trockene Gaszusammensetzung des Reformats beträgt nach der CO-Feinreinigung 73,7 Vol-% H<sub>2</sub>, 24,7 Vol-% CO<sub>2</sub>, 1,5 Vol-% CH<sub>4</sub> und weniger als 20 ppm CO. Dies entspricht dem simulierten thermodynamischen Gleichgewicht. Im Teillastbetrieb bei einem Eingangsstrom von Ethanol in den Reformer von 373 W betrug die mittlere Ausgangsleistung des Stacks 114 W.

In nächsten Versuchen wird der Reformer in einem neuen überarbeiteten Design in Betrieb genommen und dann nach der Erprobungsphase der Brenner mit Ethanol in Betrieb genommen werden. Weiterhin wird die Start- und Stopprozedur getestet und schließlich das gesamte System automatisiert und in ein Gehäuse integriert.

## Literatur

- [1] VERBAND DER TECHNISCHEN ÜBERWACHUNGS-VEREINE (VDTÜV) (HRSG.), 1997: AD-Merkblätter. Taschenbuchausgabe, Carl Heymanns Verlag KG, Köln; Beuth Verlag GmbH, Berlin
- [2] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, VDI-GESELLSCHAFT VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN (GVC) (HRSG.), 1988: VDI-Wärmeatlas. Fünfte, erw. Auflage, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf



**Lisbeth Rochlitz** studierte an der BTU Cottbus und am Beijing Institute of Technology (VR China) Umweltingenieurwesen und Verfahrenstechnik mit den Schwerpunkten Energieverfahrenstechnik, Wasser- und Abwassertechnik. Ihre Diplomarbeit schrieb sie 2002 am Lehrstuhl Kraftwerkstechnik der BTU Cottbus bei Professor H.J. Krautz zum Thema Druckaufgeladene Dampfwirbelschichttrocknung für Braunkohlen. Seit 2003 arbeitet sie am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE in Freiburg. Zunächst beschäftigte sie sich mit der Biomassevergasung, hier ist sie Miterfinder eines Patents. Seit 2005 promoviert sie über ein Stipendium der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, betreut von Professor H.J. Krautz, im Bereich der Bioethanol-Mikroreformierung.



**Prof. Dr.-Ing. Hans Joachim Krautz** studierte von 1974 bis 1978 Thermischen und hydraulischen Maschinenbau/Gas- und Dampfturbinenkonstruktion an der Technischen Universität Dresden. Von 1978 bis 1995 war er in mehreren Unternehmensbereichen des ostdeutschen Energieverbundunternehmens VEAG Vereinigte Energiewerke AG Berlin tätig. Innerhalb der VEAG Beteiligung an der Inbetriebnahme der Großkraftwerke Boxberg und Jänschwalde und mehrere Jahre Forschungs- und Entwicklungstätigkeit u. a. als Mitarbeiter, Gruppenleiter und Teilbereichsleiter im Ingenieurunternehmen für Kraftwerks-, Energie- und Umwelttechnik (VEAG-IfK) Vetschau während dieser Zeit Promotion- und von 1991 bis 1995 als Projektverantwortlicher für die Entwicklung neuer Kraftwerkskonzepte mit Druckwirbelschichtfeuerung in der Hauptverwaltung Berlin. Forschungstätigkeit u. a. auf dem Gebiet druckbeaufschlagter Prozesse der Energieumwandlung. Schwerpunkte sind die Modellierung und Komponentenentwicklung neuer Typen von Kombikraftwerken mit deutlich reduzierten CO<sub>2</sub>-Emissionen.