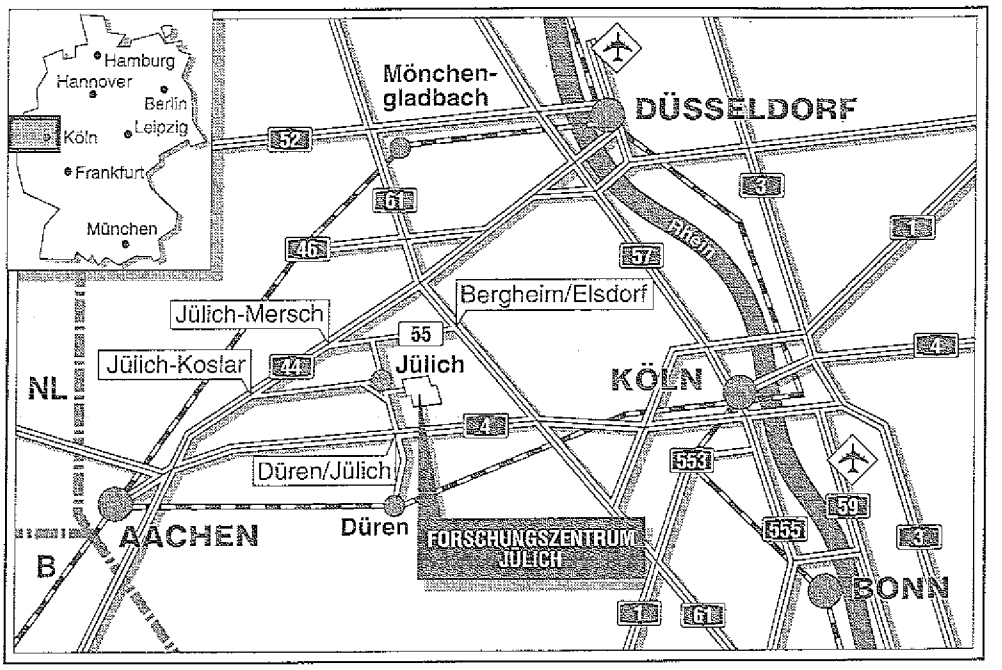
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Energieverfahrenstechnik

Verfahrensanalyse: Wasserstoff aus Methanol und dessen Einsatz in Brennstoffzellen für Fahrzeugantriebe

Bernd Ganser



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2748
ISSN 0366-0885
Institut für Energieverfahrenstechnik Jül-2748
D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Verfahrensanalyse: Wasserstoff aus Methanol und dessen Einsatz in Brennstoffzellen für Fahrzeugantriebe

Bernd Ganser

Abstract

The progress currently emerging in the optimization of low temperature fuel cells with respect to efficiency, emission behaviour and life time led to a vigorous development aimed at applying these fuel cells in motor vehicles. The proposed hydrogen supply for a low-temperature fuel cell obtained by reforming a methanol/water-mixture into a hydrogen rich synthesis gas requires a precise adjustment of the reforming unit to the fuel cell under the special operating conditions of a mobile system.

On the basis of results from theoretical and experimental studies of methanol reforming, various optimization criteria and possible approaches are discussed. Considering the limited dynamic behaviour of the reformer unit it becomes obvious that an additional battery has to cover the intermittent performance requirements for a vehicle. Based on the new ECE driving cycle, all drive components of a hybrid system with methanol reformer and fuel cell are dimensioned, including all foreseeable conversion losses. The calculation of the driving resistance resulting from the given speed profile provides the driving energy for a specified passenger car so that the emission balance of the vehicle and of the entire energy conversion chain from the primary energy carrier to the wheel can be estimated.

Finally it is shown that, compared with conventional drive systems, the proposed hybrid system offers a similar driving performance with a much more favourable emission balance.

Kurzfassung

Die erzielten Fortschritte bei der Optimierung von Niedertemperatur-Brennstoffzellen bezüglich des Wirkungsgrades, der Emissionen und der Lebensdauer haben eine nachdrückliche Entwicklung in Gang gesetzt, die auf die Anwendung in Kraftfahrzeugen gerichtet ist. Unter den speziellen Randbedingungen eines mobilen Systems erfordert die vorgeschlagene Brenngasversorgung einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle durch die Reformierung eines Methanol/Wasser-Gemischs zu einem wasserstoffreichen Synthesegas eine genaue Anpassung der Reformereinheit an die Brennstoffzelle.
Aufbauend auf theoretischen und experimentellen Untersuchungen zur Methanolreformierung werden verschiedene Optimierungskriterien und mögliche Lösungswege beschrieben und diskutiert. Durch die begrenzte Dynamik des untersuchten Methanolreformers wurde deutlich, daß zur Abdeckung der intermittierenden Leistungsanforderungen eine zusätzliche Batterie erforderlich ist. Basierend auf dem neuen ECE-Fahrzyklus wurde die Dimensionierung aller Komponenten des beschriebenen Hybridsystems mit Brennstoffzelle und Methanolreformer unter Berücksichtigung aller absehbarer Wirkungsgrade vorgenommen. Durch die Berechnung der Fahrwiderstände für das vorgegebene Geschwindigkeitsprofil können Rückschlüsse auf den Energieverbrauch eines PKWs und damit auf die Emissionsbilanz des Fahrzeugs und der Gesamtenergieumwandlungskette vom Primärenergieträger bis zum Rad gezogen werden.
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte aufgezeigt werden, daß im Vergleich zu konventionellen Antriebssystemen und bei ähnlichen Fahrleistungen eine deutlich verbesserte Emissionsbilanz durch das beschriebene Brennstoffzellen-Hybridsystem erreicht werden kann.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

Die gewachsene Bedeutung der Umweltbelastung, bedingt durch die Zunahme des Energieverbrauchs in der Industrie, den Haushalten und im Straßenverkehr und den damit auftretenden Emissionen, erfordert eine genaue Betrachtung der Auswirkungen von neuer und konventioneller Technik auf die Natur und den direkten Lebensraum des Menschen.

Betrachtet man die Aufteilung des Endenergieverbrauchs in der Bundesrepublik Deutschland von 1989, so erkennt man, daß der Straßenverkehr mit 24% rund ein Viertel des Gesamtenergieverbrauchs benötigt (UMWELTBUNDESAMT 1992). Der Straßenverkehr weist hier eine seit Jahren steigende Tendenz auf, gekennzeichnet durch die stetige Zunahme der Zulassungszahlen, der durchschnittlichen Motorleistung und der Gesamtfahrleistung (DER BUNDESMINISTER FÜR VERKEHR 1992). Verbunden mit den gesellschaftlichen Veränderungen innerhalb Deutschlands, aber auch ganz Europas wird eine Zunahme des PKW-Bestands in der Bundesrepublik Deutschland von 35,4 Millionen PKW im Jahre 1990 auf 41 bis 45,8 Millionen PKW für das Jahr 2010 prognostiziert (SHELL 1991). Die in Bild 1-1 dargestellten Anteile der Emissionen des Verkehrssektors an den Gesamtemissionen für die heute gesetzlich limitierten Schadstoffkomponenten können sich nach dieser Prognose noch deutlich erhöhen, wenn keine geeigneten Maßnahmen zur Verminderung der Quantität und Qualität der Schadstoffe getroffen werden.

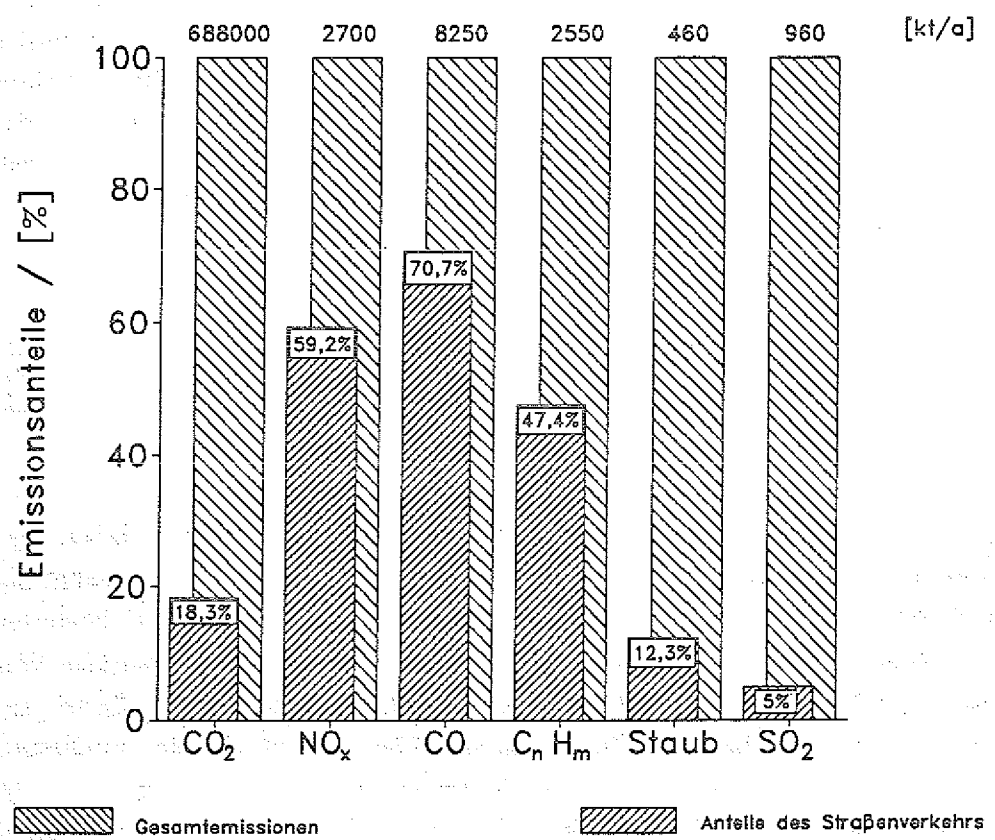


Bild 1-1: Anteile des Verkehrs an CO_2, NO_x, CO, C_nH_m, Staub und SO_2 nach UMWELTBUNDESAMT (1992)

Aus diesem Grund werden die Grenzwerte für die gesetzlich limitierten Schadstoffe in den nächsten Jahren deutlich gesenkt werden (PISCHINGER 1991), wie es der Bundesstaat Kalifornien in den USA bereits für den Zeitraum bis zum Jahre 2003 festgeschrieben hat und wie es für die Länder der Europäischen Gemeinschaft (EG) bereits beschlossen ist oder noch diskutiert wird (UMWELT 1992).

Fahrzeug-kategorie	Emissionsminderung bezogen auf den Emissionsstandard von 1994 in %			Anteil an den verkauften Fahrzeugen in %	
	NO_x	CO	C_nH_m	Jahr 1998	Jahr 2003
TLEV	0	0	50	-	-
LEV	50	0	70	48	75
ULEV	50	50	84	2	15
ZEV	100	100	100	2	10

TLEV=Transitional Low Emission Vehicle; LEV=Low Emission Vehicle; ULEV=Ultra Low Emission Vehicle; ZEV=Zero Emission Vehicle

Tabelle 1-1: Emissionsminderungen nach Fahrzeugkategorien in Kalifornien für das Jahr 1998, (HÖHLEIN 1991, MAUSBECK 1991)

Aus der Tabelle 1-1 wird ersichtlich, daß ab dem Jahre 2003 ein Anteil von 10% der verkauften Automobile, die die Kriterien des *ZERO EMISSION VEHICLE (ZEV)* erfüllen, eingehalten werden muß. Diese Emissionskategorie ist jedoch mit einer Modifikation des Verbrennungsmotors nicht mehr zu erreichen, so daß eine Substitution durch neue Antriebskonzepte erfolgen muß. Die Vorgabe von 2% der verkauften Neufahrzeuge als ZEV ab dem Jahr 1998 entspricht allein für Kalifornien und die Staaten im Nordosten der USA, die sich mittlerweile dieser Initiative angeschlossen haben, einer Stückzahl von voraussichtlich 70000 Fahrzeugen pro Jahr (WALD 1991). Die SHELL Studie aus dem Jahr 1991 prognostiziert für das Jahr 2010, je nach wirtschaftlicher und politischer Entwicklung, in Europa eine Zulassungzahl von ein bis zwei Millionen Elektro-, Hybrid- und anderer alternativer Antriebssysteme, wodurch auch die wirtschaftliche Bedeutung für die Notwendigkeit der Entwicklung neuer Antriebskonzepte deutlich wird.

Neben der Verminderung des Energieverbrauchs und der Optimierung der Energieumwandlungseinheiten kann auch die Einführung neuer Energieträger die Einhaltung der aufgeführten Grenzwerte ermöglichen.

Der Vergleich verschiedener Energieträger in Bild 1-2 bezüglich der für Kraftfahrzeuge wichtigen Kriterien wie Tankgewicht und Tankgröße (bei gleichem Energieinhalt) macht deutlich, daß im Vergleich zu Wasserstoff die Eigenschaften von Methanol als günstig zu bewerten sind, wenn auch Nachteile gegenüber Benzin/Diesel in Kauf genommen werden müssen. Weiterhin sind logistische Probleme für die Einführung von Methanol wesentlich einfacher zu lösen beziehungsweise ist die erforderliche Infrastruktur zur Substituierung von Benzin/Diesel bereits heute vorhanden. Bei der Verwendung von Methanol in fortschrittlichen Verbrennungsmotoren können wesentliche Verbesserungen in bezug auf die Qualität der Emissionen, insbesondere bei der Reduktion der Komponenten mit einer ausgeprägten photochemischen Reaktivität zur Bildung von Ozon erreicht werden. Die erzielbaren Verbesserungen reichen jedoch für die Einhaltung aller Grenzwert-Kategorien nicht aus.

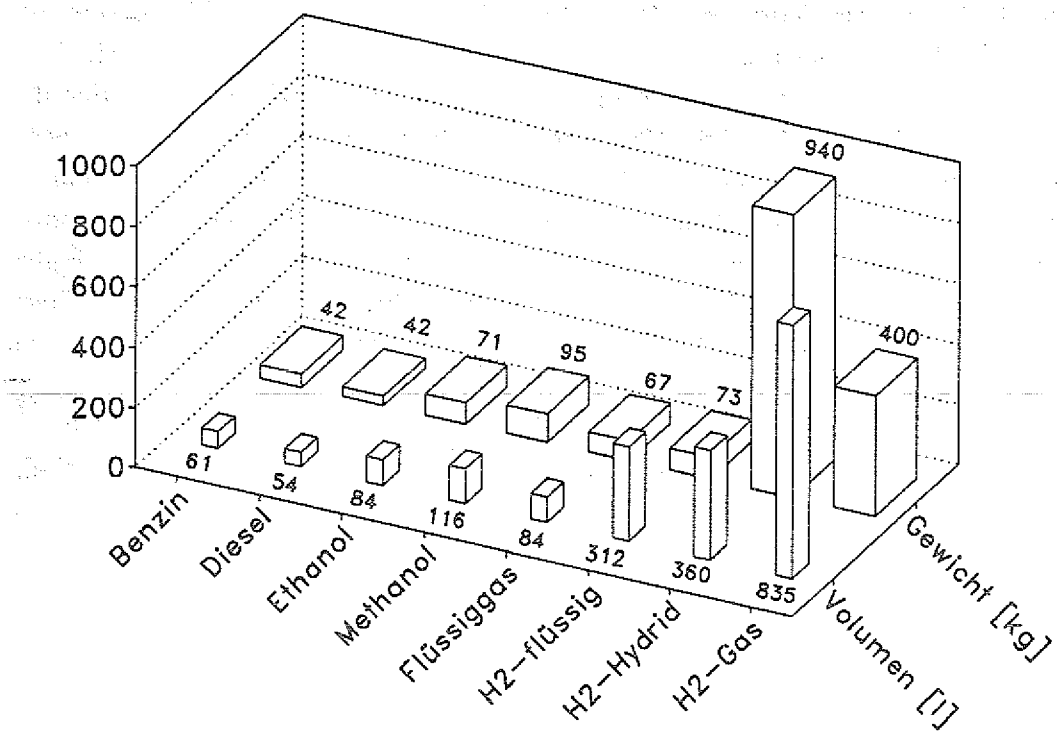


Bild 1-2: Speicherkennwerte (Tank plus Energieträger) basierend auf dem Energieäquivalent von 50 Liter Benzin; nach PISCHINGER (1988), SEIFFERT und WALZER (1989), HÄUSSINGER et al. (1989)

Nutzt man die Möglichkeit, Methanol und Wasser durch eine heterogen katalysierte Reaktion in Wasserstoff umzusetzen und den entstehenden Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen zu oxidieren, so können die günstigen Eigenschaften von Methanol bezüglich Energiedichte und Gewicht des Speichers mit den günstigen emissionsspezifischen Eigenschaften des Wasserstoffs kombiniert werden. Zur Minimierung der Emissionen muß die Umsetzung des Wasserstoffs bei Reaktionsbedingungen erfolgen, die es erlauben, die Entstehung der Schadstoffe durch eine geeignete Prozeßführung unterdrücken zu können. Im Idealfall entsteht dann neben Kohlendioxid als einziges Verbrennungsprodukt reines Wasser. Die angestrebte ideale Umwandlung von Wasserstoff mit Sauerstoff zu elektrischer Energie, Wasser und Abwärme kann in modernen Niedertemperatur-Brennstoffzellen (NTBZ) bei Prozeßbedingungen erfolgen, bei denen eine Bildung von Schadstoffen fast ausgeschlossen werden kann. Der hierbei erzielbare Umwandlungswirkungsgrad ist höher als bei konventionellen Verbrennungsmotoren.

Die erzielten Fortschritte bei der Optimierung von Niedertemperatur-Brennstoffzellen haben eine nachdrückliche Entwicklung in Gang gesetzt, die auf eine Anwendung in Kraftfahrzeugen gerichtet ist (MURRAY et al. 1987). Die Verwendung von Methanol als Energieträger und Wasserstoff als Brenngas für Niedertemperatur-Brennstoffzellen kann demnach in einem entsprechenden Antriebskonzept eine Verbesserung der beschriebenen Situation ermöglichen.

2. Systembeschreibung

Das aufgezeigte Problem für den Energieverbrauchssektor *Verkehr* in bezug auf Minderung der Emissionsquantität und -qualität hat zur Erarbeitung verschiedener Lösungsvorschläge geführt. Die Erfüllung der Vorgaben der ZERO EMISSION VEHICLE-Kategorie wird bevorzugt durch die Entwicklung von Elektrofahrzeugen erfüllt, wobei hier jedoch die Schwierigkeiten bei der Entwicklung von langzeitstabilen und leistungsfähigen Batterien dazu geführt haben, daß im Bereich der Elektrofahrzeuge trotz intensiver Bemühungen nur Systeme mit konventionellem Bleiakkumulator auf dem Markt verfügbar sind. Die Entwicklung von Hybridfahrzeugen trägt diesem Umstand Rechnung, indem in diesen Fahrzeugen der konventionelle Verbrennungsmotor die notwendige Reichweite und der gleichzeitig verfügbare Elektroantrieb den *emissionsfreien Fahrbetrieb* in urbanen Ballungsräumen ermöglicht. Ersetzt man in diesem Hybridsystem den Verbrennungsmotor durch einen Methanolreformer verbunden mit einer Brennstoffzelle, so entsteht das im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagene Hybridkonzept. In diesem Antriebssystem sind die Komponenten eines Elektroantriebs mit der Speichermöglichkeit eines flüssigen Energieträgers kombiniert, so daß die Reichweite, ähnlich dem konventionellen Verbrennungsmotor, nur durch den Tankinhalt (Methanol) begrenzt ist. In Bild 2-1 ist die Anordnung der möglichen Komponenten eines solchen Hybridsystems schematisch dargestellt.

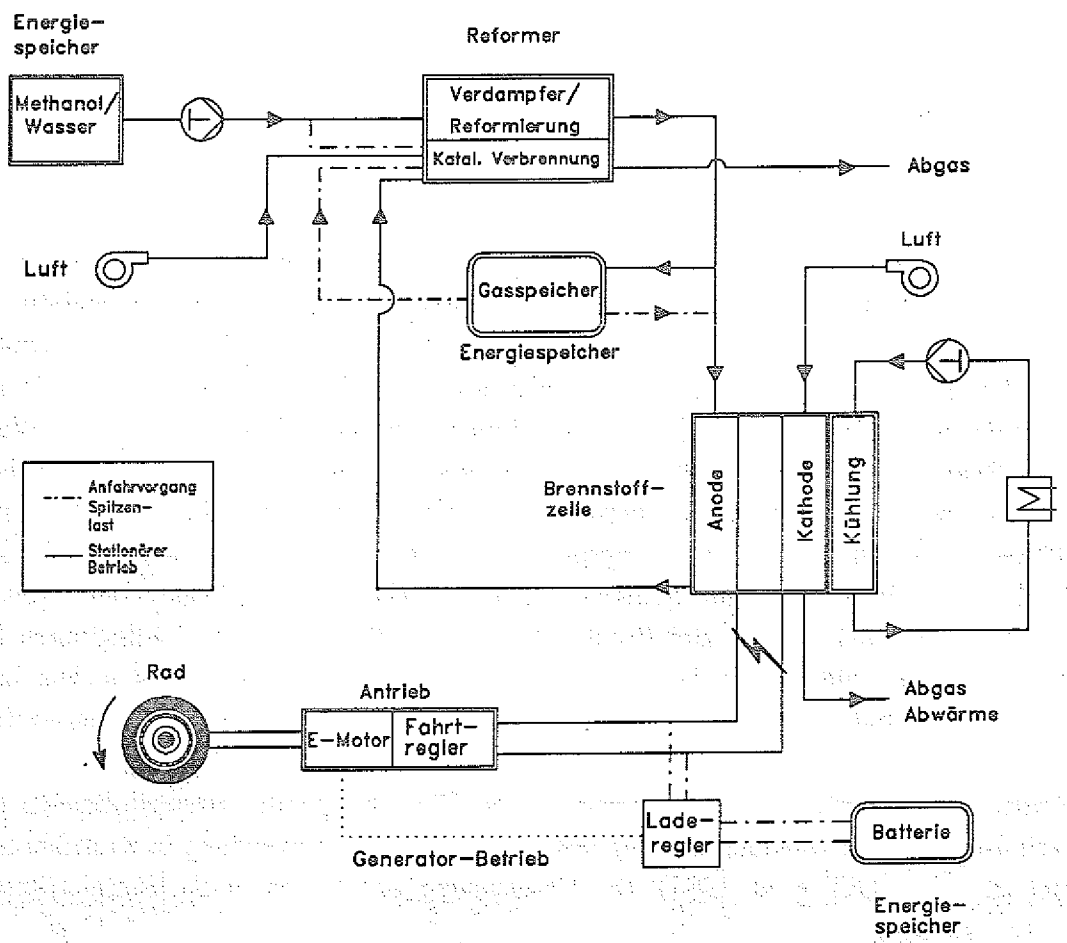


Bild 2-1: Schematische Darstellung des Antriebssystems mit integrierter Brennstoffzelle/Reformer-Einheit

In einem Tank wird ein flüssiges Methanol/Wasser-Gemisch gespeichert, welches bei Umgebungsbedingungen ähnliche physikalische Eigenschaften aufweist, wie die konventionellen Kraftstoffe Benzin und Diesel. Dieses Methanol/Wasser-Gemisch wird von einer Kraftstoffpumpe in einen Verdampfer gefördert, in dem es erwärmt, verdampft und überhitzt wird. Das überhitzte Gemisch gelangt anschließend in einen Reformer, in dem die Reformierungsreaktion von Methanol und Wasser zu einem wasserstoffreichen Synthesegas als heterogen katalysierte Reaktion stattfindet. Die Umsetzung der chemisch gebundenen Energie des Gasgemischs in elektrische und thermische Energie erfolgt dann in einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle. Der für die Oxidation des Wasserstoffs benötigte Sauerstoff wird durch einen Luftverdichter in die Brennstoffzelle eingebracht. Die Brennstoffzelle stellt die elektrische Energie für den Elektro-Motor bereit und lädt die installierte Batterie in Abhängigkeit des Ladezustands. Die mechanische Energie des Elektromotors wird über den Antriebsstrang (z.B.: Getriebe, Antriebswellen, Differential, etc.) an die Räder übertragen.

Zur Deckung des erhöhten Leistungsbedarfs bei Beschleunigungsvorgängen und Steigungsfahrten kann zusätzlich zur Leistungsabgabe der Brennstoffzelle für einen begrenzten Zeitraum elektrische Energie aus der Batterie entnommen werden. Desweiteren besteht während des Anfahrvorgangs, d.h. bis zum Erreichen der Betriebstemperatur und der vollen Leistungsabgabe aller Komponenten, die Möglichkeit einen zusätzlichen Gasstrom aus einem Gasspeicher einzuspeisen, der dann in der Brennstoffzelle in elektrische Energie umgewandelt wird. Der Wärmebedarf des Reformers wird durch die katalytische Verbrennung des in der Brennstoffzelle nicht umgesetzten Wasserstoffs gedeckt. Bei zusätzlichem Wärmebedarf steht ebenfalls das wasserstoffreiche Gas aus dem Gasspeicher, der im stationären Betrieb gefüllt wird, zur Verfügung. Der für die katalytische Verbrennung des Anoden-Abgases notwendige Sauerstoff wird der Umgebungsluft entnommen. Die Abwärme der Brennstoffzelle kann zur Vorheizung des Methanol/Wasser-Gemischs und zur Klimatisierung des Fahrzeuginnenraums genutzt werden. Ohne eine systeminterne Nutzung der Brennstoffzellen-Abwärme müssen rund 25% des aus dem Reformer austretenden Enthalpiestroms (entspricht dem Energieäquivalent von 30% des eingesetzten Methanols) im Katalytbrenner in Wärme umgesetzt werden, die restlichen 75% werden dann bei niedrigen Temperaturen elektrochemisch in Strom und Wärme umgesetzt. Bei der elektrochemischen Umwandlung von Wasserstoff mit Sauerstoff in Niedertemperatur-Brennstoffzellen kann die Bildung von Schadstoffen fast vollständig ausgeschlossen werden. Gegenüber konventionellen Verbrennungsmotoren, in denen der eingesetzte Brennstoff vollständig in Wärme umgewandelt wird, ergibt sich demnach durch die Aufteilung in thermische (≈25%) und elektrochemische (≈75%) Energieumwandlung ein mögliches Reduktionspotential von ≈75% bezüglich der gesetzlich limitierten Emissionen (NO_x, CO, C_nH_m). Für die Minimierung der Kohlendioxidemissionen ist ein möglichst hoher Systemwirkungsgrad anzustreben.

3. Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit sollen die beiden Hauptkomponenten des vorgeschlagenen Antriebsystems - *Methanolreformer* und *Brennstoffzelle* - im Hinblick auf die systemspezifischen Randbedingungen eines Fahrzeugantriebs untersucht werden.

Die Wechselwirkungen zwischen Methanolreformer und Brennstoffzelle werden maßgeblich durch die notwendige Brenngasqualität und das dynamische Verhalten bestimmt. Der Entwicklungsstand heutiger Phosphorsaurer Brennstoffzellen soll im Rahmen dieser Arbeit durch die Untersuchung einer Brennstoffzelle mit einer nominellen Leistung von 1,2 kW aufgezeigt werden. Durch Experimente bei unterschiedlichen Betriebszuständen sollen die Randbedingungen für den vorgeschalteten Methanolreformer dargestellt werden. Zusätzlich ist anhand von publizierten Literaturdaten eine Abschätzung für die Randbedingungen der Kombination - *Methanolreformer* und *Polymermembran-Brennstoffzelle* - vorzunehmen.

Die Wasserstofferzeugung aus Methanol wird heute industriell nur zur Erzeugung von sehr reinem Wasserstoff eingesetzt, wobei für die Gasreinigung ein hoher verfahrenstechnischer Aufwand notwendig ist. Die verwendeten Reformierungskatalysatoren weisen eine hohe Aktivität bei Temperaturen von 200°C bis 300°C auf und werden in industriellen Anlagen auch zur Konvertierung von Kohlenmonoxid mit Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff eingesetzt.

Für das vorliegende Antriebssystem ist die Entwicklung und Optimierung der Wasserstofferzeugung aus Methanol unter den folgenden Gesichtspunkten:

- Maximierung der erzeugbaren Wasserstoffmenge pro Gewichts- und/oder Volumeneinheit,
- Minimierung des verfahrenstechnischen Aufwandes und der Komplexität,
- Abstimmung der Produktgasqualität auf die auszuwählende Niedertemperatur-Brennstoffzelle,
- thermischer Wirkungsgrad und dynamisches Verhalten

durchzuführen.

Aus diesem Grund soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit das mögliche Potential von kommerziell verfügbaren Katalysatoren in einem wärmetechnisch idealen Versuchsreaktor durch eine Variation der Reaktionsparameter, unter Berücksichtigung der Randbedingungen zur Brenngasversorgung einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle und deren Auswirkungen auf die genannten Kriterien untersucht werden. Die hieraus abgeleiteten Reaktionsbedingungen werden dann in einem technischen Maßstab unter Berücksichtigung der Simulation einer Wärmeeinbringung durch einen Katalytbrenner überprüft. Der CO-Gehalt des wasserstoffreichen Synthesegases aus der Methanolreformierung ist eine wesentliche Einflußgröße für die Brennstoffzelle, weshalb die Einflüsse auf den Kohlenmonoxidgehalt und die Reduktionsmög-

lichkeiten des CO-Gehalts schon bei der Reformierung oder in einem nachgeschalteten Reaktor betrachtet werden müssen.

Im Anschluß an die experimentellen Einzeluntersuchungen von Brennstoffzelle und Methanolreformer, die das mögliche Leistungspotential aufzeigen, werden die erarbeiteten Kenngrößen mit dem Gesamtsystem in Bezug gesetzt. In Abhängigkeit der in der Europäischen Gemeinschaft vorgeschriebenen ECE-Fahrzyklen zur Prüfung von PKW-Emissionen werden anhand einer rechnerischen Abbildung des Antriebssystems mögliche Auslegungs- und Betriebsstrategien untersucht. Abschließend erfolgt für das dimensionierte Antriebssystem eine Bewertung hinsichtlich Wirkungsgrad und Emissionsbilanz bei der Umwandlung des Primärenergieträgers *Erdgas* bis zur Umsetzung der mechanischen Energie am Rad.

4. Energieumwandlung in Niedertemperatur-Brennstoffzellen

Die chemische Energie eines Brenngases kann in einer Brennstoffzelle direkt in elektrische und thermische Energie umgewandelt werden. Die Oxidation des Brennstoffs und die Reduktion des Oxidationsmittels laufen hierbei, im Gegensatz zur konventionellen Verbrennung, örtlich getrennt an geeigneten Katalysatorelektroden ab, so daß der direkte Elektronenübergang zwischen den Reaktionspartnern nicht stattfindet. Die prinzipiell zu erwartenden Vorteile für die Energieumwandlung in Niedertemperatur-Brennstoffzellen sind nach CNOBLOCH und RICHTER (1987):

- hoher Wirkungsgrad,
- wenige mechanisch bewegte Teile,
- Geräuscharmut,
- modulare Bauweise,
- geringer Wartungsaufwand und
- geringe Schadstoffemissionen.

Die genannten Eigenschaften von Brennstoffzellen würden die heute an fortschrittliche Antriebssysteme für Fahrzeuge gestellten Forderungen (Siehe Kapitel 1) weitgehend erfüllen. Aus diesem Grund kann die Entwicklung von geeigneten Brennstoffzellen für den Verkehrssektor eine besondere Bedeutung erlangen. Im folgenden soll daher, ausgehend von der prinzipiellen Funktionsweise von Brennstoffzellen, auf die Einflüsse eingegangen werden, die die vorgestellten Eigenschaften für Fahrzeugantriebe mit vorgeschaltetem Methanolreformer bezüglich der Leistungscharakteristik und Handhabbarkeit beeinflussen. Dies geschieht zum einen durch eine Zusammenfassung der durchgeführten Literaturrecherche und zum anderen durch Experimente im technischen Maßstab mit einer Phosphorsauren Brennstoffzelle, welche dem heutigen Stand der Technik entspricht und eines der wenigen Brennstoffzellen-Systeme darstellt, welches auf dem Markt verfügbar ist.

4.1 Theoretische Grundlagen

Die Umwandlung der chemischen Energie des Brenngase in die gewünschte Energieform *Elektrizität* kann in verschiedenen Brennstoffzellenarten erfolgen. Die Einteilung der Brennstoffzellen erfolgt nach dem Elektrolyten und der Betriebstemperatur (Tabelle 4-1).

Aufgrund ihrer Betriebsbedingungen und spezifischen Eigenheiten werden Brennstoffzellen mit Karbonatschmelze und Festelektrolyt hauptsächlich für den stationären Einsatz zur dezentralen Energieversorgung entwickelt. Nach PATIL (1991) und DEES et al. (1990) besitzt die SOFC aber gegenüber Niedertemperatur-Brennstoffzellen einen höheren Gesamtwirkungsgrad, eine höhere Leistungsdichte und günstigere Materialkosten, so daß eine Anwendung dieser Brennstoffzellenart für den Verkehrssektor in Erwägung gezogen wird.

Brennstoffzellen-Typ (BZ)	Elektrolyt	Ladungsträger	Betriebstemperatur
Polymermembran-BZ (PEMFC)	Polymer-membran	H^+	<100°C (NTBZ)
Alkalische-BZ (AFC)	Kalilauge	OH^-	<100°C (NTBZ)
Phosphorsaure-BZ (PAFC)	Phosphor-säure	H^+	<200°C (NTBZ)
Karbonatschmelzen-BZ (MCFC)	Karbonat-schmelze	CO_3^{2-}	≈650°C (HTBZ)
Festelektrolyt-BZ (SOFC)	Festelek-trolyt	O^{2-}	1000°C (HTBZ)

NTBZ=Niedertemperatur-Brennstoffzellen; HTBZ=Hochtemperatur-Brennstoffzellen

Tabelle 4-1: Einteilung verschiedener Brennstoffzellenarten

Die alkalische Brennstoffzelle arbeitet bei verhältnismäßig geringen Betriebstemperaturen, benötigt jedoch als Brennstoff reinen Wasserstoff und als Oxidationsmittel reinen Sauerstoff, da Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, die in der Luft vorhanden sind, mit der Kalilauge (dem Elektrolyten) schlecht lösliche Karbonate bilden können. Ein störungsfreier Betrieb ist dann nur möglich, wenn der Elektrolyt kontinuierlich ausgetauscht wird, was zu einem erheblichen verfahrenstechnischen Aufwand und zu einer Senkung des Gesamtwirkungsgrads führt. Die Konsequenz aus der Verwendung von reinem Wasserstoff liegt in der niedrigen Energiedichte des gespeicherten Energieträgers und der damit verbundenen Reduzierung der Reichweite eines mobilen Systems.

Aus den dargestellten Gründen wird im Rahmen dieser Arbeit auf die Betrachtung der Alkalischen Brennstoffzelle verzichtet, ebenfalls werden die Karbonatschmelzen- und die Festelektrolyt-Brennstoffzelle nicht in die Betrachtung einbezogen, da ihr heutiger Entwicklungsstand sowie die hohen Betriebstemperaturen den Einsatzbereich für mobile Anwendungen stark einschränken. Die Entwicklung von Brennstoffzellen für den Fahrzeugsektor konzentriert sich heute auf Brennstoffzellen mit Phosphorsäure (PAFC) und Polymermembran (PEMFC) als Elektrolyt.

4.1.1 Elektrochemische Energieumwandlung in NTBZ

In den bisher entwickelten Brennstoffzellen mit praktischer Anwendung reagieren gasförmige oder flüssige Brennstoffe an porösen Katalysatorelektroden. Die wichtigsten Bestandteile einer Einzelzelle sind:

- Anode
- Kathode
- Elektrolyt
- Gasräume

Den schematischen Aufbau einer Einzelzelle mit Wasserstoff als Brenngas und Sauerstoff als Oxidationsmittel sowie die Anordnung der genannten Komponenten zeigt Bild 4-1.

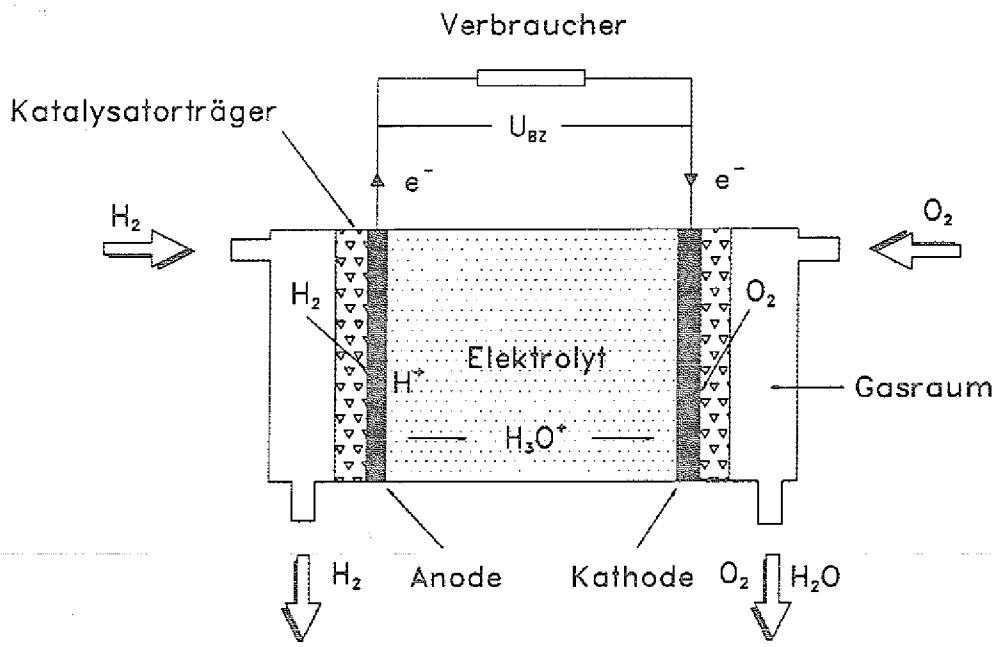


Bild 4-1: Schematische Darstellung einer H_2/O_2-Brennstoffzelle

Den beiden Elektroden werden kontinuierlich die Reaktanden zugeführt. Der an der Anode eintretende Brennstoff diffundiert durch die Poren der Elektrode an die Dreiphasengrenze (Elektrode/Elektrolyt/Brenngas) und wird hier in folgenden Teilschritten (KORDESCH 1984) in Protonen und Elektronen aufgespalten:

$$H_2 \text{ ----> } H_{2ads} \qquad (1)$$

$$H_{2ads} \text{ ------> } 2\ H_{ads} \qquad \textbf{(Tafel Reaktion)} \qquad (2)$$

$$2\ H_{ads} + 2\ H_2O \text{ ----> } 2\ H_3O^+ + 2\ e^- \qquad \textbf{(Vollmer Reaktion)} \qquad (3)$$

Die Elektronen fließen über den äußeren Stromkreis, d.h. durch den Verbraucher zur Kathode. An der Kathode beziehungsweise der Dreiphasengrenze läuft die Reduktion des Sauerstoffs mit den durch den Elektrolyten transportierten H_3O^+-Ionen nach folgender Bruttoreaktionsformel ab:

$$2\ H^+ + ½\ O_2 + 2\ e^- \text{ ----> } H_2O \qquad (4)$$

Das an der Kathode entstehende Wasser wird mit den aus der Zelle austretenden Gasströmen abgeführt. Neben dem erwähnten Brenngas *Wasserstoff* und dem Oxidationsmittel *Sauerstoff* werden auch Brennstoffzellen für flüssige Brennstoffe (z.B.: Methanol) entwickelt, die jedoch nach HAMANN und VIELSTICH (1981) aufgrund von Katalysatorproblemen keine wesentliche Bedeutung erlangen konnten.

4.1.2 Thermodynamik

Durch die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik auf die Oxidation des Brennstoffs wird verdeutlicht, welche Irreversiblitäten bei der Oxidation auftreten und welche maximale Nutzarbeit aus der chemischen Bindungsenergie gewonnen werden kann. Die reversible Reaktionsarbeit ($W_{rev.}$) der Umsetzung von Wasserstoff mit Sauerstoff ist gleich der elektrischen Arbeit, die eine reversibel arbeitende, ideale Brennstoffzelle abgeben könnte, wenn die Edukte und Produkte bei gleichem Druck (isobar) und gleicher Temperatur (isotherm) zu- beziehungsweise abgeführt werden. Nach der Definition der Freien Reaktionsenthalpie 'ΔG'

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

und der Nernstschen Gleichung

$$U_{rev} = -\frac{\Delta G_o}{2 \cdot F} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{H2O}}{p_{H2} \cdot p_{O2}^{1/2}} \qquad (5)$$

kann nach BAEHR (1984) die reversible Klemmenspannung 'U_{rev}' berechnet werden. Die reversible Klemmenspannung für die Wasserstoff/Sauerstoff-Reaktion bei Standardbedingungen (p_0=1013 mbar,T_0=298 K,ΔG_0=-237 kJ/mol) ergibt sich nach der Thermodynamik zu 1,23 Volt. Die mit den Ladungs- und Stoffumsätzen an den Elektroden verbundenen quantitativen Zusammenhänge sind im Faradayschen Gesetz wiedergegeben und ermöglichen die Berechnung der von der Brennstoffzelle abgegebenen elektrischen Leistung

$$P_{el} = I_{BZ} \cdot U_{BZ} = z_e \cdot \dot{n} \cdot F \cdot U_{BZ} \qquad (6)$$

aus dem Produkt der Anzahl der übertragenen Elektronen pro Reaktionsformel 'z_e', der Anzahl an Molen Brenngas '$\dot{n}$', der Faraday-Konstanten 'F' und der Klemmenspannung 'U_{BZ}' der Brennstoffzelle.

Für die praktische Anwendung von Brennstoffzellen muß für die Betriebstemperatur und den Systemdruck die Druck- und Temperaturabhängigkeit der zu erwartenden Klemmenspannung berücksichtigt werden. Die Temperaturabhängigkeit ergibt sich aus der Differentiation der freien Enthalpie nach der Temperatur bei konstantem Druck zu:

$$\left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_p = \frac{1}{2 \cdot F} \cdot \left(\frac{\delta \Delta G}{\delta T}\right)_p = -\frac{(\Delta S)_{p,T}}{2 \cdot F} \qquad (7)$$

Bei der Reaktionsentropie der Wasserstoff/Sauerstoffreaktion bedeutet dies eine Abnahme der offenen Klemmenspannung (ohne Stromfluß) von ΔU_T= -0,23 mV pro Kelvin wenn das Produktwasser gasförmig anfällt oder bis zu -0,85 mV/K wenn das Wasser flüssig anfällt.

Eine weitere Abhängigkeit der reversiblen Klemmenspannung besteht bezüglich des Drucks (ΔU_p). Die Differentation der Freien Enthalpie nach dem Druck bei konstanter Temperatur führt auf den Ausdruck

$$\left(\frac{\delta U}{\delta p}\right)_T = \frac{1}{2\cdot F}\cdot\left(\frac{\delta \Delta G}{\delta p}\right)_T = -\sum_j \nu_i \cdot \frac{R\cdot T}{2\cdot F\cdot p_j} \tag{8}$$

Hieraus ergibt sich die Spannungsänderung bei einer Veränderung der Partialdrücke. Findet zum Beispiel auf der Anodenseite eine Veränderung des Partialdrucks (von Zustand 1 nach Zustand 2) des Brennstoffs statt, so kann nach Integration der o.g. Gleichung die Spannungsänderung berechnet werden:

$$\Delta U_p = \left(\frac{2{,}3\cdot R\cdot T}{2\cdot F}\right)\cdot \log\frac{(p_{H2})_1}{(p_{H2})_2} \tag{9}$$

Verglichen mit dem Normzustand (1) mit T=298K und 100%igem Wasserstoff ergibt sich bei Zugabe von 25% CO_2 und einem Wasserstoffumsatz an der Anode von 80% aus den Mittelwerten der Partialdrücke ein Spannungsabfall von ΔU_p= -10,2 mV pro Einzelzelle.

Die Höhe der reversiblen Klemmenspannung wird nach den Gesetzen der Thermodynamik durch die Arbeitstemperatur der Brennstoffzelle sowie durch den Partialdruck der Reaktanden an der Elektrode beeinflußt. Demnach ist aus thermodynamischer Sicht der Betrieb einer Brennstoffzelle bei möglichst niedrigen Temperaturen und hohen Wasserstoff-Partialdrücken anzustreben.

4.1.3 Kennlinie einer Brennstoffzelle

Die nach der Thermodynamik erreichbare reversible Klemmenspannung (Kap. 4.1.2) wird bei Stromfluß durch zusätzlich auftretende Irreversibilitäten (auch als Überspannung oder Polarisation bezeichnet) gemindert. Bild 4-2 zeigt qualitativ die Strom/Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle mit den überlagerten Überspannungsanteilen.

Ruheüberspannung (ΔU_α): An der Elektrode ablaufende Konkurrenzreaktionen erzeugen ein Mischpotential, welches auch ohne Stromfluß die experimentell erreichbare Ruhespannung begrenzt.

Ohmsche Verluste (ΔU_Ω): Minderung der Zellspannung durch den Widerstand der Zellkomponenten, der nach dem Ohmschen Gesetz proportional zum fließenden Strom ist. Die resultierende Überspannung kann durch die Dicke der Elektrolytmatrix und durch die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten beeinflußt werden.

Ladungsdurchtrittspolarisation (ΔU_{kin}): Zur Spaltung der Moleküle und zum Austausch der Elektronen ist eine Aktivierungsenergie an den Elektroden nötig, was sich in einem Spannungsabfall äußert.

Diffusionspolarisation (ΔU_{kin}): Die Edukte müssen an den Elektroden kontinuierlich zu- und die Produkte abgeführt werden. Da dieser Transport der Reaktanden in den porösen Elektroden durch Diffusionsvorgänge stattfindet, kann es bei hohen Stromdichten, also hohen Stoffumsätzen, zu Transportproblemen kommen.

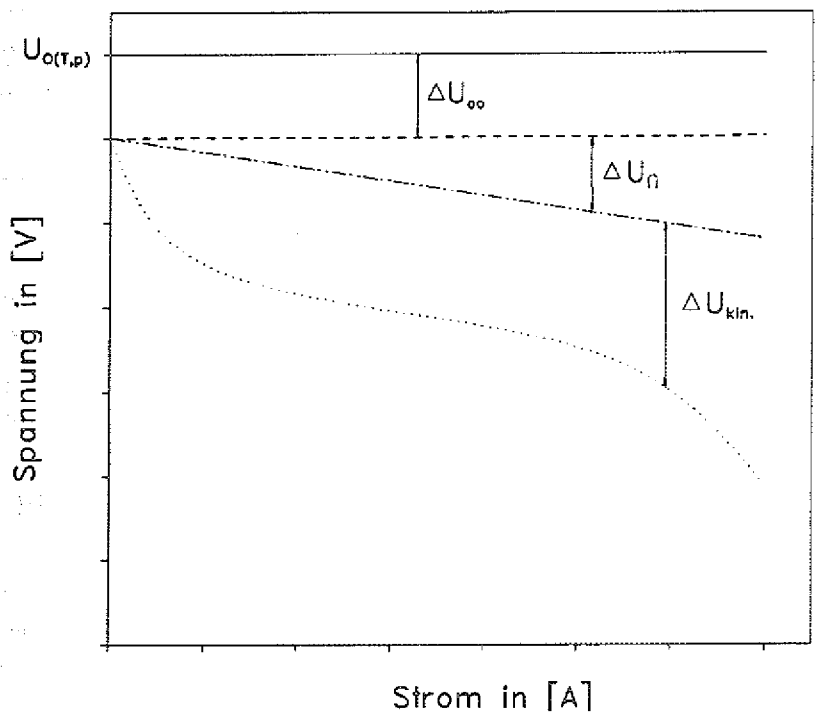


Bild 4-2: Qualitativer Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie nach KORDESCH (1984) und SCHÜTZ (1989)

Bei den elektrodenspezifischen Spannungsverlusten an Anode und Kathode liegen unterschiedliche Überspannungen vor. Nach VIELSTICH 1986 entfallen von der Überspannung der Elektroden einer PAFC (420 mV), bei einer Stromdichte von 200 mA/cm^2, nur 5% auf die Anode während die Polarisierung der Kathode 95% des Spannungsabfalls verursacht.

4.1.4 Empfindlichkeit von NTBZ gegenüber Verunreinigungen im Brenngas

Zusätzlich zu den dargestellten Einflüssen auf die Zellspannung können durch Verunreinigungen in den Gasströmen weiterere Spannungsabfälle auftreten. Im Hinblick auf die Gasversorgung einer Brennstoffzelle mit Reformergasen muß neben Wasserstoff und Kohlendioxid, auch mit Nebenprodukten im Brenngasstrom gerechnet werden. Hierbei müssen die Oxidationsstufen von Methanol über Kohlenmonoxid bis zum Kohlendioxid in ihrer Auswirkung auf die Leistungscharakteristik der Brennstoffzelle bewertet werden. Die bei der Reformierung von Methanol möglichen Nebenprodukte sind in Kapitel 5.1.1 ausführlich aufgezeigt.

Die Elektroden einer Brennstoffzelle bestehen aus einer Kohlenstoffmatrix, welche mit Katalysatormaterial beschichtet ist. Das bevorzugte Material zur Katalysierung der elektrochemischen Reaktion ist Platin. Betrachtet man beispielhaft die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Platin so stellt man fest, daß die aktiven Zentren des Elektrodenkatalysators durch die Adsorption blockiert werden und für die Tafel-Vollmer-Reaktion nicht mehr zur Verfügung stehen. Da das Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht für Kohlenmonoxid auf Platin mit fallender Temperatur in Richtung Adsorption verschoben wird, nimmt die Problematik der Elektrodenvergiftung mit abnehmender Temperatur zu. Aus diesem Grund muß die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle bei der Bewertung gegenüber der Empfindlichkeit bezüglich Kohlenmonoxid oder andererer Verunreinigungen als Einflußgröße berücksichtigt werden. Im folgenden wird aus diesem Grund die Polarisierung aufgrund von Verunreinigungen (ΔU_{Kont}) für die phosphorsaure Brennstoffzelle (T_{BZ}<200°C) und die Polymermembran-Brennstoffzelle (T_{BZ}<100°C) getrennt betrachtet.

<u>PAFC</u>

Nach JALAN und POIRIER (1989) führen bereits 200 ppm Schwefelwasserstoff nach einer Betriebszeit von 300 bis 900 Stunden zu einem drastischen Leistungsabfall. Eine mögliche Verbesserung dieser Empfindlichkeit gegenüber H_2S kann eine Anhebung der Betriebstemperatur von 190°C auf Temperaturen zwischen 210°C und 250°C bewirken, wodurch jedoch die Langzeitstabilität der Brennstoffzelle stark verschlechtert wird. Eine Besonderheit bei der Einbringung von H_2S im ppm-Bereich ist der stabile Betriebszustand über einen begrenzten Zeitraum, der gefolgt wird von einem plötzlichen und drastischen Leistungsabfall. STONEHART (1984) gibt für eine Schwefelwasserstoff-Konzentration von 180 ppm und eine Zelltemperatur von 190°C einen betriebsstabilen Zeitraum von 400 Stunden an, bevor der Leistungsabfall stattfindet. Von JALAN und POIRIER (1989) wird aus diesem Grund vorgeschlagen, die Katalysatorverteilung auf der Elektrodenfläche zu optimieren und so eine vergrößerte aktive Oberfläche zu erreichen. Weiterhin bewirkt die Verwendung binärer Elektrodenkatalysatoren (z.B. aus einer Platin/Palladium-Legierung) eine Herabsetzung der Adsorptions-Affinität des Katalysatormaterials für die Adsorption von Schwefelwasserstoff und Kohlenmonoxid.

Nach DHAR et al. (1987) besteht bei konstanter Stromdichte eine lineare Abhängigkeit zwischen der Polarisierung der Anode und dem natürlichen Logarithmus des Kohlenmonoxid zu Wasserstoff-Verhältnisses (siehe Kapitel 4.2.3.1). Eine Abweichung des linearen Verhaltens wurde bei Versuchen an einer Halbzelle, bei niedrigen Temperaturen, hohen Stromdichten oder großen CO/H_2-Verhältnissen beobachtet. Die Abweichung von diesem linearen Verhalten wird darauf zurückgeführt, daß der bei hohen Temperaturen stattfindende 1:1 Austausch zwischen CO und H_2 bei niedrigen Temperaturen durch eine Umorientierung der adsorbierten Kohlenmonoxidmoleküle, verbunden mit einer größeren Blockade der aktiven Oberfläche, verschlechtert wird. RECUPERO et al. (1990) geben für den Wechsel von 100% Wasserstoff zu einem Gasgemisch von 74,2% H_2, 24,6% CO_2, und 1,18% CO als Brenngas für einen Zellenblock mit 100 Watt Leistung einen Spannungsabfall von 20 bis 30 mV pro Einzelzelle an, was mit den von DHAR et al (1987) publizierten Berechnungsansätzen in Abhängigkeit der Temperatur, der Stromdichte und des CO/H_2-Verhältnisses korreliert. Unter der Bedingung, daß kein

adsorbierter Schwefelwasserstoff vorhanden ist, ist nach VIELSTICH (1986) eine Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid an der Anode, bei CO-Konzentrationen im Prozentbereich und Temperaturen zwischen 190°C und 210°C möglich.

RATCLIFF et al. (1985) führten Untersuchungen zur Klärung des Einflusses von Methanol/Wasser an den Elektroden einer 3 Watt-PAFC durch. Die Einspritzung eines Methanol/Wasser-Gemischs, wie es als Eduktstrom dem Reformer zugeführt wird, führte zu einem drastischen Spannungsabfall bereits bei geringen Stromdichten (U_{BZ}=0,1V bei j=70mA/cm^2). Nach 5-6 Stunden wurde sowohl im Anoden- als auch im Kathodenabgasstrom Spuren (10-30ppm) von krebserregendem Trimethylphosphat festgestellt, welches sich aus der Phosphorsäure und Methanol bilden kann. Die Untersuchung mit Methanol/Wasser bedeutet jedoch eine Abschätzung des schlechtesten Falls, da bei unvollständigem Methanolumsatz im vorgeschalteten Reformer ein Wasserstoff/Methanol/Wasser-Gemisch der Anode zugeführt wird und zusätzlich die Zelle aufgrund des abnehmenden Brenngasumsatzes auskühlen würde.

Nach STONEHART (1984) beschränkt sich der Einfluß von Stickstoff und Kohlendioxid auf die Absenkung des Wasserstoffpartialdrucks an der Anode und führt damit nach der Nernstschen-Gleichung (5) zu einer Abnahme der Zellspannung. Auch der Einfluß von Methan im Brenngas äußert sich in einem konzentrationsbedingten Spannungsabfall, wobei sich das Verhalten von Methan auch in Langzeittests (>5000 h) als chemisch und elektrochemisch inert erwiesen hat. Wird das Brenngas durch die autotherme Reformierung von Kohlenwasserstoffen hergestellt, so können stickstoffhaltige Verbindungen, wie Stickoxide, Cyanide oder Ammoniak an die Elektroden der Brennstoffzelle gelangen. Diese Komponenten können mit der Phosphorsäure Verbindungen bilden, welche einen starken Abfall der Zellspannung verursachen. Die Zellspannung fällt bei der Zugabe von nur 6 ppm NH_3 bereits kontinuierlich mit der Zeit ab, kann jedoch bei reinem Wasserstoff wieder den Ausgangswert erreichen. Eine weitere Vergiftungsquelle ist der Austrag von Metallen bzw. Metallionen aus Leitungen oder durch mechanischen Abtrag der Katalysatoren. Hierbei wird die Vergiftung der Katalysatorelektroden durch Eisen, Vanadium, Nickel, Kupfer und Zink als Problem genannt.

PEMFC

Die Abnahme der freien Enthalpie für die Adsorption von Kohlenmonoxid auf einer Platinoberfläche führt nach GOTTESFELD und PAFFORTH (1988) bei einer Brennstoffzelle mit Polymermembran zu einer großen Belegung der aktiven Oberfläche. Versuche von DAMS et al. (1992) mit Brenngasen, die zwischen 30 ppm und 1000 ppm Kohlenmonoxid zusätzlich zu Wasserstoff und Kohlendioxid enthielten, ergaben, daß nur bei einem CO-Gehalt von 30 ppm über einen begrenzten Zeitraum eine befriedigende Leistungsabgabe erreicht werden konnte. Dieser Effekt des Spannungsabfalls war bei jeder der beaufschlagten Konzentrationen reversibel, so daß nach Spülung der Anodenseite mit Luft und erneuter Beaufschlagung mit Wasserstoff sich die ursprünglichen Betriebszustände wieder einstellten. Die in Bild 4-3 dargestellten Versuche von LEMONS (1990) bestätigen den starken Spannungsabfall bereits bei geringen Kohlenmonoxidgehalten und niedrigen Stromdichten.

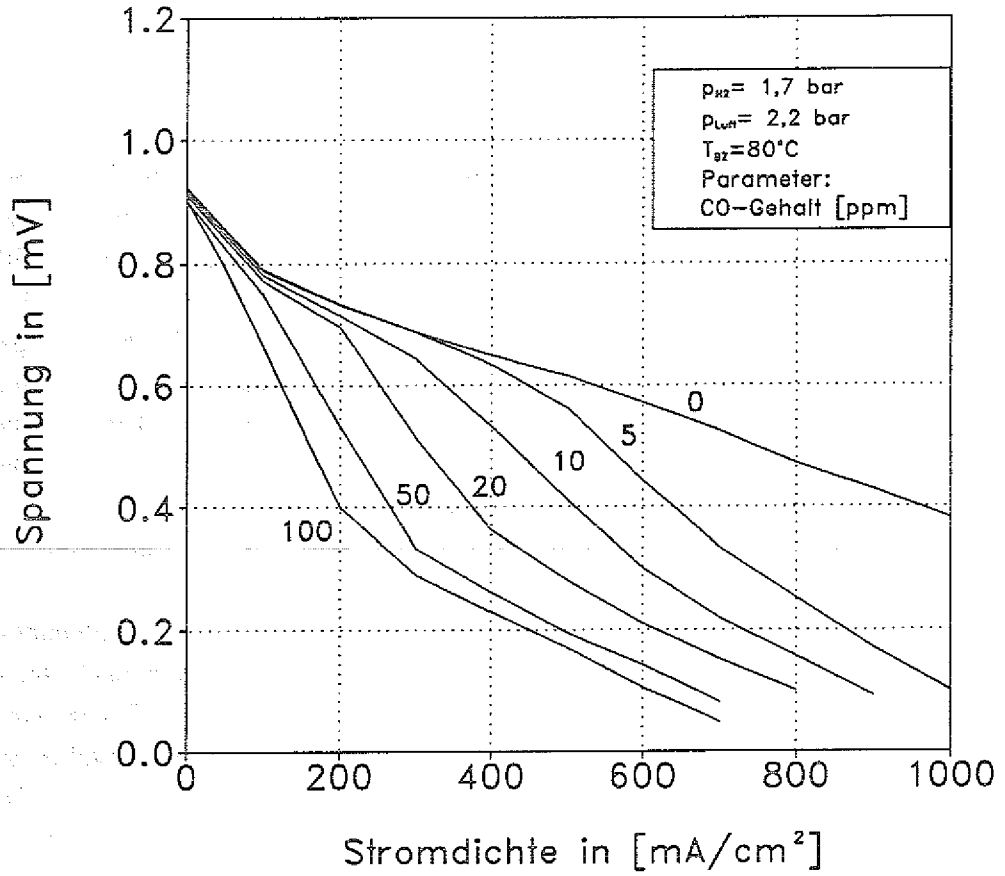


Bild 4-3: Strom/Spannungs-Kennlinie einer PEMFC für verschiedene CO-Gehalte nach LEMONS (1990)

PAFFET et al. (1988) schlagen vor, die Eigenschaften einer binären Platin/Rhutenium-Legierung auszunutzen, die bei Potentialen kleiner als 0,2 Volt gegenüber der Normal-Wasserstoff-Elektrode chemisorbierte Sauerstoffspezies bildet, welche mit dem adsorbierten Kohlenmonoxid reagieren können.

DAMS et al. (1992) untersuchten den Einfluß von Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure und Methylformiat, welche die verschiedenen Oxidationsstufen von Methanol bis zum Kohlendioxid darstellen, auf die Leistungscharakteristik einer PEMFC und stellten fest, daß Ameisensäure in kürzester Zeit einen drastischen und irreversiblen Leistungsverlust hervorrief, während die Wirkung der restlichen Komponenten nur als gering (ohne Angabe von Zahlenwerten) eingestuft wurde. Die Autoren geben als Grenzwerte an, daß der maximale Kohlenmonoxidgehalt im Brenngas unter 30 ppm liegen sollte und die Einbringung von Ameisensäuren auf jeden Fall verhindert werden muß, wenn die langzeitstabile Leistungsabgabe der Brennstoffzelle nicht beeinflußt werden soll. AMPHLETT et al. (1992) geben als Maximalwert für den CO-Gehalt im Brenngas einer PEMFC einen Wert von 100 ppm an.

In Tabelle 4-2 sind die in der Literatur angegebenen Wirkungen der verschiedenen Verunreinigungen bezüglich ihrer Wirkung auf die Leistung von Brennstoffzellen zusammengefaßt. Im Gegensatz zu den Untersuchungen an Einzelzellen bei phosphorsauren Brennstoffzellen mit quantativen Angaben sind über das Verhalten von Brennstoffzellen mit höheren Leistungen und

von Polymermembran-Brennstoffzellen nur wenige Untersuchungen bekannt, in denen eine Quantifizierung der Auswirkungen vorgenommen wird. Es kann jedoch durch die Temperaturabhängigkeit der beschriebenen Vorgänge davon ausgegangen werden, daß die Empfindlichkeit der PEMFC verglichen mit der PAFC, bei gleicher Kontamination, noch deutlich höher ist.

Verbindung	Entstehung	Wirkung auf PAFC	PEM	Reversibel/Irreversibel
CO	Methanolspaltung	-	--	* /
CH_3OH	unvollständiger Methanolumsatz	-	--	* /
CHOOH	Nebenprodukt der Reformierung	?	---	/ *
CH_2O	Nebenprodukt der Reformierung	?	--	* /
CH_3OOCH	Nebenprodukt der Reformierung	?	--	* /
CO_2	Produkt der Reformierung	o	o	/
H_2S	Eduktverunreinigung	---	---	* /
NH_3	autotherme Reformierung	---	?	* /
CH_4	Nebenprodukt der Reformierung	o	o	/
Metalle,-ionen	Auswaschungen	?	---	? / ?

Auswirkung auf die Zellspannung bezogen auf die Wirkung einer Partialdruckabsenkung:
o=gleich; -akzeptabel; --stark; ---Betrieb der Zelle nicht möglich

Tabelle 4-2: Wirkung möglicher Nebenprodukte der Methanolreformierung auf PAFC und PEMFC

Die bei Stromfluß verfügbare Zellspannung ist um die Anteile der entstandenen Überspannungen geringer, als die theoretisch erreichbare reversible Zellspannung bei Standardbedingungen:

$$U_{BZ} = 1{,}23\ \text{Volt} - \Delta U_T - \Delta U_p - \Delta U_\infty - \Delta U_\Omega - \Delta U_{kin} - \Delta U_{Kont} \qquad (10)$$

Hieraus wird deutlich, welche Wichtigkeit den Betriebsbedingungen, den Elektrodenmaterialien und der konstruktiven Ausführung der Zelle zukommt. Weiterhin zeigt sich eine hohe Empfindlichkeit der Niedertemperatur-Brennstoffzellen gegenüber Verunreingungen im Brenngas, so daß auf jeden Fall ein *sauberes Brenngas*, welches möglichst keine Kontaminationen enthält, verwendet werden sollte.

4.1.5 Wirkungsgrad

Für eine ideale elektrochemische Zelle, welche unter isothermen, isobaren Bedingungen arbeitet, ist der maximal mögliche Wirkungsgrad durch den Quotienten aus maximal erhältlicher technischer Arbeit bei reversibler Prozeßführung und den Heizwert 'ΔH' des eingesetzten Energieträgers gegeben.

$$\eta_{max} = \frac{W_{rev}}{\Delta H} \cdot 100\% = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot 100\% = \left(1 - T \cdot \frac{\Delta S}{\Delta H}\right) \cdot 100\% \qquad (11)$$

Nach dieser Definition des maximalen Wirkungsgrads sind auch Werte über 100% möglich, wenn die Reaktionsenthalpie kleiner ist als die freie Reaktionsenthalpie. Tabelle A1 (Anhang I) zeigt eine Zusammenstellung des maximalen Wirkungsgrads für verschiedene Brennstoffe, deren Anwendung in Brennstoffzellen bereits verwirklicht ist oder diskutiert wird.

Der elektrochemische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle, d.h. unter Berücksichtigung der auftretenden Irreversibilitäten, ergibt sich als Quotient aus der abgegebenen elektrischen Leistung 'P_{el}' und dem Heizwert des umgesetzten Brennstoffs.

$$\eta_{BZ} = \frac{U_{BZ} \cdot I_{BZ}}{\dot{n}_{B,um} \cdot \Delta H} \cdot 100\% = \frac{P_{el}}{\dot{n}_{B,um} \cdot \Delta H} \cdot 100\% \qquad (12)$$

Hierbei wird im folgenden der untere Heizwert des Brennstoffs als Basis für die Berechnung des Wirkungsgrads herangezogen, da die Energieumwandlung in Brennstoffzellen mit dem Wirkungsgad von Verbrennungskraftmaschinen verglichen wird und in keinem der beiden Systeme im mobilen Einsatzbereich die Verdampfungsenthalpie des entstehenden Wassers zurückgewonnen und dem System wieder zugeführt werden kann.

Bezieht man den Wirkungsgrad auf den Heizwert des der Brennstoffzelle zugeführten Brennstoffs '$\dot{n}_{B,ein}$' und berücksichtigt den Fall, daß der Brennstoff nicht vollständig umgesetzt wird oder eine Leckage besteht, so kann mit Einführung des Nutzungsfaktors

$$f = \frac{\dot{n}_{B,um}}{\dot{n}_{B,ein}} \qquad (13)$$

der Gesamtwirkungsgrad unter Berücksichtigung von Gleichung (12) und dem Faradayschen Gesetz als

$$\eta_{ges} = \frac{U_{BZ} \cdot I_{BZ}}{\dot{n}_{B,ein} \cdot \Delta H} \cdot 100\% = f \cdot \frac{U_{BZ} \cdot I_{BZ}}{\dot{n}_{B,um} \cdot \Delta H} \cdot 100\%$$

$$= f \cdot \frac{U_{BZ}}{U_{\Delta H}} \cdot 100\% = f \cdot \eta_U \cdot 100\% \qquad (14)$$

geschrieben werden. Der Spannungswirkungsgrad η_U als Quotient aus gemessener Zellspannung und der Spannung, die sich aus dem unteren Heizwert des Brennstoffs ergibt (für Wasserstoff 1,25 Volt) ist ein Maß für die Güte der elektrochemischen Energieumwandlung. Bleibt der Nutzungsfaktor konstant, so folgt der Wirkungsgrad dem in Bild 4-2 dargestellten Spannungsverlauf in Abhängigkeit des Stroms. Dies bedeutet, daß im Gegensatz zu Verbrennungsmotoren der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle mit sinkender Last zunimmt und somit im oft genutzten Teillastbereich ein höhere Wirkungsgrad der Energieumwandlung vorliegt, als im Nennleistungspunkt.

4.2 Experimente

Zur Bewertung der Eigenschaften einer Brennstoffzelle mit einem vorgeschalteten Methanolreformer zur Brenngaserzeugung werden Experimente mit einer kommerziell verfügbaren phosphorsauren Brennstoffzelle (PAFC) durchgeführt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß nur wenige Systeme auf dem Markt erhältlich sind und diese für verschiedene Anwendungsgebiete entwickelt wurden. Die Impulse zur Entwicklung kamen aus der Weltraumfahrt und dem militärischen Anwendungsbereich. Die Brennstoffzellen, die heute käuflich zu erwerben sind, werden fast ausschließlich als Prototypen gebaut. Aus diesem Grund ist die technische Ausführung und konstruktive Gestaltung nicht für den Einsatz in Kraftfahrzeugen oder anderen mobilen Systemen abgestimmt. Der Gestehungspreis ist durch die geringen Stückzahlen nicht vergleichbar mit den Kosten für konventionelle Energieumwandlungseinheiten.

4.2.1 Brennstoffzelle / Apparativer Aufbau

Für die Auswahl der Brennstoffzelle unter der vorgestellten Fragestellung war zum einen der Leistungsbereich und zum anderen die verfügbare Brennstoffzellenart von Bedeutung. Die gewünschte Leistung orientiert sich an der Größenordnung der notwendigen Gasversorgung, so daß unter dem sicherheitstechnischen Aspekt die bestehenden Laboreinrichtungen benutzt werden können, gleichzeitig aber eine Größenordnung bezüglich der elektrischen Leistung erreicht wird, die es erlaubt eine Extrapolation auf die für Kraftfahrzeuge notwendigen Antriebsleistungen (>15 kW) durchzuführen.

Die verwendete Brennstoffzelle mit phosphorsaurem Elektrolyten der Energy Research Corporation besitzt eine Nennleistung von 1,28 Kilowatt (für den Betrieb mit reinem Wasserstoff und Luft), die bei einem Strom von 38 Ampere und einer Spannung von 33,7 Volt erreicht wird. Der Zellenblock besteht aus 50 Einzelzellen, die mit bipolaren Platten elektrisch in Reihe geschaltet sind, so daß die Einzelspannungen aller Zellen sich addieren, der Stromfluß jedoch für jede Zelle gleich ist. Die Einzelzellen besitzen eine aktive Elektrodenfläche von jeweils 300 cm^2 und weisen eine Dicke von 4 mm auf. Der Elektrolyt besteht aus 96-98%iger ortho-Phosphorsäure und ist in einer Matrix fixiert. Die Kanäle für die Gasverteilung über der Elektrodenfläche besitzen einen rechteckigen Querschnitt mit einer Kantenlänge von 1 mm und einem Abstand der Kanäle untereinander von ebenfalls 1 mm. Das Volumen des Zellenblocks beträgt ungefähr 24 Liter bei einem Gewicht von 20 kg (Herstellerangaben: ERC, Connecticut/USA, 1990).

Die neben dem elektrischen Strom erzeugte Abwärme wird aus dem Zellenblock über eine Luftkühlung auf der Kathodenseite abgeführt. Der Luftstrom dient somit gleichzeitig zur Bereitstellung des Sauerstoffs für die elektrochemische Reaktion und zur Abfuhr der Wärme (siehe Bild 4-4). Aus diesem Grund muß an der Kathode ein Luftverhältnis (λ) von 20 bis 30 eingestellt werden, da für die Dimensionierung des Luftstroms die abzuführende Wärmemenge ausschlaggebend ist und nicht die für die elektrochemische Reaktion erforderliche Sauerstoffmenge. Die Luft wird von einem Gebläse durch einen Filter aus der Umgebung angesaugt und mit dem rückgeführten Luftstrom gemischt, um die Eintrittstemperatur an der Kathode und

damit die Temperaturdifferenz über der Kathode beeinflussen zu können. Das Gebläse arbeitet mit einer konstanten Drehzahl, so daß die mit der Umgebung ausgetauschte Luftmenge und damit die Rückführrate durch eine Drosselklappe eingestellt werden muß. Bedingt durch die konstruktive Ausführung kann diese Verstellung nur auf rein manuellem Wege erfolgen und jede Änderung des Kühlluftstroms verändert gleichzeitig das Luftverhältnis und damit den Sauerstoffpartialdruck an der Kathode.

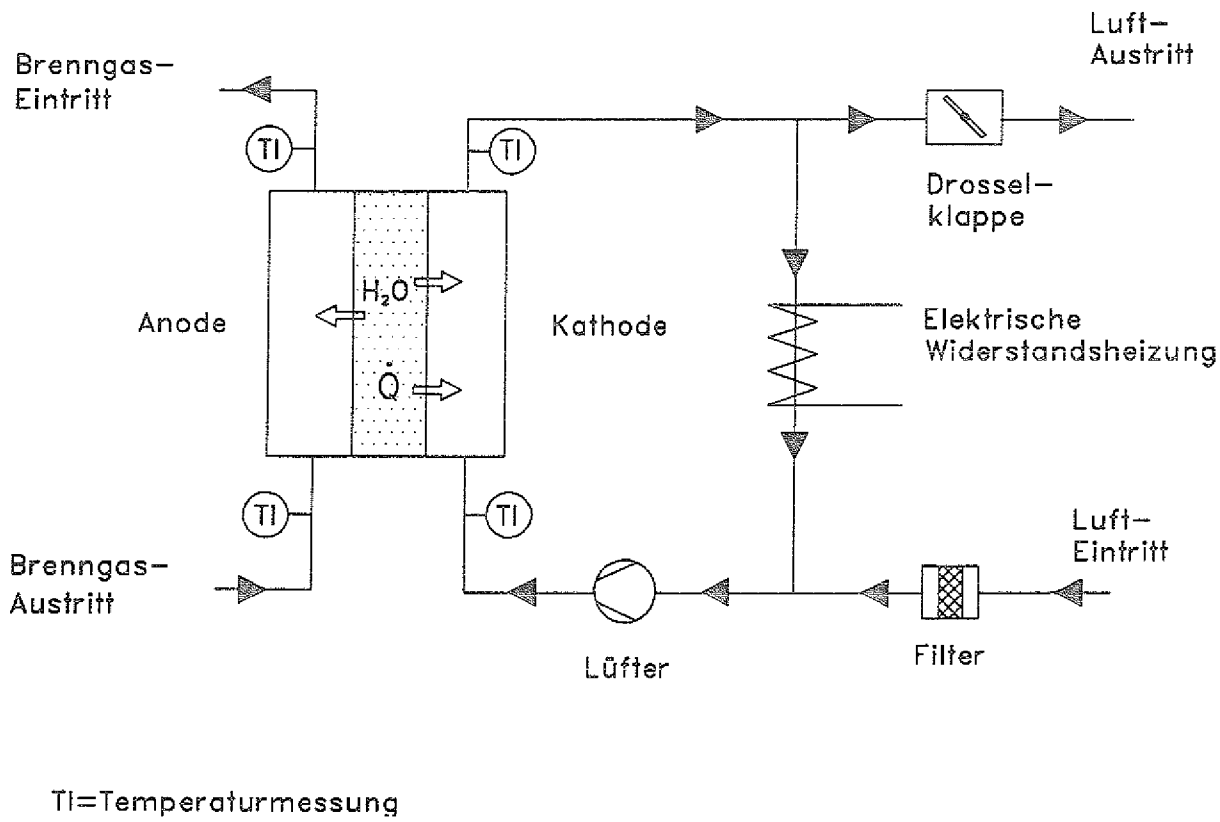


Bild 4-4: Komponenten der verwendeten PAFC und Fließschema des Luft und Brennstoffstroms

Durch die Ausführung der Kühlung ist auch die maximale Leistung der Brennstoffzelle vom Hersteller begrenzt worden, da bei höheren Leistungen als der vorgegebenen Nennleistung die Abwärme nicht mehr abgeführt werden kann. Die Luftauslaßtemperatur sollte während des kontinuierlichen Betriebs zwischen 160°C und 190°C liegen und darf kurzfristig 205°C erreichen. Mit zunehmender Betriebstemperatur verschlechtert sich jedoch die Langzeitstabilität der Brennstoffzelle. Unter Beachtung der vorgegebenen Betriebsbedingungen nennt der Hersteller eine mögliche Betriebsdauer der Brennstoffzelle von ca. 40 000 Stunden, wobei in Zeitintervallen von 2000 bis 3000 Betriebsstunden der Elektrolyt kontrolliert und gegebenenfalls aufgefüllt werden muß. Die Temperatur des eingebrachten Brenngases kann zwischen Umgebungs- und Betriebstemperatur der Brennstoffzelle liegen.

Um die Brennstoffzelle auf Betriebstemperatur zu bringen, wird sie mittels einer elektrischen Widerstandsheizung, welche in den Luftkreislauf integriert ist, aufgeheizt. Während dieser Aufheizzeit erfolgt keine Leistungsabgabe, und es wird keine Umgebungsluft angesaugt,

sondern die im Kathodenraum vorhandenen Luft wird vollständig rezirkuliert, um die Wärmeverluste möglichst gering zu halten.

Durch die konstruktive Ausführung der Brennstoffzelle ist eine automatisierte Sicherheitsabschaltung nicht möglich, weshalb keine Experimente mit einer Dauer von mehr als 6 Stunden durchgeführt werden konnten. Die Spannung der Brennstoffzelle in Abhängigkeit der Betriebszeit ist in Bild 4-5 dargestellt.

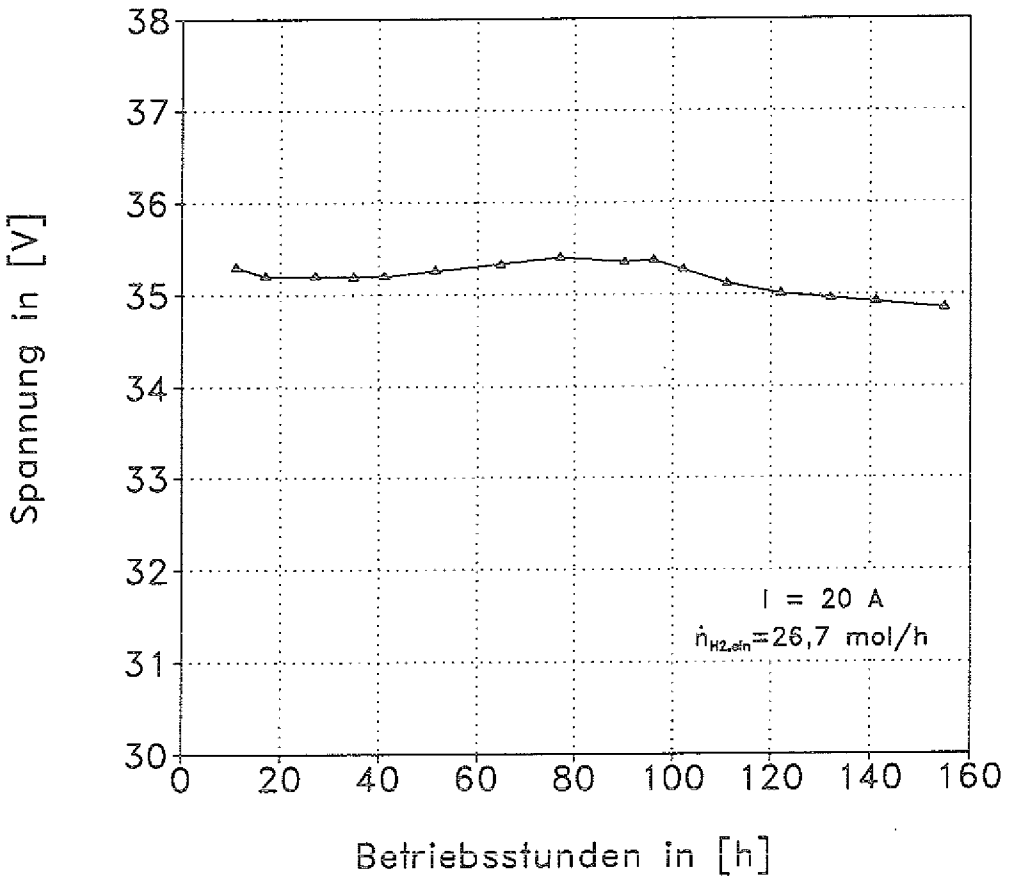


Bild 4-5: Spannung im Referenzpunkt der verwendeten in Abhängigkeit der Betriebsstunden

Der gewählte Referenzpunkt liegt bei einer Last von ungefähr 700 Watt bei einem Strom von 20 Ampere unter Verwendung von reinem Wasserstoff als Brenngas. Für jeden An- und Abfahrvorgang wurde dieser Referenzpunkt eingestellt, um eventuelle Veränderungen und die Auswirkungen auf die Meßergebnisse berücksichtigen zu können. Die gesamte Betriebszeit liegt für die im folgenden vorgestellten Versuche bei 155 Stunden für 30 An- und Abfahrvorgänge. Die Spannungsabnahme beträgt für diesen Zeitraum 0,4 Volt.

Die größte Gefahr für eine irreversible Schädigung der Zellen geht von einem unzureichenden Brenngasangebot aus. Sollte der angebotene Wasserstoff für die angelegte Last nicht ausreichend sein, oder sich durch eine unterschiedliche Aktivität einzelner Zellen eine ungleichmäßige Konzentration des Wasserstoffs über der Anode ergeben, so kann eine Oxidation der Elektrodenmaterialien auftreten, was eine irreversible Schädigung der Zelle zur Folge hat. Aus diesem Grund wird im Anodenraum ein Wasserstoffüberschuß von 20% bis 50% empfohlen.

Weiterhin sollte bereits 30 Sekunden vor einer Erhöhung der angelegten elektrischen Last der Brenngasstrom auf den erforderlichen Wert erhöht werden. Durch diese Vorgehensweise wird sichergestellt, daß der erhöhte Wasserstoffstrom und -partialdruck an jedem Punkt der Anodenoberfläche zur Verfügung steht. Dadurch, daß für diese Zelle bisher keine Regelungen entwickelt worden sind, müssen alle diese Maßnahmen manuell umgesetzt werden.

Eine weitere Schädigung der Elektroden kann bei hohen Spannungen, d.h. bei niedrigen Strömen, auftreten. Wird die Zelle oberhalb einer Spannung von 39 Volt betrieben, so nimmt die Korrosion des Elektrodenmaterials stark zu, wodurch die Lebensdauer der Brennstoffzelle herabgesetzt wird. Für den Betrieb bei hohen Potentialen bei gleichzeitig niedrigem pH-Wert (bedingt durch die hochkonzentrierte Phosphorsäure) sind die Elektrodenmaterialien der Kathode nicht mehr thermodynamisch stabil und die Korrosion nimmt exponentiell mit der Erhöhung des Potentials zu (SCHOLTA und WENDT 1991). Aus diesem Grund wird in den Experimenten auf eine Untersuchung des Stromdichtebereiches mit hohen Zellspannungen verzichtet.

Der Aufbau des Brennstoffzellen-Prüfstandes (Bild AII-1 im Anhang II) besteht zum einen aus der elektrischen Versorgungs- beziehungsweise der Meßeinrichtung und zum anderen aus der Versorgungseinheit zur Bereitstellung der Brenngase.

Die von der Brennstoffzelle abgegebene Leistung kann durch drei separate, parallel geschaltete elektronische Lasten eingestellt werden. Durch den Betrieb der Lasten im Konstantstrombereich (0-50 Ampere) wird der Brennstoffzelle ein definierter Strom entnommen, wobei die Spannung sich in Abhängigkeit des Stroms einstellt. Aus diesem Grund kann nur eine definierte Abgabeleistung eingestellt werden, wenn die Abhängigkeit zwischen Strom und Spannung der Zelle bekannt ist. Durch die Parallelschaltung der elektronischen Lasten, die Integrationszeit sowie die Meßzeit liegt die zeitliche Auflösung der Versuchsdaten bei ca. drei Sekunden. Die Genauigkeit der Messwerte liegt bei 0,2% plus 0,1 Ampere für den eingestellten Strom und bei 0,05% plus 0,2 Volt für die gemessene Spannung. Aufgrund der hohen Ströme wird die Spannung nach dem Vierpunktmeßverfahren gemessen, um den Spannungsabfall durch den ohmschen Widerstand der Leitungen zu eliminieren.

Die Temperaturüberwachung der Brennstoffzelle erfolgt durch vier Thermoelemente (NiCr/Ni) an den vom Hersteller vorgesehenen Stellen. Durch die Positionierung der Thermoelemente kann nur die Temperatur des Gases am Anodeneintritt und -austritt sowie am Kathodeneintritt und -austritt gemessen werden. Die Temperaturen der Gase können jedoch von den Temperaturen in der Reaktionszone verschieden sein, so daß hierdurch keine Rückschlüsse auf die auftretenden Spitzentemperaturen an den Elektroden gezogen werden können.

Um den Einfluß unterschiedlicher Partialdrücke und unterschiedlicher Gaszusammensetzungen auf die Brennstoffzelle zu untersuchen, werden als Gasversorgung sowohl vorgemischte Gase als auch die Zusammenführung reiner Gase vor der Brennstoffzelle bzw. die Kombination beider Möglichkeiten installiert. Da die Zelle möglichst drucklos mit Brenngas beaufschlagt werden soll, ist eine Absicherung gegen einen Druckanstieg über 0,2 bar vorgesehen.

Hinter der Brennstoffzelle wird das austretende Abgas in einem Kühler auf ca. 8°C abgekühlt, und in einem nachfolgenden Abscheider werden die flüssigen Komponenten abgetrennt. Das trockene Gas wird dann in einem Gaschromatographen (diskontinuierlich) und in verschiedenen IR-Gasanalysatoren (kontinuierlich) auf seine Zusammensetzung untersucht, das überschüssige Gas wird dem Kamin zugeführt. Die quantitative Bestimmung der aus- und eintretenden Volumenströme erfolgt durch thermische Massendurchflußmesser und zusätzlich durch geeichte Gasuhren. Der Überdruck vor der Brennstoffzelle, bedingt durch den Druckverlust der Brennstoffzelle und der Meßanordnung, wird zusätzlich durch piezoresistive Druckaufnehmer erfasst.

4.2.2 Systembilanzierung

Eine Bilanzierung der ein- und austretenden Gasströme ist bei dieser Brennstoffzelle nur auf der Anodenseite möglich. Durch die Veränderung der Drosselklappe wird die mit der Umgebung ausgetausche Luftmenge verändert, wodurch sich zum einen die Temperatur und zum anderen der Feuchtigkeitsgehalt der Luft ändert, da auf der Kathodenseite die Verlustwärme und ein großer Teil des entstehenden Reaktionswassers abgeführt wird. Eine quantitative Bestimmung des aus der Kathode austretenden Stoff- und Wärmestroms ist deshalb aus technischen Gründen nicht möglich, und es kann für diese Brennstoffzelle keine geschlossene Gesamtenergie- und Stoffbilanzierung durchgeführt werden.

Auf der Anodenseite wird der Volumenstrom und die Zusammensetzung des ein- und austretenden Gases bestimmt. Hierdurch können die Stoffströme der Anodenseite der Brennstoffzelle vollständig energetisch bilanziert werden. Obwohl das bei der elektrochemischen Reaktion entstehende Wasser auf der Kathodenseite entsteht, gelangt ein Teil des Wassers durch Rückdiffusion zur Anodenseite und wird hier mit dem überschüssigen Brenngas abgeführt.

Die Bilanzierung des Wasserstoffs über der Anode ergibt sich aus der Differenz des eintretenden und des austretenden Molenstroms:

$$\Delta \dot{n}_{H2} = \dot{n}_{H2,ein} - \dot{n}_{H2,aus} \tag{15}$$

Der in der Brennstoffzelle elektrochemisch umgesetzte Wasserstoff ist nach dem Faradayschen Gesetz (Gleichung (6)) linear abhängig vom Strom und ergibt sich mit der Anzahl 'b' der Einzelzellen zu:

$$\dot{n}_{H2,um} = \left(\frac{I_{BZ}}{2 \cdot F}\right) \cdot b \tag{16}$$

Die Differenz zwischen ein- und austretendem Molenstrom '$\Delta \dot{n}_{H2}$' und der elektrochemisch umgesetzten Menge Wasserstoff '$\dot{n}_{H2,um}$' kann als Maß für die Dichtigkeit beziehungsweise die Undichtigkeit der Brennstoffzelle interpretiert werden. Eine eventuelle Leckage kann sowohl zwischen den Elektroden (Diffusion durch den Elektrolyten oder konstruktiv bedingte Undich-

tigkeit) als auch nach außen (Gehäuse) bestehen. Der Leckagen-Molenstrom ergibt sich dann zu:

$$\Delta\dot{n}_{H2,leck} = \Delta\dot{n}_{H2} - \dot{n}_{H2,um} \tag{17}$$

Die Berechnung der Molenströme aus dem auf den Normzustand umgerechneten Volumenstrom erfolgt unter der Annahme, daß sich das zu analysierende Gasgemisch wie ein ideales Gas verhält nach folgender Gleichung:

$$\dot{n}_x = \left(\frac{\dot{V}_{tr,ges} \cdot \varphi_x}{22,41}\right) \tag{18}$$

Die Berechnung der Molenströme für die restlichen Komponenten wird analog durchgeführt.

Die bei der Kalibrierung des Gaschromatographen festgestellte maximale Abweichung der Analysen von den Eichgasanalysen liegen für Wasserstoff und Kohlendioxid bei 0,1 Volumenprozent und für Kohlenmonoxid und Methan bei 0,05 Volumenprozent. Die Ungenauigkeit der Volumenstrommessung liegt bei maximal 1%.

4.2.3 Variation der Einflußparameter auf die Leistung einer Phosphorsauren Brennstoffzelle (PAFC)

Für den kombinierten Betrieb einer *Brennstoffzelle* mit einem *Methanolreformer* müssen die Wechselwirkungen der beiden Komponenten bekannt sein. Die Qualität des im Methanolreformer produzierten Brenngases muß auf die Brennstoffzelle abgestimmt werden, um einen leistungsstabilen Betrieb sicherzustellen. Weiterhin muß der Einfluß von unterschiedlichen Wasserstoffumsätzen an der Anode und verschiedenen Betriebstemperaturen bekannt sein, um für die Brennstoffzelle in Abstimmung mit dem Methanolreformer einen günstigen Betriebsbereich festlegen zu können.

4.2.3.1 Einfluß der Brenngaszusammensetzung

Das Brenngas für die elektrochemische Reaktion in der Brennstoffzelle wird in dem vorgestellten Hybridsystem durch die Reformierung von Methanol und Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxid erzeugt; zusätzlich enthält das Gas noch Anteile an Kohlenmonoxid und nicht umgesetztem Wasser. Gegenüber der Verwendung von reinem Wasserstoff entsteht somit eine Beeinträchtigung der Zellencharakteristik. Aus diesem Grund werden Versuche durchgeführt, die sowohl eine Variation des Wasserstoffpartialdrucks als auch die Auswirkungen von Kohlenmonoxid in den Konzentrationsbereichen, die bei Reformergasen erwartet werden, auf die Brennstoffzelle abbilden. Auf eine Befeuchtung der Gase wurde verzichtet, da sich die Wirkung von Wasser an der Anode nach Angabe des BZ-Herstellers nur auf die Absenkung des Wasserstoffpartialdrucks beschränkt.

Die Leistungscharakteristik einer Brennstoffzelle für die Verwendung verschiedener Brenngaszusammensetzungen wird in einem Strom/Spannungs-Diagramm deutlich. In Bild 4-6 ist das Strom/Spannungs-Diagramm der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen phosphorsauren Brennstoffzelle wiedergegegeben.

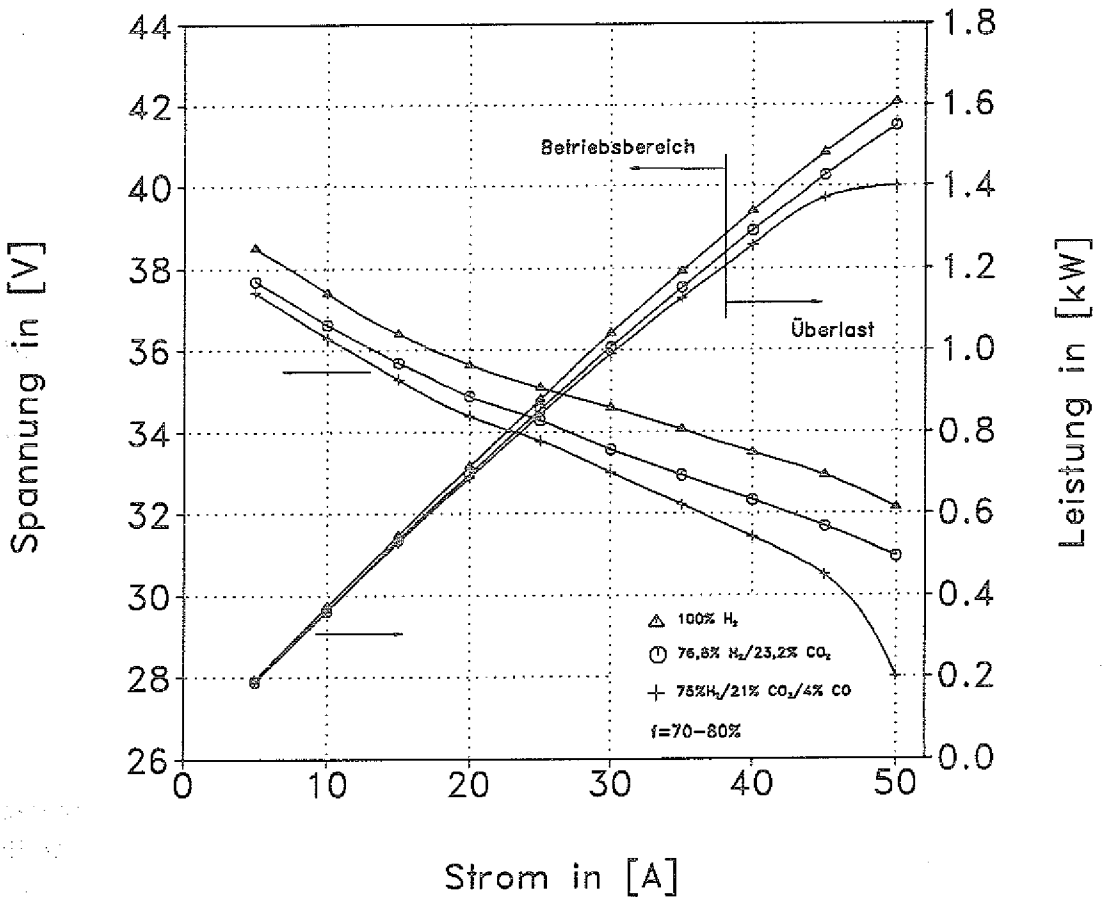


Bild 4-6: Strom/Spannungs-Verlauf der verwendeten PAFC für verschiedene Brenngas qualitäten

Die Variation des Stroms wird im Bereich von 5 bis 50 Ampere für verschiedene Gaszusammensetzungen vorgenommen. Die an der Anode zur Verfügung gestellte Menge Wasserstoff ist für alle Versuche bei gleichem Strom (Stromdichte) identisch.

Bei einer Last von 5 Ampere (entspricht einer Stromdichte von j=16,7 mA/cm^2) stellt sich bei reinem Wasserstoff eine Spannung von 38,5 Volt ein. Eine Steigerung der Last auf 38 Ampere (j=127 mA/cm^2) entspricht der vom Hersteller angegebenen Nennleistung von 1280 Watt bei einer Spannung von 33,7 Volt. Für die Absenkung der Wasserstoffkonzentration um 23 % durch die Zugabe von Kohlendioxid ergibt sich bei 5 Ampere ein Spannungsabfall von 0,81 Volt, der bis zum Nennstrom von 38 Ampere auf 1,1 Volt zunimmt.

Versuche mit Brenngasen mit einer konstanten Wasserstoffkonzentration von 75% und einer variablen Kohlenmonoxid-Konzentration von 1-5 % (Rest: Kohlendioxid) ergeben im Strombereich bis 10 Ampere einen Spannungsabfall, der nahezu durch die Abnahme des Nernstschen Potentials (-0,74 Volt) aufgrund der Partialdruckabsenkung des Wasserstoffs hervorgerufen

wird. Die exemplarische Darstellung der Versuche mit 4% Kohlenmonoxid in Bild 4-6 zeigt, daß erst im Bereich des Nennstroms eine deutlich vom Partialdruckeffekt abweichende Spannungsdifferenz zu 100%igem Wasserstoff als Brenngas festgestellt werden kann, die auf dem Einfluß des Kohlenmonoxids basiert. Die maximale Gesamtspannungsdifferenz (für 38 Ampere) von 33,7 Volt mit 100% Wasserstoff gegenüber 30,1 Volt bei 75% Wasserstoff und 5% Kohlenmonoxid liegt bei 3,6 Volt, was einem CO-bedingten Spannungsabfall der Einzelzelle von 50 Millivolt entspricht. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß bei den eingestellten Wasserstoffumsätzen von 70 bis 80 %, der Kohlenmonoxidgehalt des austretenden Gases durch die Abreicherung des Wasserstoffes bis auf 10,5 bis 12,5 % ansteigt und sich somit ein erhöhter mittlerer CO-Partialdruck über der Elektrode einstellt.

Wie bereits in Kapitel 4.1.3 beschrieben, ist die Empfindlichkeit einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle gegenüber Kohlenmonoxid sowohl eine Funktion der Temperatur als auch der Stromdichte. Die eingestellten Stromdichten zwischen 16,7 und 127 mA/cm^2 sind verglichen mit den in der Literatur publizierten Werten für Einzelzellen (bis 267 mA/cm^2) niedrig, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die festgestellte geringe Empfindlichkeit maßgeblich von der Stromdichte beeinflußt wird. Aus diesem Grund wurden zusätzlich mit drei verschiedenen Gasmischungen Versuche im Überlastbereich bis zu einer Stromdichte von 167 mA/cm^2 durchgeführt, die einem Zellenstrom von 50 Ampere entspricht. Die Spannungsdifferenz (ΔU=1,1 V) gegenüber reinem Wasserstoff bleibt für die Partialdruckerniedrigung durch die Zugabe von Kohlendioxid auch bei Strömen bis 50 Ampere nahezu konstant. Versuche mit einem Kohlenmonoxidgehalt von 4% ergeben jedoch eine Erhöhung der Spannungsdifferenz auf 4,1 Volt mit zunehmender Stromdichte. Eine weitere Erhöhung der Stromdichte ist aufgrund der unzureichenden Wärmeabfuhr auch für kurze Zeitintervalle nicht möglich.

Betrachtet man den in Kapitel 4.1.5 definierten Spannungswirkungsgrad auf der Basis des unteren Heizwertes des umgesetzten Wasserstoffs, der ein Maß für die Güte der elektrochemischen Energieumwandlung darstellt, so stellt man fest, daß der Spannungswirkungsgrad für den Betrieb mit reinem Wasserstoff zwischen 61,6% (5 A) und 51,4% (50 A) liegt. Durch den geringen Spannungsabfall nimmt der Wirkungsgrad im gesamten Betriebsbereich nur um 10,2 Prozentpunkte ab. Die Umstellung von reinem Wasserstoff auf ein Gasgemisch mit 4% Kohlenmonoxid vermindert den Spannungswirkungsgrad von 59% bei 5 Ampere auf 44,8% bei 50 Ampere. Trotz der festgestellten Tendenz kann festgestellt werden, daß der Leistungsverlust durch die Umstellung von reinem Wasserstoff auf Reformergas mit 4% Kohlenmonxid, für die gemessenen Stromdichten, kleiner als 13% ist. Der Gesamtleistungsverlust von 12,8% setzt sich zusammen aus der Partialdruckabsenkung des Wasserstoffs (3,4%) und der Zugabe von Kohlenmonoxid (9,4%).

4.2.3.2 Einfluß der Betriebstemperatur

Durch die integrierte Kühlung der Brennstoffzelle kann die Temperatur nur auf der Kathodenseite durch die Regulierung der angesaugten Frischluftmenge beeinflußt werden. Die Temperatur an der Anode stellt sich dann, durch den Wärmeübergang an der bipolaren Platte, in Abhängigkeit der Kathodentemperatur ein und kann nicht separat geregelt werden. Für jeden

Betriebszustand der Brennstoffzelle gibt es nur einen engen Bereich, in dem das Verhältnis zwischen angesaugter Frischluft und Kathodenluft variiert werden kann, damit die Kathodenaustritt-Temperatur einen stationären Wert annimmt. Nur in diesem Bereich ist die durch die Kühlluft an die Umgebung abgegebene Wärme gleich der produzierten Wärme und die Temperatur der Zelle erreicht einen konstanten Wert. Da im Versuchsbetrieb diese Einstellung nur durch einen iterativen Prozeß gefunden werden kann, muß die Auswirkung der Temperatur auf das Leistungsverhalten der Zelle untersucht werden, um dies bei der Auswertung der Versuchsergebnisse berücksichtigen zu können. Weiterhin kann das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht von Kohlenmonoxid auf Platin durch eine Erhöhung der Zellentemperatur in Richtung der Desorption verschoben werden, wodurch eine Erhöhung der Zellen-Spannung erreicht wird. Da mit der Kühlung primär die Temperaturdifferenz über der Kathode geregelt wird, die Kathode aber für 95% der Gesamtpolarisierung (ohne die Betrachtung der Kohlenmonoxid-Wirkung) verantwortlich ist, kann eine Temperaturabhängigkeit der in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Effekte eine zusätzliche Veränderung der Zellen-Spannung verursachen.

In Bild 4-7 ist die Spannung der Brennstoffzelle in Abhängigkeit der zwischen Kathodenein- und Austrittstemperatur gemittelten Gastemperatur bei konstanter Stromdichte dargestellt. In diesen Versuchen wird der beschriebene instationäre Zustand der Brennstoffzelle bezüglich der ausgetauschten Wärmen ausgenutzt, um einen selbständigen Aufheizvorgang, bei konstantem Sauerstoffpartialdruck an der Kathode, beobachten zu können.

Zur Untersuchung des Kohlenmonoxid-Effekts werden zuerst 100% Wasserstoff als Brenngas und dann, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, ein Gas mit 4 Volumenprozent Kohlenmonoxid eingesetzt. Für ein Brenngas mit 100% Wasserstoff kann im Bereich zwischen 148°C und 158°C ein Anstieg der gemessenen Spannung von durchschnittlich 100 mV/°C und der Erhöhung der mittleren Gastemperatur auf der Kathodenseite beobachtet werden. Nach einem Übergangsbereich steigt die Spannung dann ab 165°C kontinuierlich mit 20 mV/°C an, bis der Versuch wegen der auftretenden Spitzentemperatur beendet werden muß. Die Temperaturdifferenz über der Kathode beträgt während des gesamten Versuches zwischen 29°C und 31°C.

Während die mittlere Gastemperatur an der Anode bei konstantem Brenngasstrom um 16°C ansteigt, beträgt der Anstieg der mittleren Gastemperatur an der Kathode 35°C. Die Gründe für die unterschiedlichen Aufheizraten liegen im Wärmeübergang zwischen den Elektroden. Durch diese Wärmeübergangseffekte wird die Wirkung von Kohlenmonoxid (Bild 4-7), die ausschließlich zu einer Überspannung an der Anode führt, nur für eine Temperaturerhöhung von 16°C abgebildet. Die Abnahme der Zellspannung (180 mV/°C) zu niedrigeren Temperaturen hin wird durch die Zugabe von 4 Volumenprozent Kohlenmonoxid verstärkt, während die Spannung nach einem Übergangsbereich (155°C bis 165°C) bei mittleren Temperaturen von mehr als 170°C durchschnittlich mit 20 mV/°C ansteigt. Die Differenz zu reinem Wasserstoff nimmt von 1,6 Volt bei 148°C bis auf 0,9 Volt bei 180°C ab und nähert sich somit dem Wert, der sich nach der Nernstschen Gleichung aufgrund der alleinigen Partialdruckveränderung ergibt.

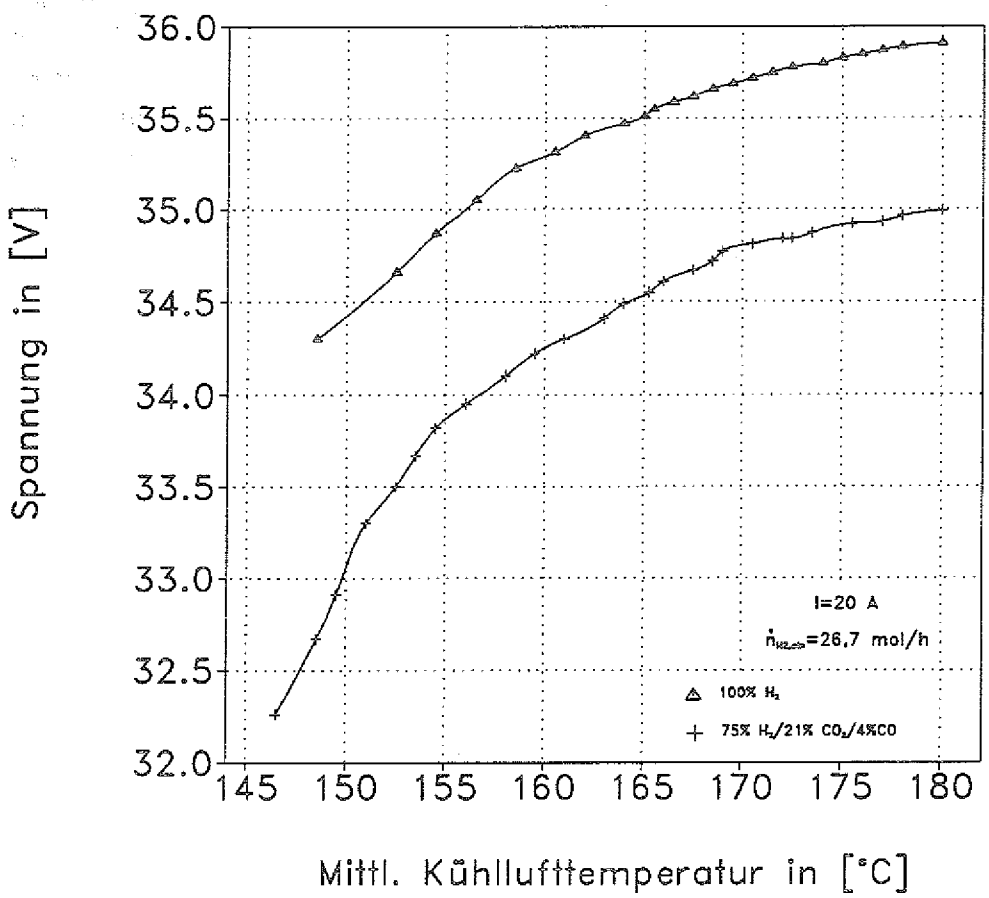


Bild 4-7: Spannung der verwendeten PAFC in Abhängigkeit der mittleren Gas-Temperatur über der Kathode

Obwohl nach der Nernstschen Gleichung (Gleichung (5)) die theoretisch erreichbare Spannung mit zunehmender Temperatur abfällt, wird in den dargestellten Versuchen ein gegenteiliges Verhalten festgestellt. Die Gründe hierfür sind zum einen in einer Verschiebung des Adsorptions/Desorptions-Gleichgewichts für Kohlenmonoxid auf Platin zu suchen und zum anderen kann durch eine Erhöhung der Temperatur die Kinetik der Elektrodenreaktion verbessert werden.

Die Normaltemperatur der Brennstoffzelle, die sich bei Leistungsabgabe einstellt, liegt zwischen 160°C und 165°C. In diesem Bereich sind die Auswirkungen von Temperaturschwankungen bei der vorliegenden Stromdichte kleiner als 1%.

4.2.3.3 Einfluß des Wasserstoffumsatzes an der Anode

Der im Brenngas enthaltene Wasserstoff wird an der Anode in Protonen und Elektronen aufgespalten, die dann getrennt zur Kathode wandern. Durch diesen Vorgang kommt es zu einer Abreicherung des Wasserstoffgehalts, weshalb neben der Strömungsgeschwindigkeit auch der Wasserstoffpartialdruck über der Anode sinkt. Bei hohen Wasserstoffumsätzen können hier-

durch zusätzlich zu den Partialdruckauswirkungen (nach Gleichung (9)) auf die Spannung noch Stofftransportprobleme auftreten. Ist der an der Anode angebotene Wasserstoff für die angelegte Last nicht ausreichend, oder die Diffusion des Wasserstoffs zu den aktiven Zentren der Elektrodenkatalysatoren behindert, so äußert sich dies in einem Spannungsabfall. Durch die fehlende Regelung des Brenngasstroms in Abhängigkeit der Brennstoffzellenleistung kann durch eine Variation des Wasserstoffumsatzes geklärt werden, inwieweit eine Abhängigkeit zwischen Zellenspannung und Wasserstoffumsatz besteht. In Bild 4-8 ist die Spannung der Brennstoffzelle bei einer Last von 20 Ampere für verschiedene Brenngase und Wasserstoffumsätze dargestellt.

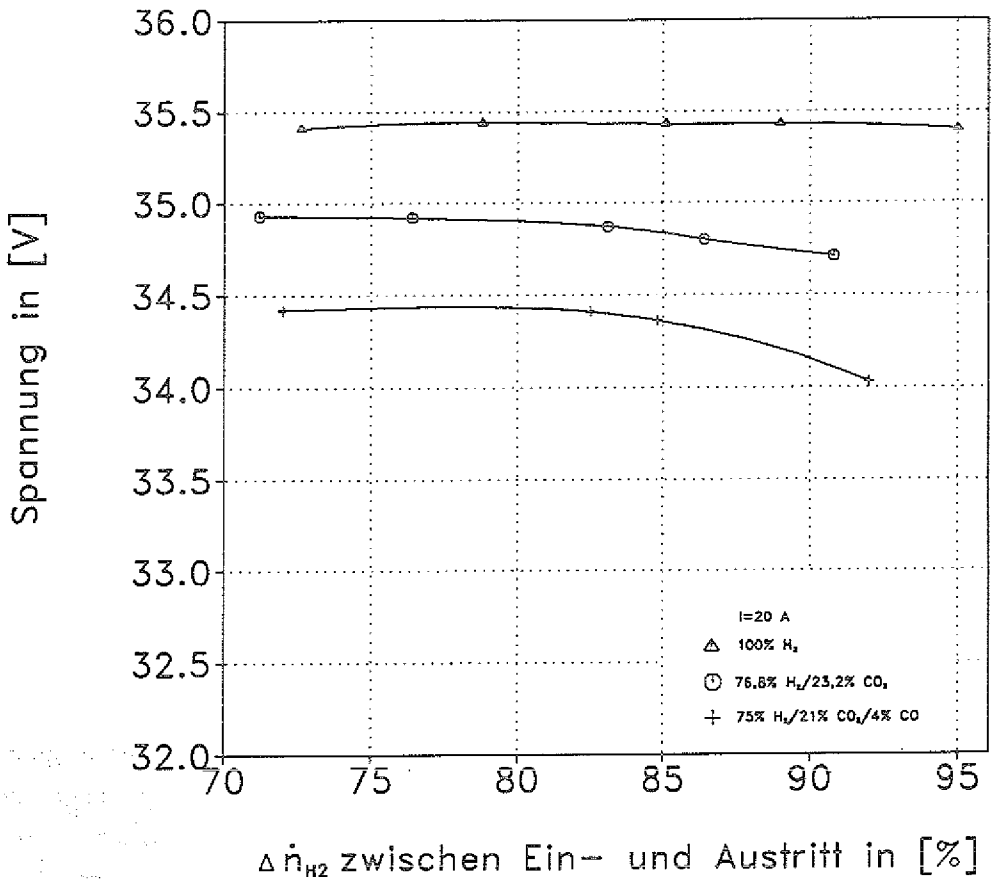


Bild 4-8: Spannung der verwendeten PAFCin Abhängigkeit der Differenz zwischen ein- und austretendem Wasserstoff (Überschuß) an der Anode

Bei hohen Wasserstoffüberschüssen kann der Partialdruck des Wasserstoffs über der Anode als konstant betrachtet werden und das Auftreten von Stofftransportproblemen ist nicht zu erwarten. Aus diesem Grund wird die Variation des Brenngas-Umsatzes auf einen Bereich zwischen 70 und 90% des eingesetzten Wasserstoffs beschränkt. Die Verwendung von 100% Wasserstoff als Brenngas bedeutet, daß der Partialdruck über der Anode konstant bleibt und sich nur die Strömungsgeschwindigkeit ändert. Die Variation des Umsatzes zeigt in einem Bereich zwischen 72 und 95% keine erkennbaren Auswirkungen auf die Zellspannung. Für ein Gasgemisch mit 76,8% H_2 und 23,2% CO_2 zeigt sich bei der Erhöhung des Umsatzes von 75% auf 90% ein Spannungsabfall von nur 0,2 Volt. Für ein Brenngas mit 75% H_2, 21% CO_2 und 4% CO ergibt sich ein Spannungsabfall von 0,4 Volt bei einer Erhöhung des Wasserstoffum-

satzes von 72% auf 92%. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß bei einem H_2-Umsatz von 80% die Wasserstoffkonzentration von 75% am Eintritt auf 54,5% am Austritt abnimmt.

Die Brennstoffzelle wird im kombinierten Betrieb mit einem Methanolreformer immer mit Wasserstoffüberschuß betrieben werden müssen, da die Energie des Anodenabgases für die endotherme Reformierungsreaktion benötigt wird. Die Empfindlichkeit der PAFC bei einer Leistung von 700 Watt gegenüber einer Veränderung des Wasserstoffumsatzes an der Anode ist als gering einzustufen, so daß die Nichteinhaltung der Hersteller-Empfehlung für einen permanenten Wasserstoffüberschuß von 30% bis 50% bei mittleren Stromdichten nur geringe Auswirkungen auf die Leistungscharakteristik der untersuchten Brennstoffzelle hat.

Zur Berechnung des Wasserstoffumsatzes wurde die Bilanzierung gemäß Gleichung (15) angewendet. Hierbei ergibt sich jedoch eine Differenz zwischen der elektrochemisch umgesetzten Wasserstoffmenge (Gleichung (16)) und der Differenz des ein- und austretenden Wasserstoffstromes (Gleichung (15)). Weiterhin kann bei Erhöhung des eintretenden Brenngasstroms und gleichbleibender Last ein Temperaturanstieg auf der Kathodenseite beobachtet werden. Diese Anzeichen deuten auf eine Leckage zwischen Anode und Kathode hin. Zum Nachweis werden zusätzliche Versuche mit reinem Wasserstoff als Brenngas durchgeführt und das Kathodenabgas in einem Gaschromatographen analysiert. Die resultierenden Gasanalysen zeigen, je nach Betriebszustand der Brennstoffzelle, einen Wasserstoffgehalt von bis zu einem Volumenprozent. Vergleiche mit Analysen der angesaugten Frischluft ergeben, daß diese keine nachweisbaren Wasserstoffkonzentrationen enthält und somit der Wasserstoff durch eine Leckage oder durch Diffusion durch den Elektrolyten von der Anode zur Kathode gelangen muß. Der Wasserstoff wird dann an der Kathode mit dem Luftsauerstoff (unter Anwesenheit von Platin als Elektrodenkatalysator) katalytisch verbrannt, wodurch bei hohen Brenngasströmen an der Anode und den damit verbundenen Leckagen die Gastemperatur an der Kathode ansteigt. Eine Quantifizierung aller auftretenden Wasserstoffverluste kann durch Gleichung (17) erfolgen.

In Bild 4-9 ist der Spannungswirkungsgrad, der Wasserstoff-Nutzungsgrad und der Gesamtwirkungsgrad, für Versuche mit konstantem Eingangsvolumenstrom und ansteigender Last dargestellt.

Der Wasserstoff-Nutzungsgrad wird sowohl mit der elektrochemisch umgesetzten Menge (f_1 nach Gleichung (16)) berechnet, als auch mit der gemessenen Wasserstoff-Differenz zwischen Ein- und Austritt der Anode (f_2 nach Gleichung (15)). Der Unterschied zwischen beiden Ausnutzungsgraden wird durch den je nach Lastzustand unterschiedlichen Leckagenstrom hervorgerufen. Durch den veränderlichen Leckagenstrom ist der Gesamtwirkungsgrad, bezogen auf die eingesetzte Menge Wasserstoff, sehr klein verglichen mit dem Spannungswirkungsgrad. Der Druckverlust der Zelle und der nachgeschalteten Bauteile ist eine Funktion der Strömungsgeschwindigkeit, die in dem betrachteten Fall wiederum von der angelegten elektrischen Last abhängt.

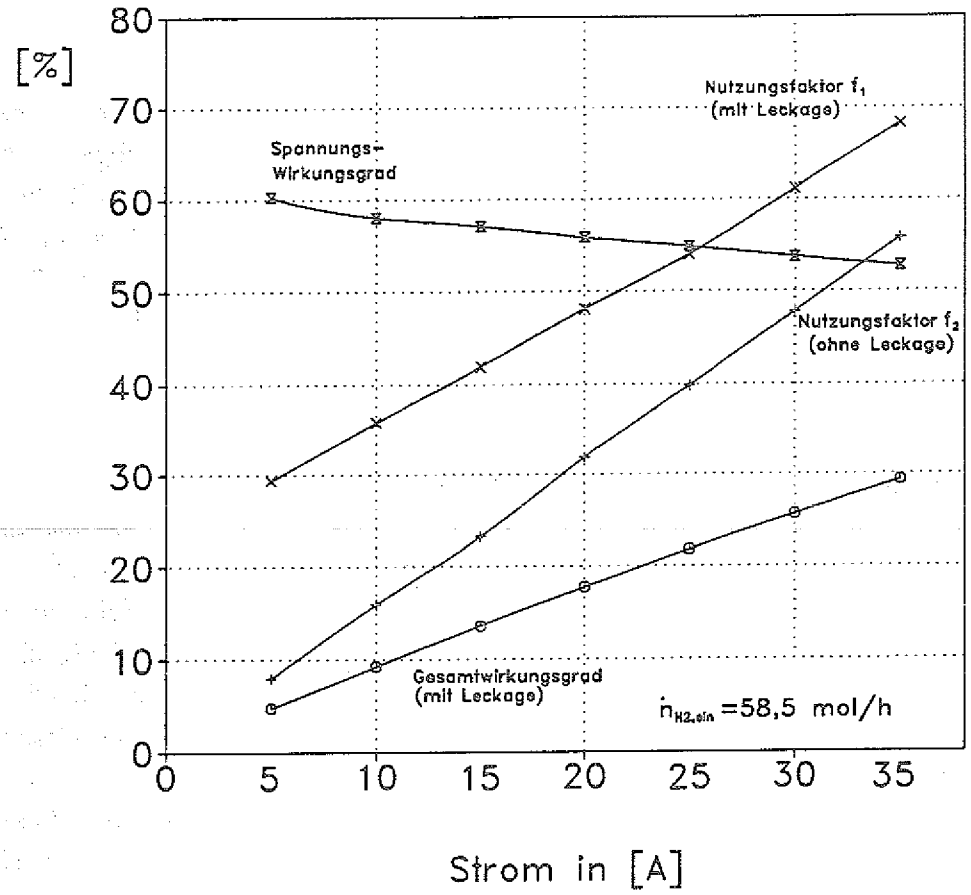


Bild 4-9: Wirkungsgrad und Nutzungsfaktor der verwendeten PAFC in Abhängigkeit des Stroms (Gaszusammensetzung: 76,8% H_2, 23,2% CO_2)

Der Druckverlust der Komponenten erhöht den Überdruck an der Elektrode, so daß eine Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode entsteht, die den Leckagenstrom beeinflußt. Die Anhebung der Last von 5 auf 35 Ampere verursacht, durch die abnehmende Strömungsgeschwindigkeit am Anodenaustritt, eine Druckabsenkung um 24 Millibar, wodurch der Rückgang des Leckagenstromes von 12,6 Mol auf 7,3 Mol pro Stunde erklärt werden kann. Aus diesem Grund kann nur der Spannungswirkungsgrad dieser Brennstoffzelle zur Beurteilung der Energieumwandlung zugrunde gelegt werden.

4.3 Diskussion der Ergebnisse

Für die Einbindung einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle in das vorgestellte Hybridsystem wurden im Rahmen dieser Arbeit die verschiedenen Einflußgrößen des Brenngases auf die Leistungscharakteristik untersucht. Bei der getesteten phosphorsauren Brennstoffzelle mit einer Leistung von 1,28 kW (Überlast bis 1,6 kW) verursachen die Kohlenmonoxidgehalte in den Konzentrationen, die bei Reformergasen erwartet werden, einen Leistungsverlust von maximal 13 Prozent. Mit einem Leistungsgewicht von 64 Watt pro Kilogramm (bei Überlast 80 W/kg) liegt die phosphorsaure Brennstoffzelle jedoch in einem für den kraftfahrzeugspezifischen Einsatz unattraktiven Bereich. Die Erhöhung der Stromdichte kann zu einer

deutlichen Verbesserung des Leistungsgewichts führen, wobei aber durch diese Maßnahme, wie in den Experimenten gezeigt werden konnte, die Empfindlichkeit der Brennstoffzelle gegenüber kohlenmonoxidhaltigen Brenngasen verstärkt wird. Zur Steigerung des Leistungsgewichts müssen demnach CO-tolerantere Elektroden entwickelt oder die Brenngasqualität auf CO-Konzentrationen <3% abgestimmt werden, um so den Betrieb der Brennstoffzelle bei höheren Stromdichten zu ermöglichen. Es besteht demnach ein Entwicklungsbedarf bei der Optimierung der Brennstoffzelle und bei der Anpassung der Reformereinheit zur Gasversorgung der Brennstoffzelle, um die Leistungseinbußen durch Kohlenmonoxid oder andere Nebenprodukte zu minimieren. Der Betrieb der phosphorsauren Brennstoffzelle zeigt gegenüber veränderlichen Wasserstoffumsätzen (70 bis 90%) an der Anode und Temperaturschwankungen (160 bis 170°C) an der Kathode, bei den eingestellten Versuchsbedingungen, Leistungseinbußen im Bereich von 1-2 Prozent, so daß diese Parameter für einen kombinierten Betrieb Brennstoffzelle-Reformer keine kritischen Größen darstellen.

Die verwendete *Phosphorsaure Brennstoffzelle* weist zwar eine effiziente Energieumwandlungsmöglichkeit auf, wenn der Betriebspunkt bei niedrigen Stromdichten (167 mA/cm^2) eingestellt wird, jedoch konnte in den Versuchen aufgezeigt werden, daß die in der Literatur angegebenen Stromdichten für Einzelzellen nicht auf den technischen Maßstab übertragen werden können. Dieser Umstand ist für den Einsatz von Brennstoffzellen in mobilen Systemen nicht ausreichend und bedeutet, bedingt durch das geringe Leistungsgewicht, eine Erhöhung der Investitionskosten bezogen auf die installierte Leistung. Außerdem bedingt die Arbeitstemperatur (160 bis 200°C) der PAFC einen langen Anfahrvorgang bis die zur Leistungsabgabe notwendige Betriebstemperatur erreicht ist. Im Gegensatz zur PAFC kann die *Polymermembran-Brennstoffzelle* (PEMFC) im technischen Maßstab bei wesentlich höheren Stromdichten (bis zu 700 mA/cm^2) betrieben werden. Weiterhin ist diese Zellenart bereits bei Umgebungstemperaturen ab 0°C einsatzfähig und benötigt keine Wärmeeinbringung von außen in der Aufheizphase. Obwohl mit der höheren Stromdichte und den niedrigen Betriebstemperaturen die Empfindlichkeit gegenüber Kohlenmonoxid und anderen Nebenprodukten, die bei der Methanolreformierung entstehen können, erheblich verstärkt wird, ist das Entwicklungspotential der *Polymermembran-Brennstoffzelle* verglichen mit der *Phosphorsauren Brennstoffzelle* höher einzuschätzen. Anhand der vorgestellten Literaturübersicht kann davon ausgegangen werden, daß das Brenngas maximal 100 ppm der genannten Stoffe enthalten darf. Um den leistungsstabilen Betrieb der Brennstoffzelle sicherzustellen, besteht demnach ein erheblicher Untersuchungs- und Entwicklungsbedarf zur Optimierung der Gasversorgungseinheit, solange keine CO-toleranteren Elektroden für Polymermembran-Brennstoffzellen verfügbar sind.

5. Wasserstoffherstellung aus Methanol für Niedertemperatur-Brennstoffzellen

Die beschriebenen Eigenschaften von Niedertemperatur-Brennstoffzellen erfordern die Verwendung von reinen Brenngasen, die im Idealfall nur Wasserstoff und inerte Komponenten enthalten. Die Herstellung von reinem Wasserstoff aus Methanol wird in der Industrie bei Anlagengrößen zwischen 50-2000 Nm^3/h (TOPSOE 1990) wirtschaftlich durchgeführt. Im Anschluß an die Reformierungsreaktion wird in stationären Anlagen zur Erzeugung von Wasserstoff eine Gasreinigung in Form einer *Druckwechsel-Adsorption*, *Methanisierung* oder *Methanolsynthese* nachgeschaltet, um eine hohe Reinheitsstufe des produzierten Wasserstoffs zu garantieren. Dieser verfahrenstechnische Aufwand der Gasreinigung mit integrierter Abtrennung aller kohlenstoffhaltigen Komponenten ist nur für die alkalische Brennstoffzelle erforderlich, die hochreinen Wasserstoff als Brenngas benötigt (siehe Kapitel 4.1). Der verfahrenstechnische Aufwand für die Umwandlung von Methanol in reinen Wasserstoff erhöht in einem mobilen System das Gewicht, die Investitionskosten und verschlechtert den Gesamtwirkungsgrad (GRAVE 1980). Aus diesem Grund muß die Reformierungseinheit eine auf die Brennstoffzellenart abgestimmte Produktgasqualität bei minimalem Aufwand und Gewicht sicherstellen. Die Konzentration von Kohlenmonoxid muß für die phosphorsaure Brennstoffzelle kleiner als 3 Volumenprozent und für die Polymermembran-Brennstoffzelle kleiner als 100 ppm sein (bei anderen Nebenprodukten der Reformierungsreaktion muß nach Kapitel 4.1.4 die maximal zulässige Konzentration angepaßt werden), um einen leistungsstabilen Betrieb sicherzustellen.

Zur Auswahl von Katalysatoren, die in der Lage sind die geforderte Produktgasqualität sicherzustellen, werden, ausgehend von der Betrachtung der thermodynamischen Gleichgewichte und der publizierten Ansätze zum Reaktionsmechanismus, Experimente mit einem Rohrreaktor durchgeführt. Die idealisierte Wärmeeinbringung in den Reaktor ermöglicht die Angabe eines oberen Grenzwertes der volumenspezifisch erzeugbaren Wasserstoffmenge und die hierbei erreichbare Produktgasqualität. In einem zweiten Schritt werden Experimente durchgeführt, in denen die Wärmeeinbringung durch einen Katalytbrenner in das Reaktionssystem simuliert wird. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt einerseits den Einfluß der Wärmeeinbringung auf die erzeugbare Wasserstoffmenge und die Produktgasqualität und andererseits auch die mögliche Bandbreite und Wirkung der Maßnahmen bezüglich einer Optimierung des Reformers unter den Randbedingungen des vorgestellten Gesamtsystems.

5.1 Theoretische Grundlagen

Die nachfolgenden theoretischen Betrachtungen zur Wasserstoffherstellung aus Methanol erlauben aus

- den publizierten Ansätzen zum Reaktionsmechanismus,
- der Betrachtung der möglichen Nebenreaktionen und
- der Berechnung der thermodynamischen Simultangleichgewichte

Rückschlüsse auf die zu erwartende Produktgasqualität unter vorgegebenen Betriebsparametern.

Eine Literaturrecherche über die Zusammensetzung der für die Wasserstoffherstellung aus Methanol verwendeten Katalysatoren erleichtert die Katalysatorauswahl und gibt durch die Kenntnis eventueller Nebenreaktionen die Möglichkeit diese durch geeignete Wahl der Betriebsparameter zu unterdrücken.

5.1.1 Reaktionsmechanismen und mögliche Nebenreaktionen

Für die Wasserstoffherstellung aus Methanol werden hauptsächlich drei Verfahren eingesetzt:

- die Reformierung.
- die Methanolspaltung,
- die Partielle Oxidation und

Die erwünschte Umsetzung von Methanol und Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxid wird durch die Gleichung der Reformierungsreaktion beschrieben:

$$CH_3OH + H_2O \Longleftrightarrow CO_2 + 3\,H_2 \qquad \Delta H_{R(T=473K)} = +58{,}4\ kJ/mol \qquad (I)$$

Unter realen Versuchsbedingungen sind im Produktgas jedoch Anteile von Kohlenmonoxid zu finden, so daß nach Meinung von HANSEN und CHRISTIANSEN (1983) und JOHNSON MATTHEY die endotherme Methanol-Reformierungsreaktion als Abfolge der endothermen Spaltungsreaktion (II) und der exothermen Wassergas-Reaktion (III) aufgefaßt werden kann.

$$CH_3OH \Longleftrightarrow CO + 2\,H_2 \qquad \Delta H_{R(T=473K)} = +97{,}8\ kJ/mol \qquad (II)$$

$$CO + H_2O \Longleftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H_{R(T=473K)} = -39{,}4\ kJ/mol \qquad (III)$$

POUR et al. (1975) und BARTON et al. (1980) kommen bei ihrer Untersuchung an einem $CuO/ZnO/Cr_2O_3/Al_2O_3$-Katalysator zu demselben Schluß, wobei sie jedoch Anhaltspunkte für einen sehr komplizierten Reaktionsmechanismus sehen, bei dem die Reaktionen (II) und (III) nur Teilreaktionen einer komplexen Abfolge von Einzelreaktionen sind. Die Methanolspaltung (II) wird in diesem Modell als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angenommen und der resultierende Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit ist vom Partialdruck der Edukte (POUR et al.1975) und zusätzlich, durch konkurrierende Adsorptionsvorgänge des Wasserstoffs (BARTON et al. 1980), auch vom Wasserstoffpartialdruck abhängig. Beide Verfasser stimmen darin überein, daß der Partialdruck des entstehenden Kohlendioxids auf die Reaktionsgeschwindigkeit keinen Einfluß besitzt.

Nach HUANG und WANG (1986) (bestätigt durch WACHS und MADIX 1978) ist auch die Partielle Oxidation von Methanol (IV) mit der Bruttoreaktionsgleichung

$$CH_3OH + ½\ O_2 \Longleftrightarrow CO_2 + 2\ H_2 \qquad \Delta H_{R(T=473K)} = -185{,}9\ kJ/mol \qquad (IV)$$

eine Abfolge von Teilreaktionen

$$CH_3OH + ½\ O_2 \Longleftrightarrow CO + H_2 + H_2O$$

$$CO + H_2O \Longleftrightarrow CO_2 + H_2$$

mit der Möglichkeit der Formaldehydbildung als Zwischenschritt. Hieraus wird geschlossen, daß die Wasserdampf-Reformierung ein Teil der Partiellen Oxidation von Methanol ist und bei gleichen Reaktionsbedingungen (p=1 bar, T=250°C) auch auf einem $CuO/ZnO/AL_2O_3$-Katalysator stattfinden kann. Die Zugabe von Sauerstoff verbessert nicht nur die Chemisorption von Methanol auf den aktiven Kupfer-Zentren und führt zu einer exothermen Reaktion am Katalysatorkorn (Wärmeeinbringung), sondern verbessert auch die katalytische Aktivität zugunsten der Reformierungsreaktion.

Der von FRIE (1967) und HENKEL et al.(1970) vorgeschlagene Reaktionsweg der Methanolreformierung an ZnO/Cr_2O_3-Katalysatoren beeinhaltet einen Zwischenschritt zum Formaldehyd und mehrere Nebenreaktionen, wie die Bildung von Dimethylether und Ameisensäure, mit einer nachfolgenden Spaltung zu Kohlenmonoxid und der Weiterreaktion zu Kohlendioxid durch die Wassergas-Reaktion. Der von KOBAYASHI und TAKEZAWA (1976) angegebene Reaktionsablauf verläuft ebenfalls über die Bildung von Formaldehyd und Methylformiat welches in Kontakt mit einem Katalysator in Kohlenmonoxid und Methanol zerfällt und wird von VYTNOVA und ROZOWSKII 1986 in ähnlicher Form bestätigt.

Die Untersuchungen von AMPHLETT et al. (1981,1985,1988) an einem Kupfer/Zink-Katalysator ergeben eine mögliche Beschreibung der experimentell gewonnenen Ergebnisse mit der bereits erwähnten Abfolge der Methanolspaltung mit nachfolgender Wassergas-Reaktion, wobei das Kohlenmonoxid an der Katalysatoroberfläche chemisorbiert und in Wechselwirkung mit dem gasförmigen Kohlendioxid steht.

Nach VYTNOVA und ROZOSWKII (1986) läuft die Methanolspaltung ohne die Anwesenheit von Wasser durch die zuersterfolgende CO_2-Bildung an einem oxidierten aktiven Zentrum mit anschließender Kohlenmonoxidbildung ab. Der aufgezeigte Mechanismus kann aber die Bildung von Methylformiat nicht erklären und wird daher von den Autoren nur als ein möglicher Reaktionsweg bezeichnet. Die von verschiedenen Autoren angesprochene Komplexität der Methanolreformierung an kupfer- und zinkhaltigen Katalysatoren zeigt nach VYTNOVA und ROZOSWKII (1986), daß auch verschiedene Reaktionsmechanismen parallel ablaufen können.

Aufgrund der publizierten Ansätze zu den Reaktionsmechanismen muß in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen und der Verweilzeit der Komponenten im Reaktor mit dem Auftreten

von Ameisensäure, Methylformiat, Formaldehyd und Dimethylether im Produktgas gerechnet werden. Obwohl die Kenntnis des Reaktionsmechanismus nicht unbedingt direkte Eingriffsmöglichkeiten bezüglich der Reaktionsführung ermöglicht, so ist doch die Kenntnis der Zwischenschritte in Bezug auf die Wahrscheinlichkeit der auftretenden Zwischenprodukte von großer Wichtigkeit, um Beeinflussungen der Brennstoffzelle oder des Reformierungskatalysators (bei einer Rückführung nicht umgesetzter Edukte) auszuschließen.

In Tabelle A-2 (Anhang I) ist die Enthalpie 'H' sowie die Freie Enthalpie 'G' der möglichen Edukte und Produkte der Nebenreaktionen angegeben (soweit in der Literatur verfügbar), so daß die Reaktionsenthalpie 'ΔH' und die Freie Reaktionsenthalpie 'ΔG' für die nachstehend aufgeführten Reaktionen berechnet werden kann.

1. Methanbildung aus Kohlenmonoxid
   $CO_{(g)} + 3\ H_{2(g)} = CH_{4(g)} + H_2O_{(g)}$ — $\Delta H_{(T=473K)} = -214{,}11$ kJ/mol, $\Delta G_{(T=473K)} = -103{,}38$ kJ/mol

2, Methanbildung aus Kohlendioxid
   $CO_{2(g)} + 4\ H_{2(g)} = CH_{4(g)} + 2\ H_2O_{(g)}$ — $\Delta H_{(T=473K)} = -174{,}71$ kJ/mol, $\Delta G_{(T=473K)} = -81{,}76$ kJ/mol

3. Boudouard-Reaktion
   $2\ CO_{(g)} = C_{fest} + CO_{2(g)}$ — $\Delta H_{(T=473K)} = -173{,}61$ kJ/mol, $\Delta G_{(T=473K)} = -89{,}66$ kJ/mol

4. Heterogene Wassergas-Reaktion
   $CO_{(g)} + H_{2(g)} = C_{fest} + H_2O_{(g)}$ — $\Delta H_{(T=473K)} = -134{,}21$ kJ/mol, $\Delta G_{(T=473K)} = -68{,}10$ kJ/mol

5. Thermische Methanspaltung
   $CH_{4(g)} = C_{fest} + 2\ H_{2(g)}$ — $\Delta H_{(T=473K)} = +79{,}90$ kJ/mol, $\Delta G_{(T=473K)} = +35{,}28$ kJ/mol

6. Bildung von Formaldehyd
   $CH_3OH_{(g)} = CH_2O_{(g)} + H_{2(g)}$ — $\Delta H_{(T=473K)} = +89{,}09$ kJ/mol, $\Delta G_{(T=473K)} = +31{,}61$ kJ/mol

7. Bildung von Ameisensäure
   $CH_2O_{(g)} + H_2O_{(g)} = CHOOH_{(g)} + H_{2(g)}$ — $\Delta G_{(T=298K)} = -18{,}46$ kJ/mol

8. Bildung von Dimethylether
   $2\ CH_3OH_{(g)} = CH_3OCH_{3(g)} + H_2O_{(g)}$ — $\Delta H_{(T=298K)} = +50{,}08$ kJ/mol

9. Bildung von Methylformiat
   $CH_3OH_{(g)} + CH_2O_{(g)} = CH_3OOCH_{(g)} + H_{2(g)}$ — $\Delta H_{(T=298K)} = +5{,}07$ kJ/mol

Thermodynamisch ist somit die Bildung von Methan bevorzugt gegenüber der Bildung der gewünschten Produkte (Wasserstoff und Kohlendioxid), da die Freien Reaktionsenthalpien der Methanbildung (Reaktion 1 und 2) die niedrigsten Werte aufweisen, weshalb diesen Reaktionen im Verlaufe der Experimente noch eine besondere Rolle zukommen wird. Die Bildung von festem Kohlenstoff nach Reaktion 3 besitzt ebenfalls eine sehr niedrige freie Reaktionsenthalpie, so daß nach der Thermodynamik mit Rußbildung gerechnet werden muß.

5.1.2 Berechnung der thermodynamischen Simultangleichgewichte

Der chemische Gleichgewichtszustand eines isothermen und isobaren Systems ist durch den minimalen Wert der Freien Enthalpie 'G' gekennzeichnet, wobei sich nach der Thermodynamik die Edukte bevorzugt nach den Reaktionen umsetzen, deren Freie Reaktionsenthalpie 'ΔG' den niedrigsten Wert aufweist. Die Reaktionsenthalpie 'ΔH' kennzeichnet die Differenz zwischen den Bindungsenergien der Produkte und der Edukte und ermöglicht so eine Aussage über die aufzuwendende beziehungsweise abgegebene Reaktionswärme. Die Freie Reaktionsenthalpie ist ein Maß für die Vollständigkeit der Umsetzung der Edukte zu den Produkten im thermodynamischen Gleichgewicht.

Nach dem Gesetz des kleinsten Zwangs werden die Reaktionen, die unter einer Vergrößerung der Molanzahl verlaufen durch ein niedriges Druckniveau begünstigt. Unter Zugrundelegung eines Reaktionsmechanismus bestehend aus Methanolspaltung (Gleichung II) mit nachfolgender Shift-Reaktion (Gleichung III) wird die erstgenannte Reaktion durch einen niedrigen Druck begünstigt, während die zweite Reaktion als druckunabhängig angesehen werden kann.

Wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben verläuft die *Wasserstoffherstellung aus Methanol* nicht in einem Schritt ab, weshalb die Berechnung der Gleichgewichtslage dieses Reaktionsablaufes die Berücksichtigung der chemischen Gleichgewichte erfordert. Die Berechnung dieser *Simultangleichgewichte* führt auf ein nichtlineares Gleichungssystem mit mehreren Unbekannten, welches iterativ gelöst werden muß. Die im folgenden vorgestellten Berechnungen wurden mit dem Simulationsprogramm 'PROCESS' der Firma SIMULATION SCIENCE durchgeführt, in dem die Lösung der Simultangleichgewichte in dem Modell *GIBBS-REAKTOR* durch eine Minimierungsrechnung der Gibb'schen Enthalpie für die betrachteten Reaktionen erfolgt. Die folgenden Verbindungen wurden für die Berechnung des Gleichgewichtes als Edukte und Produkte zugelassen:

Edukte	Produkte
Methanol	Wasserstoff
Wasser	Kohlendioxid
Sauerstoff	Kohlenmonoxid
Stickstoff	Methanol
	Wasser
	Sauerstoff
	Stickstoff

Tabelle 5-2: Zugelassene Edukte und Produkte für die Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichte

Der Ausschluß von Methan als Produkt liegt darin begründet, daß die niedrige Freie Reaktionsenthalpie der Methanbildung aus Kohlendioxid und Kohlenmonoxid die gewünschte Wasserstoffbildung in der Gleichgewichtsberechnung unterdrückt. Aus praktischen Versuchen (HANSEN und CHRISTIANSEN 1983) weiß man, daß die Bildung von Methan bei der Verwendung von Kupfer-Kontakten fast vollständig durch die Selektivität des Katalysators unterdrückt werden kann.

Partielle Oxidation

Für die Gleichgewichtsberechnung der partiellen Oxidation (Reaktion IV) wurde ein molares Methanol/Sauerstoff-Verhältnis von 6,22 vorgegeben, da in diesem Fall bei einer Temperatur von 225°C die freiwerdende Wärme der exothermen Oxidationsreaktion dem Wärmebedarf der endothermen Methanolspaltungsreaktion (Reaktion II) entspricht. Das eingesetzte Oxidationsmittel ist Luft, so daß die zu 100% fehlenden Konzentrationen der Konzentration von Stickstoff im austretenden Produktgas entsprechen.

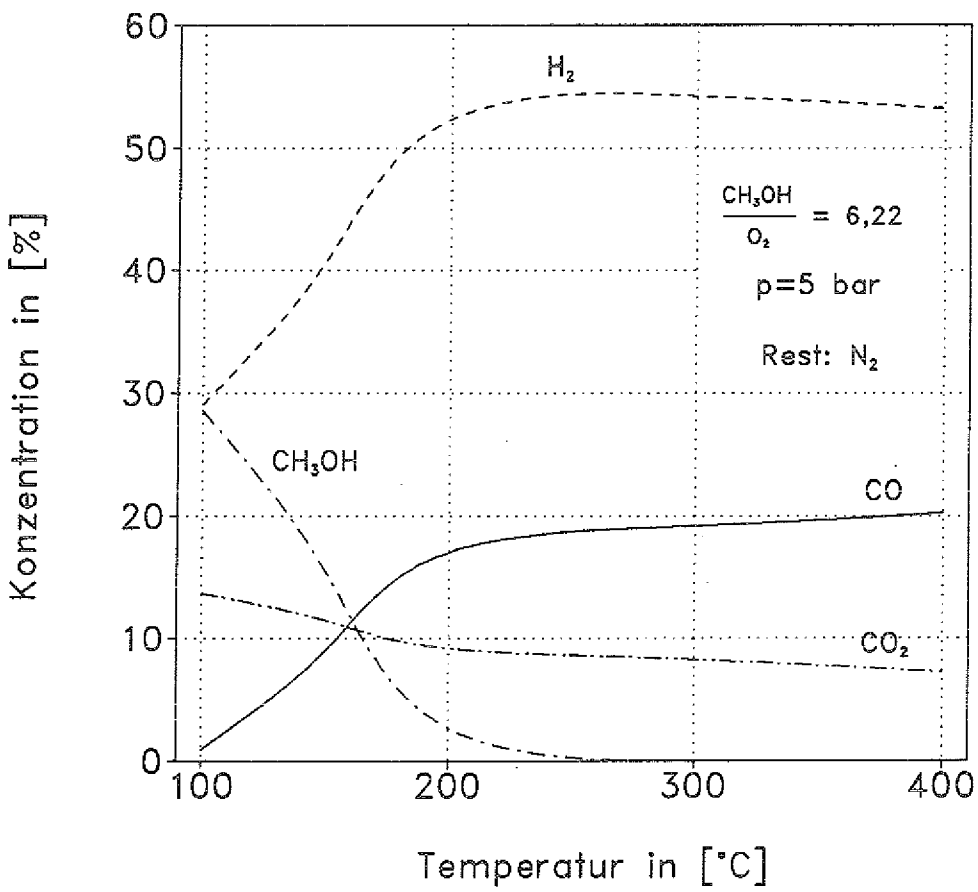


Bild 5-1: Produktgaszusammensetzung bei der partiellen Oxidation von Methanol mit Luft (thermodynamisches Gleichgewicht) in Abhängigkeit der Temperatur

Die Variation der Temperatur von 100°C bis 400°C zeigt für das Produktgas der partiellen Oxidation von Methanol Kohlenmonoxid-Konzentrationen zwischen 0,9 und 20 Volumenprozent. Das Fehlen von Wasser verhindert die simultane Wassergas-Reaktion, in der das

Kohlenmonoxid mit Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt werden kann, wodurch die resultierenden Wasserstoff-Konzentrationen im Produktgas mit 29 bis 53 Prozent sehr niedrig sind. Bei einer Temperatur von 200°C enthält das Gas noch 2,7% nicht umgesetztes Methanol (bei 300°C nur noch 0,041%), eine weitere Zugabe von Sauerstoff würde zu einer Verringerung des Energieinhaltes des Produktgases führen, da mit einem erhöhten Sauerstoffpartialdruck die exotherme Oxidation von Kohlenmonmoxid und Wasserstoff bevorzugt wird. Nach den in Kapitel 4 definierten Kriterien ist die Produktgasqualität aufgrund des hohen Kohlenmonoxidgehaltes, der niedrigen Wasserstoffkonzentration und des unvollständigen Methanolumsatzes für die Brenngasversorgung von Niedertemperatur-Brennstoffzellen nicht geeignet, obwohl sich bei einem entspechenden Methanol/Sauerstoff-Verhältnis eine autotherme Reaktionsführung ermöglichen läßt.

Methanol-Spaltung

Die Methanol-Spaltung führt ebenso wie die partielle Oxidation zu sehr hohen Kohlenmonoxidgehalten bei gleichzeitig niedrigen Methanolumsätzen.

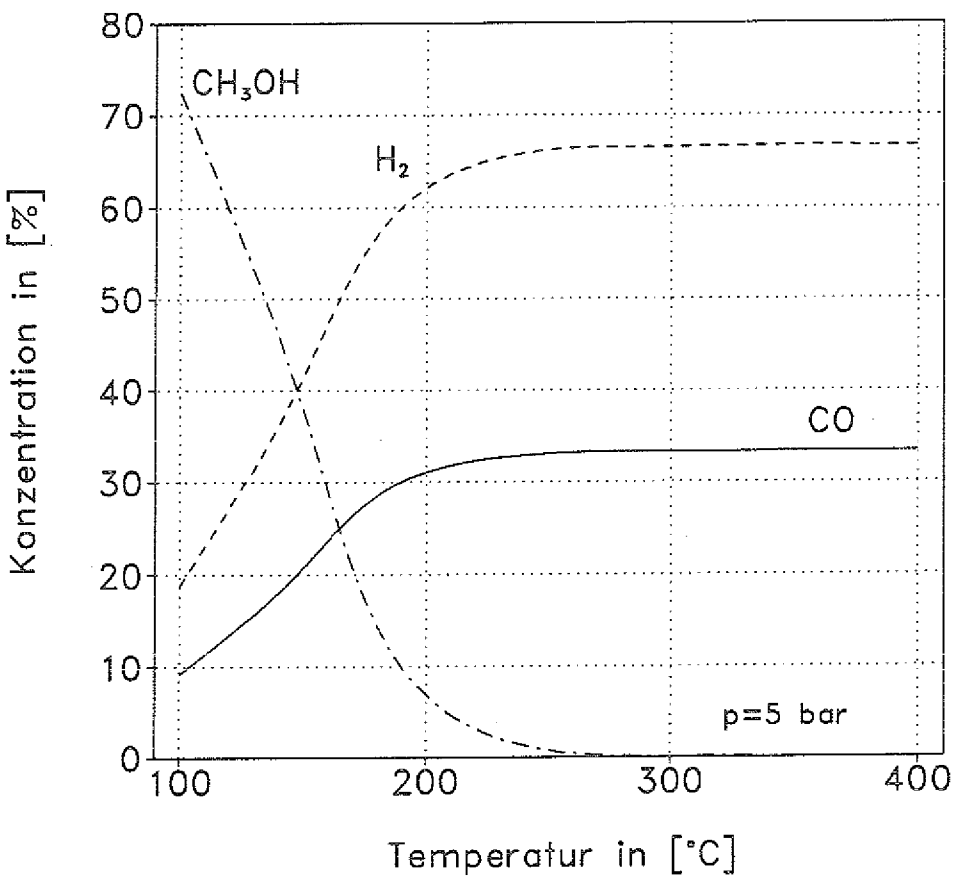


Bild 5-2: Produktgaszusammensetzung bei der Methanol-Spaltung (thermodynamisches Gleichgewicht) in Abhängigkeit der Temperatur

Auch bei der Methanol-Spaltung verhindert das Fehlen des Wassers die Wassergas-Reaktion und damit eine mögliche Reduktion des Kohlenmonoxid-Gehalts. Für Temperaturen oberhalb

von 250°C stellen sich aus diesem Grund die Konzentrationen entsprechend der stöchiometrischen Verhältnisse (66,6% H_2 und 33,3% CO nach Gleichung (II)) ein. Der Anteil nicht umgesetzten Methanols beträgt bei 200°C noch 6,83% und nimmt bis 300°C auf 0,11% ab. Auch das Produktgas der Methanol-Spaltung ist aus den dargestellten Gründen für eine Brenngasversorgung einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle nicht geeignet.

Methanol-Reformierung

Im Hinblick auf die Gasversorgung einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle bietet die Reformierung von Methanol mit Wasser die günstigsten Voraussetzungen für eine ausreichende Produktgasqualität.

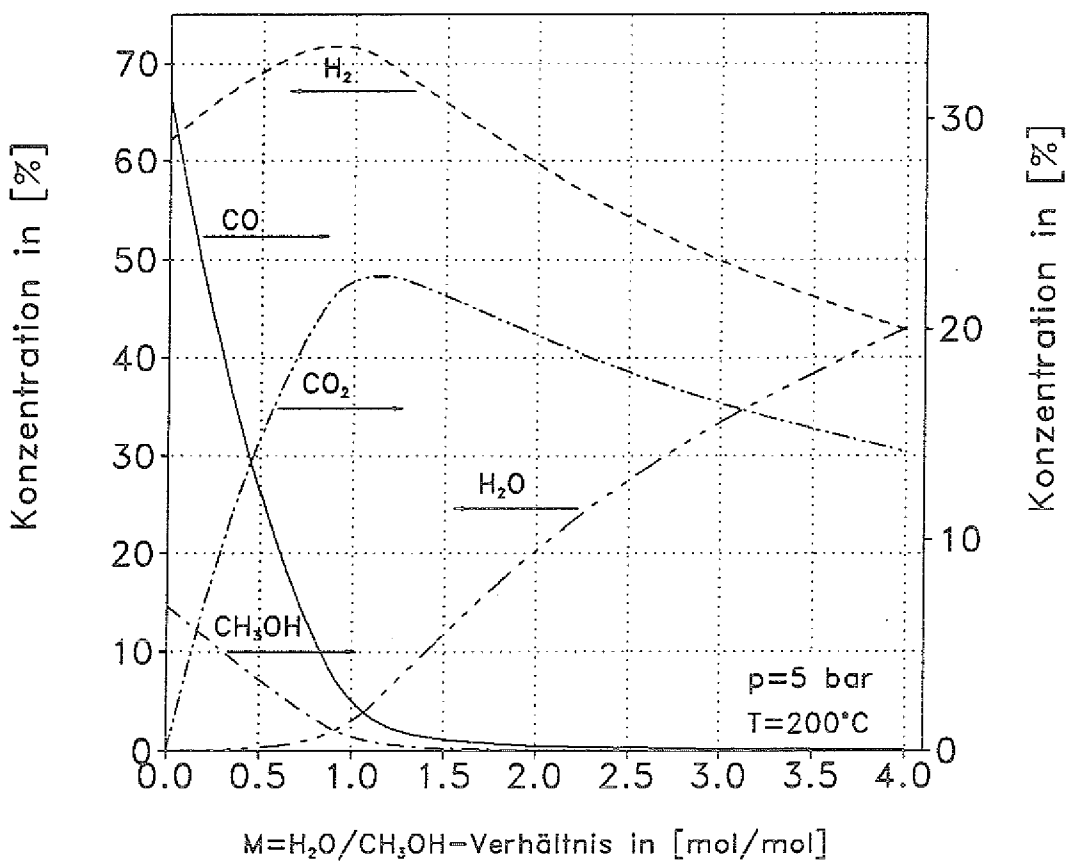


Bild 5-3: Produktgaszusammensetzung bei der Reformierung in Abhängigkeit vom molaren Wasser/Methanol-Verhältnis 'M' (thermodynamisches Gleichgewicht)

Die Variation des molaren Wasser/Methanol-Verhältnisses (M) zeigt, daß bei einer Reaktionstemperatur von 200°C der Kohlenmonoxidgehalt von 31% (nur Methanol-Spaltung M=0) auf 0,065 % (M=4) reduziert werden kann. Gleichzeitig mit der Reduktion des CO-Gehaltes wird auch die Umsetzung des Methanols begünstigt, sodaß der Anteil des nicht umgesetzten Methanols auf unter 70 ppm fällt. Der volumetrische Anteil von Wasser im Produktgas nimmt von 3,1% (M=1) auf 43% (M=4) zu, so daß für M=4 und einem Druck von 5 bar bei Temperaturen unterhalb von 120°C Kondensation auftritt. Die Erhöhung des Wasser/Methanol-

Verhältnisses kann jedoch auch im Hinblick auf das Gesamtsystem nicht in beliebigem Maße vorgenommen werden, da das überstöchiometrisch (M>1) eingebrachte Wasser erhitzt, verdampft und auf die Reaktionstemperatur überhitzt werden muß. Dieser zusätzliche Energieaufwand, dem als Nutzen der reduzierte Kohlenmonoxidgehalt gegenübersteht, vermindert den Wirkungsgrad des Reformers, so daß hier ein Kompromiß zwischen niedrigem CO-Gehalt im Produktgas und überstöchiometrischem Wasseranteil im Edukt gefunden werden muß. Aufgrund der exponentiellen Abnahme des Kohlenmonoxidgehalts mit ansteigendem Wasser/Methanol-Verhältnis kann ein Wasserüberschuß von 30% (M=1,3) als geeignet angesehen werden.

Die Variation der Temperatur bei 30%igem Wasserüberschuß und einem Systemdruck von 5 bar zeigt, daß der Kohlenmonoxidgehalt von 0,5% bei 180°C bis auf 6,7% bei 400°C ansteigt.

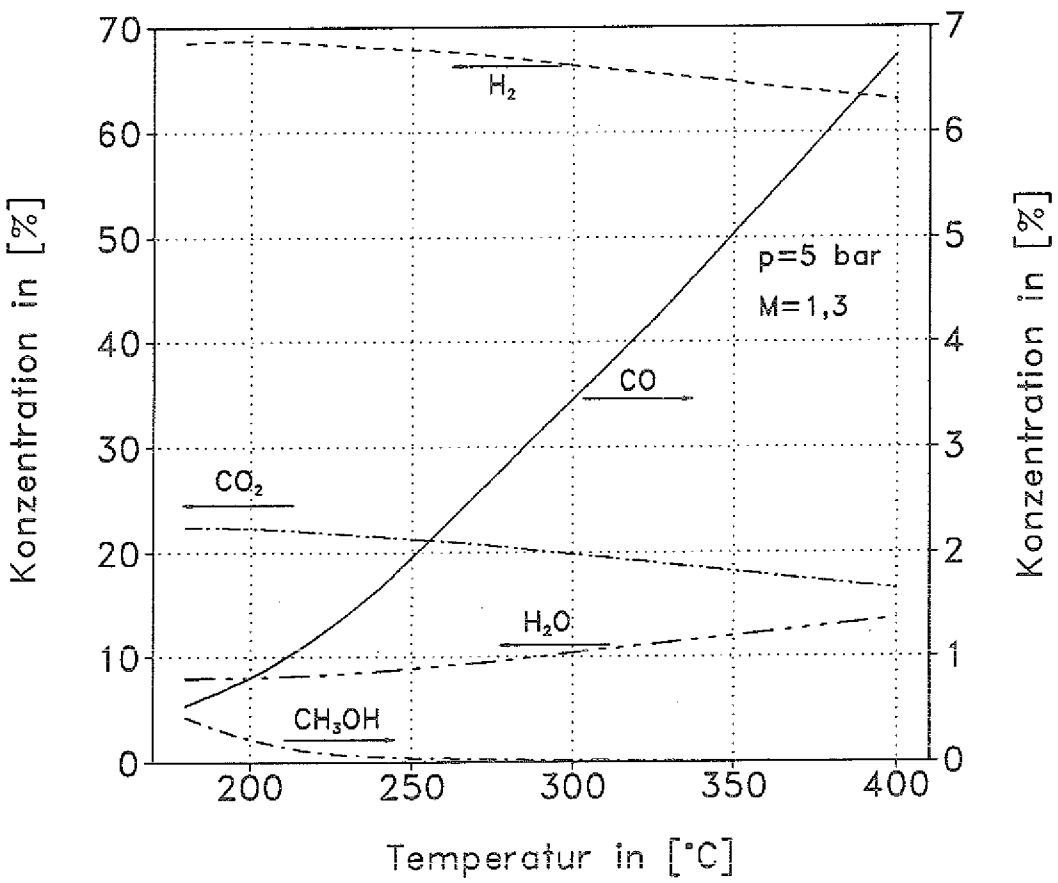


Bild 5-4: Produktgaszusammensetzung bei der Methanol-Reformierung in Abhängigkeit der Temperatur (thermodynamisches Gleichgewicht)

Die maximale Wasserstoffausbeute wird bereits bei einer Reaktionstemperatur von 200°C erreicht. Mit ansteigender Temperatur wird die exotherme Wassergas-Reaktion behindert. Der Methanolgehalt sinkt mit zunehmender Temperatur von 0,1% bei 200°C auf 0,02% bei 300°C, da die endotherme Spaltungsreaktion begünstigt wird. In diesem Fall muß ein Kompromiß zwischen hohem Methanolumsatz und niedrigen Kohlenmonoxidkonzentrationen gefunden werden, wobei die Temperaturen im Hinblick auf das Gesamtsystem so niedrig wie möglich sein sollten.

Betrachtet man die Abhängigkeit des thermodynamischen Gleichgewichts der Methanolreformierung vom Druck, so stellt man fest, daß die Änderung der Konzentrationen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid im Produktgas nur wenig vom Druck (1 bar bis 6 bar Absolutdruck) beeinflußt werden. Um den Methanolumsatz zu begünstigen, sollte ein geringes Druckniveau (<6 bar) für die Experimente gewählt werden.

Ausgehend von den vorgestellten Ergebnissen ist es sinnvoll, bei der Auswahl der Temperatur (T=200°C bis 250°C), des Wasser/Methanol-Verhältnisses (M=1,3) und des Drucks (p<6 bar) die thermodynamisch günstigen Bereiche zu berücksichtigen, obwohl die Gleichgewichtsbetrachtungen die Selektivität der Katalysatoren und dementsprechend die kinetische Hemmung von Reaktionen nicht einbeziehen. Anhand der dargestellten Gleichgewichtsberechnungen wird deutlich, daß der Kohlenmonoxidgehalt eine kritische Größe in Bezug auf die Brenngaserzeugung für Niedertemperatur-Brennstoffzellen darstellt. Die Limitierung des CO-Gehaltes auf 3% für die phosphorsaure Brennstoffzelle kann nach dem thermodynamischen Gleichgewicht durch eine entsprechende Wahl der Reaktionsbedingungen eingehalten werden, wohingegen eine Konzentration von 100 ppm Kohlenmonoxid (für die PEMFC) im Produktgas nach den dargestellten Berechnungen nicht zu erreichen ist.

5.1.3 Möglichkeiten zur Reduktion der Kohlenmonoxidkonzentration

Aus der Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichte in Kapitel 5.1.2 ergibt sich, daß keine der drei betrachteten Reaktionen einen Kohlenmonoxidgehalt von weniger als 100 ppm sicherstellen kann. Für die Kombination eines Methanolreformers mit einer Polymermembran-Brennstoffzelle muß daher eine separate Gasnachbehandlung zur Reduktion des Kohlenmonoxidgehalts erfolgen, wenn vorausgesetzt wird, daß die Reformierungsreaktion bis zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts abläuft. Die Möglichkeiten zur Umwandlung von Kohlenmonoxid in für die Brennstoffzelle inerte Verbindungen sind im folgenden dargestellt.

- ***Umwandlung von Kohlenmonoxid mit Wasser in Kohlendioxid und Wasserstoff***

Dem Reformierungsreaktor wird ein weiterer Reaktor nachgeschaltet, in dem an einem geeigneten Katalysator (z.B.: Kupfer/Zink-Katalysator) bei niedrigen Temperaturen und einem Wasserüberschuß die Wassergas-Reaktion (Reaktion III) abläuft. Da in dieser Reaktion das Kohlenmonoxid mit Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt wird, besteht aufgrund des hohen Wasserstoffpartialdrucks des aus dem Reformer austretenden Gases bereits eine Hemmung der Reaktion in Richtung einer vollständigeren CO-Umwandlung. Als positiv ist zu bewerten, daß pro Mol Kohlenmonoxid ein Mol Wasserstoff entsteht und dieser Wasserstoff in der Brennstoffzelle in Strom und Wärme umgesetzt werden kann.

Bei der Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts in Kapitel 5.1.2 für die Reformierungsreaktion befand sich sowohl die Reaktion der Methanol-Spaltung als auch die der Wassergas-Reaktion im Gleichgewicht, so daß für die Sicherstellung der gewünschten CO-Konzentration eine merkliche Änderung der Reaktionsbedingungen erfolgen muß. Für eine

Reaktionstemperatur von 200°C und ein Wasser/Methanol-Verhältnis von M=1,3 wird ein Gleichgewichtswert für Kohlenmonoxid von 0,81% erreicht. Wird die Reaktionstemperatur weiter abgesenkt, so ist damit zu rechnen, daß die Aktivität der für die Wassergas-Reaktion selektiven Katalysatoren stark gemindert wird. Dieser Rückgang der Aktivität bedeutet ein Ansteigen des notwendigen Katalysatorvolumens und -gewichts. Eine Erhöhung des Wasser/Methanol-Verhältnisses auf M=4 bewirkt bei einer Reaktionstemperatur von 200°C einen CO-Gehalt von 650 ppm. Somit liegen die Reaktionsbedingungen der Wassergas-Reaktion, die einen CO-Gehalt von weniger als 100 ppm sicherstellen können, entweder in einem für die Katalysatoren nicht geeigneten Temperaturbereich (T<<200°C), oder der im Eduktstrom erforderliche Wassergehalt (M>>1) mindert den energetischen Wirkungsgrad der Reformereinheit und damit des Gesamtsystems. Aus diesen Gründen ist die Wassergas-Reaktion als einziger Gasnachbehandlungsschritt nicht ausreichend, kann jedoch möglicherweise in Kombination mit einem der im folgenden vorgeschlagenen Reaktionen zum gewünschten Ergebnis führen.

- *Oxidation von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff zu Kohlendioxid*

In einem zusätzlichen, dem Reformer nachgeschalteten Reaktor wird an einem edelmetallhaltigen Katalysator (z.B.: 1% Platin auf Aluminiumoxid) das Kohlenmonoxid mit Sauerstoff bei ca. 150°C selektiv zu Kohlendioxid umgesetzt.

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \Longleftrightarrow CO_2 \qquad \Delta H_{R(T=473K)} = -283{,}7 \text{ kJ/mol}$$

Hierbei muß sichergestellt sein, daß ein stark unterstöchiometrisches Luftverhältnis eingestellt wird, da sonst ein Teil des Wasserstoffs oxidiert wird oder sogar die Zündgrenzen des Gasgemischs erreicht werden. Die Berechnungen von AMPHLETT et al. (1992) haben gezeigt, daß die erforderliche Katalysatormenge zur Reduktion des CO-Gehalts auf Werte unter 20 ppm in starken Maße von dem Systemdruck und der Kohlenmonoxid-Konzentration des Reformergases abhängt. Für die Produktion einer Wasserstoffmenge mit einem Energieinhalt (Heizwert) von 60 Kilowatt in einem Methanolreformer, nennt AMPHLETT ein Katalysatorgewicht für die selektive CO-Oxidation in einem separaten Reaktor von 21 bis 26 Kilogramm.

Nach Experimenten von GOTTESFELD/PAFFORD (1988) und LEMONS (1990) kann die selektive Oxidation des Kohlenmonoxids auch in der Brennstoffzelle direkt erfolgen. Für ein Brenngas mit einem CO-Gehalt von 1% kann die Zugabe von 2% Sauerstoff zu einer Reduktion auf die erwünschte Kohlenmonoxid-Konzentration von 100 ppm führen. Obwohl die selektive Oxidation von adsorbiertem CO an einer Platinoberfläche erst bei Temperaturen oberhalb von 100°C stattfindet, ist es möglich (bei Potentialen von 0 Volt gegenüber der Normalwasserstoff-Elektrode) daß Kohlenmonoxid bereits bei der Betriebstemperatur der PEM-Brennstoffzelle (ca. 80°C) mit Sauerstoff auf der Anode oxidiert wird. Nach AMPHLETT et al. (1992) kann die direkte Lufteinblasung in eine Polymermembran-Brennstoffzelle jedoch zu einer Schädigung der Membran führen.

Im Hinblick auf eine gewichtsmäßige Optimierung des Gesamtsystems ist die direkte Oxidation des adsorbierten Kohlenmonoxides im Anodenraum der Brennstoffzelle sehr attraktiv. Solange

jedoch die korrosive Wirkung der Lufteinblasung in den Anodenraum und damit die Wirkung auf die Langzeitstabilität der Brennstoffzelle nicht geklärt ist, muß die vorgeschaltete Oxidation des Kohlenmonoxids in einem separaten Reaktor vorgezogen werden. Durch die Druckabhängigkeit der Oxidationsreaktion sind die in der Literatur angegebenen Katalysatorgewichte sehr hoch, so daß die Möglichkeit der selektiven Oxidation von Kohlenmonoxid an einem Edelmetallkatalysator im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter berücksichtigt wird.

- Selektive Umwandlung von Kohlenmonoxid in Methan

In großtechnischen Anlagen zur Wasserstofferzeugung aus fossilen Energieträgern wird im Anschluß an die Reformierungsreaktion eine aufwendige Gasnachbehandlung betrieben. Besondere Reinheit der Gase ist notwendig, wenn diese in einer Anlage zur Ammoniaksynthese verwendet werden sollen, da sauerstoffhaltige Komponenten den Katalysator schädigen und so die Wirtschaftlichkeit der Gesamtanlage vermindern. Die in der Industrie verwendeten Gasreinigungsstufen beinhalten auch einen Methanisierungsschritt (TOPSOE 1990), in dem eine Reduktion des Kohlenmonoxidgehalts von 0,4% auf 1 ppm möglich ist. Die Umwandlung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff zu Methan und Wasser wird durch Reaktionsgleichung 1 in Kapitel 5.1.1 beschrieben. Die Methanbildung kann jedoch nicht nur aus Kohlenmonoxid erfolgen, sondern auch aus Kohlendioxid (Reaktionsgleichung 2, Kapitel 5.1.1). Ein Vergleich der Freien Reaktionsenthalpien zeigt, daß nach der Thermodynamik die Methanisierung von Kohlenmonoxid gegenüber der Methanisierung von Kohlendioxid bevorzugt ist. Versuche von MILLS und STEFFGEN (1973) bestätigen, daß die Methanisierung von Kohlendioxid in Gegenwart von Kohlenmonoxid nicht einsetzt, während CAMPBELL et al. (1970) für diese Abhängigkeit einen Grenzwert von 200 bis 300 ppm Kohlenmonoxid angeben.

Die Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichtswerte unter der Voraussetzung, daß keine Methanbildung aus Kohlendioxid stattfindet, führen auf extrem geringe Kohlenmonoxidgehalte. Für ein typisches Reformergas (siehe Kapitel 5.2.2) mit 3,36% Kohlenmonoxid, 73,84% Wasserstoff und 22,8% Kohlendioxid ergibt sich nach der Methanisierungsstufe (T=220°C bis 260°C) ein CO-Gehalt im Bereich von Millionstel ppm. Aus den genannten Aussagen und rechnerischen Ergebnissen kann abgeleitet werden, daß der Einsatz einer separaten Methanisierungsstufe zur Entfernung des Kohlenmonoxids aus dem Produktgas der Methanol-Reformierung möglich ist. Der Richtwert von 100ppm Kohlenmonoxid im Brenngas kann aus thermodynamischer Sicht problemlos erreicht werden, wobei jedoch durch Experimente (siehe auch Kapitel 5.2.2.5) die Annahme, daß in Gegenwart von Kohlenmonoxid keine Methanisierung von Kohlendioxid stattfindet, überprüft werden muß.

5.1.4 Katalysatoren

Die bei der Umsetzung von Methanol und Wasser zu wasserstoffreichen Synthesegasen verwendeten Katalysatoren bestehen zumeist aus einer Kombination verschiedener Metalloxide um die Anforderungen bezüglich Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität zu erfüllen.

In Abwesenheit eines Katalysator beginnt die Methanolspaltung (Reaktion II) bei 700°C, wohingegen unter Anwesenheit eines geeigneten Katalysators die Reaktion schon unterhalb von 300°C stattfindet (KASAOKA/SHIRAGA 1990). Die Reformierungsreaktion (Reaktion I) findet nach DÜMPELMANN (1989) bereits ab 150°C an kupferhaltigen Niedertempertur-Katalysatoren statt, während für die partielle Oxidation (Reaktion IV) edelmetallhaltige Katalysatoren bei Temperaturen oberhalb von 300°C eingesetzt werden.

Für die Reformierungsreaktion sind Katalysatoren aus Kupferoxid, Zinkoxid, Chromoxid, Nickeloxid, Platinoxid sowie andere Metalle der VIII. Nebengruppe aktiv. Die optimale Nutzung der katalytischen Eigenschaften dieser aktiven Metalle bzw. deren Oxide erfordert eine feine Verteilung auf einer möglichst großen Oberfläche. Aus diesem Grund werden Trägermaterialien (z.B.: Al_2O_3, TiO_2, SiO_2) verwendet, die eine strukturfördernde Wirkung ausüben und so das Sintern der aufgebrachten Metalle verhindern. Die Trägermaterialien vergrößern die Kontaktfläche mit den Reaktanden und besitzen keine katalytische Aktivität.

Die Selektivität des Katalysators hängt nicht nur von den Reaktionsbedingungen sondern auch in großem Maße von dessen Zusammensetzung ab. Bei der industriellen Verwendung von Katalysatoren zur Wasserstoffherstellung aus Methanol nehmen aufgrund ihrer hohen Aktivität bei niedrigen Temperaturen Kupferoxid, Zinkoxid und Chromoxid auf Aluminiumoxid einen großen Marktanteil ein. Weiterhin bestehen diese Katalysatoren aus Nichtedelmetallen, so daß die Preise durch das umfassende Rohstoffangebot vergleichsweise niedrig sind. Im Hinblick auf die in Kapitel 5.1.2 dargestellten thermodynamisch günstigen Bereiche und die Eigenschaften bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird eine Beschränkung der nachfolgenden Katalysatortests auf die Verwendung von kommerziell verfügbaren Katalysatoren mit den genannten Materialien vorgenommen.

Niedertemperatur-Katalysatoren zeigen zeitabhängige Deaktivierungserscheinungen, die verschiedene Ursachen haben können. Sie reagieren sehr empfindlich auf katalysatorspezifische Verunreinigungen im Eduktstrom und die katalytisch aktiven Zentren auf der Oberfläche verändern sich in Abhängigkeit der Betriebszeit. Nach MEYER (1978) verursachen 800ppm Ethanol oder Isobutanol im Eduktstrom bei einem Kupfer/Zink-Katalysator einen Aktivitätsverlust von 75%. Diese Deaktivierung ist jedoch reversibel und kann durch die Verwendung hochreinen Methanols wieder aufgehoben werden. KESTER et al. (1975) beschreiben ebenfalls für die Reformierung eines Methanol/Wasser-Gemischs, welches geringe Mengen Ethanol und Isobutanol enthält, eine Verringerung des Methanolumsatzes von 95% auf 75% in einem Zeitraum von 120 Stunden. Eine weitere Deaktivierungsursache für Kupfer/Zink-Katalysatoren ist nach BARTON und POUR (1980) im Wasser/Methanol-Verhältnis zu suchen. Der stabilste Katalysatorzustand liegt nach Meinung der Autoren für den Fall vor, daß das molare Verhältnis 'M' größer als zwei ist. Nach FRIE (1967) wurden im Kondensat des nicht umgesetzten Methanols und Wassers auch Auswaschungen aus V2A-Rohrleitungen (Fe, Cr, Ni) sowie aus dem Katalysator selbst (Zn) gefunden, die ebenfalls einen Verlust an Aktivität verursachen können. Diese Problematik gewinnt in Zusammenhang mit der Kombination eines Methanolreformers und einer Polymermembran-Brennstoffzelle noch zusätzlich an Bedeutung (siehe Kap.4.1.4).

5.2 Experimente

Aufgrund der Gleichgewichts-Berechnungen und der in der Literatur publizierten Ansätze zur Reaktionskinetik der Methanolreformierung wird deutlich, daß die zu erwartende Produktgasqualität maßgeblich von den Reaktionsbedingungen und den eingesetzten Katalysatoren abhängt. Im Gegensatz zu den in der Literatur angegebenen Betriebspunkten oder Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus bei differentieller Betriebsweise, sollen anhand einer umfassenden Variation der Reaktionsparameter die Einflüsse auf die erzeugbare Wasserstoffmenge und die resultierende Produktgasqualität aufgezeigt werden. Das Ziel der Versuche ist es, eine Charakterisierung der Katalysatoren unter den Randbedingungen für die Brenngasversorgung einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle, in einem Reaktor mit idealisierter Wärmeeinbringung vorzunehmen. Die sich hieraus ergebenden Konsequenzen werden in einem weiteren Schritt anlagentechnisch in einen Maßstab übertragen, der die Gasversorgung der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Brennstoffzelle sicherstellen kann und die für das Gesamtsystem angestrebte Wärmeeinbringung durch einen Katalytbrenner berücksichtigt.

5.2.1 Parametervariation und Katalysatorauswahl

Zur Beurteilung der ausgewählten Katalysatoren wird eine Parametervariation für die Größen

- Reaktionstemperatur,
- Katalysatorbelastung und
- Druck

vorgenommen. Es wird eine Vorauswahl von vier Katalysatoren getroffen, die nach Angaben der Hersteller bereits bei niedrigen Temperaturen eine hohe Aktivität aufweisen und zusätzlich eine hohe Selektivität für die Wassergas-Reaktion (Reaktion III) und somit für niedrige Kohlenmonoxidgehalte im Produktgas besitzen.

5.2.1.1 Apparativer Aufbau

Für die Untersuchung der Katalysatoren wurde eine Versuchsanlage (Bild AII-2, Anhang II) konzipiert, die es gestattet, eine Veränderung der einzelnen Reaktionsparameter im Sinne der Aufgabenstellung durchzuführen. In Bild 5-5 ist eine Prinzipskizze der Laboranlage dargestellt.

Das flüssige Methanol/Wasser-Gemisch wird durch eine Pumpe in den Verdampfer gefördert und im nachfolgenden beheizten Rohrreaktor in Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid umgewandelt. Das Produktgasgemisch, welches neben nicht umgesetztem Methanol, Wasser und Nebenprodukte enthalten kann, wird in einem Wärmetauscher abgekühlt, um die kondensierbaren Komponenten abzutrennen. Von dem in einem Abscheider separierten Kondensatstrom werden in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und einer Analyse unterzogen. Der gasförmige Produktgasstrom wird in Abständen von 20 Minuten mittels eines Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) analysiert, um Veränderungen

in der Gaszusammensetzung für die Komponenten Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan in Abhängigkeit der Reaktionsparameter sichtbar zu machen.

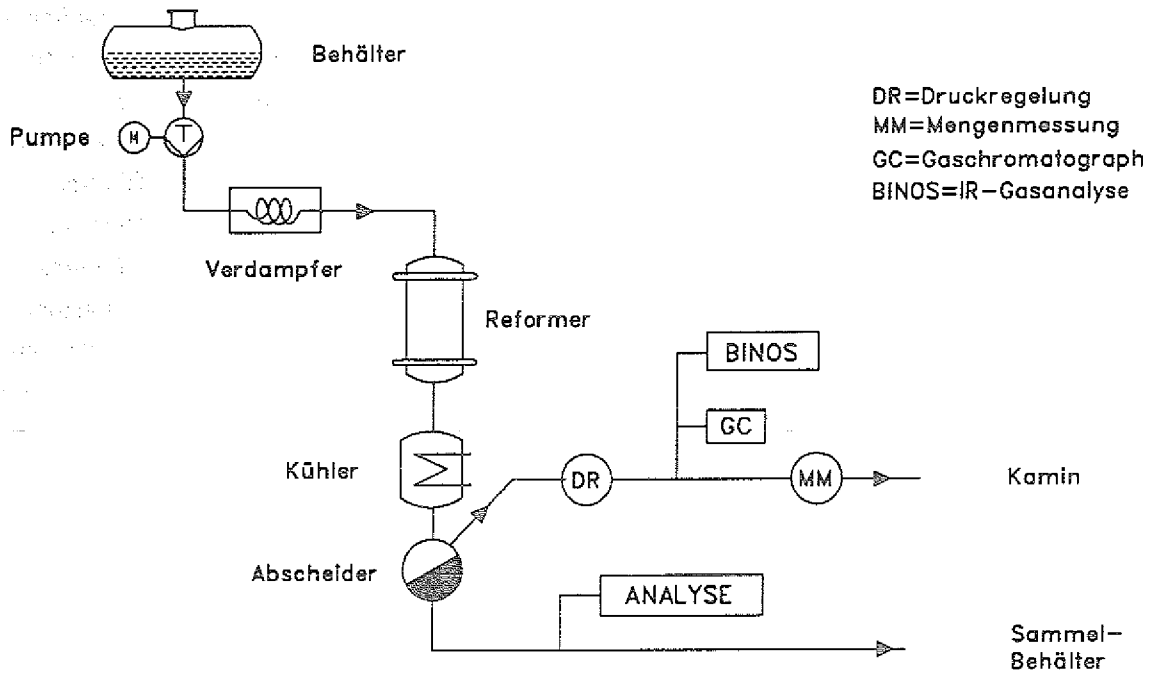


Bild 5-5: Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Charakterisierung der Katalysatoren

Wie bereits im Kapitel Thermodynamik ausgeführt, sind die bei der Methanolreformierung ablaufenden Reaktionen mit einer Wärmetönung verbunden. Es bietet sich im experimentellen Versuchsstadium an, mehrere unabhängig voneinander regelbare Heizungen zu verwenden, wodurch es möglich wird, örtlich begrenzt Wärme an den Stellen zuzuführen, wo die endotherme Gesamtreaktion dies erfordert. Durch die idealisierte Form der Wärmeeinbringung kann eine konstante Temperatur in der Mitte der Katalysatorschüttung eingestellt werden, so daß nur ein radialer Temperaturgradient auftritt. Die Zuordnung der experimentellen Ergebnisse kann somit auf eine definierte Bezugstemperatur erfolgen. Der Rohrreaktor wurde aus diesem Grund mit fünf unabhängigen elektrischen Widerstandsheizungen auf der Rohraußenseite ausgestattet, die über fünf Thermoelelemente und die entsprechendenden Regler angesteuert werden können. Die für das Reaktionssystem als Bezugsgröße aufgenommenen Temperaturen werden in der Katalysatorschüttung gemessen. Die Anordnung der sechs Thermoelemente in der Schüttung zeigt Bild AII-3 (Anhang II).

5.2.1.2 Systembilanzierung

Zur vollständigen Bilanzierung aller Molenströme ist die Feststellung der Mengen und der Zusammensetzung aller ein- und austretenden Stoffströme notwendig.

Edukte

Der von der Pumpe geförderte Volumenstrom '$\dot{V}_P$' kann aus einer Förderkennlinie errechnet werden. Die für die Berechnung des Gesamtmassenstroms notwendige Messung der Dichte 'ρ_G' erfolgt mit Schwebekörpern. Für die Versuche wurde eine Wasser/Methanol-Mischung mit einem molaren Verhältnis von 1,3 Mol Wasser auf 1 Mol Methanol (dies entspricht 57,79 Gewichtsprozent Methanol und 42,21 Gewichtsprozent Wasser) verwendet. Die Eingangsmolenströme werden wie folgt berechnet:

$$\dot{n}_{MeOH} = \frac{\xi_{MeOH} \cdot \rho_G \cdot \dot{V}_P}{M_{MeOH}} \qquad \dot{n}_{H2O} = \frac{\xi_{H2O} \cdot \rho_G \cdot \dot{V}_P}{M_{H2O}} \tag{19}$$

Die Gewichtsanteile der Einzelkomponenten 'ξ_{MeOH}' und 'ξ_{H2O}' am Gesamtgemisch werden durch einen Gaschromatographen (Einspritzung in flüssiger Form) kontrolliert.

Produkte

Der aus dem Reaktor austretende Produktgasstrom wird im Kondensatabscheider in zwei Ströme mit unterschiedlichen Aggregatzuständen aufgeteilt:

Gasstrom: Der Volumenstrom des trockenen Produktgases wird mittels thermischer Massendurchflußmesser und einer konventionellen Gasuhr mit manueller Zeitmessung (Dauer ca. 1 Stunde) bestimmt. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse unabhängig von Umgebungseinflüssen zu gewährleisten, erfolgt eine Umrechnung der gemessenen Werte auf einen definierten Normzustand (p=1013 mbar; T=273 K). Ein konstanter Gasstrom ($\dot{V}$=1,8 Nl/h) wird vor der Gasuhr zu Analysezwecken (Gaschromatograph mit WLD) abgezweigt. Unter der Voraussetzung, daß sich das zu analysierende Gasgemisch ideal verhält, erfolgt die Berechnung der austretenden Molenströme analog zu der in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Vorgehensweise. Die bei der GC-Kalibrierung festgestellte absolute Genauigkeit der Analysen beträgt für Wasserstoff und Kohlendioxid je 0,1 und für Kohlenmonoxid und Methan je 0.05 Volumenprozent. Die Nachweisgrenze für Kohlenmonoxid und Methan wurde durch Eichgasmischungen zu 500 ppm bestimmt.

Kondensat: Mit einem auf Methanol/Wasser-Gemisch kalibrierten Gaschromatographen kann die Kondensatzusammensetzung ermittelt werden, da Nebenprodukte nur in geringen Konzentrationen festgestellt wurden (siehe Kapitel 5.2.1.8). Die Berechnung der Molenströme für Wasser und Methanol erfolgt analog zu der des Eduktstroms.

Bilanzierung der Molenströme

Als Reaktoraustrittskomponenten treten neben nicht umgesetztem Methanol, Wasser und eventuellen Nebenprodukten nur folgende Produkte auf:

- Wasserstoff
- Kohlendioxid
- Kohlenmonoxid
- Methan

Die meßtechnisch erfaßten Ströme werden mit den oben beschriebenen Umrechnungsmethoden zu Elementbilanzen umgerechnet;

C-Bilanz: $\dot{n}'_{CH3OH} = \dot{n}''_{CO2} + \dot{n}''_{CO} + \dot{n}''_{CH3OH} + \dot{n}''_{CH4}$ (20)

H-Bilanz: $4\,\dot{n}'_{CH3OH} + 2\,\dot{n}'_{H2O} = 2\,\dot{n}''_{H2} + 4\,\dot{n}''_{CH4} + 4\,\dot{n}''_{CH3OH} + 2\,\dot{n}''_{H2O}$ (21)

O-Bilanz: $\dot{n}'_{CH3OH} + \dot{n}'_{H2O} = 2\,\dot{n}''_{CO2} + \dot{n}''_{CO} + \dot{n}''_{CH3OH} + \dot{n}''_{H2O}$ (22)

Hiermit können eventuelle Bilanzdefizite und deren Auswirkungen auf die abgeleiteten Beurteilungsgrößen aufgedeckt werden.

5.2.1.3 Charakterisierung der eingesetzten Katalysatoren

Die Aktivität und Selektivität der verwendeten Katalysatoren wird maßgeblich von der jeweiligen Zusammensetzung, d.h den katalytisch aktiven Materialien, bestimmt. Für die Katalysatoren beziehungsweise. deren Schüttung im integralen Rohrreaktor können folgende Zusammensetzungen und geometrische Daten angegeben werden:

Typ	A	B	C	D
Zusammensetzung [Gew.%]	$CuO/ZnO/Al_2O_3$?/?/?	$CuO/ZnO/Al_2O_3$?/?/?	$CuO/ZnO/Al_2O_3$ 40 / 20 / 40	$CuO/Cr_2O_3/C$ 78 / 20 / 2
Geometrische Pellet-Daten				
Pellethöhe [mm]	2,5	2,3	3,0	3,2
Pelletdurchmesser [mm]	2,5	4,5	5,0	3,2
Dichte [kg/l]	1,88	2,00	1,88	3,72
Katalysator-Schüttung				
Kat.Masse [g]	189	178	190	339
Durchmesser [mm]	25	25	25	25
Höhe [mm]	335	335	335	335
Dichte [kg/l]	1,15	1,08	1,16	2,07
Lückenvolumen [%]	38,8	45,9	38,3	44,5

?=keine Herstellerangaben verfügbar

Tabelle 5-3: Zusammensetzung und charakteristische Größen der Katalysatoren und der Schüttung

Im weiteren Verlauf der Diskussion wird die Berücksichtigung der Schüttdichte eine Rolle spielen, da die erzeugbare Wasserstoffmenge auf das Volumen der Katalysatorschüttung und nicht auf das Gewicht des eingesetzten Katalysators bezogen wird. Aus diesem Grund muß bei der Betrachtung der Ergebnisse des Katalysators Typ 'D' berücksichtigt werden, daß dieser eine fast doppelt so hohe Schüttdichte gegenüber den drei anderen Katalysatoren aufweist. Dies hat zur Folge, daß die produzierbare Wasserstoffmenge bezogen auf das Reaktorvolumen hoch, bezogen auf das Katalysatorgewicht aber um die Hälfte geringer ist.

5.2.1.4 Aktivierung der Katalysatoren

Während der Reformierungsreaktion liegt Kupfer als Bestandteil der beschriebenen Katalysatoren in Form von metallischem Kupfer vor. Vor Beginn der Reformierung muß daher das im "frischen" Katalysator vorliegende Kupferoxid reduziert werden. Die Reduktion mit Wasserstoff kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$CuO + H_2 \Longleftrightarrow Cu + H_2O \qquad \Delta H = -78{,}87\ kJ/mol$$

Durch die Exothermie der Reaktion besteht die Gefahr von örtlichen Temperaturspitzen, die zu irreversiblen Rekristallisationen und damit zu einer Deaktivierung des Katalysators führen können. Aus diesem Grund wird bei allen vier Katalysatoren eine sehr langsame und damit schonende Reduktion nach Vorgabe des jeweiligen Herstellers durchgeführt, um eine unbeabsichtigte Schädigung des Katalysators vor Beginn der Reformierungsreaktion auszuschließen. Die Reduktion des Kupferoxids bei niedrigen Temperaturen (T<200°C), kleinen Wasserstoffpartialdrücken (φ_{H2}<3%) und Umgebungsdruck wird schrittweise durchgeführt. Der Beginn der Reduktion von Kupferoxid zu metallischem Kupfer setzt in Anwesenheit von reduzierend wirkenden Medien bei ca. 145°C ein. Die Überwachung der Gaszusammensetzung am Reaktoreintritt und -austritt erfolgt durch einen Gaschromatographen. Der Analysenvergleich des Ein- und Ausgangsstroms gibt Aufschluß über den Wasserstoffverbrauch und damit über den Fortgang der Reduktionsreaktion. Ist der Wasserstoffverbrauch abgeschlossen und keine Temperaturveränderung in der Katalysatorschüttung mehr zu beobachten, so wird der nächste Schritt durchgeführt.

Durch die Reduktion des Kupferoxids zu reinem Kupfer ergibt sich je nach Gewichtsanteil des Kupfers an der Katalysatormasse ein Gewichtsverlust (Für Typ A und B ist aufgrund fehlender Angaben keine Berechnung möglich; Typ C=8,1% Typ D=15,2% Gewichtsverlust).

Die Überwachung der Temperatur in der Schüttung erfolgte mittels der in Kapitel 5.2.1.1 beschriebenen Thermoelementanordnung. Bei der beschriebenen Thermoelementanordnung wird nur die Temperatur im Gasstrom oder am äußeren Pelletrand gemessen. Obwohl die Temperatur nicht direkt am aktiven Zentrum gemessen wird, kann in Kombination mit den beschriebenen Reduktionsbedingungen:

- niedriger Druck,
- geringer Wasserstoffgehalt und
- niedrige Katalysatorbelastung

von einer "schonenden" Reduktion ausgegangen werden. In Zusammenhang mit der Tatsache, daß bei keinem der vier Katalysatoren während der Reduktion eine Temperaturspitze im Gasstrom aufgrund der exothermen Reduktionsreaktion beobachtet wurde, kann somit eine Schädigung des Katalysators vor Beginn der Reformierung ausgeschlossen werden.

5.2.1.5 Einlaufverhalten und Stabilität

Unter Berücksichtigung der Gesamtsystemanforderungen und der Wechselwirkung zwischen Reformer und Brennstoffzelle sollte ein Reformierungskatalysator hinsichtlich der angestrebten Betriebsdauer folgenden Anforderungen genügen:

- hohe Aktivität bei gleichzeitiger Stabilität,
- keine Beeinflussung der Aktivität, Selektivität und Stabilität durch wechselnde Reaktionsbedingungen und
- Unempfindlichkeit gegen Verunreinigungen in Wasser oder Methanol.

Die Vollständigkeit der Erfüllung dieser aufgestellten Forderungen wird ein wichtiges Beurteilungskrterium in der Katalysatorauswahl darstellen. Um Aussagen über das Einlaufverhalten und die Stabilität der untersuchten Katalysatoren machen zu können, wurde ein Referenzpunkt mit folgenden Reaktionsbedingungen festgelegt:

Typ	A	B	C	D
Temperatur [°C]	240	240	200	240
Druck [bar]	5	5	5	5
Katalysatorbelastung KB [$l_{MeOH}/h*l_{Kat.}$]	1,18	1,18	1,18	1,18
Molverhältnis M [mol_{H2O}/mol_{MeOH}]	1,3	1,3	1,3	1,3

Tabelle 5-4: Referenzpunkt zur Feststellung des Aktivitätsverlusts

Dieser Referenzpunkt wurde nach jeder Variation der Reaktionsbedingungen eingestellt, um Veränderungen des Katalysatorverhaltens sichtbar zu machen. Für Katalysator 'C' wurde eine Referenztemperatur von 200°C gewählt, da es sich zeitlich um die erste Versuchsreihe handelte und der Katalysator bereits bei niedrigen Temperaturen eine hohe Aktivität aufwies. In den folgenden Versuchsreihen mit den übrigen Katalysatoren (A,B,D) mußte jedoch festgestellt werden, daß die Aktivität dieser Katalysatoren bei einer Referenztemperatur von 200°C zu gering und damit eine ausreichende Meßgenauigkeit nicht gewährleistet war, so daß für diese Katalysatoren eine Referenztemperatur von 240°C gewählt wurde.

In Bild 5-6 ist die Änderung der pro Liter Katalysator erzeugten Wasserstoffmenge unter den oben genannten Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit der Versuchsdauer dargestellt.

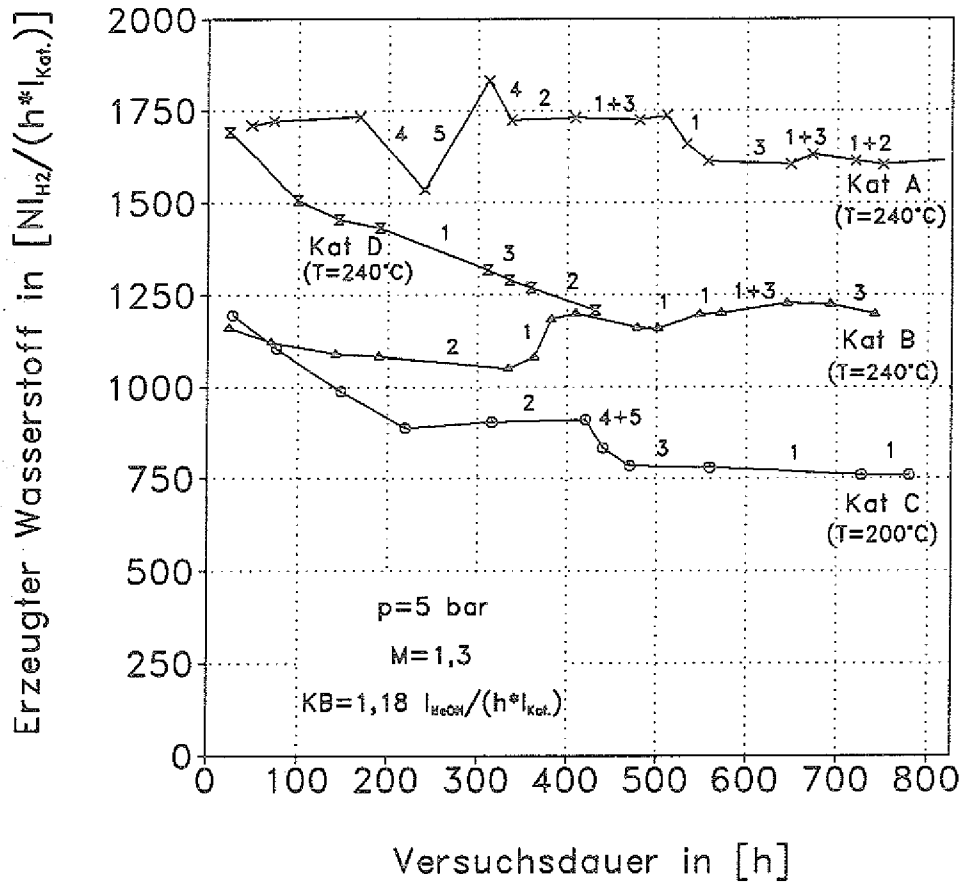


Bild 5-6: Erzeugte Wasserstoffmenge in Abhängigkeit der Versuchsdauer
(1=Temperaturvariation, 2=Druckvariation, 3=Variation der Katalsatorbelastung, 4=VerunreinigtesMethanol, 5=Umstellung auf Labor-Methanol)

Zu Beginn der Versuchsdauer konnte bei den Katalysatoren 'A' und 'C' ein plötzlicher und starker Aktivitätsverlust (für Katalysator 'C' wird in Bild 5-6 auf eine Darstellung verzichtet) beobachtet werden, der mit einem katalysatortypischen Einlaufvorgang nicht erklärt werden kann. Beide Vorgänge ereigneten sich nach der Umstellung auf eine neue Charge *Methanol*, so daß ein Zusammenhang zwischen dem verwendeten Methanol und dem starken Aktivitätsverlust vermutet wurde. Laut Analysenzertifikat des Herstellers besitzt das technische Methanol eine Reinheit von 99,9% bei einem maximalen Gehalt an Ethanol = 60 ppm, Essigsäure = 20 ppm und Aceton = 10 ppm. Diese Inhaltsstoffe können nach Angaben der Katalysatorhersteller in einer solchen Konzentration nicht für die Deaktivierung verantwortlich sein. Eine Analyse des verwendeten Methanols zeigte für die Versuchsreihe mit Katalysator 'C' einen Gehalt von ungefähr 1000 ppm Phenylmethanol, welcher mit hoher Wahrscheinlichkeit für die Deaktivierung verantwortlich ist. Für die Versuchsreihe mit Katalysator 'A' zeigte die Analyse des technischen Methanols einen Gehalt von ungefähr 1000 ppm 1-Methoxypropan-2-ol.

Festzuhalten bleibt, daß Kupfer/Zink-Katalysatoren sehr empfindlich auf geringe Verunreinigungen reagieren, dieser Vorgang jedoch für die hier festgestellten Verbindungen reversibel ist. Nach einer Erhöhung der Temperatur oder dem Umschalten auf reinen Stickstoff konnte zwischen zwei Referenzpunkteinstellungen ein Anstieg der Aktivität auf Werte oberhalb des Ausgangswertes beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung ist, daß es sich um eine reversible Adsorption/Desorption der Verunreinigung auf den aktiven Zentren des Katalysators handelt.

Der Katalysator Typ 'A' zeigt zwischen Beginn der Versuche und nach 800 Stunden kontinuierlichen Betriebs einen Aktivitätsverlust von 5,7%, wohingegen bei Typ 'B' durch die wechselnden Reaktionsbdingungen sogar eine Aktivitätszunahme von 3,2% beobachtet werden konnte. Die Abnahme der Aktivität über 780 Stunden führt bei Katalysator 'C' zu einer Gesamtabnahme von 35% beziehungsweise bei Katalysator 'D' zu einer Abnahme von 28,6% bei einer Versuchsdauer von 430 Stunden.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die Katalysatoren 'A' und 'B' die Forderung der hohen Aktivität bei gleichzeitiger Stabilität am besten erfüllen. Trotz des relativ hohen Aktivitätsverlusts von Katalysator 'C' wäre eine Verwendung in der Zusammenschaltung *Reformer-Brennstoffzelle* durchaus sinnvoll, da dieser Katalysator schon eine vergleichsweise hohe Aktivität bei einer Temperatur von 200°C aufweist. Der Einsatz von Katalysator 'D' erscheint attraktiv, wenn das entscheidende Beurteilungskriterium in der Baugröße des Reaktors besteht, da die produzierbare Wasserstoffmenge bezogen auf das Katalysatorvolumen hoch ist. Die entsprechende Katalysatormasse ist jedoch verglichen mit den Katalysatoren 'A' und 'B' (gegenüber Katalysator 'A' besteht eine Gewichtserhöhung um den Faktor 2,4) ebenfalls hoch, wobei zusätzlich die Deaktivierung zu berücksichtigen ist.

Allgemein muß bei der Verwendung von Methanol/Wasser-Gemischen in Verbindung mit Kupfer/Zink-Katalysatoren eine größtmögliche Reinheit der Edukte sichergestellt werden, um unerwünschte Deaktivierungserscheinungen zu verhindern.

5.2.1.6 Erzeugte Wasserstoffmenge pro Liter Katalysator

Neben der zuvor beschriebenen Stabilität ist die maximal produzierbare Wasserstoffmenge, bezogen auf das eingesetzte Katalysatorvolumen und die Katalysatormasse, von großer Bedeutung. Mit Reformergröße und Katalysatorgewicht pro installierter Brennstoffzellen-Leistung werden auch die Anlagenkosten maßgeblich von der Katalysatoraktivität beeinflußt. Für die Kombination von Reformer und Brennstoffzelle stellt die pro Liter- und Gramm-Katalysator produzierbare Wasserstoffmenge eine wichtige Zielgröße dar. Die Abhängigkeit der pro Liter Katalysator erzeugten Wasserstoffmenge in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur ist in Bild 5-7 dargestellt.

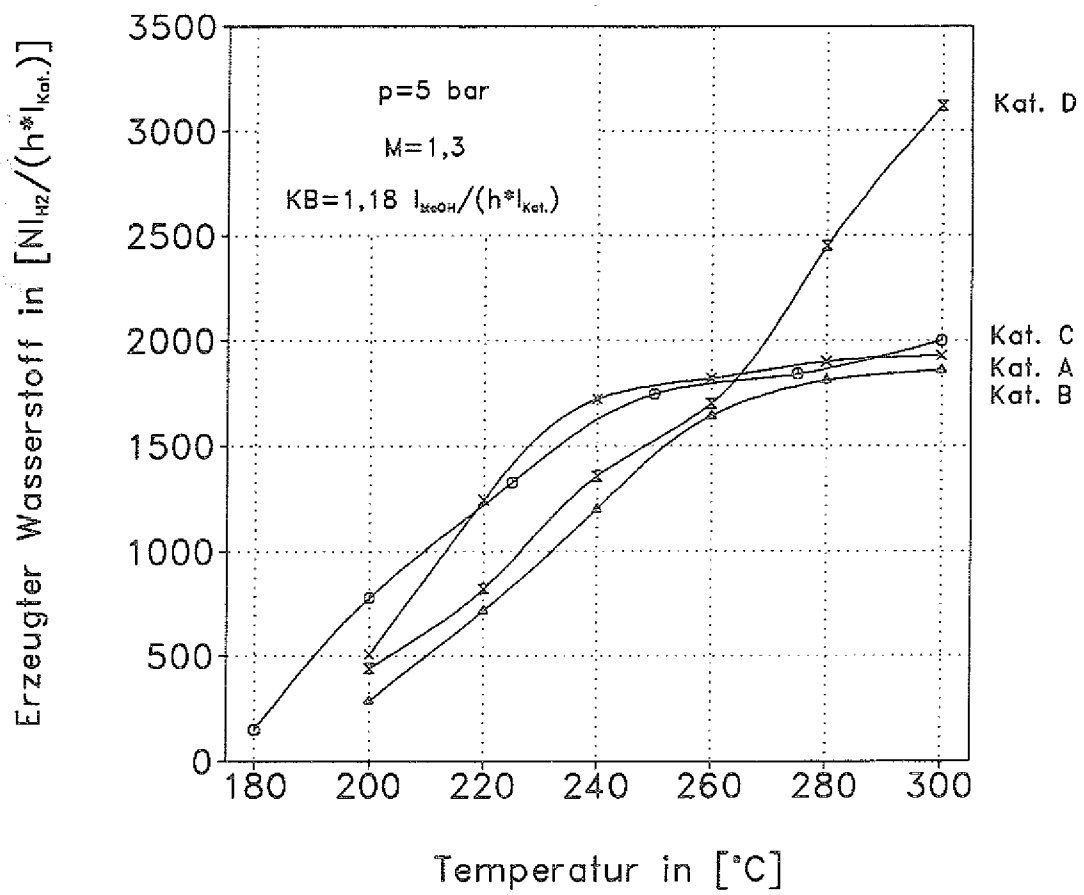


Bild 5-7: Erzeugter Wasserstoff in Abhängigkeit der Temperatur

Die bei der Berechnung der Simultangleichgewichte in Kapitel 5.1.2 erhaltenen Umsätze von Methanol bei niedrigen Temperaturen (X_{MeOH}=99,8% bei T=240°C) werden nicht erreicht, sodaß bei niedrigen Temperaturen ein "großer Abstand" zum thermodynamischen Gleichgewicht vorliegt.

Die pro Liter Katalysator im integralen Rohrreaktor erzeugte Wasserstoffmenge steigt für die Katalysatoren 'A'-'D' im Temperaturbereich zwischen 200 und 240°C um das Doppelte bis Vierfache an. Das beobachtete Verhalten läßt darauf schließen, daß im genannten Temperaturbereich kein Einfluß von Transportvorgängen auf die Reaktionsgeschwindigkeit vorhanden ist, so daß die Kinetik der Reaktion als der bestimmende Faktor angesehen werden kann. Bei Temperaturen oberhalb von 240 °C kann, aufgrund des hohen Methanolumsatzes (siehe hierzu auch Bild 5-10), die Wasserstoffproduktion für die Katalysatoren 'A' bis 'C' durch Stoffübertragungs-, Wärmeübertragungs- und Porendiffusionseffekte mitbestimmt werden, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht näher analysiert werden.

Das Verhalten von Katalysator 'D' im Temperaturbereich oberhalb von 260°C zeigt eine weitere starke Zunahme des pro Liter Katalysator produzierten Wasserstoffs. Dies liegt in der hohen Schüttdichte von Katalysator 'D' verglichen mit 'A' bis 'C' begründet. Führt man als Beurteilungsgröße für die Aktivität des Katalysators die Reaktionsgeschwindigkeit des

Wasserstoffs bezogen auf das Katalysatorgewicht ein, so ist die massenspezifische Aktivität dieses Katalysators um mehr als den Faktor zwei geringer.

Die Menge des erzeugten Wasserstoffs läßt sich bei konstanter Temperatur durch die Erhöhung der Katalysatorbelastung erheblich steigern. Zwischen der Steigerung des flüssigen Eduktstroms und der Gasgeschwindigkeit am Reaktoreintritt besteht ein linearer Zusammenhang. Die hydrodynamische Verweilzeit der Reaktionskomponenten im Reaktor verhält sich reziprok zur Gasgeschwindigkeit. Die Veränderung der Katalysatorbelastung und damit die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor kann eine Veränderung der Transportmechanismen zwischen der Gasphase und dem Katalysator bewirken (ROSAHL und GELBIN 1966).

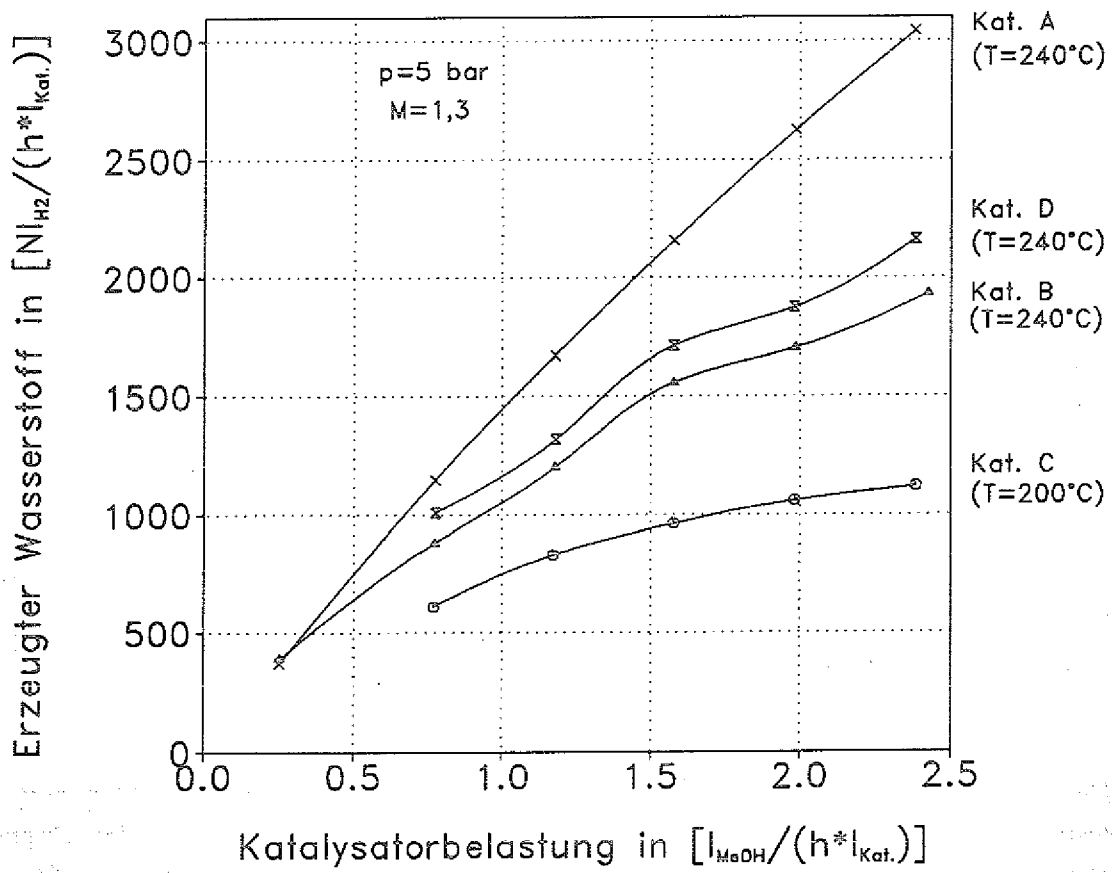


Bild 5-8: Erzeugter Wasserstoff in Abhängigkeit der Katalysatorbelastung

Eine Verdopplung des Eduktstroms von 0,8 auf 1,6 Liter flüssiges Methanol pro Liter Katalysator führt zu einer Vergrößerung der erzeugten Wasserstoffmenge um 58% ('C') bis 88% ('A'). Auffällig ist hierbei die lineare Zunahme des austretenden Gasstroms mit der Katalysatorbelastung für 'A', während 'B'-'C' eine geringere Steigerung aufweisen bei einem leicht degressiven Kurvenverlauf. So kann die erzeugte Wasserstoffmenge, im betrachteten Belastungsbereich pro Liter Katalysator für 'A' bei gleichbleibender Temperatur um fast eine Größenordnung gesteigert werden. Hierbei muß man berücksichtigen, daß mit steigender Katalysatorbelastung der Umsatz des eingebrachten Methanols (siehe Kapitel 5.2.1.7) für Katalysator 'A' linear abnimmt, welches einen unerwünschten Effekt im Sinne der Brennstoffausnutzung

sowie der Empfindlichkeit der Brennstoffzelle gegenüber nicht umgesetztem Methanol darstellt.

Nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs müßte neben der Abhängigkeit der erzeugbaren Wasserstoffmenge von der Temperatur und der Katalysatorbelastung auch eine Abhängigkeit vom Druck bestehen. Dieser Zusammenhang ist in Bild 5-9 dargestellt.

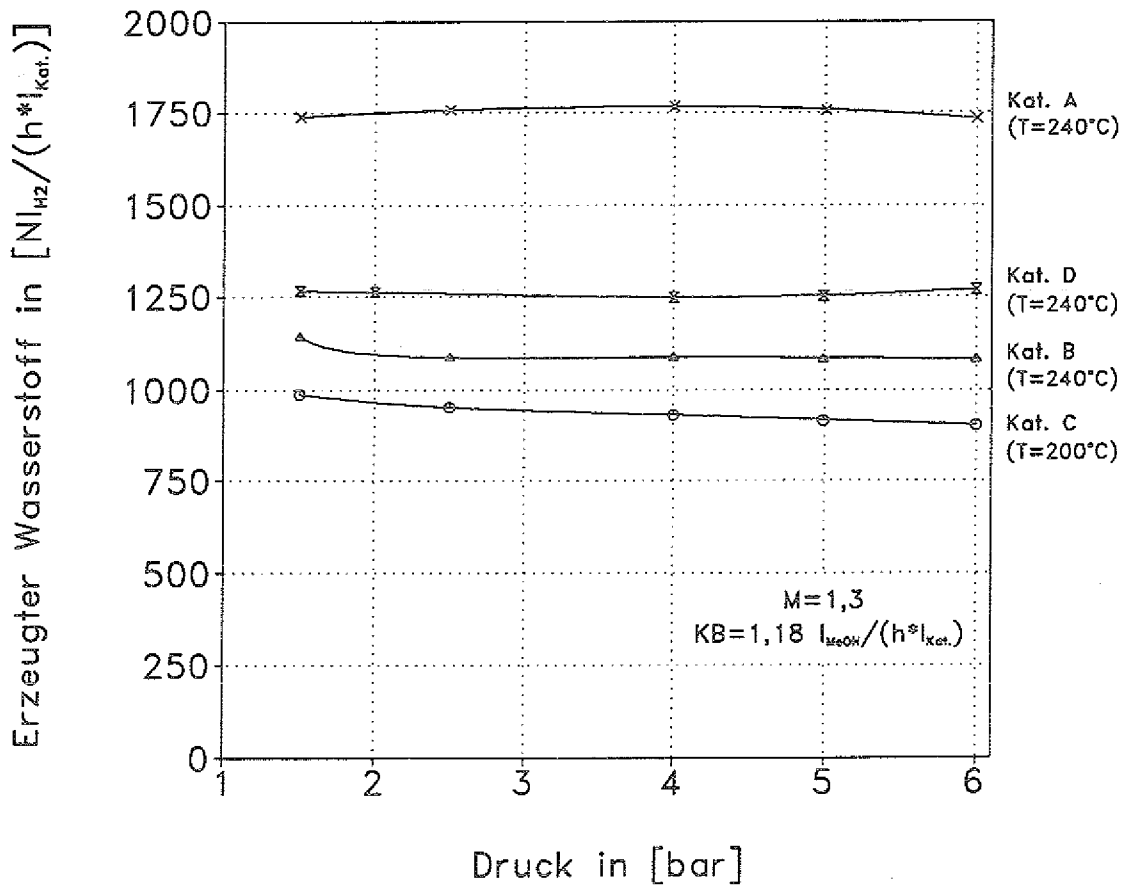


Bild 5-9: Erzeugter Wasserstoff in Abhängigkeit des Drucks

Im Druckbereich zwischern 1,5-6 bar Absolutdruck zeigt keiner der Katalysatoren 'A'-'D' eine nennenswerte Abhängigkeit der erzeugten Wasserstoffmenge vom eingestellten Druck.

Zusammenfassend ergibt sich, daß sowohl eine Erhöhung der Reaktionstemperatur als auch eine Erhöhung der Katalysatorbelastung eine erhebliche Steigerung der pro Liter Katalysator erzeugten Wasserstoffmenge bewirken, wohingegen eine Druckveränderung keinen nennenswerten Einfluß besitzt.

5.2.1.7 Methanolumsatz

Für den kombinierten Einsatz von Reformer und Brennstoffzelle in mobilen Systemen ist der Umsatz 'X_{MeOH}' des eingebrachten Methanols

$$X_{MeOH} = \frac{\dot{n}_{MeOH,ein} - \dot{n}_{MeOH,aus}}{\dot{n}_{MeOH,ein}} \cdot 100\% \qquad (23)$$

von großer Bedeutung. Für einen unproblematischen Brennstoffzellenbetrieb sollte der Methanolgehalt des Brenngases möglichst gering sein. Dies kann sichergestellt werden durch einen möglichst vollständigen Umsatz des Methanols bereits im Reformer oder durch die Auskondensation der nicht umgesetzten Edukte hinter dem Reformer mit anschließender Rückführung in den Reaktionsraum. Aus diesem Grund wurden sowohl Versuche mit 100%igem Methanolumsatz im Reformer als auch Versuche mit geringeren Umsätzen durchgeführt. Eine Bewertung der beiden vorgestellten Möglichkeiten wird im Anschluß an die Versuchsauswertung vorgenommen (Kapitel 5.2.1.9)

In Bild 5-10 ist der Zusammenhang zwischen Methanolumsatz und der Versuchstemperatur aufgetragen.

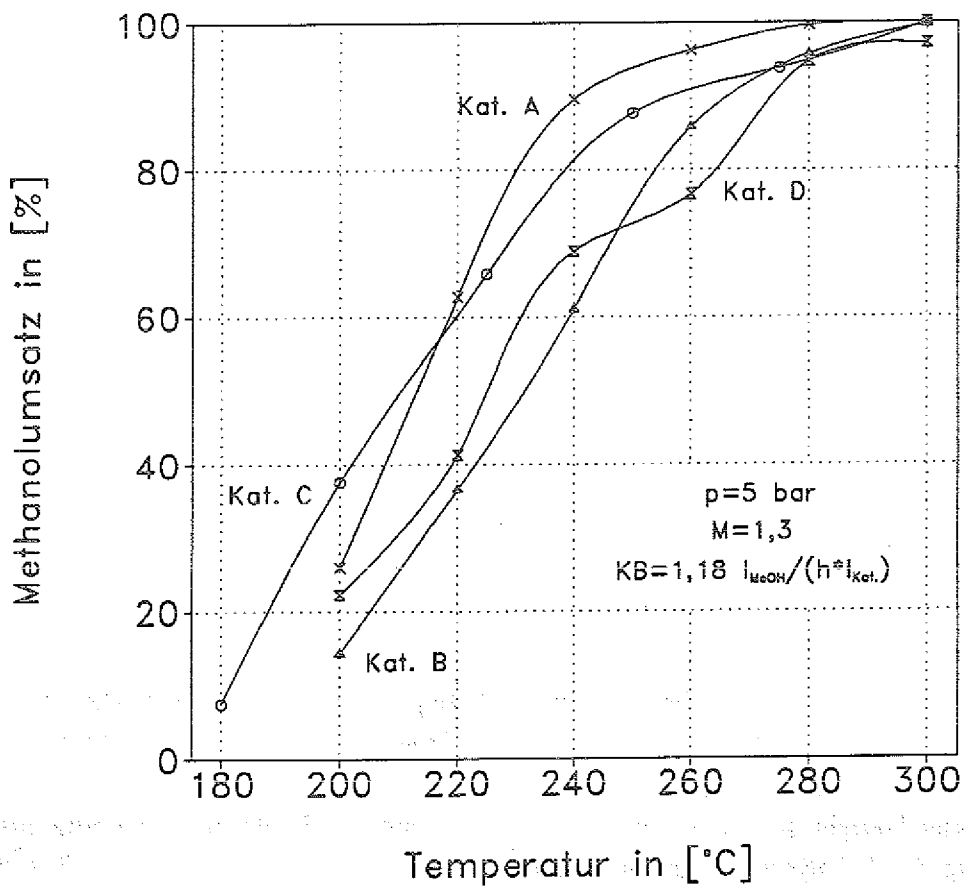


Bild 5-10: Methanolumsatz in Abhängigkeit der Temperatur

Man erkennt, daß hohe Umsätze (>95%) von den Katalysatoren 'A'-'D' bei der eingestellten Katalysatorbelastung erst bei Temperaturen oberhalb von 275°C erreicht werden. In Bezug auf die Randbedingungen der Brennstoffzelle (niedriger Kohlenmonoxidgehalt, geringe Temperaturdifferenz zwischen Reformierungs- und Brennstoffzellentemperatur) ist jedoch eine Reformierung bei möglichst niedrigen Temperaturen günstig. Der hohe Methanolumsatz bei Temperaturen oberhalb von 275°C ist für das in Bild 5-7 gezeigte degressive Verhalten der

erzeugten Wasserstoffmenge mit steigender Versuchstemperatur (T>260°C) verantwortlich. Ein großer Anteil des eingesetzten Methanols wird bereits "im vorderen Teil des Reaktors" umgesetzt und damit nehmen im "hinteren Teil" die Partialdrücke der Produkte zu, so daß es zu ausgeprägten Transportproblemen kommen kann. Dieser Effekt wird jedoch bei jeder Anwendung eines integralen Rohrreaktors bei gleichzeitigem hohem Methanolumsatz auftreten, da bei einer Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten ist.

In Bild 5-11 ist die Abhängigkeit des Methanolumsatzes von der Katalysatorbelastung dargestellt.

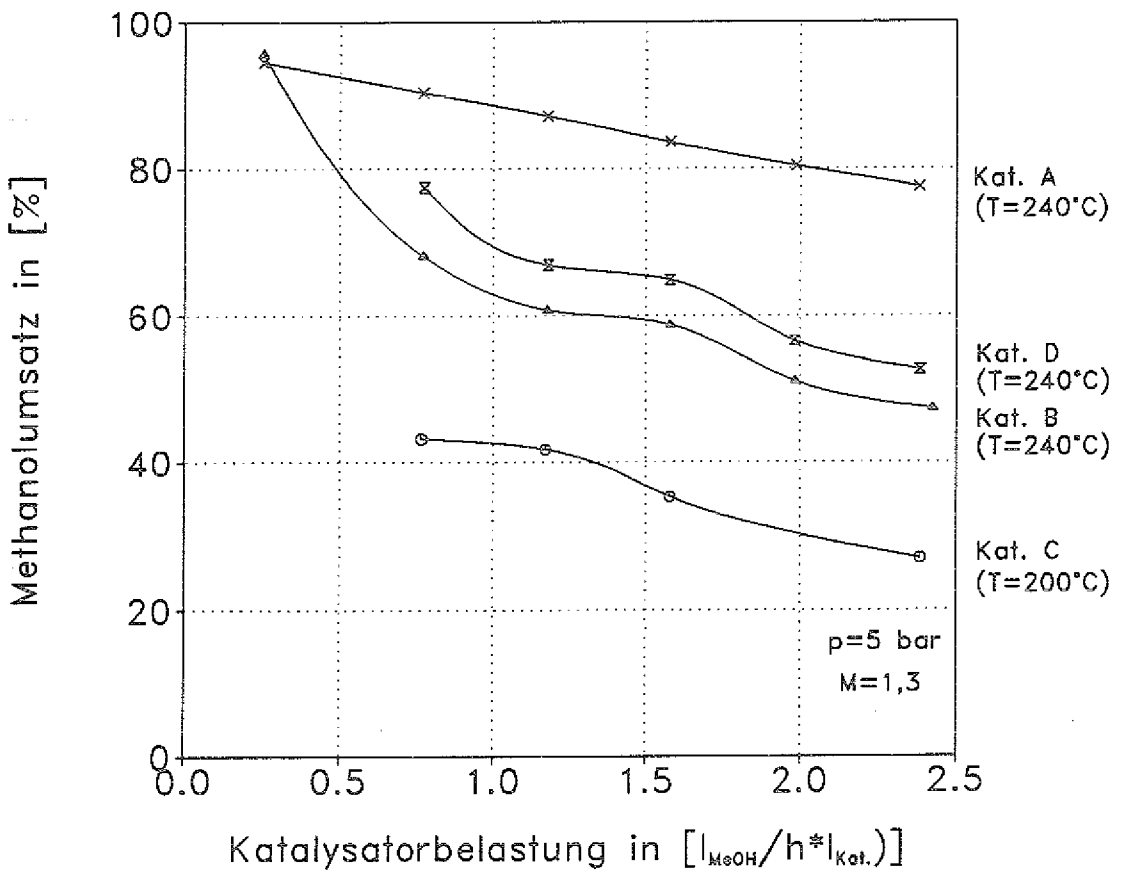


Bild 5-11: Methanolumsatz in Abhängigkeit der Katalysatorbelastung

Eine Erhöhung des Eduktstroms zieht bei gleicher Reaktionstemperatur eine Verringerung des Methanolumsatzes nach sich, so lange man sich nicht im Gebiet von 100%igem Methanolumsatz befindet, d.h. der Katalysator noch nicht vollständig ausgelastet ist. Für Katalysator 'A' zeigt sich eine lineare Abnahme des Methanolumsatzes von 95% auf 78% mit einer Erhöhung der Katalysatorbelastung um nahezu eine Größenordnung. Für die Katalysatoren 'B' und 'D' zeigt sich für eine solche Veränderung der Katalysatorbelastung ein Rückgang des Methanolumsatzes auf 47% bzw. 53%. Wird eine Belastung von ungefähr 0,25 $l_{MeOH}/h*l_{Kat}$ eingestellt, so lassen sich Umsätze oberhalb von 95% erreichen, was für die nachfolgende Umsetzung des produzierten Wasserstoffs in einer phosphorsauren Brennstoffzelle ausreichend sein dürfte, da der Methanolgehalt im Produktgas durch die Molzahlverdopplung der Refor-

mierungsreaktion und das überstöchiometrisch eingesetzte Wasser kleiner als 1,5 Prozent ist. Für die Polymermembran-Brennstoffzelle muß, durch die Vergleichbarkeit der Wirkung von Kohlenmonoxid und Methanol auf die Zellenleistung (Kapitel 4.1.4), eine Limitierung des Methanol- und Kohlenmonoxidgehalts im Brenngas zusammen auf kleiner als 100 ppm eingehalten werden.

Die gegenüber den anderen Katalysatoren schwache Abnahme des Umsatzes bei steigender Belastung und gleichzeitig hohen Umsatzwerten für Katalysator 'A' läßt vermuten, daß dieses Verhalten bei höheren Temperaturen noch verstärkt zu beobachten ist. Aus diesem Grund wurden auch bei höheren Temperaturen die Katalysatorbelastungen erhöht, um die Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichzeitiger Berücksichtigung des Umsatzes beobachten zu können.

Typ	Temperatur [°C]	Katalysator-belastung [$l_{MeOH}/h*l_{Kat}$]	Erzeugter Wasserstoff [$Nl_{H2}/h*l_{Kat}$]	Methanolumsatz [%]
A	260	1,18	1863	97.8
A	260	1,99	3144	97,7
B	280	1,18	1813	95,7
B	280	1,99	3057	95,2
C	300	1,19	1999	99,9
C	300	1,99	3093	95,6

Tabelle 5-5: Variation der Katalysatorbelastung bei höheren Temperaturen

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß eine Steigerung der produzierbaren Wasserstoffmenge durch eine Erhöhung der Katalysatorbelastung, bei Temperaturen von oberhalb 260°C, nicht den erwarteten Rückgang des Methanolumsatzes nach sich ziehen muß. Aufgrund der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird der Bereich der Katalysatorbelastung, für den der Methanolumsatz nahe 100% ist, aufgeweitet.

5.2.1.8 Produktgaszusammensetzung und Nebenprodukte

Bezogen auf den Einsatz von Reformergas in Brennstoffzellen sollte der Kohlenmonoxidgehalt im Brenngas möglichst gering sein, um den Leistungsabfall der Brennstoffzelle aufgrund von CO-Adsorption auf den aktiven Zentren der Anode klein zu halten. Weiterhin sollte angestrebt werden, den theoretischen Wasserstoffgehalt von 75 Volumenprozent im trockenen Produktgas zu erreichen, um den, wenn auch geringen Leistungsabfall der Zelle aufgrund eines verringerten H_2-Partialdrucks zu verhindern. Aus diesem Grund wurden die Versuche zur Reformierung mit einem Wasserüberschuß von 30% durchgeführt, wodurch die Wassergas-Reaktion bevorzugt in Richtung der Wasserstoffbildung unter Kohlenmonoxidverbrauch abläuft, was beide genannten Kriterien günstig beeinflußt. Die Bildung von Methan wird in ihrer Auswirkung auf das Leistungsverhalten der Brennstoffzelle nicht als kritische Größe angesehen, da Methan an der Anode als inerte Komponente betrachtet werden kann.

Die Produktgaszusammensetzung des trockenen Gases beträgt nach der Stöchiometrie der Reformierungsreaktion (Gleichung I Kapitel 5.1.1) 75% Wasserstoff und 25% Kohlendioxid. In der Realität sind jedoch neben diesen beiden Komponenten im Produktgas auch Kohlenmonoxid im Prozentbereich und Spuren von Methan (nur Katalysator 'A') enthalten. Die Abhängigkeit der gemessenen Kohlenmonoxidgehalte im trockenen Produktgas in Abhängigkeit der Temperatur ist in Bild 5-12 dargestellt.

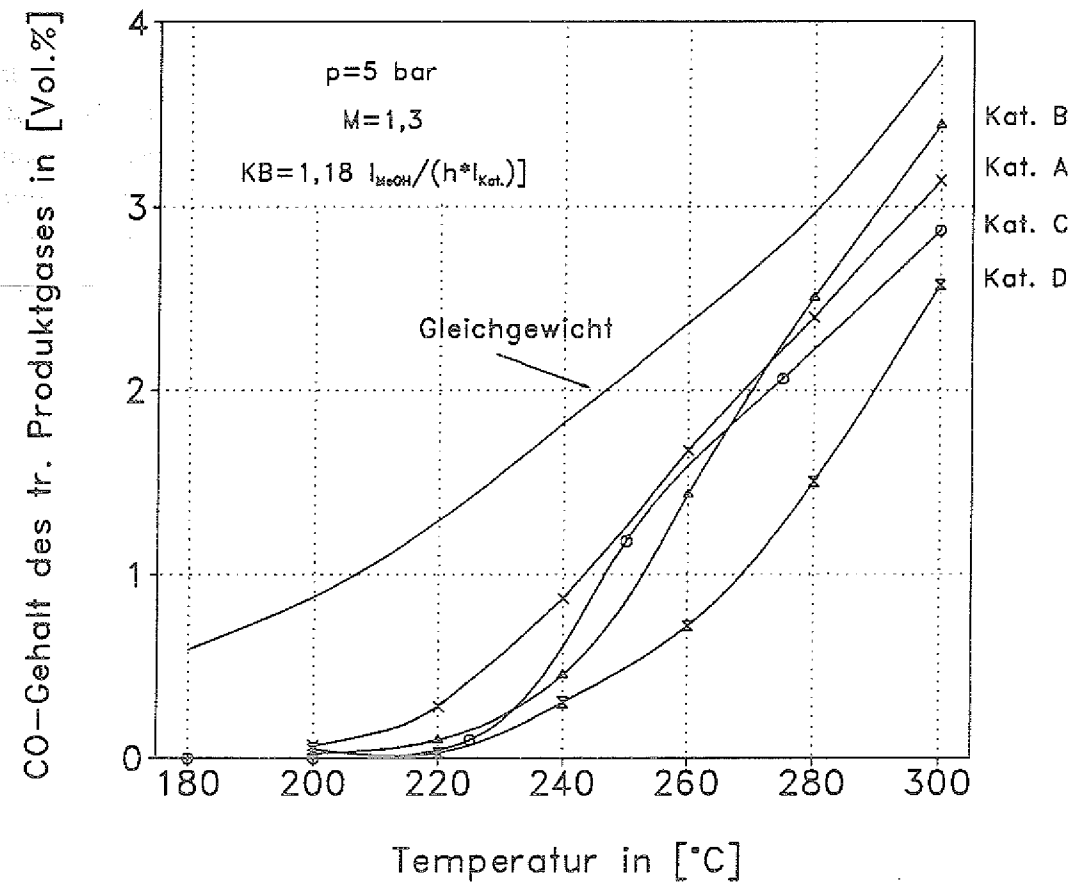


Bild 5-12: CO-Gehalt des trockenen Produktgases in Abhängigkeit der Temperatur

Man erkennt, daß der Abstand zu den berechneten Werten des Simultangleichgewichts bei niedrigen Temperaturen größer als bei höheren Temperaturen ist. Der CO-Gehalt für Katalysator 'C' ist im Bereich von 180-210 °C unterhalb der Nachweisgrenze von 500 ppm. Ab ca. 200°C zeigen alle vier Katalysatoren einen exponentiellen Anstieg des CO-Gehalts mit der Temperatur auf Werte von 2,5 bis 3,5% bei 300°C.

Während der Versuchsreihen mit Katalysator 'A' und 'B' bei Temperaturen von mehr als 280°C und gleichzeitig hohen Katalysatorbelastungen stieg die Temperatur nach der zweiten Heizung (nach ungefähr 40% der Reaktorlänge) unkontrolliert bis zu einem Grenzwert an, der bis zu 20°C über der eingestellten Temperatur lag, ohne daß die dritte Heizung Leistung aufnahm. Bei den Katalysatoren 'C' und 'D' konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung für diesen Temperaturanstieg könnte in der bereits mehrfach erwähnten getrennten Abfolge von Spaltungs- und Wassergas-Reaktion liegen. Aus diesem Grund wird in dem vorderen Teil des Reaktors eine große Wärmemenge umgesetzt, was auf die endotherme

Spaltungsreaktion schließen läßt. Im weiteren Verlauf der Reaktion sorgt dann der hohe Kohlenmonoxid- und Wasser-Partialdruck für ein verstärktes Ablaufen der exothermen Wassergas-Reaktion, so daß nicht nur keine Wärme mehr nachgeführt zu werden braucht, sondern sogar Wärme im Überschuß entsteht, was sich in einem Temperaturanstieg bemerkbar macht. Ein solcher nicht kontrollierbarer Temperaturanstieg kann den Kohlenmonoxidgehalt im Produktgas beeinflussen, da die Spitzentemperatur im Reaktor steigt und so die Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasser nach der Wassergas-Reaktion behindert wird.

Der kritische CO-Gehalt im Brenngas für PAFC mit einer Betriebstemperatur von 195°C kann nach den Versuchen aus Kapitel 4.2.3.1 zu ungefähr 3% angenommen werden. Für Brennstoffzellen mit Polymermembranen und einer Betriebstemperatur von ca. 80°C werden maximale CO-Gehalte von weniger als 100 ppm angegeben. Da die Nachweisgrenze für Kohlenmonoxid während der vier Versuchsreihen unterhalb von 500 ppm lag kann gefolgert werden, daß die geforderten niedrigen Werte bei den verwendeten Katalysatoren und den angegebenen Betriebsbedingungen nur unterhalb von 180°C erreicht werden können. Aus Kapitel 5.2.1.6 ist jedoch auch bekannt, daß dies eine starke Abnahme der erzeugten Wasserstoffmenge pro Liter Katalysator verursacht.

In Bild 5-13 ist die Abhängigkeit des gemessenen CO-Gehalts von der Katalysatorbelastung dargestellt. Die Berechnungen des Simultangleichgewichts ergibt für eine Reaktionstemperatur von 240°C einen Kohlenmonoxidgehalt im trockenen Produktgas von 1,82 %.

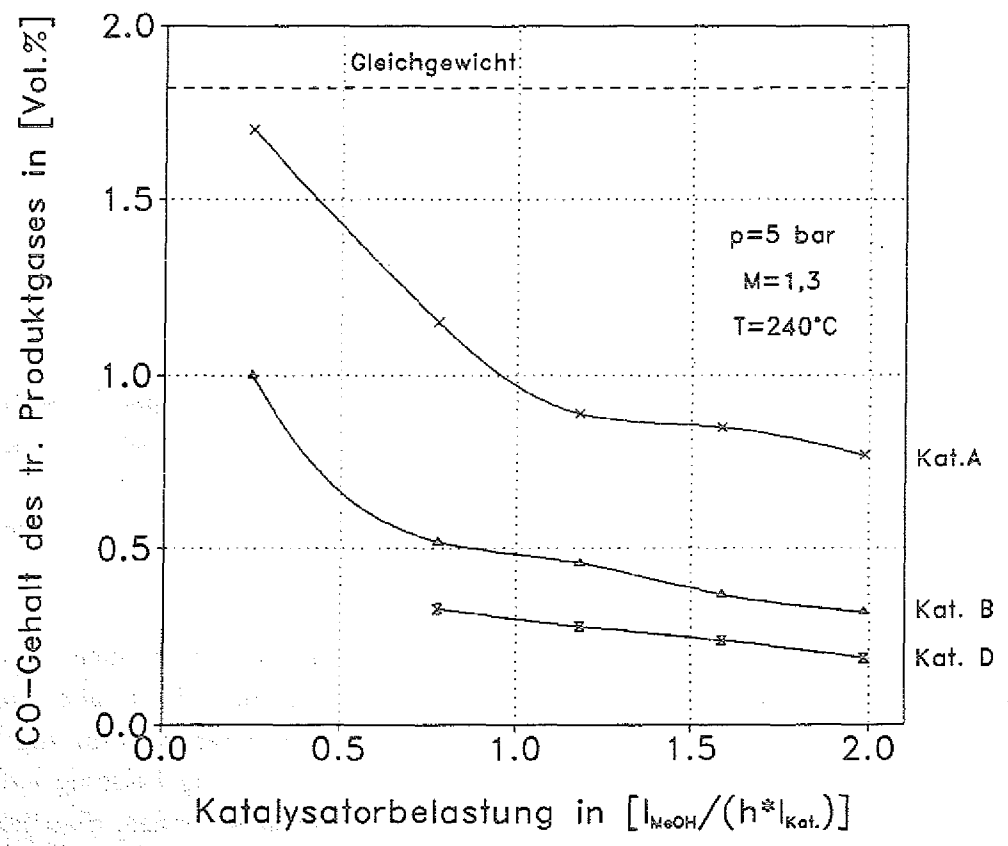


Bild 5-13: CO-Gehalt des trockenen Produktgases in Abhängigkeit der Katalysatorbelastung (Katalysator 'C' unterhalb der Nachweisgrenze von 500 ppm)

Die Darstellung in Bild 5-13 macht deutlich, daß mit abnehmender Katalysatorbelastung und der damit verbunden Verweilzeit- und Umsatzerhöhung eine Annäherung der experimentell gemessen Werte an den thermodynamischen Gleichgewichtswert erfolgt. Sowohl bei Katalysator 'A','B' und 'D' wird im Bereich zwischen 1,18 und 2 $l_{MeOH}/h*l_{Kat}$ eine lineare Abnahme des CO-Gehalts mit steigender Katalysatorbelastung beobachtet. Dieser Zusammenhang zwischen CO-Gehalt und Katalysatorbelastung verschiebt sich hin zu den thermodynamischen Gleichgewichtswerten, wenn Belastungen unterhalb des Referenzpunktes (<1,18 $l_{MeOH}/h*l_{Kat}$) eingestellt werden. Aus diesem Grund muß bei jedem eingestellten Betriebspunkt, der einen nahezu 100%igen Methanolumsatz zum Ziel hat, mit einem CO-Gehalt des trockenen Produktgases in Höhe der Gleichgewichtswerte gerechnet werden.

Weiterhin wird mittels einer Druckvariation versucht, mögliche Abhängigkeiten zwischen Druck und CO-Gehalt zu verdeutlichen. Nach der Thermodynamik ist die Wassergas-Reaktion und damit die Umsetzung von CO zu CO_2 druckunabhängig, so daß nur eine Druckabhängigkeit der Methanol-Spaltung (Reaktion II in Kapitel 5.1.1) und damit der Kohlenmonoxidentstehung zu erwarten ist.

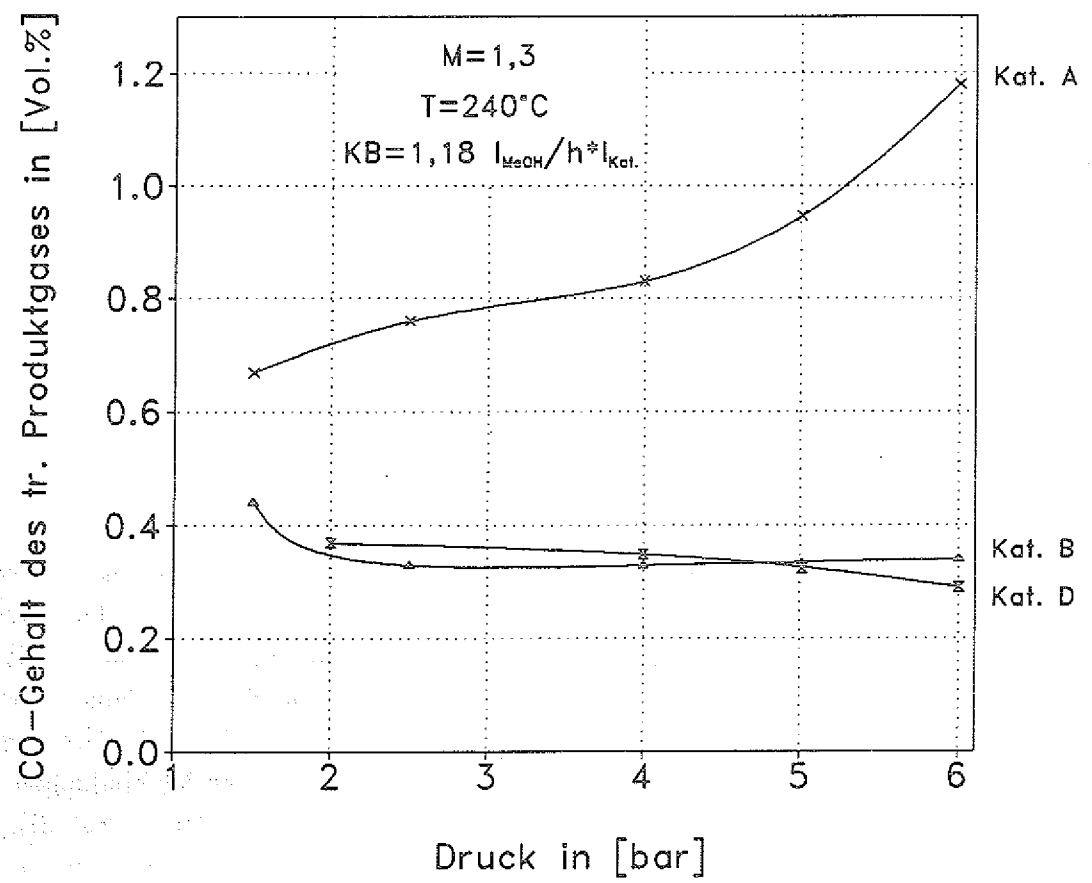


Bild 5-14: CO-Gehalt des trockenen Produktgases in Abhängigkeit vom Druck (Katalysator 'C' unterhalb der Nachweisgrenze von 500 ppm)

Für die Katalysatoren 'B' und 'D' ergeben sich nur geringfügige Änderungen des Kohlenmonoxid-Gehalts im Bereich zwischen 1,5 bar und 6 bar. Bei niedrigem Druck ist der erwartete leichte Anstieg der CO-Bildung zu erkennen. Katalysator 'A' zeigt im Gegensatz dazu ein

anderes Verhalten: mit fallendem Druck nimmt der Kohlenmonoxid-Gehalt ab und damit der Einfluß der Shift-Reaktion auf die Zusammensetzung des trockenen Produktgases zu.

Nebenprodukte im Kondensat

Die Schwierigkeit, einen hohen Methanolumsatz bei gleichzeitig niedrigem Kohlenmonoxidgehalt zu erreichen, wurde bereits in der bisherigen Auswertung der Versuche deutlich. Eine Möglichkeit diese Schwierigkeit zu umgehen, besteht darin, daß nur eine unvollständige Umsetzung des eingebrachten Methanols im Reaktor angestrebt und der nichtreagierte Teil des Methanols und Wassers in einer nachfolgenden Kondensation dem Gasstrom entzogen und dem Eduktstrom wieder beigemischt wird. Eine Voraussetzung für die Rückführung des nicht umgesetzten Methanol/Wasser-Gemischs ist die weitgehende Freiheit von Nebenprodukten, welche den Reformierungs-Katalysator schädigen oder die Aktivität herabsetzen können. Eine Auswahl während der Versuche entnommener Kondensatproben und deren Zusammensetzung in Hinblick auf Nebenprodukte ist in Tabelle 5-6 aufgezeigt.

Katalysator	Temperatur [°C]	Umsatz [%]	Methylformiat im Kondensat u.a. [vppm]	Ameisensäure im Kondensat [vppm]
A	300	99,9	Ethanol=800	-
B	240	61,3	130	750
C	200	37,0	-	-
C	300	93,6	Dimethylether=47	-
D	240	67,0	113	31
D	280	94,8	91	268
D	300	97,3	73	172

Tabelle 5-6: Nebenprodukte im Kondensat für ausgewählte Meßpunkte mit hohem Methanolumsatz

Die in Tabelle 5-6 wiedergegebenen Werte zeigen, daß der Gehalt an unerwünschten Nebenprodukten eine Größenordnung (ca. 800 ppm) erreichen kann, bei der mit einer Deaktivierung des Katalysators für den Fall der Rückführung nicht umgesetzter Edukte zu rechnen ist. Aus diesem Grund muß die Reformierung, im Hinblick auf eine optimale Brennstoffausnutzung, auf einen möglichst vollständigen Methanolumsatz abgestimmt werden. Die diskutierte Verwendung von Kondensat als rückgeführtes Edukt und den darin enthaltenen Verbindungen müßte durch Langzeitversuche auf Unbedenklichkeit untersucht werden, worauf im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wird. Eine Verwendung von Katalysator 'B' und 'D' in Verbindung der Reformereinheit mit einer *Polymermembran-Brennstoffzelle* ist nicht möglich, da, wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben, die im Brenngasstrom enthaltene Ameisensäure zu einer irreversiblen Schädigung der Brennstoffzelle führen würde.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß der CO-Gehalt des Produktgases mit steigender Temperatur exponentiell zunimmt und bei 300°C fast mit den thermodynamischen Gleichgewichtswerten übereinstimmt. Mit steigendem Methanolumsatz tritt ebenfalls eine Erhöhung des

Kohlenmonoxidgehalts im trockenen Produktgas auf, so daß bei vollständigem Umsatz (X_{MeOH}=100%) die thermodynamischen Gleichgewichtswerte annähernd erreicht werden.

5.2.1.9 Bewertung der Katalysatoren

Die Versuche in einem Integralreaktor mit idealisierter Wärmeeinbringung haben gezeigt, daß die Reformierung eines Methanol/Wasser-Gemischs zu einem wasserstoffreichen Synthesegas für die Gasversorgung von Brennstoffzellen in starkem Maße von den Betriebsbedingungen abhängig ist. Die gleichzeitige Erfüllung aller aufgestellten Forderungen

- hohe Katalysatoraktivität bei gleichzeitiger Stabilität, Unempfindlichkeit gegen Verunreinigungen und wechselnde Betriebsbedingungen,
- möglichst vollständiger Methanolumsatz (X_{MeOH}>95%),
- niedriges Temperaturniveau (T<200°C) und
- geringer Kohlenmonoxidgehalt im Produktgas (φ_{CO}<3% PAFC; 100 ppm PEMFC)

ist nicht möglich. Zur Verdeutlichung dieser Problematik zeigt Bild 5-15 den qualitativen Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur, Methanol-Umsatz und CO-Gehalt des Produktgases unter Verwendung von experimentellen Ergebnissen (Kat.A) und thermodynamischen Gleichgewichtswerten.

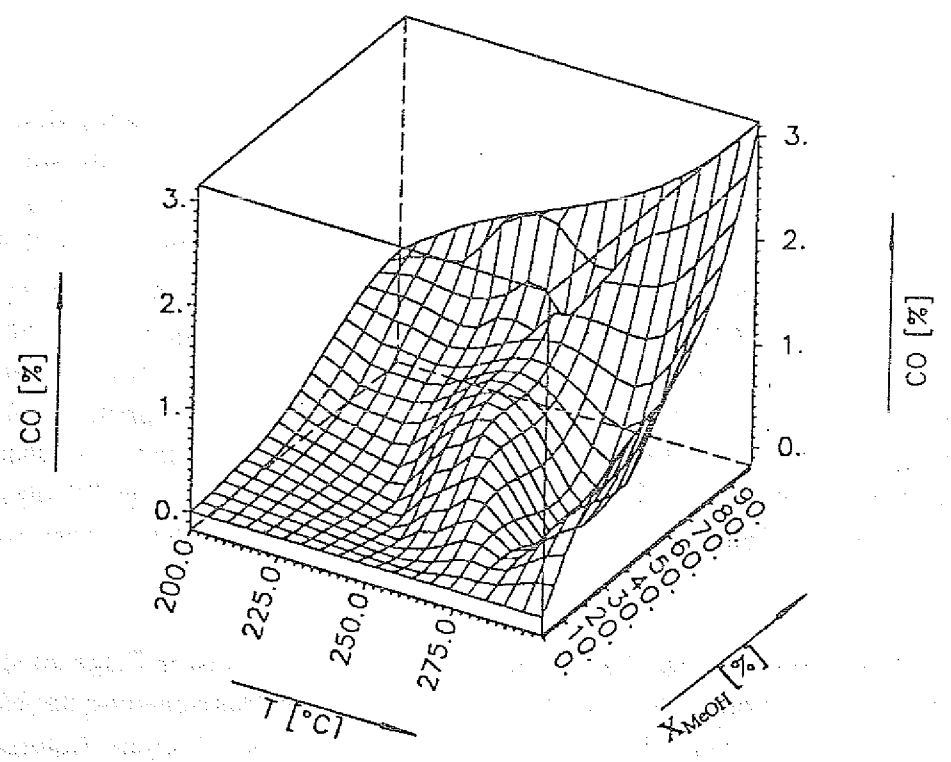


Bild 5-15: Dreidimensionale Darstellung der Abhängigkeit zwischen Temperatur, Methanolumsatz und CO-Gehalt unter Verwendung von experimentellen Ergebnissen und Gleichgewichtswerten; (p=5bar, M=1,3)

In Bild 5-15 wird deutlich, daß die Untersuchung der Auswirkungen einer Nichteinhaltung der genannten Forderungen auf die Leistungscharakteristik einer Brennstoffzelle von großer Wichtigkeit ist, um die notwendige Optimierung der Betriebsparameter im Sinne eines hohen Systemwirkungsgrads vorzunehmen.

Im Gegensatz zu den bisher publizierten Einzeldaten und Untersuchungen zur Methanolreformierung bei differentieller Betriebsweise, kann anhand der vorgestellten Ergebnisse eine Vorhersage der Produktgasqualität und -quantität in Abhängigkeit der Betriebsparameter getroffen werden. Die nun mögliche Abschätzung ist für die Auslegung von Reaktoren für die Methanol-Reformierung unter den Randbedingungen einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle von Bedeutung. Die Bewertungsmatrix (Tabelle 5-7) für die vier getesteten Katalysatoren stellt eine vergleichende Darstellung der Katalysatoreigenschaften im Sinne der aufgestellten Anforderungen dar.

Katalysator	Aktivität bei 200°C/240°C	Stabilität	CO-Gehalt bei 200°C/240°C	Schüttdichte
A	o/++	+	+/o	o
B	-/-	+(+)	+/+	o
C	++/++	o	++/+	o
D	-/-	o	+/+	++

Vergleich der Katalysatoren: ++ =sehr gut; + =gut; o =mittel ; - =schlecht

Tabelle 5-7: Bewertungsmatrix für die getesteten Katalysatoren

In bezug auf die Stabilität, bei einer Versuchsdauer von 800 Stunden, weisen die Katalysatoren 'A' und 'B' einen Aktivitätsabfall von weniger als 5,7% auf. Die Aktivität der Katalysatoren 'A' und 'C' bei Temperaturen von 240°C liegt bei einer produzierbaren Wasserstoffmenge von 1750 Normliter Wasserstoff pro Stunde und Liter Katalysator. Die gemesssenen Kohlenmonoxidgehalte im Produktgas liegen zwar für alle vier Katalysatoren unterhalb der errechneten Gleichgewichtswerte, stellen aber dennoch nur für die Verbindung eines Methanolreformers mit einer phosphorsauren Brennstoffzelle eine befriedigende Brenngasqualität dar. Der geforderte CO-Gehalt für Polymermembran-Brennstoffzellen (<100 ppm) kann von keinem der Katalysatoren erfüllt werden, so daß in jedem Fall eine separate Gasnachbehandlung erforderlich ist. Weiterhin ist der Einsatz der Katalysatoren 'B' und 'D' für diese Brennstoff-Zellenart nicht möglich, da im Kondensat Ameisensäure festgestellt wurde, welche irreversible Schädigungen der Elektroden hervorrufen kann.

Der Betrieb eines Methanol-Reformers bei niedrigen Methanolumsätzen ist in Frage zu stellen, da eine Rückführung der auskondensierbaren Komponenten zu einer Anreicherung der Nebenprodukte führen kann. Desweiteren führt der notwendige verfahrenstechnische Aufwand zu einer erheblichen Steigerung des Gewichts und erhöht zusätzlich die Komplexität der Reformereinheit. Die Wahl des Systemdrucks hat auf die Reformierungsreaktion nur einen geringen Einfluß. Dieser Umstand kann zur Einstellung eines erhöhten Druckniveaus für die Brennstoff-

zelle (PEMFC≈2,5 bar) und den zusätzlichen Einbau eines Gasspeichers genutzt werden, da der Druck bereits in der flüssigen Phase mit geringem Energieaufwand erzeugt werden kann.

Anhand der dargestellten Ergebnisse wird der Einsatz von Katalysator 'A' und 'C' den Katalysatoren 'B' und 'D' für die Reformierung von Methanol/Wasser-Gemischen zu einem wasserstoffreichen Brenngas für eine Niedertemperatur-Brennstoffzelle vorgezogen.

5.2.2 Betrieb eines Methanolreformers im halbtechnischen Maßstab

Die Reformierung eines Methanol/Wasser-Gemischs mit Kupfer/Zink-Katalysatoren zur Gasversorgung einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle ist von der Wahl der Reaktionsparameter abhängig. Wie in Kapitel 5.2.1.9 gezeigt werden konnte, kann der erreichbare CO-Gehalt des Reformergases für phosphorsaure Brennstoffzellen befriedigend (<3%) sein, der Grenzwert für Polymermembran-Brennstoffzellen (<100 ppm) kann jedoch nicht erreicht werden, so daß eine separate Gasnachbehandlung erforderlich ist. Für die Reformierung wird damit der möglichst vollständige Methanolumsatz bei einer hohen volumenspezifischen Aktivität des Katalysators zum wichtigsten Kriterium für die Auswahl der Betriebspunkte.

Die bisher vorgestellten Versuche zur Katalysatorauswahl wurden in einem Reaktionssystem durchgeführt, welches durch örtlich begrenzte Wärmezufuhr eine konstanten Temperatur in der Mitte der Katalysatorschüttung ermöglichte. In dem in Kapitel 2 vorgestellten Gesamtsystem wird jedoch die Wärme für die endotherme Reformierungs-Reaktion durch einen Katalytbrenner bereitgestellt, in dem die Anodenabgase der Zelle katalytisch in Wärme umgesetzt werden. Die Wärmeeinbringung erfolgt zu ca. 80% durch Strahlung und nur zu ca. 20% durch Konvektion. Die Temperatur der abstrahlenden Fläche eines solchen Brenners ist eine Funktion der eingestellten Leistungsdichte (EMONTS 1989). Für eine konstante Leistungsdichte des Katalytbrenners ergibt sich eine über der strahlungsabgebenden Oberfläche konstante Temperatur, so daß keine Beeinflussung der örtlichen Wärmestromdichten an der Reformeraußenwand möglich ist. Die Temperatur in axialer Richtung der Katalysatorschüttung stellt sich somit in Abhängigkeit der pro Volumeneinheit Katalysator umgesetzten Reaktionswärme ein. Aus diesem Grund wird für die folgenden Versuche ein Strahlungsofen zur Simulation des Katalytbrenners eingesetzt. Weitere Untersuchungen sollen klären, inwieweit diese Art der Wärmequelle den Betrieb eines Reformers bezüglich der Produktgasqualität und des Methanolumsatzes einschränkt. Für die Experimente wurde Katalysator 'A', aus den in Kapitel 5.2.1.9 beschriebenen Gründen, ausgewählt.

5.2.2.1 Apparativer Aufbau

Das Fließschema der Versuchsanlage ist in Anhang II dargestellt. Der eingesetzte Reformer (Bild AII-4) besteht aus einem Rohr mit einem Innendurchmesser von 73 Millimetern, der eine innere Seele von 30 Millimetern Außendurchmesser besitzt, um die radialen Wärmeleitwege zu verkürzen und somit ein homogeneres Temperaturprofil zu ermöglichen. Das Volumen der Katalysatorschüttung (Katalysator 'A') beträgt 2,5 Liter, das restliche Volumen wird mit einem Inertmaterial aufgefüllt, um eine gleichmäßige Strömung zu erzeugen. Zur Messung der

örtlichen Temperaturen sind im Reaktor 12 Thermolelemente und auf der äußeren Reaktorwand 6 Thermoelemente angebracht. Die Wärmeeinbringung erfolgt durch einen Strahlungsofen mit einem Innendurchmesser von 100 Millimetern. Der Systemdruck (absolut) mußte aus anlagentechnischen Gründen auf 4,8 bar reduziert werden. Der meßtechnische Aufbau ist vergleichbar mit der in Kapitel 5.2.1.1 beschriebenen Messanordnung, so daß auch die Bilanzierung der Stoffströme analog erfolgt.

5.2.2.2 Produktgasqualität bei hohen Methanolumsätzen

Die energetisch anzustrebende vollständige Ausnutzung des Methanols und die Vergiftungsmöglichkeiten der Brennstoffzelle durch nicht umgesetztes Methanol erfordern, wenn keine Auskondensation von Methanol und Wasser aus dem Produktgas vorgenommen wird, den Betrieb des Reformers bei ausschließlich hohen Methanol-Umsätzen. Um dies zu erreichen, muß die Katalysatorbelastung der Temperaturdifferenz zwischen Strahlungsrohr und Reformerwand und damit der in den Reaktor einbringbaren Wärmemenge angepaßt werden. Der Methanolumsatz in Abhängigkeit der Katalysatorbelastung bei verschiedenen Temperaturen des Strahlungsofens ist in Bild 5-16 dargestellt.

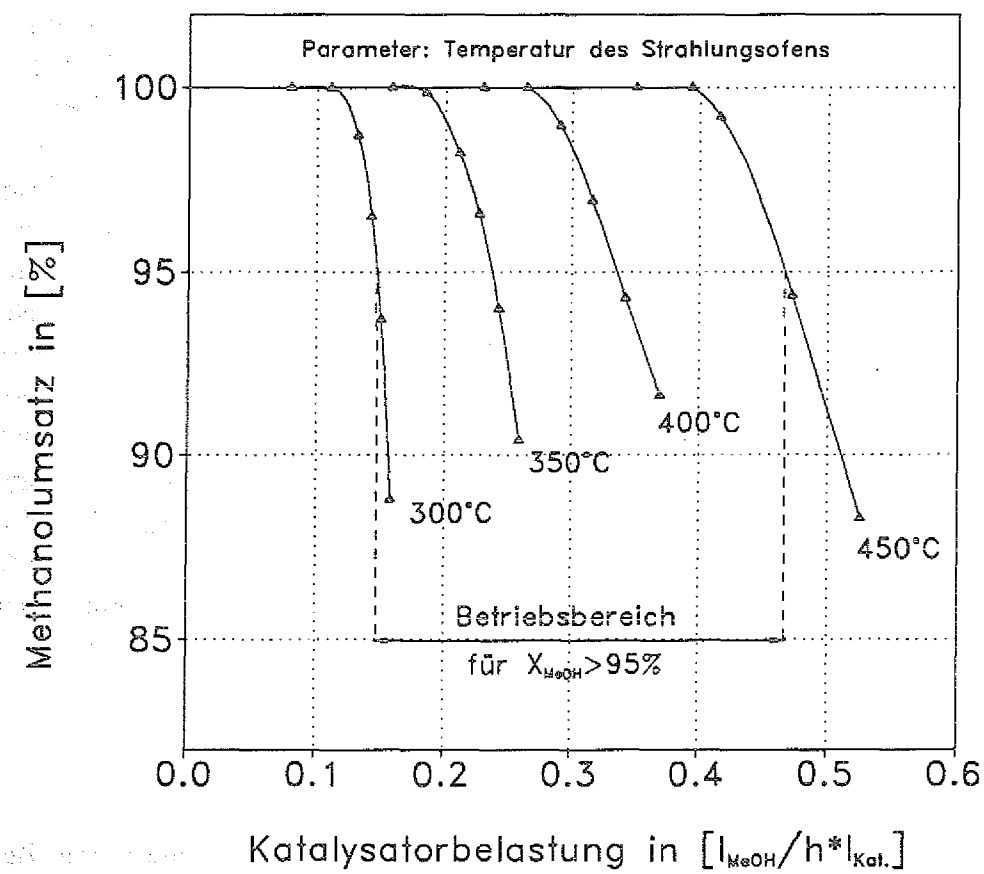


Bild 5-16: Abhängigkeit zwischen Katalysatorbelastung und Methanolumsatz für verschiedene Temperaturen des Strahlungsofens, (p=4,8 bar, M=1,3)

Man erkennt, daß bereits bei niedrigen Katalysatorbelastungen im Bereich zwischen 0 und 0,16 Liter Methanol pro Stunde und Liter Katalysator der Umsatz bei einer Ofentemperatur von 300 °C auf unter 90% des eingebrachten Methanols abfällt. Die Anhebung der Ofentemperatur in 50°C Schritten bis auf 450°C führt zu einem möglichen Anstieg der Katalysatorbelastung bis auf 0,41 Liter Methanol pro Stunde und Liter Katalysator bei einem Umsatz von 98%. Die Abnahme des Methanolumsatzes mit steigender Katalysatorbelastung von 100% bis auf 95% findet bei Ofentemperaturen zwischen 300 und 450°C in einem Variationsbereich von 0,15 bis zu 0,46 $l_{MeOH}/h*l_{Kat}$ statt. Für den Betrieb des Reformers müssen diese Zusammenhänge zwischen der Katalysatorbelastung, der Temperatur der Wärmequelle und dem Umsatz bekannt sein, um eine Beschränkung der Betriebspunkte auf vorgegebene Methanol-Umsätze durchführen zu können. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Temperatur der Wärmequelle nicht identisch mit der Temperatur im Katalysatorbett ist (siehe Bild 5-21).

Die erzeugbare Wasserstoffmenge pro Liter Katalysator und Stunde erreicht einen maximalen Wert von 730 Liter bei einer Temperatur des Strahlungsofens von 450°C und einem Methanolumsatz von 95%. Dieser Wert der produzierten Wasserstoffmenge liegt um mehr als 75% niedriger als die in Kapitel 5.2.1.7 angegebene Wasserstoffmenge pro Liter Katalysator und Stunde. Die Gründe für diesen Unterschied liegen in der niedrigen mittleren Temperatur der Katalysator-Schüttung, bedingt durch die geänderte Wärmeeinbringung. Trägt man den erreichbaren Methanolumsatz in Abhängigkeit der mittleren Temperatur im Katalysator für verschiedene Katalysatorbelastungen auf, so ergibt sich der in Bild 5-17 dargestellte Zusammenhang.

Aus Bild 5-17 geht hervor, daß trotz einer mehr als Verdreifachung der Katalysatorbelastung (Punkt 1->2), bei gleichzeitiger Anhebung der Temperatur der Strahlungsquelle um 150°C, die mittlere Temperatur der Katalysatorschüttung nur um ca. 20°C angehoben werden kann. Wie bereits in Kapitel 5.2.1.6 gezeigt, ist jedoch eine hohe Durchschnittstemperatur (T>260°C) im Katalysator erforderlich, um die erzeugbare Wasserstoffmenge pro Liter Katalysator und Stunde zu maximieren. Eine Anhebung der Temperatur der Wärmequelle verursacht gleichzeitig eine erhöhte Spitzentemperatur in der Schüttung, so daß die Versuche nur bis an die angegeben Grenze der thermischen Stabilität des Kupfer/Zink-Katalysators (330°C) durchgeführt werden können. Aus diesem Grund muß sich bei vorgegebener Temperatur der Strahlungsquelle die minimale Katalysatorbelastung nach der maximalen Temperatur im Katalysatorbett richten, um eine mögliche Oberflächenveränderung des Katalysators aufgrund von Temperaturspitzen ausschließen zu können. Wird die Katalysatorbelastung bei Umsätzen von 100% reduziert, so kommt es ebenfalls zu einem Anstieg der mittleren Katalysatortemperatur und zu ausgeprägten Temperaturspitzen am Ende des Katalysatorbettes (siehe hierzu auch Kapitel 5.2.2.3), da die zugeführte Wärmemenge größer als die bei der endothermen Gesamtreaktion umgesetzte Wärmemenge ist. In diesem Fall kann die Temperatur in der Katalysatorschüttung bis auf das Temperaturniveau der Wärmequelle steigen und führt dazu, daß bei einer genügend langer Verweilzeit der Komponenten im Reaktionsraum die Produktgasqualität ausschließlich von der Maximaltemperatur des Katalysators bestimmt wird.

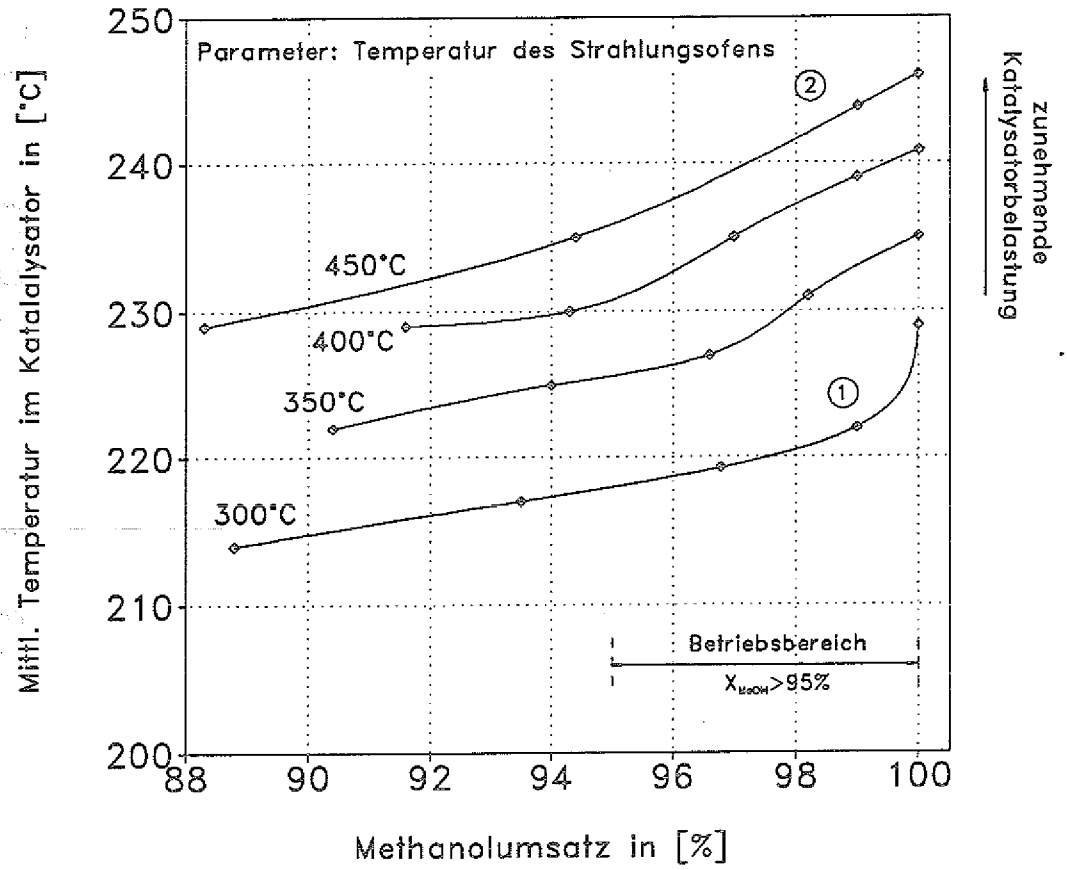


Bild 5-17: Abhängigkeit des Methanolumsatzes von der mittleren Temperatur in der Katalysatorschüttung für verschiedenen Katalysatorbelastungen und Temperaturen des Strahlungsofens, (p=4,8 bar; M=1,3)

In weiteren Versuchen konnte festgestellt werden, daß ein geänderter Reduktionsvorgang des Katalysators eine erhöhte Aktivität verursachen kann. Durch diese Aktivitätszunahme erfolgt die vollständige Umsetzung der Edukte bereits nach einer kürzeren Verweilzeit, so daß auch der Wärmeverbrauch früher abgeschlossen ist und die Temperaturen zum Reaktoraustritt stärker ansteigen und eine Veränderung der Produktgasqualität verursachen können.

Neben der absolut erzeugbaren Wasserstoffmenge ist die Qualität des Produktgases von Bedeutung. Der Kohlenmonoxidgehalt des wasserstoffreichen Gases zeigt nach Bild 5-18 bei hohen Methanolumsätzen eine deutliche Abhängigkeit von der eingestellten Katalysatorbelastung.

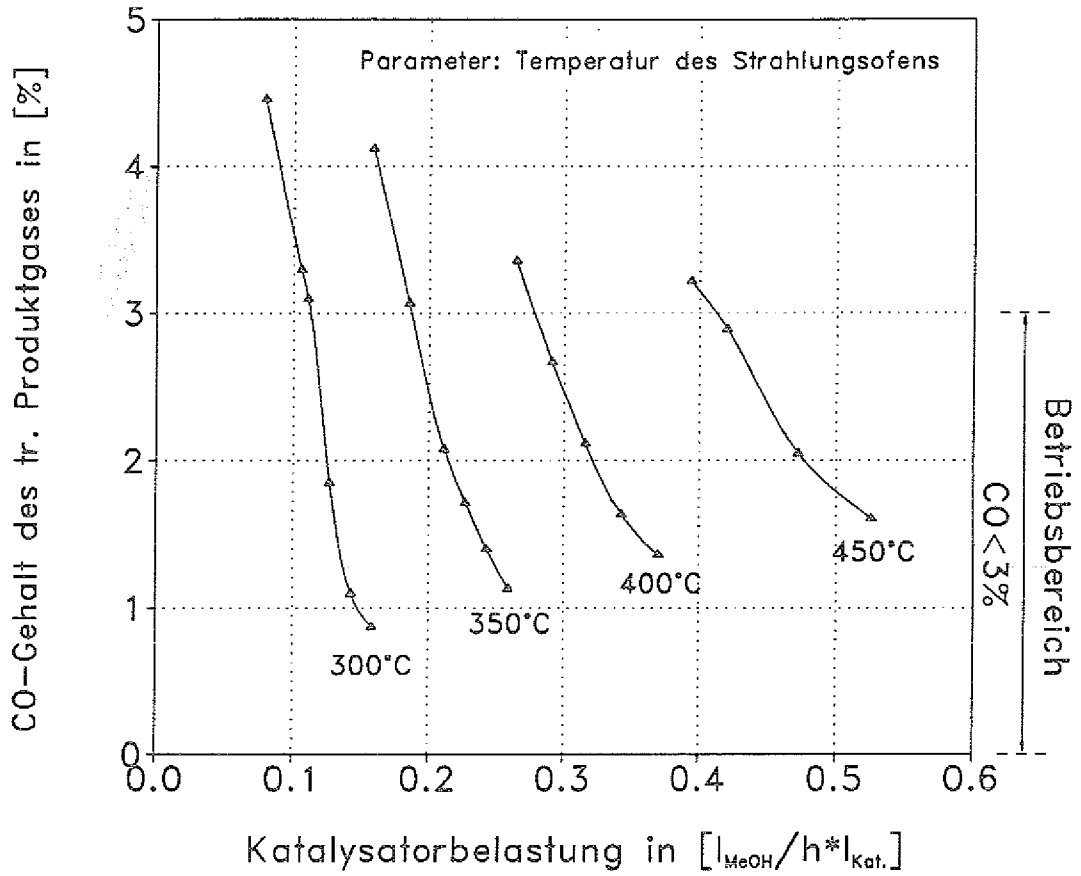


Bild 5-18: Abhängigkeit des Kohlenmonoxidgehalts von der eingestellten Katalysatorbelastung für verschiedene Temperaturen des Strahlungsofens, (p=4,8 bar; M=1,3)

Bei einer konstanten Temperatur der Wärmequelle und abnehmender Katalysatorbelastung finden sich die höchsten Kohlenmonoxidgehalte. Dies bedeutet, daß die Verweilzeit der Komponenten im Reaktor, die sich reziprok zur Katalysatorbelastung verhält, einen Einfluß auf die Kohlenmonoxidbildung hat. Für die Verwendung eines Rohrreaktors ergibt sich, daß mit zunehmendem Katalysatorvolumen auch die Verweilzeit der Komponenten im Teillastbetrieb zunimmt. Hiermit wird der CO-Gehalt des Produktgases bei identischer Wasserstoffproduktion von der Reformergröße mitbestimmt.

Nach der Thermodynamik wird die Kohlenmonoxidentstehung bei hohen Temperaturen begünstigt, so daß zusätzlich die Abhängigkeit des CO-Gehalts von der Maximaltemperatur untersucht werden muß. Die Abhängigkeit des CO-Gehalts von der Maximaltemperatur im Katalysator bei verschiedenen Katalysatorbelastungen und verschiedenen Temperaturen der Wärmequelle zeigt Bild 5-19

Man erkennt, daß für eine konstante Ofentemperatur der CO-Gehalt mit der Maximaltemperatur im Katalysator ansteigt und im Extremfall den für diese Temperatur errechneten Gleichgewichtswert annehmen kann. Eine Reduktion des CO-Gehalts kann also bei gleicher Maximaltemperatur durch eine Erhöhung der Katalysatorbelastung und der damit verbundenen Verringerung der Verweilzeit erfolgen.

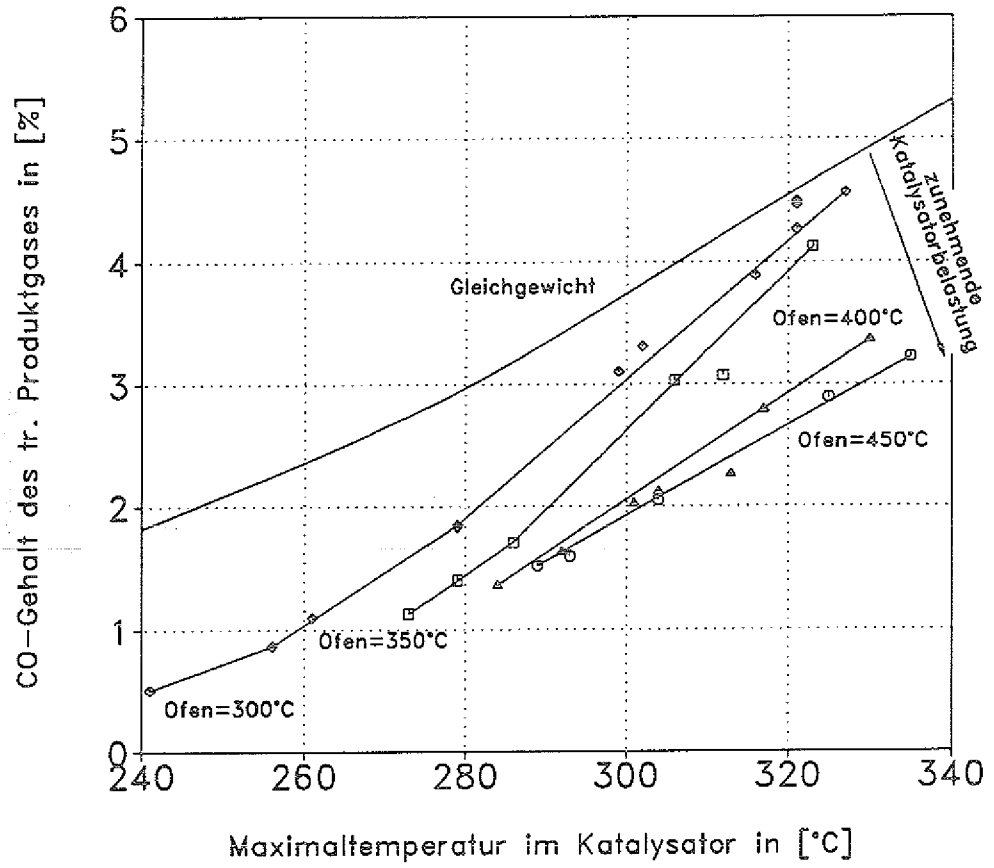


Bild 5-19: CO-Gehalt des trockenen Produktgases in Abhängigkeit der Maximaltemperatur in der Katalysatorschüttung für verschiedene Katalysatorbelastungen, (p=4,8 bar; M=1,3)

Eine Erfüllung der Forderung nach großer erzeugbarer Wasserstoffmenge bei gleichzeitig minimalem Kohlenmonoxidgehalt kann also nur ermöglicht werden, wenn die Verweilzeit und die Maximaltemperatur im Katalysator gering ist. Der optimale Betriebspunkt des Reformers liegt demnach, unabhängig von der Temperatur der Wärmequelle, immer bei der höchsten Katalysatorbelastung bei vorgegebenem Umsatz. In Bild 5-20 sind die bisher dargestellten Kriterien zusammengefaßt.

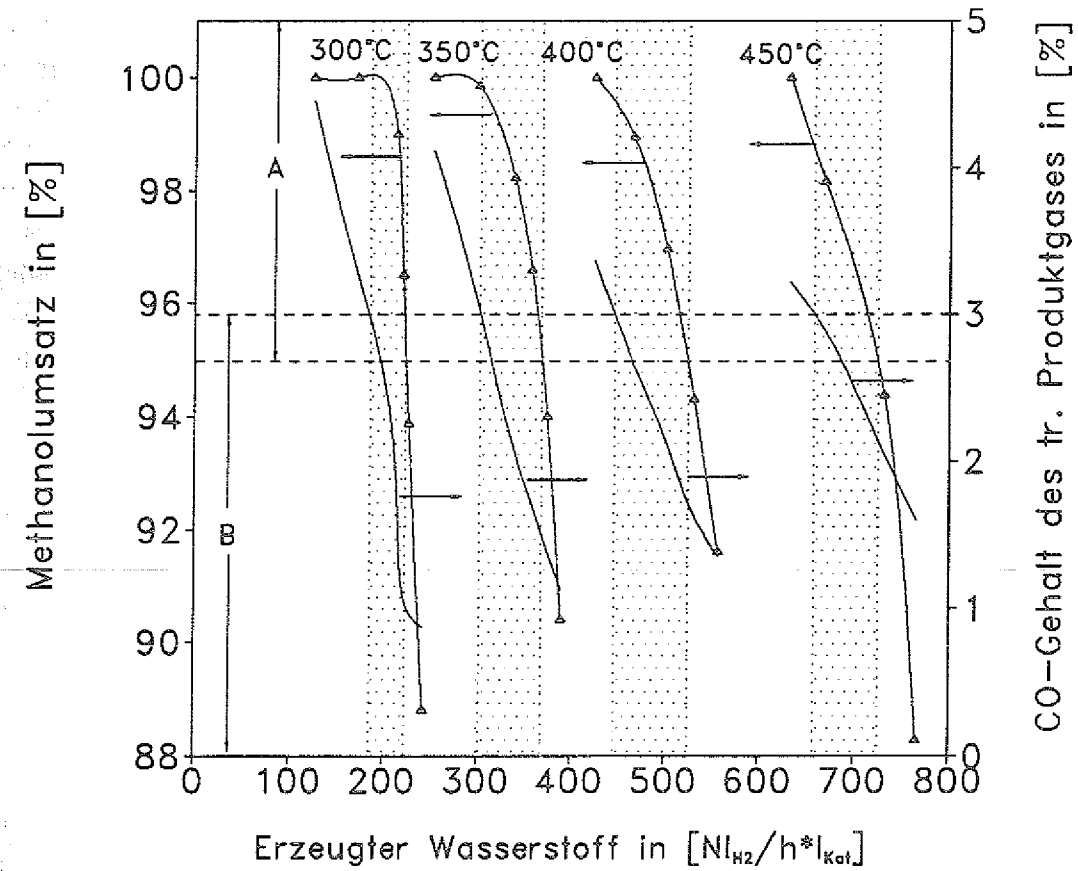


Bild 5-20: Erzeugter Wasserstoff in Abhängigkeit des Methanolumsatzes und des CO-Gehalts für verschiedene Temperaturen des Strahlungsofens, (p=4,8 bar; M=1,3)

Die Einbindung des Reformers in ein dynamisch betriebenes System führt dazu, daß sowohl hohe Verweilzeiten der Komponenten (entspricht der Teillast) als auch kurze Verweilzeiten (entspricht der Vollast) als Betriebspunkte zugelassen werden sollen. Der Bereich der möglichen Betriebspunkte wird, verglichen mit den in Kapitel 5.2.1.9 dargestellten Ergebnissen bei geringeren Umsätzen, durch die Vorgabe eines 95%igen Methanolumsatzes (Bereich A) und eines CO-Gehalts von 3% (Bereich B) für phosphorsaure Brennstoffzellen stark eingeschränkt. Dies bedeutet, daß eine Gasnachbehandlung zur Reduktion des CO-Gehalts für die Gasversorgung von Brennstoffzellen auf den Gleichgewichtswert der entsprechenden Maximaltemperatur in der Katalysatorschüttung ausgelegt werden muß, um so den Bereich der möglichen Betriebspunkte des Reformers zu vergrößern und damit die Flexibilität des Systems zu erhöhen.

5.2.2.3 Temperaturprofile in der Katalysatorschüttung

Die endotherme Reaktion der Methanolreformierung findet nicht gleichmäßig in axialer Richtung statt, sondern der größte Teil der Reaktionswärme wird am Reformereintritt umgesetzt. Zur Bewertung des Temperaturprofils, welches durch die Reaktion entsteht, ist das Temperaturprofil der Wärmequelle zu überlagern. Je nach vorgegebener Temperatur des Strahlungsofens muß mit Abweichungen von bis zu 70°C zwischen Soll- und Istwert über der

Ofenlänge (siehe Bild 5-21) gerechnet werden. Das Maximum der Kurven befindet sich bei ca. 50% der Reaktorlänge. Das Entstehen der Temperaturprofile liegt zum einen in der senkrechten Anordnung von Ofen und Reformer begründet, wodurch sich eine natürliche Konvektion in axialer Richtung einstellen kann zum andern sind die Wärmeverluste durch die metallischen Endplatten, die das Strahlungsrohr tragen, nur durch eine Gegenheizung zu unterdrücken. Eine waagerechte Position des Reformers und damit des Strahlungsofens ist nicht möglich, da das Volumen des eingesetzten Kupfer/Zink-Katlysators bei der Reduktion (Aktivierung) um 10-13% verkleinert wird. Durch diese Verringerung des Katalysatorvolumens entsteht bei waagerechter Anordnung des Reaktors ein Spalt zwischen Katalysator und der inneren Reformerwand, so daß ein Teil der Edukte am Katalysator "vorbeistreicht", weshalb die erzielbaren Methanolumsätze klein sind.

Die Temperaturregelung des Ofens erfolgt mit einem Thermoelement in der Mitte des Reaktors, so daß nicht auf lokale Wärmesenken reagiert werden kann. Bei der Beurteilung der im folgenden dargestellten Temperaturprofile, welche in der Mitte der Katalysatorschüttung und an der Außenwand des Reformers gemessen wurden, ist aus diesem Grund immer das Temperaturprofil der Wärmequelle zu berücksichtigen.

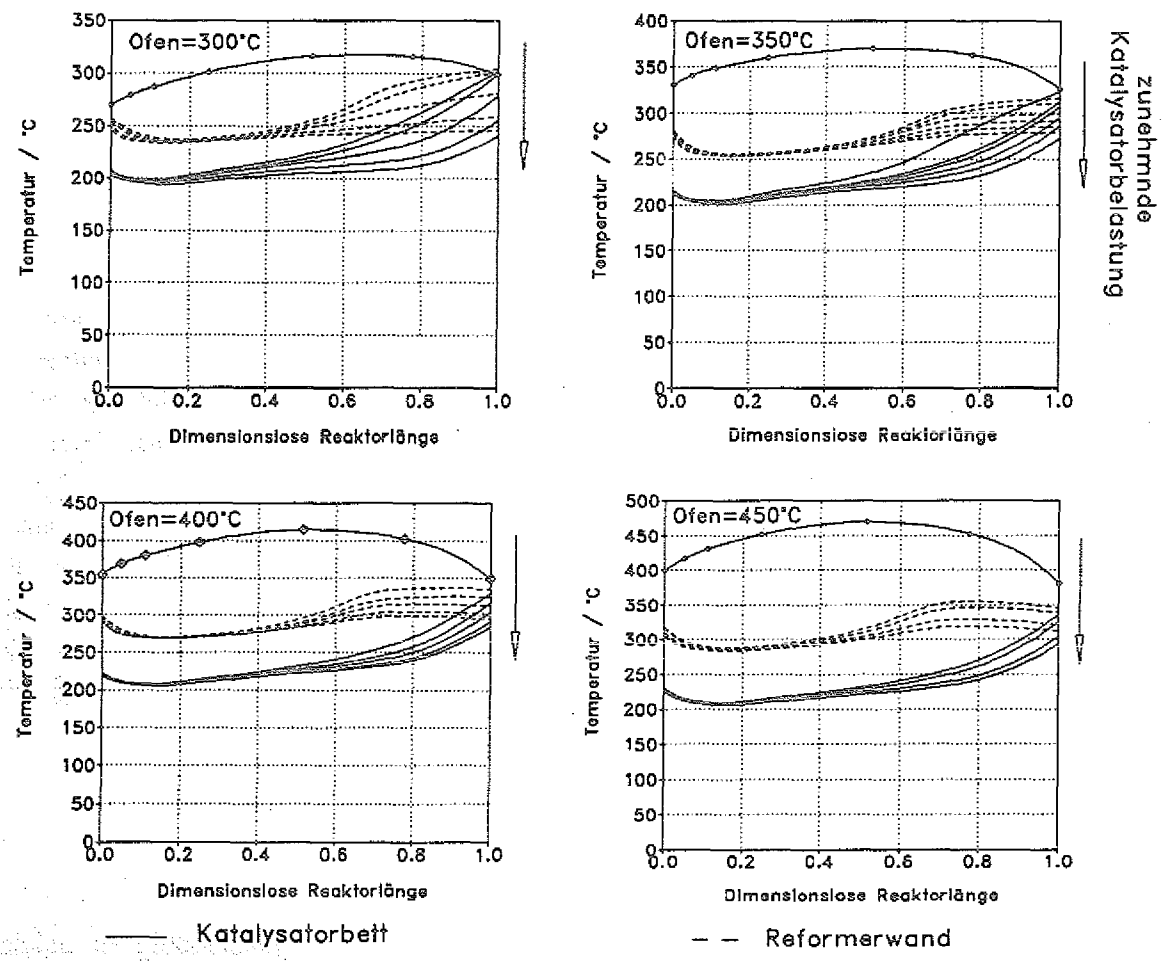


Bild 5-21: Temperaturprofile der Wärmequelle und der Reaktoraußenwand für verschiedene Temperaturen der Wärmequelle und verschiedene Katalysatorbelastungen, (p=4,8 bar, M=1,3)

Die obere Kurve gibt das Temperaturprofil der Wärmequelle wieder, während die gestrichelten Linien das Temperaturprofil auf der Reaktoraußenwand und die durchgezogenen Linien die Temperatur in der Mitte der Katalysatorschüttung zeigen. Die Differenz der Temperaturen zwischen Strahlungsofen und Reaktoraußenwand ist charakteristisch für den lokalen Wärmeübergang infolge von Strahlung und Konvektion. Die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktorwand und der Mitte der Katalysatorschüttung kennzeichnet das radiale Temperaturprofil im Katalysator.

Der Vergleich der Temperaturprofile bei verschiedenen Ofentemperaturen zeigt deutlich, daß die niedrigste Temperatur bei ungefähr 15% der Reaktorlänge nach dem Eintritt erreicht wird. Diese Temperatur (zwischen 195°C und 205°C) ist nahezu unabhängig von der eingestellten Katalysatorbelastung und der Temperatur der Strahlungsquelle. Hieraus kann, ohne Annahme eines konkreten Reaktionsmechanismus, geschlossen werden, daß im vorderen Teil des Reaktors eine endotherme Reaktion soweit abläuft, wie es die übertragene Wärmemenge gestattet, bis bei den gemessenen Temperaturen eine kinetische Hemmung den weiteren Fortgang der Reaktion verhindert. Wenn es möglich ist, an dieser Stelle genügend Wärme zur Verfügung zu stellen, so können beträchtliche Steigerungen der Reaktionsgeschwindigkeit zu Wasserstoff und damit des Methanolumsatzes erreicht werden.

Mit zunehmender Katalysatorbelastung wird das Ansteigen der Katalysatortemperatur in die zweite Hälfte des Reaktors verlagert. Hierbei stellt sich im hinteren Teil des Reformers (>70% der dimensionslosen Reaktorlänge) an der Reaktoraußenwand ein fast isothermes Verhalten ein. Auffällig ist, daß das Temperaturniveau im Katalysator nur in der hinteren Hälfte des Reaktors von der Heizung und der Katalysatorbelastung beeinflußt wird. Hierdurch ergibt sich im vorderen Teil des Reformers eine Vergrößerung der Temperaturdifferenz zwischen Wärmequelle und Reaktoraußenwand und damit eine Erhöhung der einbringbaren Wärme. Wenn die dargestellte Temperaturverteilung im Katalysator und an der Reformeraußenwand bei Temperaturen der Strahlungsquelle von über 450°C das gleiche Verhalten zeigt, so könnte die Temperatur der Strahlungsquelle noch wesentlich erhöht werden, ohne daß es zu hohen Temperaturspitzen am Reaktor kommt.

5.2.2.4 Abschätzung der dynamischen Eigenschaften

Die dynamischen Eigenschaften der Reformierungseinheit werden im Hinblick auf einen intermittierenden Betrieb des in Kapitel 2 vorgestellten Gesamtsystems untersucht. Hierbei müssen zwei anlagentechnische Einflüsse unterschieden werden:

a) Einfluß der Wärmequelle auf das dynamische Verhalten des Reformers
Wird die Katalysatorbelastung sprunghaft erhöht, so muß sichergestellt sein, daß die für die endotherme Reaktion notwendige Wärme in das System eingebracht werden kann. Der Wärmefluß zwischen Strahlungsfläche und Reaktoraußenwand ist jedoch abhängig von der Temperaturdifferenz der strahlungsaustauschenden Flächen. Die Temperatur der Reaktoraußenwand ist nicht direkt beeinflußbar, da sie sich in Abhängigkeit der bei der Reaktion

umgesetzten Wärme einstellt. Eine Beeinflussung der Temperaturdifferenz ist demnach nur durch die Anhebung der Temperatur der strahlungsabgebenden Fläche möglich, weshalb die zeitliche Änderung dieser Temperatur ein die Dynamik des Reformers mitbestimmender Faktor ist. Mit dem verwendeten Strahlungsofen, der eine hohe Wärmekapazität und einfache Temperaturregelung besitzt, können diese dynamischen Eigenschaften nur ungenügend abgebildet werden. Aus diesem Grund wurde im Rahmen der durchgeführten Versuche darauf verzichtet, die Temperatur der Wärmequelle zeitlich zu verändern, da mit einer solchen Versuchsdurchführung nur die dynamischen Eigenschaften einer nicht optimierten Wärmequelle abgebildet würden. Im Hinblick auf die Verwendung eines katalytischen Brenners ist, aufgrund des niedrigen Gewichts des Brennerkörpers (120g/kW bei einer Leistungsdichte von 50 kW/m^2, EMONTS 1989) und der damit verbundenen niedrigen Wärmekapazität, eine Veränderung der dynamischen Eigenschaften, verglichen mit dem beschriebenen Strahlungsofen, zu erwarten. Vorversuche mit einem erdgasbetriebenen Katalytbrenner ergaben eine Dauer von 420 Sekunden für den Anfahrvorgang des Brenners, also bis die Oberflächentemperatur einen stationären Wert erreicht hat. Für verschiedene Lastwechsel während des Betriebs ergaben sich Zeiten zwischen 120 Sekunden (von 90 auf 120 kW/m^2) und 240 Sekunden (von 120 auf 60 kW/m^2).

b) Einfluß der übrigen Anlagen-Komponenten auf das dynamische Verhalten

Die Durchführung der Reformierungsreaktion bei erhöhtem Druck erfordert eine Regelung des Systemdrucks unabhängig von der eingestellten Katalysatorbelastung. Die Konstanthaltung des Drucks erfolgt durch die Regelung des austretenden Volumenstroms mittels eines Proportional-Integral Reglers (PI-Regler) mit den für diese Regelung charakteristischen Zeitkonstanten. Weitere Bauteile, wie Rohrleitungen, Verdampfer, Wärmetauscher, Abscheider und Volumenstrommeßgeräte beeinflussen die zeitliche Reaktion der Reformierungseinheit. Das Volumen der Komponenten kann demnach sowohl das dynamische als auch das stationäre Verhalten (Totzeit) beeinflussen.

Die Versuche zur Abschätzung der Dynamik wurden durch eine sprunghafte Änderung des Eduktvolumenstroms bei gleichbleibender Temperatur des Strahlungsofens durchgeführt. Um sicherzustellen, daß für jede eingestellte Katalysatorbelastung genügend Wärme in das System eingebracht werden kann, um den vorher gesetzten Methanolumsatz (>95%) zu erreichen, wird eine Änderung des Eduktstroms nur in dem Bereich durchgeführt, der bei stationärer Betriebsweise des Reaktors diese Vorgaben erfüllt hat. Hiermit kann unabhängig von den momentan vorliegenden Temperaturdifferenz zwischen Reaktoraußenwand und Strahlungsfläche davon ausgegangen werden, daß die Temperaturdifferenz sich selbstätig und voraussagbar in Abhängigkeit der Katalysatorbelastung einstellt. Bei einer Ofentemperatur von 350°C wurden umfangreiche Versuche im Verstellbereich zwischen 8% und 100% des stationären Endwerts durchgeführt. Bild 5-22 zeigt die Reaktion der Reformierungseinheit auf aufgeprägten Sprungfunktionen.

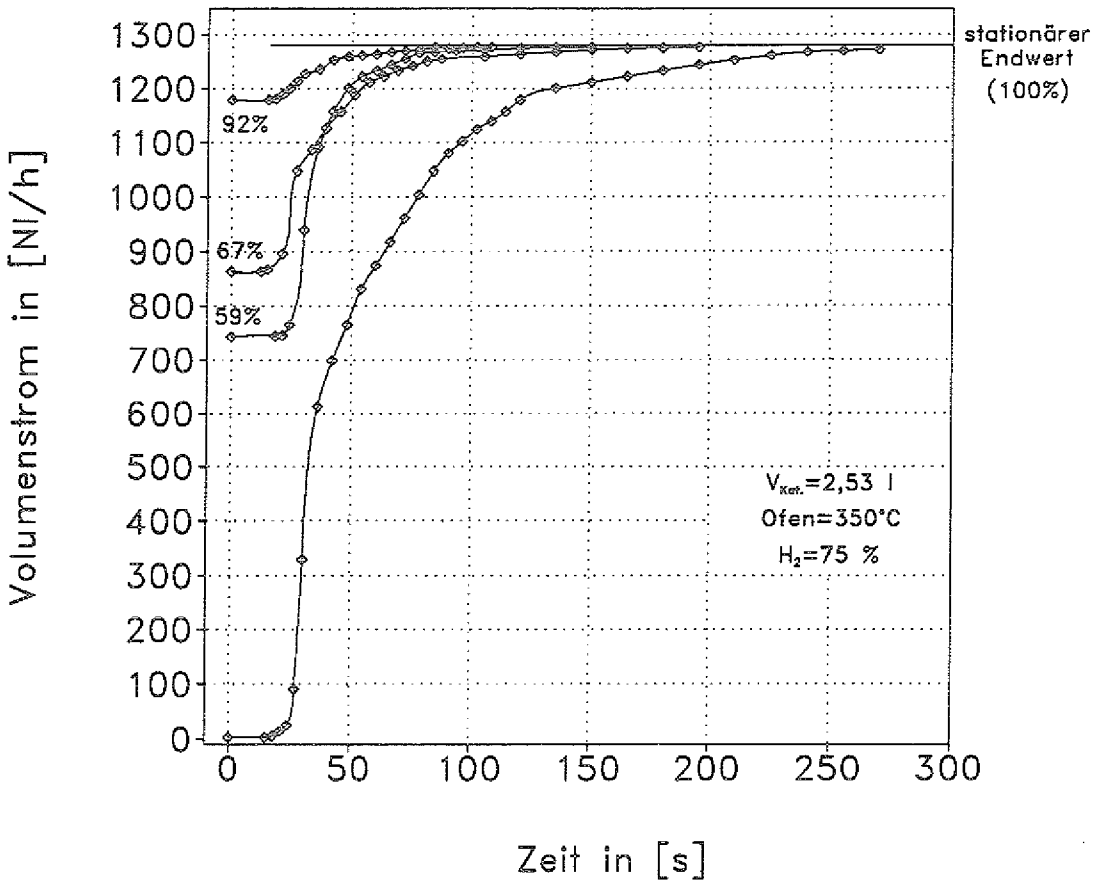


Bild 5-22: Produktgasstrom in Abhängigkeit der Zeit bei Aufprägung von Sprungfunktionen; (p=4,8 bar; M=1,3)

Nach Erhöhung der Katalysatorbelastung zeigt sich zunächst keine spontane Reaktion sondern eine ausgeprägt Totzeit von ca. 30 Sekunden, Während dieser Zeit konnte kein Druckanstieg (Δp<1% des Endwertes) beobachtet werden. Die Begründung für dieses Verhalten liegt darin, daß der eintretende flüssige Volumenstrom im Verdampfer bei einer konstanten Temperatur der Wärmequelle erwärmt, verdampft und überhitzt wird, so daß sich die Phasengrenze zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustand verschiebt, wenn eine plötzliche Änderung der für diesen Vorgang benötigten Wärmemenge eintritt. Beim Übergang vom flüssigen (293K) in den gasförmigen (473 K) Zustand vergrößert sich das spezifische Volumen der Methanol/Wasser-Mischung. Verschiebt sich der Punkt des Phäsenübergangs flüssig/gasförmig nur um wenige Millimeter, so wird das von der Flüssigkeit eingenommene Volumen nur zeitlich verzögert in das gasförmige Volumen umgewandelt, bis ein neuer stationärer Punkt erreicht wird.

Bei der sprunghaften Änderung des Eduktstroms von 0 auf 0,23 Liter Methanol pro Liter Katalysator und Stunde stellt sich nach der Totzeit eine exponentielle Zunahme des Produktgasstroms mit der Zeit ein, so daß in insgesamt 100 Sekunden ca. 90% seines stationären Endwerts erreicht werden können. Der anschließende asymptotische Verlauf in Richtung des stationären Werts ist dafür verantwortlich, daß die 99% Marke erst nach 280 Sekunden erreicht wird. Der Gesamtvorgang ist nach ungefähr 300 Sekunden abgeschlossen. Vergleicht man die Reaktion des Reformers bei verschiedenen Höhen der Sprungfunktion, so fällt auf, daß

für eine Steigerung von 92 auf 100% ungefähr 100 Sekunden, bei der Steigerung von 67 auf 100% ungefähr 200 Sekunden und bei der Zunahme von Null auf 100% ca. 300 Sekunden benötigt werden, so liegt es nahe, einen Zusammenhang zwischen der Höhe der Sprungfunktion und der resulierenden Reaktionszeit für die Änderung des Produktgasstroms anzunehmen.

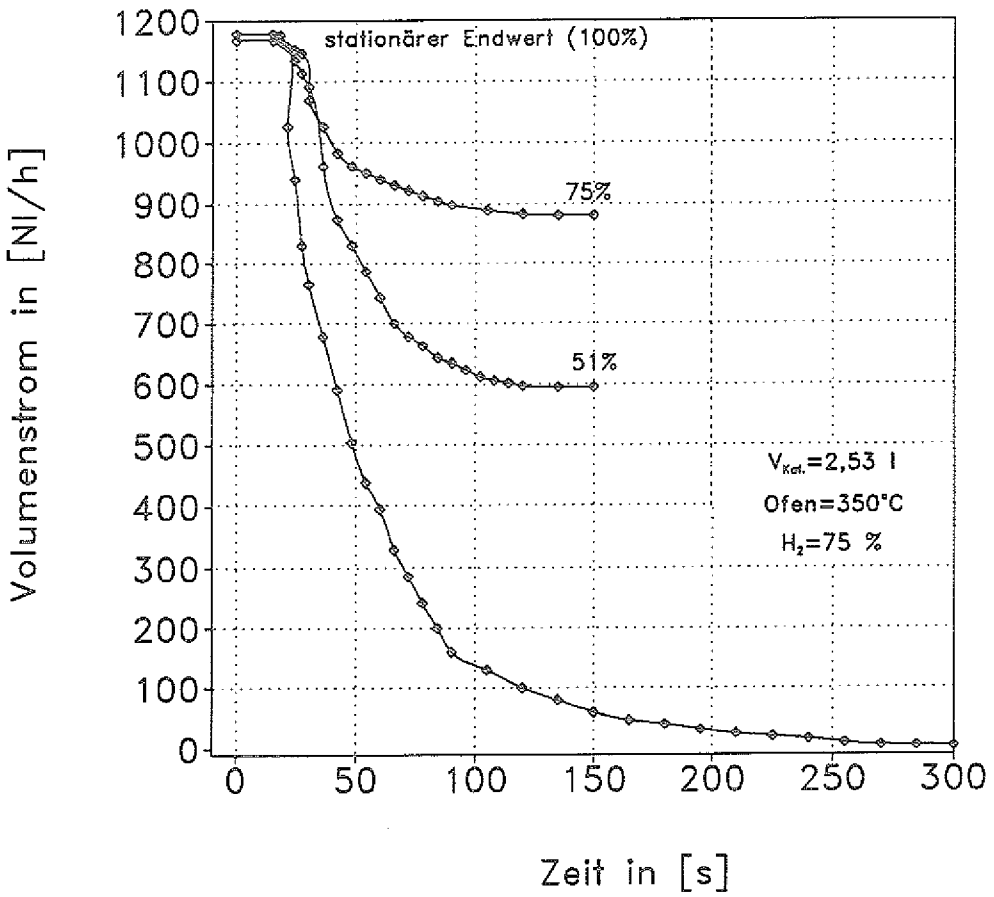


Bild 5-23: Produktgasstrom in Abhängigkeit der Zeit bei Aufprägung von Sprungfunktionen, (p=4,8 bar; M=1,3)

Die in Bild 5-23 dargestellten Meßwerte für eine sprunghafte Reduzierung der Katalysatorbelastung bei einer Ofentemperatur von 350°C um 25%, 49% und 100% zeigen nach der Totzeit einen exponentiellen Verlauf. Nach dem exponentiellen Abfall schließt sich eine asymptotische Annäherung an den stationären Endwert an, was dazu führt, daß die für den Gesamtvorgang benötigte Zeit zwischen 150 (von 100% auf 75% des Ausgangswertes) und 300 (100% auf 0%) Sekunden liegt, wodurch sich eine vergleichbare Zeit wie für die Erhöhung des Eduktstroms bei dieser Temperatur einstellt. Hier tritt die Umkehrung des zuvor beschriebenen Effekts ein, daß durch den geringeren Wärmeumsatz im Verdampfer der Phasenübergang flüssig/gasförmig verschoben wird. Nach der Erniedrigung des Eingangsstroms verdampft weiterhin Gemisch, das im Reformer in der volumenvergrößernden Reformierungsreaktion umgesetzt wird, so daß die Änderung des Eduktstroms erst zeitlich verzögert in eine Abnahme des Produktgasstroms umgesetzt wird.

Eine Erweiterung der gezeigten Variationen bei verschiedenen Temperaturen der Wärmequelle (nicht dargestellt) ergab, daß sich die Zeitkonstanten nur unwesentlich mit der Ofentemperatur

verändern bei prozentual, im Verhältnis zum stationären Endwert, gleicher Verstellung. Die vorgestellten Versuche waren mit einer sehr guten Genauigkeit reproduzierbar.

Für die Dynamik des getesteten Systems ergeben sich, in Abhängigkeit der Höhe der Änderung des Eduktstroms, Reaktionszeiten von 150 bis 300 Sekunden bis ein stationärer Endwert erreicht wird. Sowohl bei einer Erhöhung als auch bei einer Verringerung des Eduktstroms wird eine Totzeit des Systemes von 10 bis 30 Sekunden festgestellt. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß während dieser Volumenstromvariation die Temperatur der Wärmequelle für den Reformer und die Temperatur des Verdampfers konstant waren. In einem dynamisch betriebenen System muß daher, bevor der Eduktstrom erhöht wird, die Temperatur und damit die dem Verdampfer zugeführte Leistung erhöht werden, um die Totzeit zu minimieren. Ebenso muß die Temperatur der Wärmequelle des Reformers simultan mit einer Erhöhung des Eduktstroms erhöht werden, wobei die Maximaltemperatur der Wärmequelle nach der zulässigen Spitzentemperatur in der Katalysatorschüttung eingestellt werden muß. Da die Wärmeeinbringung die Dynamik und die Produktgasqualität der Reformereinheit maßgeblich bestimmt, ist die Regelung und Kontrolle der Temperaturen von großer Bedeutung. Durch die Überlagerung der dynamischen Eigenschaften des Katalytbrenners und der Reformereinheit (Brenngaserzeugung) wird demnach auch die die zeitabhängige Leistungsabgabe der Brennstoffzelle eingeschränkt.

5.2.2.5 Gasnachbehandlung durch die selektive Methanisierung von Kohlenmonoxid

Die Berechnung der Gleichgewichtslage für die Methanisierung des bei der Reformierung entstandenen Kohlenmonoxids (Kapitel 5.1.3) hat gezeigt, daß nach der Thermodynamik die Methanisierung eine attraktive Möglichkeit zur Anpassung der Brenngasqualität an die Randbedingungen der Brennstoffzelle darstellt. Mit den im folgenden beschriebenen Experimenten soll aufgezeigt werden, ob die Annahme bei der Berechnung der Gleichgewichtslage, daß keine Methanbildung aus Kohlendioxid erfolgt, durch praktische Versuche bestätigt werden kann. Von COLSMAN (1992) wurde im Rahmen dieser Arbeit die in Kapitel 5.2.2.1 beschriebene Versuchsanlage zur Methanolreformierung um einen separaten Methanisierungsreaktor erweitert (Bild AII-1 in Anhang II). Zur besseren Wärmeabfuhr und Temperaturverteilung bei der exothermen Reaktion wurde der nickelhaltige Methanisierungskatalysator ($m_{Kat.}$=70g) mit Inertmaterial im Verhältnis 1:2 gemischt.

Als Variationsparameter können in der Methanisierungsstufe die Reaktionstemperatur und die Raumgeschwindigkeit verändert werden. Die Raumgeschwindigkeit ist hierbei als der in den Methanisierungsreaktor eintretende feuchte Volumenstrom bezogen auf das Volumen des Methanisierungskatalysators definiert. Die Temperaturen des Strahlungsofens, der den Wärmebedarf des Reformers deckt, werden so eingestellt, daß die Reformierung des eingebrachten Methanols immer zu 100% erfolgt. Die übrigen Versuchsbedingungen, entsprechend Kapitel 5.2.2.2, werden beibehalten.

Für zwei verschiedene Betriebszustände des Methanolreformers wird die durch die Methanisierung erzielte Reduktion des CO-Gehalts in Bild 5-24 dargestellt. Bei der Bewertung der angegebenen Konzentrationen muß berücksichtigt werden, daß es sich um Analysen von trockenem Produktgas handelt, in denen das nach der Reformierung und nach der Methanisierung enthaltene Wasser nicht miteinbezogen wird.

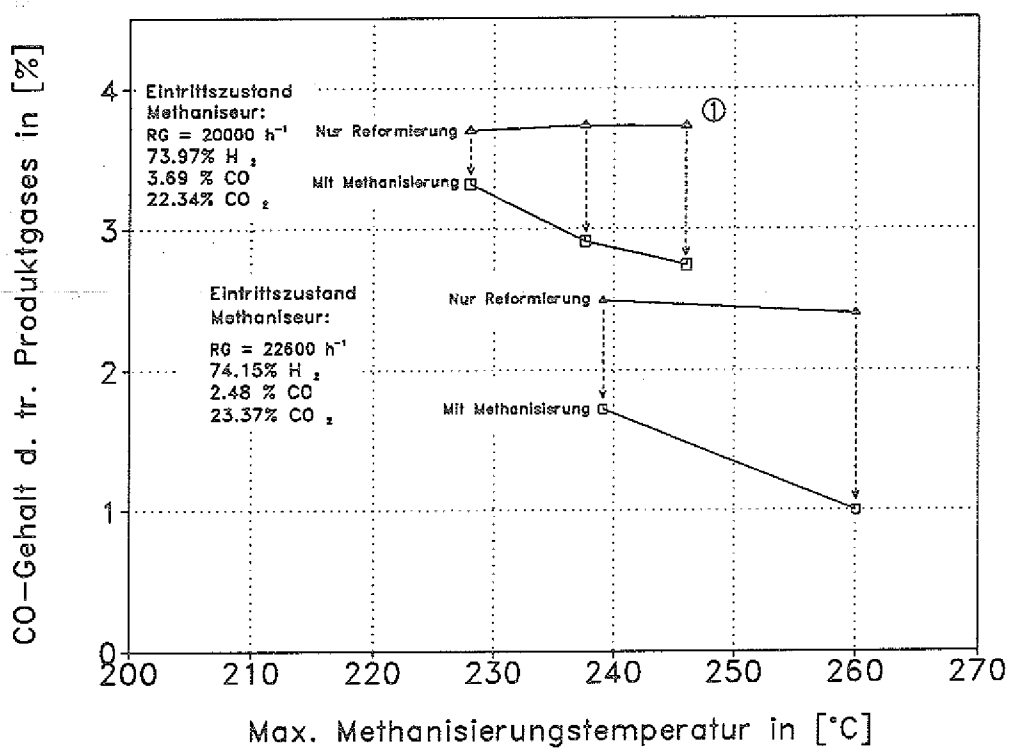


Bild 5-24: Kohlenmonoxidgehalt nach der Methanisierung in Abhängigkeit der maximalen Temperatur für zwei verschiedene Eingangszustände, nach COLSMAN (1992) (p=4,8 bar; M=1,3)

Das trockene Produktgas der Reformierung enthält im betrachteten Fall 3,7% Kohlenmonoxid und tritt mit dieser Konzentration in den Methaniseur ein. Für eine Maximaltemperatur in der Katalysatorschüttung des Methanisierungsreaktors von 246°C kann der CO-Gehalt von 3,7% auf 2,7% reduziert werden. Durch die Exothermie der Methanisierungsreaktion stellt sich im Methaniseur eine Maximaltemperatur in Abhängigkeit des gebildeten Methans ein, so daß nur die Minimaltemperatur durch die installierten Heizungen beeinflußt werden kann. Eine weitere Erhöhung der Heizungstemperatur kann bei dieser Katalysatorbelastung nicht durchgeführt werden, da es bei einer Grenztemperatur von 255°C zu einer unkontrollierten Wärmeentwicklung aufgrund der einsetzenden CO_2-Methanisierung kommt. Eine Erhöhung des Reformer-Eduktstroms bewirkte eine Verringerung des Kohlenmonoxidgehaltes auf 2,5% und eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit auf 22600 1/h. Unter diesen Eintrittsbedingungen konnte die Maximaltemperatur im Methanisierungsreaktor auf 260°C gesteigert werden, wodurch der resultierende CO-Gehalt auf 1% abnimmt.

Zur Variation der Raumgeschwindigkeit wurde eine Bypassregelung verwendet, die es erlaubt, den Reformer in einem stationären Betriebspunkt zu betreiben. Der aus dem Reformer austre-

tende Produktgasstrom wird in zwei separat geregelte Volumenströme aufgeteilt, wovon der erste direkt in den Methaniseur geleitet wird, während der zweite Volumenstrom an der Methanisierung vorbei in den Kamin geleitet wird. Eine Aufteilung der beiden Gasströme kann im Variationsbereich von 0% bis 100% des Gesamtdurchflusses erfolgen.

In Bild 5-25 ist der Kohlenmonoxidgehalt des trockenen Produktgases in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit im Methaniseur dargestellt. Am Anfang der Versuchsreihe wurde der gesamte Produktgasstrom des Reformers durch den Methanisierungsreaktor geleitet, so daß sich eine Raumgeschwindigkeit von 28800 1/h ergibt. Die Temperatur der Heizungen im Methanisierungsreaktor wurde auf 230°C eingestellt

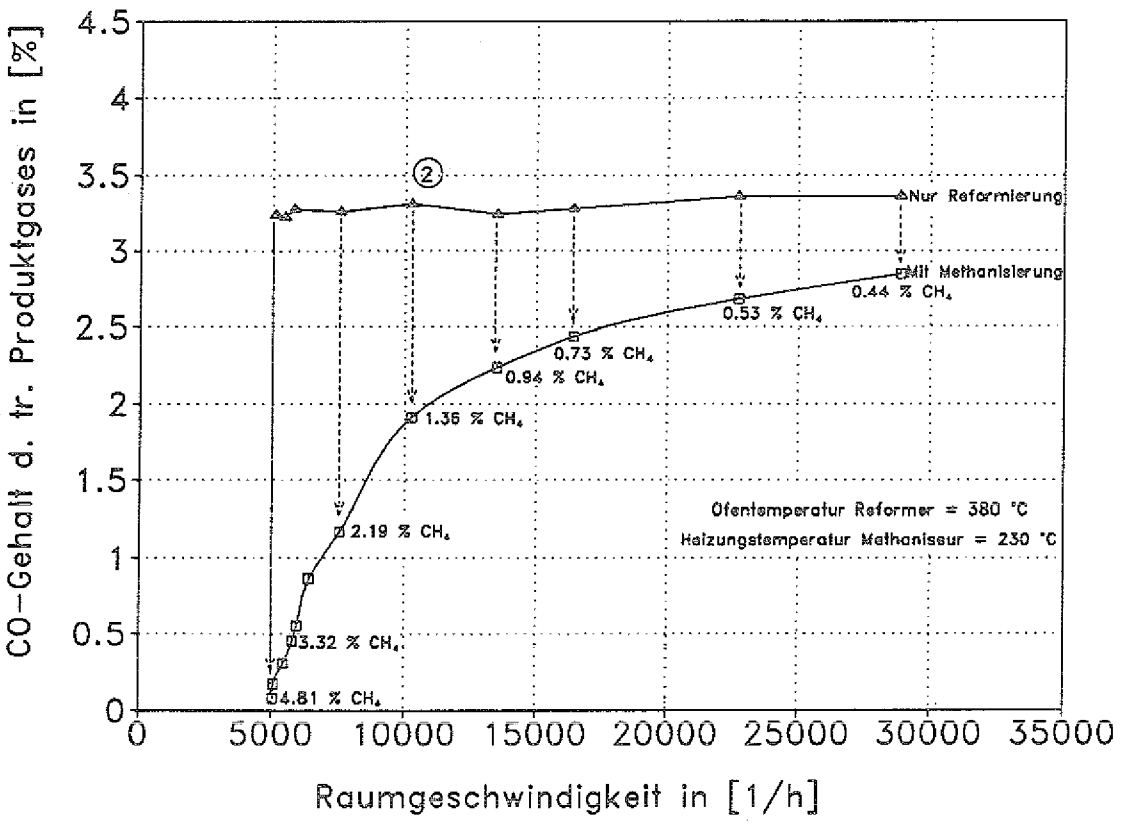


Bild 5-25: Kohlenmonoxidgehalt vor und nach der Methanisierung in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit, nach COLSMAN (1992), (p=4,8 bar; M=1,3)

Für den ersten Versuchspunkt wurde bei der maximalen Raumgeschwindigkeit von 28800 1/h und einer maximalen Temperatur im Methanisierungsreaktor von 236°C eine Reduktion des CO-Gehalts von 3,4% auf 2,8% erreicht. Mit zunehmender Verweilzeit wird die Reduktion des Kohlenmonoxidgehalts größer, da auch die Maximaltemperatur im Methanisierungsreaktor unbeeinflußbar ansteigt. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 10000 1/h erreicht die Maximaltemperatur bereits einen Wert von 246°C und der Kohlenmonoxidgehalt nimmt von 3,3% auf 1,9% ab. Vergleicht man diesen Betriebspunkt (Punkt 2 in Bild 5-25) des Methaniseurs mit Punkt 1 in Bild 5-24, so zeigen die Meßwerte, daß in beiden Betriebspunkten die gleiche Maximaltemperatur in der Katalysatorschüttung (T=246°C) gemessen wurde. Der Unterschied bezüglich der Reduktion des CO-Gehalts von 3,7% auf 2,7% gegenüber 3,3% auf 1,9% ist in

diesem Fall nicht von der Maximaltemperatur in der Katalysatorschüttung abhängig, so daß davon ausgegangen werden kann, daß bei gleicher Temperatur die Methanisierung von Kohlenmonoxid durch eine geringere Raumgeschwindigkeit begünstigt wird. Durch eine weitere Verringerung der Raumgeschwindigkeit auf 5000 1/h kann der CO-Gehalt des aus der Methanisierung austretenden Gases auf 790 ppm abgesenkt werden, wobei die Maximaltemperatur im Reaktor einen Wert von 254°C erreicht. Eine weitere Verringerung der Raumgeschwindigkeit ist nicht möglich, da eine starke Methanbildung aus Kohlendioxid einsetzt. Hierbei kann sowohl die mit sinkender Raumgeschwindigkeit ansteigende Maximaltemperatur, als auch die Abnahme des Kohlenmonoxid-Partialdrucks die einsetzende CO_2-Methanisierung begünstigen. Während des Temperaturanstiegs durch die exotherme Methanisierungsreaktion werden zwar keine stationären Betriebspunkte mehr beobachtet, jedoch zeigen die Gasanalysen eine Verringerung der Kohlenmonoxidkonzentration bis unter 80ppm bei gleichzeitig starker Methanbildung aus Kohlendioxid.

Aus der Variation der Reaktionstemperatur und der Raumgeschwindigkeit wird deutlich, daß die getroffene Annahme, daß keine Methanbildung aus Kohlendioxid einsetzt, auf keinen Fall unabhängig von den eingestellten Versuchsbedingungen ist. Trotzdem ist es möglich, bei Einstellung einer ausreichenden Raumgeschwindigkeit und Temperatur, eine Reduktion des Kohlenmonoxidgehaltes von 3,3% auf 790 ppm in einem stationären Betriebspunkt zu erzielen. Die Versuche haben gezeigt, daß die Verminderung der Kohlenmonoxidkonzentration auf ein für die Polymermembran-Brennstoffzelle verträgliches Maß mittels einer nachgeschalteten Methanisierungsreaktion prinzipiell möglich ist, wenn es gelingt, die Methanisierung von Kohlendioxid zu unterdrücken. Die Einhaltung der geforderten Produktgasqualität für PEMFC durch die Methanisierung erscheint jedoch nur in einem sehr begrenzten Betriebsbereich des Methaniseurs möglich, so daß ein weitere Maßnahmen zur Gasnachbehandlung erforderlich sind. Zur Klärung, ob eine Kombinationsmöglichkeit zwischen der Methanisierung und einem der in Kapitel 5.1.3 genannten Gasnachbehandlungsschritte besteht, sind weitere Versuche notwendig.

5.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichtslage für die

- Spaltung,
- Partielle Oxidation und
- Reformierung

von Methanol hat gezeigt, daß nur die Reformierung von Methanol eine Produktgasqualität ermöglicht, die für die Brenngaserzeugung für phosphorsaure Brennstoffzellen ausreichend ist. Nach der Thermodynamik ist es für eine hohe Wasserstoffausbeute und einen niedrigen CO-Gehalt günstig, die Reformierung bei niedrigem Druck ($p<6$ bar), niedriger Temperatur ($T<260°C$) und einem molaren Wasser/Methanol Verhältnis größer als 1,3 durchzuführen. Die Definition dieser angestrebten Reaktionsbedingungen führt bei der Katalysatorauswahl auf Kupfer/Zink-Katalysatoren, die in großtechnischen Einheiten zur Erzeugung von Wasserstoff

aus Methanol eingesetzt werden. In einer Versuchsanlage mit idealisierter Wärmeeinbringung, die es ermöglicht eine Veränderung der Temperatur, des Drucks und der Katalysatorbelastung durchzuführen, wurden vier kommerziell verfügbare Kupfer/Zink-Katalysatoren beziehungsweise Kupfer/Chrom-Katalysatoren getestet. Anhand der Versuchsergebnisse für den aktivsten der getesteten Katalysatoren wurde deutlich, daß bei einer Reaktortemperatur von 260°C, einem Druck von 5 bar und einem molaren Wasser/Methanol-Verhältnis von 1,3, die produzierbare Wasserstoffmenge bei 3100 Normliter pro Stunde und Liter Katalysator liegen kann, bei gleichzeitig hohem Methanolumsatz (>97%). Ein Vergleich der Produktgasqualität, insbesondere unter den in Kapitel 4.3 definierten Grenzwerten des Kohlenmonoxidgehalts für PEMFC (<100ppm) zeigt jedoch, daß diese Vorgaben bei der Reformierung von Methanol ohne eine geeignete Gasnachbehandlung nicht einzuhalten sind.

Die Versuche zur Katalysatorauswahl wurden in einem Reformer durchgeführt, bei dem eine konstante Temperatur in der Mitte der Katalysatorschüttung eingestellt werden konnte. Eine Anpassung der Reformereinheit auf die Wärmeeinbringung durch einen Katalytbrenner, bei gleichzeitiger Vergrößerung des Katalysatorvolumens auf 2,5 Liter, gab Aufschluß über den möglichen Betriebsbereich unter den Randbedingungen der Brenngasversorgung einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Katalysatorauswahl ergab sich, bedingt durch ausgeprägte axiale und radiale Temperaturprofile in der Katalysatorschüttung und die Vorgabe eines 95%igen Methanolumsatzes, eine Abnahme der erzeugbaren Wasserstoffmenge um mehr als 75% und ein Anstieg der maximalen Kohlenmonoxidkonzentration auf Werte von 3,7%. Es wurde deutlich, daß sowohl die Verweilzeit als auch die im Reaktor auftretende Spitzentemperatur großen Einfluß auf den Kohlenmonoxidgehalt haben und den möglichen Betriebsbereich stark einschränken, wenn ein Methanolumsatz von 95% und eine maximale CO-Konzentration von 3% eingehalten werden soll.

Aus Bild 5-26 geht hervor, daß für eine Temperatur der Wärmequelle (Strahlungsofen) nur ein kleiner Bereich der produzierten Wasserstoffmenge existiert, in dem die Vorgaben eingehalten werden können. Zur Erweiterung dieses Betriebsbereichs wurde die Versuchsanlage um einen separaten Reaktor zur Gasnachbehandlung ergänzt. Mit diesem Methanisierungsschritt konnten, je nach Temperatur und Verweilzeit der Reaktanden im Methaniseur, Reduktionen der Kohlenmonoxidkonzentration von 3,3% auf 790 ppm erreicht werden. Die durchgeführten Versuche zeigten jedoch auch, daß bei Erreichen einer von der Verweildauer abhängigen Grenztemperatur, die einsetzende Methanisierung von Kohlendioxid zu einer unerwünschten Wärmeentwicklung und einer Verringerung des Wasserstoffgehalts im Produktgas führt.

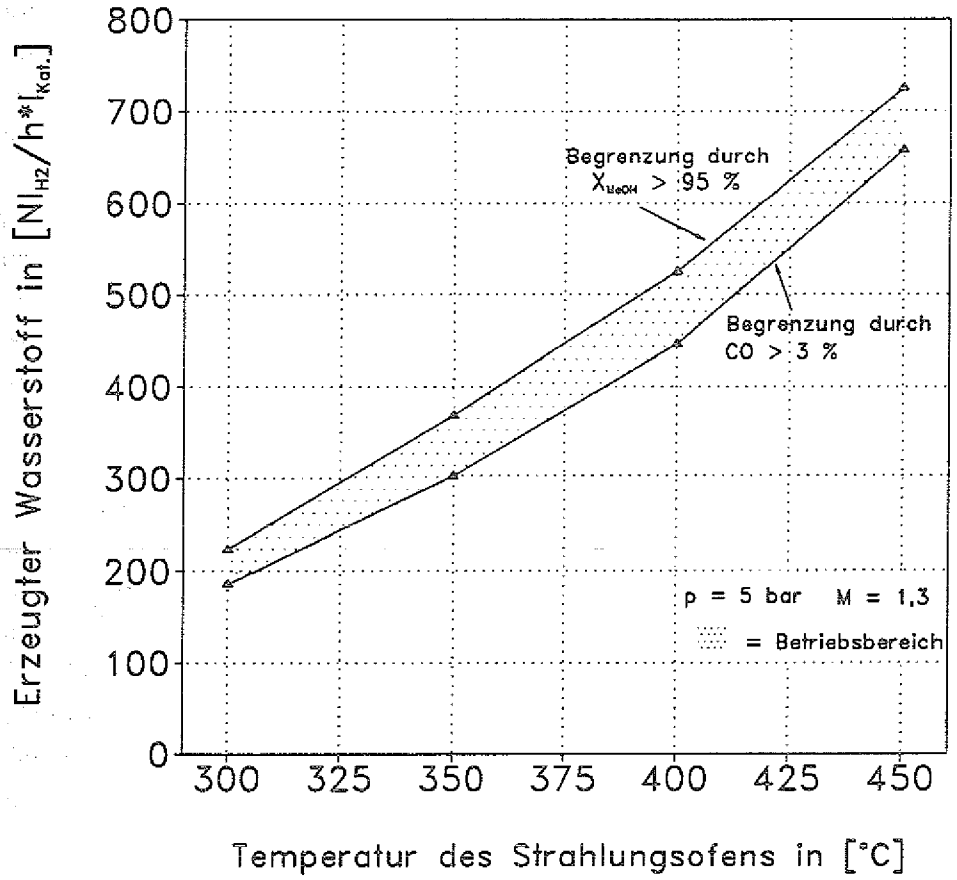


Bild 5-26: Betriebsbereich des Reformers bei X_{MeOH}>95% und φ_{CO}<3%, (p=4,8 bar; M=1,3)

Eine dynamische Betriebsweise des Methanol-Reformers hat gezeigt, daß bei Aufprägung einer sprunghaften Änderung des Eduktstroms Totzeiten von bis zu 30 Sekunden auftreten können, Im Anschluß an die Totzeit stellt sich ein exponentieller Verlauf des Produktgasstroms in Abhängigkeit der Zeit ein, wobei bis zum Erreichen eines stationären Endwertes Zeiten bis zu 300 Sekunden beobachtet wurden. Die zeitliche Reaktion des Gesamtsystems ist in hohem Maße abhängig von der Wärmeeinbringung in den Verdampfer und in den Reformer, von den dynamischen Eigenschaften des Katalytbrenners sowie von regelungstechnischen Maßnahmen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die angestrebte Produktgasqualität für phosphorsaure Brennstoffzellen erreicht werden kann, jedoch für die Brenngaserzeugung für Polymermembran-Brennstoffzellen eine separate Gasnachbehandlung zur Reduktion des Kohlenmonoxidgehalts erforderlich ist. Zur Steigerung der erzeugbaren Wasserstoffmenge, zur Verminderung des Kohlenmonoxidgehaltes und zur Verbesserung der Dynamik des Gesamtsystems ist eine Optimierung der Wärmeeinbringung in den Verdampfer und Reformer von entscheidender Bedeutung. Die dargestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß bei einer verfahrenstechnisch optimierten Abstimmung der Einzelkomponenten die Kriterien für den Einsatz der Methanolreformierung zur Brenngaserzeugung für Niedertemperatur-Brennstoffzellen in Kraftfahrzeugen bezüglich Bauvolumen und Gewicht des Gesamtsystems (siehe Kapitel 6) eingehalten werden können.

6. Bewertung des Verbundbetriebs von Methanolreformer und Brennstoffzelle für ein Hybridsystem

Nach den dargestellten Untersuchungen zur Energieumwandlung in Niedertemperatur-Brennstoffzellen und zur Methanolreformierung werden die dort erarbeiteten Ergebnisse und Kenngrößen mit dem in Kapitel 2 dargestellten Gesamtsystem in Bezug gesetzt. In Abhängigkeit des Leistungsbedarfes für einen PKW im ECE-Fahrzyklus werden mögliche Auslegungs- und Betriebsstrategien für Reformer, Brennstoffzelle und Batterie untersucht. Abschließend erfolgt ein Vergleich des BZ-Hybridsystems mit anderen Antriebssystemen in Hinsicht auf die Wirkungsgrad- und Emissionsbilanz bei der Umwandlung des Primärenergieträgers bis zur Umsetzung der mechanischen Energie am Rad.

6.1 Komponenten des Hybridsystems

Die Konzeption und rechnerische Abbildung des Gesamtsystems erfordert zuvor die Definition der Auswahlkriterien, der Komponentenwirkungsgrade und der für die Berechnung notwendigen Zahlenwerte. Hierbei wird eine Abschätzung der zukünftigen Möglichkeiten unter Einbeziehung des Entwicklungspotentials vorgenommen. Da bei der Speicherung von feuchten Synthesegasen mit Kondensation gerechnet werden muß, erfolgt die Betrachtung des in Kapitel 2 beschriebenen Hybridsystems ohne Berücksichtigung des Gasspeichers, der jedoch als Option zur Verbesserung der Dynamik zur Gasversorgung der Brennstoffzelle und des Katalytbrenners betrachtet werden sollte.

6.1.1 Reformer

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Methanolreformierung haben gezeigt, daß durch eine idealisierten Wärmeeinbringung und die konstruktive Gestaltung des Reformers, die erzeugbare Wasserstoffmenge pro Gewichts- und Volumeneinheit erheblich verbessert werden kann. In Versuchen mit einer idealen Wärmeeinbringung konnten bis zu 3100 Normliter Wasserstoff pro Stunde und Liter Katalysator erzeugt werden. Die Umstellung der Wärmequelle auf die Simulation eines Katalytbrenners reduziert die erzeugbare Wasserstoffmenge um mehr als 75%. Die Produktgasqualität kann aber durch eine optimierte Wärmeeinbringung verbessert werden, wodurch der veringerte Kohlenmonoxidgehalt des Reformergases die Problematik der Gasnachbehandlung entschärft. Allerdings verursachen die im Teillastbetrieb des Reformers auftretenden Verweilzeiten der Reaktanden im Reaktionssystem eine unerwünschte Annäherung der Kohlenmonoxidkonzentration des Produktgases an den thermodynamischen Gleichgewichtswert, weshalb der Einfluß der Verweilzeit auf die Produktgasqualität eine konstruktive Umgestaltung des Reformers erfordert. Aus diesem Grund ist es vorteilhaft, wenn eine Parallelschaltung mehrerer Reaktionsräume in einem Reformer möglich wäre. Im Teillastbetrieb wird dann nur ein Teil der Reaktionsräume mit Edukt beaufschlagt, so daß sich eine Verweilzeit ergibt, die bei der entsprechenden Temperatur den gewünschten Methanolumsatz ermöglicht. Im Vollastbetrieb werden dann alle Reaktionsräume parallel beaufschlagt, wodurch sich für die Reaktanden im Vollast und Teillastbereich gleiche Verweilzeiten und die gleichen Produktgasqualitäten ergeben.

Die mit der Optimierung der Wärmeeinbringung verbundene Erhöhung der erzeugbaren Wasserstoffmenge pro Liter Katalysator führt, bei vorgegebener Brennstoffzellen-Leistung, zu einer Verringerung des notwendigen Katalysatorvolumens und damit zu einer Veringerung des Reformergewichts. Nach AMPHLETT et al. (1992) beträgt das Katalysatorgewicht ungefähr 20% des gesamten Reformergewichts. Das Bauvolumen und das Gewicht der Reformereinheit beeinflußt in erheblichem Maße das dynamische Verhalten, da die Wärmekapazität der Komponenten bei jeder Veränderung der Temperatur berücksichtigt werden muß. Die zur Aufheizung der Wärmekapazitäten in einer bestimmten Zeit notwendige Wärmeleistung, die in das System eingebracht werden kann, wird durch die zulässige Maximaltemperatur der verwendeten Materialien begrenzt. Als Limitierung kann an dieser Stelle die Maximal-Temperatur des Reformierungskatalysators genannt werden, die bei den verwendeten Katalysatoren bei ca. 330°C liegt. Durch diese Temperatur und die Temperatur der Wärmequelle ist die maximal einbringbare Wärmeleistung begrenzt.

Aufgrund der dargestellten Eigenschaften der Reformereinheit und der zusätzlichen Option, daß aktivere und selektivere Katalysatoren entwickelt werden können, werden für die rechnerische Betrachtung der Reformereinheit folgende Annahmen getroffen:

- die Produktgasqualität ist für Niedertemperatur-Brennstoffzellen in jedem Betriebspunkt ausreichend

- die maximal erzeugbare Wasserstoffmenge pro Liter Katalysator liegt bei 2500 Normliter pro Stunde

- die Gewichtsanteile an der Reformereinheit betragen:

Katalysator	20 %
Katalytbrenner	30 %
Gehäuse	50 %

- spezifische Wärmekapazitäten:

Katalysator	0,65 kJ/(kg*K)
Katalytbrenner	1,0 kJ/(kg*K)
Gehäuse	0,55 kJ/(kg*K)

Anhand dieser Annahmen erfolgt die Bewertung der resultierenden Reformergröße, des Gewichts und der dynamischen Eigenschaften auf dem Hintergrund der Anforderungen an ein Hybridsystem.

6.1.2 Brennstoffzelle

Für den Einsatz in Fahrzeugantrieben kommen, in Verbindung mit einer Brenngaserzeugung aus Methanol, zwei verschiedene Niedertemperatur-Brennstoffzellen in Frage:

- Phosphorsaure Brennstoffzelle und
- Polymermembran-Brennstoffzelle.

Obwohl die phosphorsaure Brennstoffzelle den höchsten Entwicklungsstand aufweist (LEMONS 1990), gibt es verschiedene Kriterien, die gegen einen Einsatz in Fahrzeugantrieben sprechen:

Die Arbeitstemperatur der Brennstoffzelle von 160-200°C bedingt einen langen Anfahrvorgang bis die Betriebstemperatur erreicht ist. Zusätzlich muß für den Anfahrvorgang eine Heizung in den Kühlkreislauf der Brennstoffzelle integriert werden. Der Elektrolyt besteht aus hochkonzentrierter Phosphorsäure, die aufgrund ihrer korrosiven Eigenschaften ein Sicherheitsrisiko in Fahrzeugen darstellt. Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß der Elektrolyt mit dem Kathodenabgas aus der Brennstoffzelle ausgetragen wird (BLOMEN 1992), wobei sich bei der Verwendung von Methanol als Energieträger zusätzlich kanzerogene Verbindungen bilden, die auf diese Weise in die Umgebung entweichen können. Im Gegensatz zu den bei Einzelzellen erzielbaren Stromdichten (ca. 270 mA/cm^2), werden bei phosphorsauren Brennstoffzellenblocks mit höheren Leistungen (im Kilowatt-Bereich) nur Stromdichten von 130 bis 160 mA/cm^2 erreicht, woraus ein niedriges Leistungsgewicht resultiert (CHI und GLENN 1988). Das weitere Entwicklungspotential der phosphorsauren Brennstoffzelle wird geringer eingestuft (BLOMEN 1992) als das Potential der Polymermembran-Brennstoffzelle.

Als Vorteile der phosphorsauren Brennstoffzelle sind die relative Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen im Brenngas (Kapitel 4.2.3.1) und das Temperaturniveau der Abwärme (160-200°C), wodurch die Abwärme zur Erwärmung und Verdampfung des Methanol/Wasser-Gemischs genutzt werden kann, zu nennen.

Im Vergleich zur PAFC ist der Betrieb der Polymermembran-Brennstoffzelle schon bei Umgebungstemperatur möglich, so daß der Aufheizvorgang bis zum Erreichen der Endtemperatur aus der Zellenabwärme erfolgt. Der immobile Elektrolyt stellt kein Sicherheitsrisiko dar. Die bisher erreichten Stromdichten in Zellenblocks liegen bei 700 mA/cm^2 während bei Einzelzellen bereits Stromdichten von 6 A/cm^2 (PRATER 1990 und 1992) erreicht worden sind. Diese Steigerung der Stromdichte läßt eine weitere wesentliche Steigerung des Leistungsgewichts für Brennstoffzellen im Kilowattbereich erwarten. Die PEMFC ist, bedingt durch den nicht korrosiv wirkenden Elektrolyten, sehr langzeitstabil (40 000 Betriebsstunden, APPLEBY 1992).

Als Nachteile der Polymermembran-Brennstoffzelle ist die Empfindlichkeit gegenüber Kohlenmonoxid und anderen Verunreinigungen im Brenngas anzuführen. Weiterhin ist die Leitfähigkeit des Elektrolyten nur bei einer ausreichenden Befeuchtung gegeben, wodurch der Wasserhaushalt der Zelle zu einem kritischen Faktor wird (VANDERBORGH et al. 1990). Der Betrieb der Polymermembran-Brennstoffzelle bei Drücken von 2,5 bar erfordert auf der Kathodenseite einen Luftverdichter, der den Gesamtwirkungsgrad mindert.

Eine Abwägung der Vor- und Nachteile für den Einsatz in Fahrzeugantrieben führt zu einer Entscheidung für die Polymermembran-Brennstoffzelle, da erwartet wird, daß die heutigen Schwierigkeiten beim Betrieb der PEMFC in den nächsten Jahren überwunden werden können. Aus diesem Grund findet die in Kapitel 4 beschriebene phosphorsaure Brennstoffzelle für die rechnerische Abbildung des Gesamtsystems keine Berücksichtigung mehr. Für die rechnerische

Integration der Polymermembran-Brennstoffzelle in ein Hybridsystem werden folgende Annahmen getroffen:

- die lineare Extrapolation der Brennstoffzellen-Leistung, basierend auf den Daten von STRASSER (1992), in Bezug auf Gewicht und Volumen ist möglich

Polymermembran-Brennstoffzelle	
Leistung [kW]	33
Gewicht [kg]	80
Volumen [l]	112

Tabelle 6-1: Kenndaten einer Polymermembran-Brennstoffzelle nach STRASSER (1992)

- der Luftverdichter auf der Kathodenseite benötigt 10% der Brennstoffzellen-Leistung, wodurch der effektive Brennstoffzellenwirkungsgrad von 60% auf 54% (Teillast) beziehungsweise von 50% auf 45% (Vollast) reduziert wird

- die Zellenabwärme wird nicht zur Erwärmung des Methanol/Wasser-Gemischs genutzt

- das Gewicht der notwendigen Nebenaggregate, einschließlich der Kühlung, beträgt 35 kg für eine Brennstoffzellen-Leistung von 33 kW_{el}

Die getroffenen Annahmen entsprechen einer Abschätzung des absehbaren Entwicklungspotentials der PEMFC.

6.1.3 Batterie

Für die Verwendung von Batterien als Energiespeicher bei der Elektrotraktion sind verschiedene Einflußfaktoren zu berücksichtigen. Entsprechend den Fahrbedingungen werden extrem unterschiedliche Leistungen von der Batterie gefordert. So kann einer Batterie weniger Energie entnommen werden, je höher die entnommene Maximalleistung ist, so daß häufige Beschleunigungsvorgänge mit den damit benötigten Leistungsspitzen zu einer überproportionalen Reduzierung der Reichweite führen (VEBA 1992). Die wichtigsten Daten, der Batterien, deren Verwendung in Kraftfahrzeugen diskutiert werden, sind in Tabelle 6-2 dargestellt.

Bei den heute in Elektrofahrzeugen eingesetzten Batteriearten sinkt die Leerlaufspannung mit dem Entladegrad, und der Innenwiderstand des Elektrolyten nimmt zu. Aus diesem Grund muß beachtet werden, daß die vorgegebene Maximalleistung nicht nur bei vollständig geladener, sondern auch bei teilentladener Batterie abgegeben werden kann. In Tabelle 6-3 ist dieser Zusammenhang zwischen entnehmbarer Leistung und Ladezustand der Batterie wiedergegeben.

Batterieart	Spez. Energie-inhalt [Wh/kg]	Leistungs-gewicht* [W/kg]	Zyklen-zahl [-]	Wirkungs-grad; Be-/Entladen [%]	Tempera-turbereich [°C]
Blei	30-40	80-100	300-1000	70-85	0-40
Bleigel	30-35	70	300-1000	-	0-40
Natrium/ Schwefel	90-120	114-150	300-2000	75-95	290-350
Natrium/ Nickelchlorid	90-125	150	300	-	250
Nickel/ Cadmium	31-52	200	1500	60-70	0-50
Nickel/ZinK	66	150	300	-	0-40
Nickel/Eisen	55-80	100-150	1500	50	0-40
Zink/Brom	60-70	220	50	65-75	20-60
Zink/Luft	100	50	300	-	60
Zink/Chlor	90	220	200	-	0-40
Eisen/Luft	80	200	200	-	40
Lithium/ Eisensulfit	100	250	600	-	450
Lithium/Poly-merelektrolyt	85	20	100	-	100

*Leistungsgewicht im Regelfall für t<1 min

Tabelle 6-2: Literaturdaten für charakteristische Kenngrößen verschiedener Batteriearten nach APPLEYARD (1992), AUDI (1991), ABB (1991), CHI und GLENN (1988), LEHNA (1991), STRASSER (1992), ALLMENDINGER (1991) BOSCH (1991), RICKERT und HOLZÄPFEL (1992), DUSTMANN (1991)

	Entladeleistung P [kW]		
Ladezustand	100%	50%	20%
Batterieart			
Pb/PbO_2	P_{max}	$0{,}57*P_{max}$	$0{,}28*P_{max}$
Ni/Cd	P_{max}	$0{,}65*P_{max}$	$0{,}57*P_{max}$
Na/S	P_{max}	P_{max}	$0{,}74*P_{max}$

Tabelle 6-3: Entladeleistung verschiedener Batteriearten in Abhängigkeit vom Ladezustand, nach KAHLEN und WEISGERBER (1992)

Nach CHI und GLENN (1988) sollte die Batterie in einem Bereich von 50-90% des Ladezustands betrieben werden, da bei hohen Ladezuständen der Batterie der Nachladevorgang durch die Brennstoffzelle ineffektiv ist und bei Entladezuständen >50% nicht mehr die notwendige Spitzenleistung aus der Batterie gedeckt werden kann. Aus diesem Grund werden in den folgenden Berechnungen nur Batterieentladungen bis 50% der Gesamtkapazität betrachtet. Die maximal von der Batterie abzugebende Leistung für die Bestimmung der Reichweite bei Konstantfahrt (t>>1 min.) wird zu 80% der nominellen Maximalleistung nach Tabelle 6-2 angesetzt. Der Lade- und Entladewirkungsgrad der Batterie wird aufgrund der Zeitabhängigkeit (DUSTMANN 1991) zu jeweils 85% angenommen.

Die Lebensdauer der Batterien stellt zum heutigen Zeitpunkt noch ein großes Wirtschaftlichkeitsproblem dar. So erreichten nach REGAR et al. (1991) die in einem reinen Elektrofahrzeug eingesetzten Natrium/Schwefel Batterien nur eine durchschnittliche Lebensdauer von 136 Tagen. Die Lebensdauer von Batterien wird in einem Hybridsystem, in dem die Batterie während der Fahrt ständig nachgeladen werden kann, positiv beeinflußt (VEBA 1992). Die Auswahl der Batterie in Verbindung mit einer Brennstoffzelle erfolgt in Kapitel 6.2 anhand verschiedener Auslegungsmöglichkeiten des Hybridsystems.

6.1.4 Übrige Antriebskomponenten

Als Antriebsmotoren in Elektrofahrzeugen werden heute sowohl Gleichstrom- als auch Drehstrommotoren verwendet. Die Batterie und die Brennstoffzelle liefern einen Gleichstrom, so daß bei Verwendung eines Drehstrommotors ein zusätzlicher Wechselrichter, in dem der Gleichstrom in Drehstrom umgeformt wird, notwendig ist. Bei speziell für die Elektrotraktion entwickelten Dauermagnet-Drehstrommotoren können folgende Leistungsmerkmale erreicht werden: (WESTENDORF et al. 1991)

Leistung (gesamt)	50 kW
Maximaldrehzahl	1800 1/ min
Drehmoment pro Rad (max.)	420 Nm
Volumen Doppelmotor	18 l
Gewicht Doppelmotor	45 kg
Wirkungsgrad	50-95%
Gewicht der Leistungselektronik	15 kg
Volumen der Leistungselektronik	21 l

Tabelle 6-4: Kenndaten eines Elektromotors und der notwendigen Leistungselektronik

Für die notwendige Leistungselektronik wird im folgenden ein konstanter Wirkungsgrad von 95% angenommen. Der Wirkungsgrad des mechanischen Antriebsstrangs mit Differential und Antriebswellen wird zusammen zu 95% bestimmt.

Der Wirkungsgrad von Elektromotoren ist, wie bei konventionellen Verbrennungsmotoren, eine Funktion von Drehmoment und Drehzahl und somit eine Funktion der Motorleistung

(P_{Mot}). Aufgrund der fehlenden Verfügbarkeit eines Elektromotor-Kennfeldes, wird der Wirkungsgrad für die nachfolgenden Berechnungen in Abhängigkeit der an den Antriebsstrang abgegebenen Leistung angenommen.

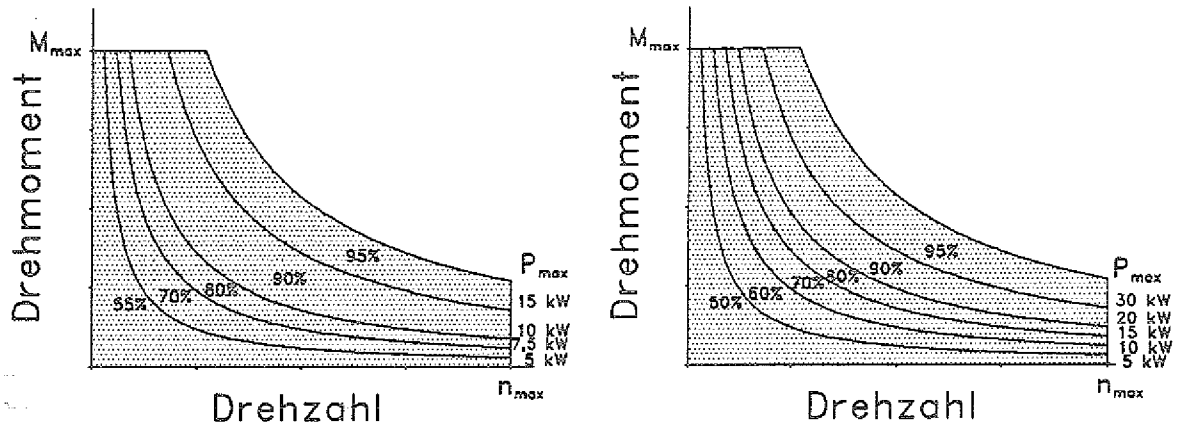


Bild 6-1: Elektromotor-Kennfelder

Mit diesen vereinfachten Elektromotor-Kennfeldern soll berücksichtigt werden, daß der Antriebsmotor bei großen geforderten Leistungen einen höheren Wirkungsgrad besitzt als im Teillastbetrieb. Durch die Vorgehensweise werden die erforderlichen Spitzenleistungen der Batterie und der Brennstoffzelle niedriger angesetzt, als wenn ein über den Zyklus gemittelter Wirkungsgrad vorgegeben wird. Demgegenüber wird jedoch die notwendige Antriebsenergie erheblich vergrößert, wenn die Fahrzustände mit niedriger Last einen großen Teil des Fahrzyklus einnehmen, da der Motor dann über einen langen Zeitraum bei niedrigen Wirkungsgraden arbeitet.

6.2 Auslegungsmöglichkeiten und Betriebsstrategien nach den ECE-Fahrzyklen

Für die Simulation wird ein Mittelklasse Fahrzeug mit folgenden Kenngrößen vorgegeben:

Kenngröße	
Fahrzeugmasse	m=1500 kg
e-Faktor (konst.)	e=1,15
C_W-Wert	c_W=0,3
Frontfläche	A=2,05 m^2
Reibbeiwert	k_R=0,013
Fahrzeugunabhängige Konstanten	
Luftdichte	ρ=1,202 kg/m^3
Erdbeschleunigung	g=9,81 m/s^2

Tabelle 6-5: Kenndaten für die Berechnung des fahrzeugabhängigen Leistungsbedarfs

Der verwendete ECE-Fahrzyklus (R15) besteht aus einer synthetisch erzeugten Fahrkurve, die in guter Näherung das Fahrverhalten von Fahrzeugen im Innenstadtverkehr abbildet. Der ECE-Zyklus (Teil 1) beinhaltet einen zeitlichen Leerlaufanteil von 30% und eine Maximalgeschwindigkeit von 50 km/h. Ein "neuer Europäischer Fahrzyklus" besteht aus dem bisherigen Fahrzyklus (Teil 1), erweitert um einen außerstädtischen Anteil (Bild 6-2) mit Geschwindigkeiten bis zu 120 km/h (Teil 2). Diese Erweiterung soll dem hohen Verkehrsaufkommen außerhalb der Städte mit den entsprechend höheren Geschwindigkeiten gerecht werden.

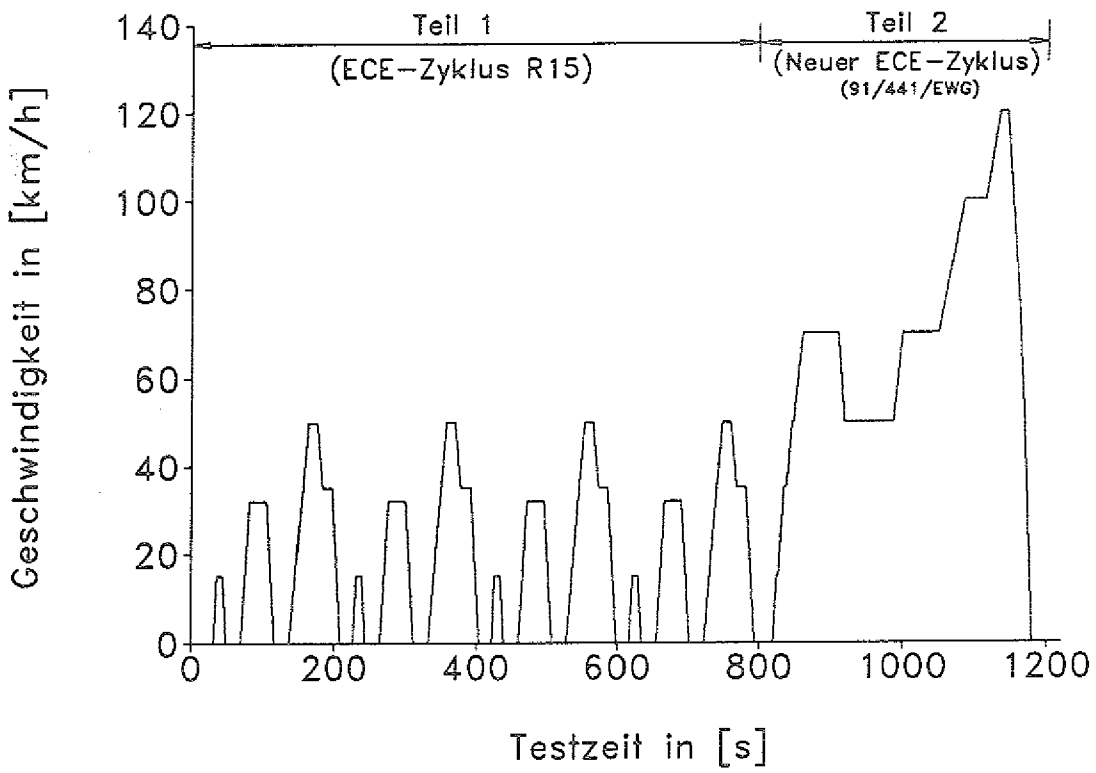


Bild 6-2: Fahrzeuggeschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit für die ECE-Fahrzyklen

Zur Abschätzung der notwendigen Antriebsleistungen und des resultierenden Energiebedarfs werden jeweils getrennte Modellrechnungen unter Verwendung beider Fahrzyklen (Teil 1, Teil 1+2) durchgeführt. Die Berechnung der momentanen Fahrwiderstände am Rad in Abhängigkeit des Fahrzustands ergibt sich aus der Superposition der Einzelwiderstände (HELLING 1987):

F_{Roll}	$= m \cdot g \cdot k_R \cdot \cos\alpha$	**Rollwiderstand**
F_{Luft}	$= c_W \cdot A \cdot \rho/2 \cdot v^2$	**Luftwiderstand**
F_{Steig}	$= m \cdot g \cdot \sin\alpha$	**Steigungswiderstand**
F_{Beschl}	$= e \cdot m \cdot a$	**Beschleunigungs-widerstand**
F_{Bedarf}	$= F_{Roll} + F_{Luft} + F_{Steig} + F_{Beschl}$	**Gesamtwiderstand**

Die zur Überwindung der Fahrwiderstände notwendige Leistung ergibt sich aus der Multiplikation des Gesamtwiderstandes mit der momentanen Geschwindigkeit. Für einen vorgegebenen Fahrzyklus kann dann die aufzuwendende mechanische Energie, die an den Antriebsrädern erforderlich ist, durch die Integration der Leistung über der Zeit bestimmt werden.

$$W_{Bedarf} = \int_0^{t_Z} F_{Bedarf}(t) \cdot v(t)\, dt$$

In der resultierenden Bedarfsenergie des Gesamtzyklus sind keine Verluste des Antriebsstrangs berücksichtigt. Die auftretende Bedarfsleistung aufgrund der überlagerten Einzelwiderstände ist für die ECE-Zyklen in Bild 6-3 dargestellt, man erkennt, daß die Bedarfseistung am Rad in Teil 1 unter 20 Kilowatt liegt. Im außerstädtischen Betrieb (Teil 2) steigt die notwendige Bedarfsleistung auf fast 36 Kilowatt an, damit bei Geschwindigkeiten nahe der Maximalgeschwindigkeit von 120 km/h, noch eine Beschleunigung von 0,28 m/s^2 erreicht werden kann.

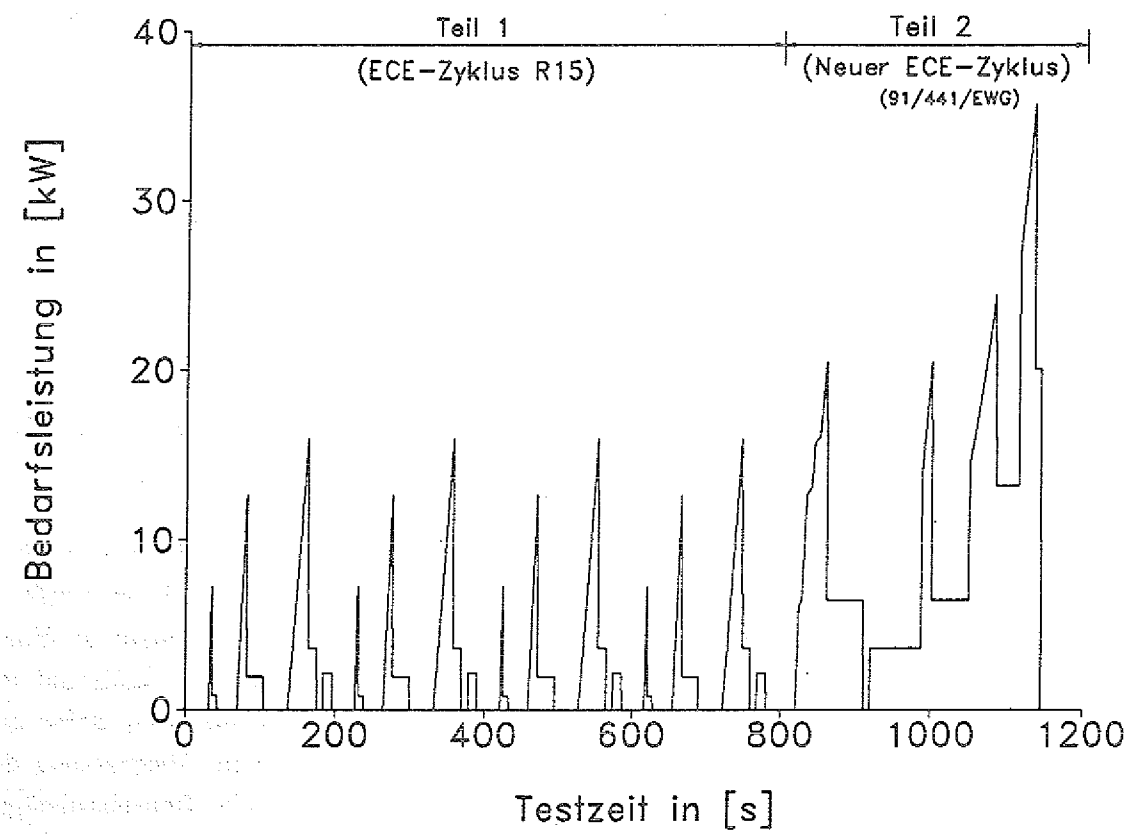


Bild 6-3: Bedarfsleistung in den ECE-Zyklen für einen Mittelklasse-PKW (Kenngrößen: siehe Tabelle 6-5)

Das in Kapitel 2 vorgestellte Hybridsystem beinhaltet zwei Energiespeicher mit unterschiedlichen Zeitkonstanten. Die Kombination *Methanolreformer/Brennstoffzelle* besitzt verglichen mit den in Bild 6-3 dargestellten wechselnden Leistungsanforderungen, die einer Antriebseinheit in einem Fahrzyklus abverlangt werden, eine ungenügende Dynamik. Wie in Kapitel 5.2.2.4, beschrieben liegen die Zeiten in einem nicht optimierten System, für eine Laständerung zwischen 100 und 300 Sekunden und sind durch die Wärmeeinbringung in den Reformer limi-

tiert. Auch mit einer Optimierung der Reformereinheit auf dynamische Eigenschaften ist es nicht möglich, dem Verbrennungsmotor oder Elektroantrieb vergleichbare Zeitkonstanten zu erreichen. Da eine Batterie bei entsprechender Dimensionierung den intermittierenden Fahrleistungsbedarf im ECE-Zyklus decken kann, wird bei der folgenden Dimensionierung davon ausgegangen, daß die Batterie in der Lage sein muß, die maximal geforderte Antriebsleistung bereitzustellen.

Für das in Kapitel 2 beschriebene Hybridsystem bestehen zwei verschiedene Möglichkeiten des Energieflusses:

Serieller Brennstoffzellen-Hybridantrieb bei konstanter Antriebsleistung

Im seriellen Brennstoffzellenbetrieb erfolgt die Deckung der Antriebsleistung ausschließlich aus der Brennstoffzelle. Unter Umgehung der Batterie wird der Strom der Brennstoffzelle direkt zum Elektromotor geleitet, wodurch der höchstmögliche Systemwirkungsgrad erreicht wird, da die Speicherverluste der Batterie ausgeschlossen werden können. Diese Betriebsart ist jedoch nur möglich, wenn eine zeitlich konstante Antriebsleistung gefordert ist und dementsprechend in einem Fahrzyklus mit den dort auftretenden intermittierenden Leistungsanforderungen nicht möglich. Außerdem muß die Maximalleistung der Brennstoffzelle für die gewünschten Fahrleistungen ausreichend sein. Im Idealfall kann für eine konstante Geschwindigkeit über einen längeren Zeitraum die Fahrleistung ausschließlich von der Brennstoffzelle gedeckt werden.

Serieller Batterie-Hybridantrieb bei intermittierender Antriebsleistung

Für die Berechnung der notwendigen Antriebsleistung und Antriebsenergie wird angenommen, daß im seriellen Batteriebetrieb der gesamte Energiebedarf durch die Batterie, die als Leistungspuffer dient, gedeckt wird. Der Nachteil dieser Betriebsart besteht darin, daß die Batterie nach der auftretenden Maximalleistung dimensioniert werden muß, was zu entsprechend hohen Batteriegewichten führt und zusätzlich der gesamte Strom der Brennstoffzelle durch die Batterie geleitet wird, was entsprechend hohe Lade- und Entladeverluste zur Folge hat. Der Gesamtwirkungsgrad des Systems wird dementsprechend durch die aufgrund der kurzen Entlade- und Ladezeiten angesetzten Wirkungsgrade der Batterieladung (η=85%) und der Entladung (η=85%) stark gemindert. Durch diese Annahmen wird eine Abschätzung des schlechtesten Falles vorgenommen, da im realen Fahrbetrieb stochastische Betriebszustände auftreten, in denen eine Leistungsabgabe der Brennstoffzelle mit einer Leistungsabfrage an die Batterie zusammenfallen. In diesen Betriebszuständen wird ein Teil des Leistungsbedarfs direkt aus Brennstoffzelle unter Umgehung der Batterieverluste und ein Teil aus der Batterie gedeckt (paralleler Hybridantrieb).

Aus den beschriebenen Gründen ist die Deckung der intermittierenden Fahrleistungen durch den Reformer beschränkt, so daß sowohl der serielle Brennstoffzellenbetrieb als auch der parallele Betrieb von Brennstoffzelle und Batterie nur bei quasistationären Betriebszuständen sinnvoll erscheint. Die stochastisch während des betrachteten Fahrzyklus auftretenden

Betriebszustände, in denen der mittlere Leistungsbedarf aus der Brennstoffzelle abgedeckt wird und nur Lastspitzen durch die Batterie auszugleichen sind, werden nicht weiter betrachtet.

Modellvarianten /Berechnung

Für beide ECE-Fahrzyklen werden jeweils zwei unterschiedliche Auslegungsmöglichkeiten betrachtet:

Im Modell I (ECE-Zyklus Teil 1) und Modell III (ECE-Zyklus Teil 1 und 2) erfolgt die Dimensionierung der Brennstoffzelle auf den zeitlich gemittelten Leistungsbedarf, unter Einbeziehung aller auftretenden Verluste bei der Energieumwandlung und im Antriebsstrang, so daß die Batterie am Ende der Fahrstrecke den gleichen Ladezustand aufweist wie am Beginn des Zyklus. Die Brennstoffzelle wird in diesem Fall immer bei Vollast betrieben und arbeitet folglich bei minimalem Wirkungsgrad; gleichzeitig wird jedoch auch das Gewicht der Brennstoffzelle und des Reformers bei dieser Auslegung minimiert. Der Betrieb des Gesamtsystems erfolgt aus den vorher beschriebenen Gründen rein seriell, so daß der gesamte Strom der Brennstoffzelle durch die Batterie (Ladung/Entladung) geführt werden muß.

Im Modell II (ECE-Zyklus Teil 1) und IV (ECE-Zyklus Teil 1 und Teil 2) wird die Dimensionierung der Brennstoffzellen-Leistung in Abhängigkeit der (halben) maximalen Bedarfsleistung vorgenommen. Diese Dimensionierung besitzt den Vorteil, daß die Ladung der Batterie nur im Teillastbereich der Brennstoffzelle und damit bei einem hohen Wirkungsgrad der Brennstoffzelle erfolgt. Zusätzlich kann die größer dimensionierte Brennstoffzelle im Parallelbetrieb des Hybridsystems (außerhalb des Fahrzyklus unter der Annnahme einer konstanten Geschwindigkeit) einen größeren Anteil an der abgefragten Leistung bereitstellen; im Idealfall erfolgt die Deckung des Leistungsbedarfs nur aus der Brennstoffzelle weshalb keine Speicherverluste der Batterie auftreten.

Für alle vier Varianten wurden die fahrzeugspezifischen Kenngrößen aus Tabelle 6-5 verwendet. Eine Darstellung der Ergebnisse und der getroffenen Annahmen erfolgt in Tabelle 6-6, wobei, ausgehend von den Bedarfsleistung und -energie am Rad, die Berechnung der Energieumwandlungskette vom Rad bis zum Tank des Fahrzeugs erfolgt.

		Modell I	Modell II	Modell III	Modell IV
ECE-Fahrzyklus (siehe Bild 6-2)		Teil 1 R15	Teil 1 R15	Teil 1 + 2 91/441/EWG	Teil 1 + 2 91/441/EWG
Betrieb		Seriell Batterie	Seriell Batterie	Seriell Batterie	Seriell Batterie
Rad					
Bedarfsenergie für m=1500 kg**	MJ/100km	42,2	42,2	46,5	46,5
Max. Leistung	kW_{mech}	16,0	16,0	35,8	35,8
Mittl. Leistung	kW_{mech}	2,17	2,17	4,34	4,34
Antriebsstrang					
Wirkungsgrad (konst.)	%	95	95	95	95
Elektromotor					
Wirkungsgrad=f($P_{Mot.}$)	%	55-95	55-95	50-95	50-95
Gewicht (inkl. Leistngselektronik)	kg	30	30	60	60
Leistungselektronik					
Wirkungsgrad (konst.)	%	95	95	95	95
Batterie					
Lade-/Entladewirkungs-grad (konst.)	%	85/85	85/85	85/85	85/85
Max. Leistung	kW_{el}	22	22	49,1	49,1
Gewicht: Pb/PbO_2	kg	220	220	491	491
NiCd	kg	110	110	257	257
Na/S	kg	146	146	328	328
Brennstoffzelle					
Wirkungsgrad (bei Teillast/Vollast*)	%	54/45	54/45	54/45	54/45
Max. Leistung	kW_{el}	5,18	11,0	10,7	22,0
Mittl. Leistung im Fahrzyklus	kW_{el}	5,18	5,18	10,7	10,7
Gewicht (inkl. Nebenaggregate /Kühlung)	kg	18,0	38,3	37,3	76,6
Reformer					
MeOH-Bedarf	l/h	2,74	2,28	5,66	4,7
Gemisch-Bedarf	l/h	4,17	3,30	8,61	7,2
Antriebsenergie	MJ/100km	230,5	192,7	262,7	219
Prod. Wasserstoff (inkl. H_2-Brenner)	Nm^3/h	4,5	3,75	9,41	7,83
Gewicht	kg	10,6	22,5	21,8	44,9
Reichweite im Zyklus	km	490	587	430	516
Resultierendes Fahrzeuggewicht					
Leergewicht (ohne Motor)	kg	885	885	885	885
Zusatztank (115 Liter Gesamt-Tank)	kg	50	50	50	50
Fahrzeuggewicht	kg	1104-1214	1135-1245	1311-1545	1373-1607
Gesamtwirkungsgrad	%	**18,3**	**21,9**	**17,7**	**21,2**

* elektrischer Wirkungsgrad inkl. Verdichter , **Bedarfsenergie ohne regeneratives Bremsen, gesetztes Fahrzeuggewicht

Tabelle 6-6: Simulation für ein Fahrzeug der Mittelklasse; fahrzeugspezifische Daten siehe Tabelle 6-5

Die Auslegung der Brennstoffzelle auf die zeitlich gemittelte Antriebsleistung im ECE-Stadtzyklus für Modell I ergibt eine Brennstoffzelle mit einer Leistung von 5,2 kW_{el} Mit dieser installierten Brennstoffzellen-Leistung kann unter Berücksichtigung der Wirkungsgrade der Antriebsstrangkomponenten und nach Abzug der Leistungen für die Nebenaggregate im Konstantfahrbetrieb (serieller BZ-Hybridantrieb) nur eine Geschwindigkeit von 37 km/h erreicht werden. Dies bedeutet beispielsweise für eine konstante Geschwindigkeit von 80 km/h,

daß die Batterie den größten Teil der Antriebsleistung deckt und die Reichweite durch die Batteriekapazität stark eingeschränkt ist. Die Dimensionierung der Brennstoffzelle (11 kW) für Modell II nach der halben Maximalleistung, die im Zyklus auftritt, ergibt für den reinen Brennstoffzellenbetrieb eine Höchstgeschwindigkeit von 74 km/h und stellt somit für die Fahrleistungen eine deutliche Verbesserung dar. Bezogen auf den Fahrzyklus reduziert sich der Methanolverbrauch durch den verbesserten Brennstoffzellen-Wirkungsgrad im Teillastbereich gegenüber Modell I um 16,4% was zu einem Gesamtwirkungsgrad von 21,9% führt. Ein solcher Wirkungsgrad ist mit heutigen Verbrennungsmotoren im ECE-Zyklus nicht zu erreichen, jedoch sind die möglichen Fahrleistungen des BZ-Hybridantriebs, nach der vorgenommenen Dimensionierung, nicht vergleichbar mit konventionellen Systemen.

Der Vorteil der großen Reichweite im ECE-Zyklus von 490 km für Modell I und 587 km für Modell II kann in einem auf den Stadtverkehr ausgelegten Fahrzeug nur unvollständig ausgeschöpft werden. Aus diesem Grund wird die Dimensionierung von Modell III und IV nach dem erweiterten ECE-Zyklus, der wesentlich höhere Bedarfsleistungen aufweist, vorgenommen. Die Bedarfsleistung am Rad erreicht Werte von 35,8 kW_{mech}, so daß bei den angenommenen Wirkungsgraden der Antriebsstrangkomponenten bis zu 49,1 kW_{el} aus der Batterie entnommen werden müssen, um die Fahrwiderstände zu überwinden. Für den seriellen Batterie-Antrieb bedeutet dies, daß diese Maximalleistung die Batteriegröße bestimmt. Das aus dieser Leistung resultierende Batteriegewicht erreicht, je nach eingesetzter Batterieart, ein Gewicht von 257 kg (Ni/Cd) bis 491 kg (Pb/PbO_2) und stellt somit schon 17% bis 33% des vorgegebenen Testgewichts dar. In diesem Fall kann das für die Errechnung der Bedarfsleistung und -energie angenommene Fahrzeuggewicht von 1500 kg bei Einsatz einer Bleibatterie bereits überschritten werden, da noch zusätzliche Gewichte für Personen und Zuladung einkalkuliert werden müssen. In Modell III wird die Dimensionierung der Brennstoffzelle anhand der mittleren Antriebsleistung vorgenommen, die bei 7 kW_{el} liegt. Unter Einbeziehung der Batterieverluste und der Nebenaggegate muß die Brennstoffzelle eine Leistung von 10,7 kW_{el} abgeben. Durch die Auslegung des Motors auf die hohe Maximalleistung arbeitet dieser für geringe Antriebsleistungen bei einem niedrigen Wirkungsgrad. Die erreichbare Geschwindigkeit im reinen Brennstoffzellenbetrieb, verglichen mit Modell II wird auf 64 km/h reduziert, obwohl die Brennstoffzelle in beiden Fällen eine ähnliche Maximalleistung besitzt.

Die Auslegung der Brennstoffzelle auf die halbe Maximalleistung in Modellfall IV führt zu einer Brennstoffzelle mit 22 kW_{el} Leistung. In Kombination mit der Batterie kann im Parallelbetrieb somit eine Leistung von 45,8 kW_{mech} bereitgestellt werden, die für die Überwindung des Fahrwiderstands bei einer Geschwindigkeit von mehr als 160 km/h ausreichend ist. Auch im seriellen Brennstoffzellenbetrieb erreicht dieses Modell eine mögliche Konstantgeschwindigkeit von 104 km/h.

Die Reichweite im Fahrzyklus von Modell III liegt bei 430 während Modell IV 516 Kilometer erreicht, da der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle durch den Teillastbetrieb ansteigt.

In Bild 6-4 ist die Reichweite für Modell IV für konstante Fahrgeschwindigkeiten (Antriebsleistungen) dargestellt.

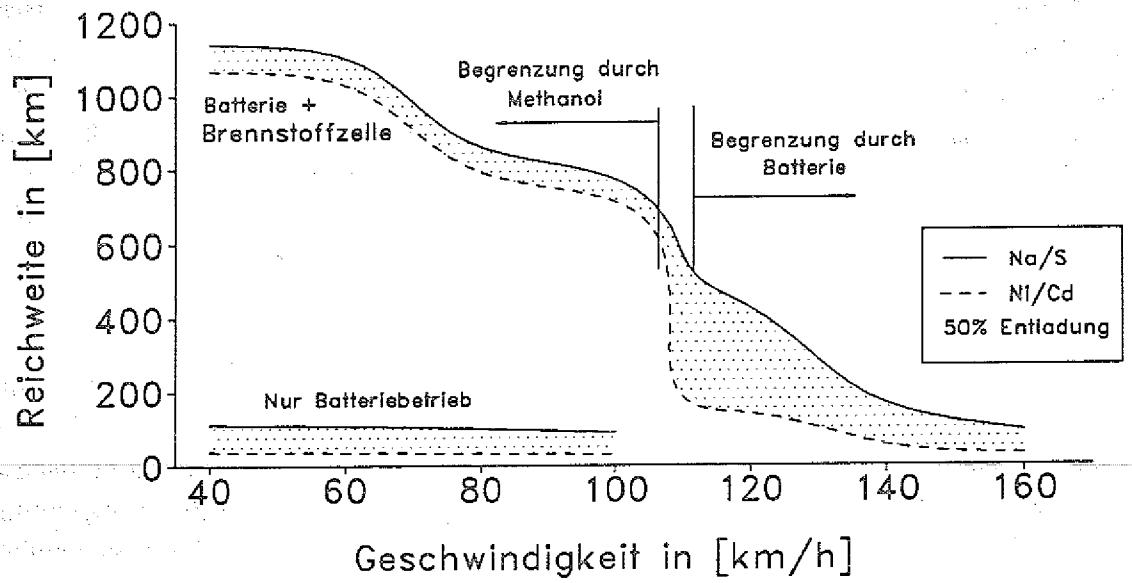


Bild 6-4: Reichweite eines Fahrzeuges nach Modell IV in Abhängigkeit der Konstantfahrgeschwindigkeit; fahrzeugspezifische Daten Tabelle 6-5

Durch die Vorgabe des Elektromotor-Kennfelds (siehe Bild 6-1) und die Abnahme des Brennstoffzellenwirkungsgrads beim Übergang von Teillast- zu Vollastbetrieb ergibt sich ein stufenartiger Verlauf der Reichweite bei zunehmender Fahrgeschwindigkeit. Man erkennt, daß es zwei verschiedene Kriterien gibt, die zu einer Einschränkung der Reichweite führen:

1. Wenn die Antriebsleistung nur aus der Brennstoffzelle gedeckt werden kann ($P_{Antr}<P_{BZ}$), ist die Reichweite des Systems ausschließlich durch die mitgeführte Methanolmenge beschränkt, wobei zusätzlich 50% der Batteriekapazität zur Verfügung steht. Für eine konstante Geschwindigkeit von 100 km/h kann mit Modell IV, je nach Batterieart, eine Fahrtstrecke zwischen 713 und 777 km zurückgelegt werden. Der Verlauf der Reichweite in Abhängigkeit der Fahrgeschwindigkeit wird neben der gespeicherten Energiemenge maßgeblich vom Wirkungsgrad des Elektromotors und der Brennstoffzelle mitbestimmt.

2. Bei Geschwindigkeiten, die eine Antriebsleistung ($P_{Antr}>P_{BZ}$) erfordern, die im Paralleibetrieb aus Batterie und Brennstoffzelle gedeckt werden muß, kann sowohl die Batteriekapazität als auch der Methanoltank die Reichweite begrenzen. Hierbei ist der Geschwindigkeitsbereich, in dem die Reichweite durch die mitgeführte Methanolmenge beschränkt wird, also die Entladung der Batterie bis zum Erreichen des 50%igen Ladezustands länger dauert als die Entleerung des Methanoltanks, sehr klein (je nach Batterieart zwischen 104 und 112 km/h).

Die resultierenden Gewichte für Reformer und Brennstoffzelle (Tabelle 6-6) der vier Auslegungsmodelle liegen zwischen 28,6 kg und 121,5 kg und stellen damit unter den getroffenen Annahmen, im Verhältnis zur Batterie, nur einen geringen Teil des Fahrzeuggewichts dar. Durch die Wärmekapazität des Katalysators, Katalytbrenners und des Gehäuses werden jedoch die Aufheizzeiten bis zum Erreichen der Betriebstemperatur maßgeblich beeinflußt. Bild 6-5

zeigt für den stationären Betrieb die Energieströme zwischen der Reformereinheit, dem Katalytbrenner und der Brennstoffzelle in einer normierten Form.

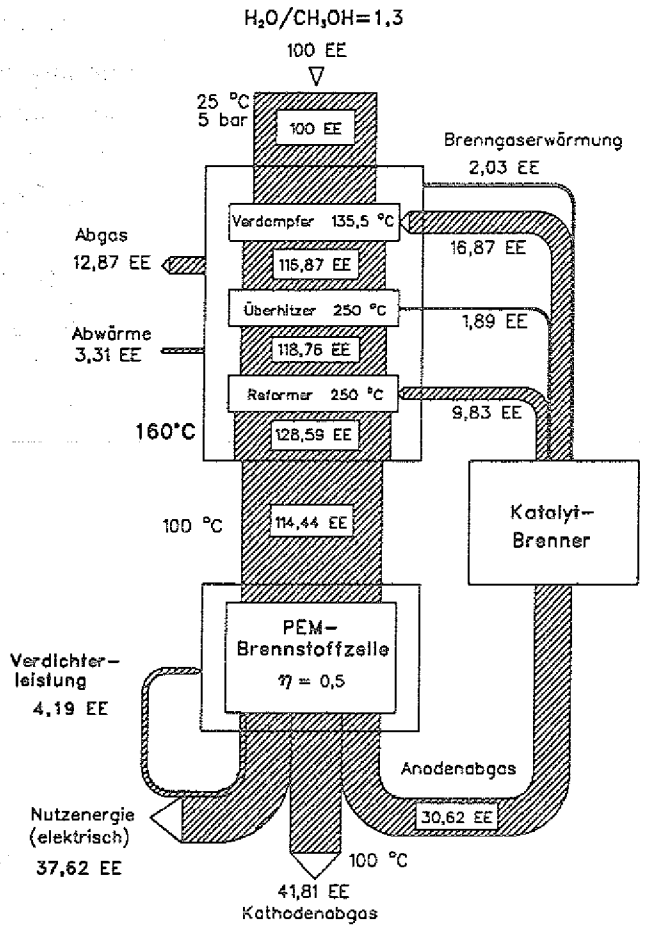


Bild 6-5 Energiefluß-Diagramm (EE=Energie-Einheiten)

Aus der Bedarfsenergie für Erhitzung, Verdampfung, Überhitzung und Reformierung des Methanol/Wasser-Gemischs ergibt sich die notwendige Leistung des Katalytbrenners. Für die in Modell IV gewählte Brennstoffzellen-Leistung von 22 kW_{el} ergibt sich somit (inklusive Wärmeverluste) eine notwendige Wärmeleistung des Katalytbrenners von 16 kW_{th}. Aus den in Kapitel 6.1 getroffenen Annahmen resultiert eine aufzuheizende Wärmekapazität von 31,66 kJ/K woraus sich eine Energie von 7282 kWs für eine Temperaturerhöhung von 230 °C ergibt. Mit der Katalytbrennerleistung von 16 kW_{th} ist somit eine Aufheizzeit des Systems von 7,5 Minuten ohne Berücksichtigung des im Verdampfer befindlichen Gemischs und der dynamischen Eigenschaften des Katalytbrenners verbunden. Um die Zeit bis zum Erreichen der notwendigen Betriebstemperatur auf 3 Minuten zu verkürzen ist demnach eine Maximalleistung des Katalytbrenners von mindestens 40 kW_{th} erforderlich. Aufgrund dieser systemspezifischen Zeitkonstanten muß für das gesamte Antriebssystem ein möglichst langer, ununterbrochener Betrieb angestrebt werden, um die mit der Aufheizung verbundenen Wärmeverluste im Verhältnis zur genutzten Energie zu minimieren. Aus diesen Gründen erscheint die Eignung eines BZ-Hybridsystems mit Methanolreformer für den Kurzstreckeneinsatz fraglich.

Der Vergleich der vier verschiedenen Auslegungsvarianten zeigt, daß in einem Stadtfahrzeug eine Brennstoffzelle mit 10 kW_{el} in Kombination mit einer Batterie mit einer Maximalleistung von 20 kW_{el} bereits ausreichende Fahrleistungen bieten kann. Die Beschränkung der Reichweite von reinen Batteriefahrzeugen durch die geringe Energiedichte des Speichers kann durch eine Brennstoffzelle mit Methanolreformer aufgehoben werden. Die Forderung nach hohen Antriebsleistungen, die mit heutigen Verbrennungsmotoren vergleichbar sind, führt zu hohen Batteriegewichten, so daß durch die erhöhten Fahrwiderstände der Energieverbrauch ansteigt. An dieser Stelle muß ein Kompromiß zwischen einer Auslegung, die hohe Fahrleistungen sicherstellt und einer Minimierung des Energieaufwands erfolgen. Weiterhin ist der Teillast-Betrieb der Brennstoffzelle zur Nachladung der Batterie vorzuziehen, da der höhere Wirkungsgrad der Brennstoffzelle den Gesamtwirkungsgrad des Systems günstig beeinflußt. Für die Dimensionierung der Brennstoffzelle ist deshalb ein Kompromiß zwischen hohem Teillastwirkungsgrad und der Reduzierung der installierten Leistung und damit des Gewichts und der Kosten anzustreben. Weiterhin müssen die notwendigen Aufheizzeiten für die Reformereinheit und die Brennstoffzelle bei der Wahl des Einsatzbereichs und der Dimensionierung berücksichtigt werden.

6.3 Emissionsspezifischer Vergleich des Hybridsystems mit anderen Antriebssystemen

Die Quantität und Qualität der Emissionen, die durch den Betrieb von Fahrzeugen verursacht werden, stellt für die Bewertung moderner Antriebssysteme ein wichtiges Kriterium dar. An dieser Stelle soll daher für das vorgestellte System eine Abschätzung der Emissionsbilanz vorgenommen werden. Durch eine mögliche Veränderung des Nutzwertes von Hybridsystemen (HARBOLLA 1991) und durch die gesetzlichen Vorgaben für Schadstoffkomponenten ist es möglich, ein Antriebssystem auf dem Markt einzuführen, welches in Bezug auf die Fahrleistungen und den Komfort nicht die Werte des konventionellen Systems erreicht. Eine Bedingung für die Akzeptanz eines solchen Antriebssystems ist jedoch eine deutlich verbesserte Emissionsbilanz im Vergleich zu heutigen und zukünftigen Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor.

In Tabelle 6-7 sind die Emissionen für die Energieumwandlungskette vom Primärenergieträger bis zur Umsetzung der mechanischen Energie am Rad für folgende Antriebssysteme dargestellt:

1. Primärenergieträger *Erdöl* / Verbrennungsmotor *Benzin*
2. Primärenergieträger *Erdgas* / Verbrennungsmotor *Methanol*
3. *Strommix* der Bundesrepublik Deutschland / *Batterie*-Fahrzeug
4. Primärenergieträger *Erdgas* / *Serielles BZ-Hybridsystem* (Modell IV)

Aufgrund fehlender Meßwerte für die Antriebssysteme bezogen auf einen Fahrzyklus wurde zur Verbesserung der Vergleichbarkeit für jedes System die gleiche Antriebsenergie von 219 MJ/100 km nach Modell IV (Tabelle 6-6) angesetzt. Für die Fahrzeuge mit Verbrennungs-

motor wurde die Einhaltung des ULEV-Standards mit den entsprechenden Emissionen vorausgesetzt.Das Batterie-Fahrzeug benötigt, ausgehend von der Bedarfsenergie am Rad (46,5 MJ/100 km) mit den in Tabelle 6-6 angegebenen Wirkungsgraden und einem mittleren Elektro-Motor Wirkungsrad im ECE-Zyklus von 68,3%, eine Ladeenergie für die Batterie von 104 MJ/100 km.

Die Aufteilung der Energieumwandlungskette in *Herstellung und Transport* und *Umwandlung im Fahrzeug* vereinfacht die ablaufbezogene Zuordnung der Entstehung der einzelnen Schadstoffe.

		Verbrennung: Benzin		Verbrennung: Methanol		Elektro - Fahrzeug		Serielles BZ-Hybridsystem	
		Erdöl bis Benzin	Benzin bis Rad[2]	Erdgas bis MeOH[3]	MeOH bis Rad[2]	Strom-Erzeugung[5]	Batterie bis Rad	Erdgas bis MeOH[3]	MeOH bis Rad[4]
W_{Antr}	MJ/100km	219		219		104		219	
CO_2	g/100km	1023	15830	2926	15180	17400	-	2926	15180
NO_x	g/100km	18,0[1]	12,5	1,70	12,5	32,19	-	1,70	0,006
CO	g/100km	4,41[1]	105	0,09	105	2,32	-	0,09	0,275
C_nH_m	g/100km	4,14[1]	2,48	0,07	2,48	0,58	-	0,07	0,292
CHOH	g/100km	-	0,49	-	0,49	-	-	-	<0,5

[1] nach SPORCKMANN 1990, [2] Einhaltung des ULEV-Standards, [3] IKARUS-Projekt 1992, [4] schlechtester Fall durch katalytische Verbrennung von Methanol (Emissionswerte nach HÖHLEIN 1992), [5] Strommix nach UMWELTBUNDESAMT 1991

Tabelle 6-7: Vergleich der Emissionen für die Energieumwandlungskette: Primärenergieträger bis zum Rad

Die Emissionsbilanz des BZ-Hybridsystems im ECE-Zyklus zeigt, mit Bezug auf die CO_2-Emissionen der gesamten Energieumwandlungskette vom Erdgas bis zur Umsetzung der mechanischen Energie am Rad, mit 18 kg_{CO2}/100 km ein mit heutigen Verbrennungsmotoren vergleichbares Emissionsniveau. Die Umrechnung dieser 18 kg_{CO2}/100 km für die motorische Verbrennung von Benzin ergibt einen äquivalenten Benzinverbrauch von 7,1 Liter auf 100 Kilometer. Zwischen den betrachteten Antriebssystemen bestehen, auch aufgrund der getroffenen Voraussetzung des gleichen Energieverbrauchs, bezüglich der Kohlendioxid-Emissionen keine signifikanten Unterschiede

Geht man davon aus, daß fortschrittlich, mit Benzin, Diesel oder Methanol betriebene Fahrzeuge mit Verbrennungsmotor in der Zukunft die ULEV-Standards einhalten werden, so darf das *Serielle BZ-Hybridsystem* nicht mit heutigen Fahrzeugen verglichen werden, sondern als Beurteilungsbasis müssen die zukünftigen Emissionswerte herangezogen werden. Der Vergleich des BZ-Hybridsystems mit den ULEV-Standards zeigt, daß diese Vorgaben weit unterschritten werden können. Die Abschätzung des ungünstigsten Falls, daß die Wärmebedarfsdeckung der Erhitzung, Verdampfung, Überhitzung und Reformierung nur durch die katalytische Verbrennung von Methanol und nicht durch die katalytische Verbrennung des Anodenabgases gedeckt wird, kann der Emissionsstandard für das Jahr 1997 noch um minde-

stens eine Größenordnung unterboten werden. Auffällig ist bei den Stickoxiden, daß bei der Herstellung von Methanol aus Erdgas die 280fache Menge NO_x emittiert wird verglichen mit der Umsetzung des Methanols im Katalytbrenner. Für die Gesamtemissionen an Kohlenmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen ist die Herstellung des Methanols jedoch von untergeordneter Bedeutung, so daß eine weitere Reduktion dieser Schadstoffe nur durch eine Verbesserung des katalytischen Brenners bewirkt werden kann.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das vorgestellte Brennstoffzellen-Hybridsystem in Bezug auf die gesetzlich limitierten Schadstoffkomponenten eine deutliches Verbesserungspotential gegenüber dem konventionellen Verbrennungsmotor besitzt. Betrachtet man den Gesamtwirkungsgrad der Energieumwandlungskette vom Primärenergieträger bis zum Rad und die damit verbundenen CO_2-Emissionen, so entspricht dies einem äquivalenten Benzinverbrauch für die motorische Verbrennung von 7,1 Liter auf 100 Kilometer. Eine weitere Reduktion der Antriebsenergie muß für das BZ-Hybridsystem durch eine Verbesserung der Einzelwirkungsgrade erreicht werden, während beim heutigen Entwicklungsstand des Verbrennungsmotors ein weiteres Reduktionspotential von 30% (PISCHINGER 1991) erwartet wird.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Wechselwirkungen und Randbedingungen der beiden Hauptkomponenten eines Brennstoffzellen-Hybridantriebs - *Methanolreformer* und *Brennstoffzelle* - experimentell untersucht. Im Anschluß an die experimentelle Charakterisierung wurde die Dimensionierung der Antriebskomponenten und die hieraus resultierenden Systemeigenschaften anhand der europäischen Fahrzyklen erarbeitet und diskutiert.

Die in den Laborexperimenten verwendete *Phosphorsaure Brennstoffzelle* mit einer Leistung von 1,2 (1,6) kW zeigte eine weitgehende Unempfindlichkeit gegenüber Temperaturänderungen, wechselnden Wasserstoffumsätzen an der Anode und kohlenmonoxidhaltigen Gasen bis zu einer Konzentration von 3 Volumenprozent. Die erzielten Spannungswirkungsgrade lagen je nach Gaszusammensetzung und Leistung in einem Bereich von 45% bis 60% und kennzeichnen damit eine effiziente elektrochemische Energieumwandlung des Wasserstoffs in der Brennstoffzelle. Durch konstruktive Mängel traten jedoch in der untersuchten Brennstoffzelle erhebliche Wasserstoffleckagen auf, so daß der Brennstoffzellen-Wirkungsgrad gegenüber dem Spannungswirkungsgrad deutlich abfällt. Eine Verwendung von phosphorsauren Brennstoffzellen des heutigen Entwicklungsstands ist für den Einsatz in Kraftfahrzeugen nicht geeignet, da das Leistungsgewicht der getesteten PAFC bei 80 W/kg und damit in einem für den automobilen Einsatz uninteressanten Bereich liegt. Das Entwicklungspotential der *Phosphorsauren Brennstoffzelle* wird außerdem geringer eingeschätzt als das der *Polymermembran-Brennstoffzelle*. Durch die Weiterentwicklung der *Polymermembran-Brennstoffzelle* ist der Einsatz dieser Zellenart weiter in den Mittelpunkt bezüglich des geplanten Anwendungsgebietes gerückt. Dem Vorteil der höheren Leistungsdichte und des immobilen, nicht korrosiven Elektrolyten steht bei dieser Brennstoffzelle als Nachteil die hohe Empfindlichkeit gegenüber Kohlenmonoxid und anderen Verunreinigungen im Brenngas gegenüber. Aus diesem Grund wurde bei den Versuchen zur Reformierung eines Methanol/Wasser-Gemischs zu einem wasserstoffreichen Synthesegas die Minimierung des Kohlenmonoxidanteils im Produktgas durch die Einstellung geeigneter Reaktionsparameter und durch eine separate Gasnachbehandlung angestrebt.

Für die Auswahl geeigneter Niedertemperatur-Reformierungskatalysatoren wurden experimentelle Untersuchungen in einem System mit idealisierter Wärmeeinbringung durchgeführt. Hierbei ergaben sich deutliche Unterschiede zwischen den getesteten Katalysatoren bezüglich der Aktivität und damit der pro Liter Katalysator erzeugbaren Wasserstoffmenge und der Selektivität zu unerwünschten Nebenprodukten. Bei nahezu vollständigem Methanolumsatz bei Temperaturen in der Katalysatorschüttung von 260 °C bis 300°C konnten maximal 3,1 Normkubikmeter Wasserstoff pro Liter Katalysator und Stunde erzeugt werden. Anhand der Ergebnisse wurde die Bewertung der Katalysatoren vorgenommen und die Katalysatorauswahl für die nachfolgenden Versuche getroffen.

Der ausgewählte Katalysator wurde anschließend in einem Reaktor eingesetzt, der durch einen Strahlungsofen (Simulation eines Katalytbrenners) beheizt war. In diesem Reaktor konnte bei einer durchschnittlichen Temperatur von 240°C in der Katalysatorschüttung nur eine Wasserstoffmenge von 730 Normliter Wasserstoff pro Liter Katalysator und Stunde bei fast

vollständigem Umsatz des eingebrachten Methanols produziert werden. Verglichen mit der idealisierten Wärmeeinbringung ergab sich durch die Änderung der Wärmequelle und die hierdurch entstandenen Temperaturprofile eine Reduzierung der erzeugbaren Wasserstoffmenge von mehr als 75% bei einer gleichzeitigen Verschlechterung der Produktgasqualität. Der Kohlenmonoxidgehalt zeigte eine deutliche Abhängigkeit von der Spitzentemperatur im Katalysator und der Verweilzeit der Reaktanden im Reaktionsraum. Anhand der Versuche konnte gezeigt werden daß für einen Rohrreaktor der günstigste Betriebspunkt bezüglich der Aktivität und Selektivität immer bei minimal akzeptablem Methanolumsatz (minimale Verweilzeit) und bei einer möglichst niedrigen Spitzentemperatur im Katalysatorbett lag.

Durch eine der Reformierung nachgeschalteten Methanisierungstufe konnte gezeigt werden, daß prinzipiell eine Reduktion des Kohlenmonoxidgehalts auf Werte von unter 100 ppmv möglich (Limitierung des CO-Gehaltes für PEMFC) ist, wenn durch geeignete Katalysatoren und Reaktionsbedingungen die Methanisierung von Kohlendioxid unterdrückt werden kann.

Anhand aufgeprägter Sprungfunktionen, d.h. Änderungen des Eduktstroms wurde die begrenzte Dynamik des Methanolreformers deutlich. Die Dynamik des betrachteten Systems war gekennzeichnet durch Zeiten zwischen der Änderung des Eduktstroms und dem Erreichen eines neuen stationären Betriebspunktes von 150 bis 300 Sekunden.

Damit wird deutlich, daß die begrenzte Dynamik des Reformers den direkten Einsatz der Brennstoffzelle zur Deckung der intermittierenden Fahrleistungen eines Fahrzeugs ausschließt. Ein Hybridsystem mit zwei Energiespeichern - *Methanoltank/Reformer-Brennstoffzelle* und *Batterie* - und unterschiedlichen Zeitkonstanten kann wechselnden Fahransprüchen gerecht werden, wenn im seriellen Hybridbetrieb der gesamte Energiebedarf aus der Batterie gedeckt wird; Brennstoffzelle und Methanolreformer werden in diesem Fall so betrieben, daß die Batterie in Abhängigkeit ihres Ladezustandes nachgeladen wird.

Für die fahrzeugspezifischen Kenngrößen eines Mittelklasse-PKW wurden Berechnungen zur Ermittlung der auftretenden Bedarfsenergien (Fahrwiderstände) und der Wirkungsgradverluste der Systemkomponenten durchgeführt. Die Dimensionierung der Brennstoffzelle für ein BZ-Hybridsystem nach einer zeitlich gemittelten Antriebsleistung in den von der Europäischen Gemeinschaft vorgegebenen ECE-Fahrzyklen zeigte, daß in diesem Fall die alleinige Deckung der Antriebsleistung durch die Brennstoffzelle (bei Konstantfahrt) zu unzureichenden Fahrleistungen führt. Die Reichweite des Systems ist durch den dann notwendigen Parallelbetrieb von Brennstoffzelle und Batterie stark eingeschränkt.

Die Dimensionierung der Brennstoffzelle auf die Hälfte der im Fahrzyklus benötigten maximalen Antriebsleistung bewirkt eine deutliche Verbesserung der möglichen Fahrleistungen im seriellen und parallelen Betriebsmodus bei einer gleichzeitigen Zunahme des Gesamtwirkungsgrads bezogen auf den ECE-Zyklus. Für ein Fahrzeug mit einem vorgegebenen Gewicht von 1500 kg ergab sich im "neuen ECE-Zyklus" (91/441/EWG) eine Brennstoffzelle mit einer Leistung von 22 kW_{el}, wodurch im Parallelbetrieb mit der Batterie eine Maximalleistung von 45,8 kW_{mech} am Rad zur Verfügung steht. Der fahrzeugbezogene Gesamtwirkungsgrad erreicht durch den Teillastbetrieb der Brennstoffzelle 21,9%. Mit dem Energieinhalt von 72

Litern Methanol kann unter den getroffenen Voraussetzungen im ECE-Zyklus eine Reichweite von 516 Kilometern erzielt werden.

Ein Vergleich des dimensionierten BZ-Hybridsystems bezüglich der zu erwartenden Emissionen, die bei der katalytischen Verbrennung von Methanol zur Deckung des Wärmebedarfs des Gesamtsystems auftreten, mit den in Kalifornien für das Jahr 1997 vorgeschriebenen Ultra Low Emission Vehicle-Emissionsstandards zeigt eine deutliche Unterschreitung dieser Grenzwerte.

Schlußfolgerungen

- Die experimentelle Untersuchung einer Phosphorsauren Brennstoffzelle hat gezeigt, daß die Phosphorsaure Brennstoffzelle für einen Fahrzeugantrieb nicht geeignet ist. Eine Option für den mobilen Einsatz besteht jedoch in der fortschreitenden Entwicklung der Polymermembran-Brennstoffzelle.

- Anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Methanolreformierung wurde deutlich, daß bei einer idealisierten Wärmeeinbringung in den Reaktor hohe volumenspezifische Katalysatoraktivitäten erreicht werden können. Die vorgenommene Simulation der Wärmeeinbringung eines Katalytbrenners zeigt, daß der konstruktiven Gestaltung des Reformers (z.B.: Parallelschaltung von Reaktionsräumen), der Abstimmung *Reformer - Katalytbrenner* sowie der Entwicklung einer Gasnachbehandlung zur Reduktion des Kohlenmonoxidgehalts, eine erhebliche Bedeutung hinsichtlich produzierbarer Wasserstoffmenge und Produktgasqualität zukommt, wodurch auch Gewicht, Volumen und Kosten der Reformierungseinheit beeinflußt werden.

- Die dynamischen Eigenschaften der getesteten Reformierungseinheit waren begrenzt; insbesondere wurde deutlich, daß selbst bei einer entsprechenden Optimierung hinsichtlich der Dynamik der intermittierende Leistungsbedarf eines PKW-Antriebs nicht gedeckt werden kann.

- Die rechnerische Dimensionierung der Komponenten *Reformer/Brennstoffzelle* und *Batterie* und die aufgezeigte Emissionsbilanz für das Hybridsystem zeigte, daß bezüglich des Gesamtwirkungsgrads und der Emissionen deutliche Verbesserungen gegenüber konventionellen Antriebssystemen zu erwarten sind.

Die dargestellten Verfahrensanalysen zeigen, daß bei einer entsprechenden Optimierung und Abstimmung der Einzelkomponenten die Kriterien für den Einsatz der Methanolreformierung zur Brenngaserzeugung für Niedertemperatur-Brennstoffzellen in Kraftfahrzeugen bezüglich Bauvolumen und Gewicht eingehalten werden können. Durch die zu erwartende Emissionsbilanz kann ein Hybridsystem bestehend aus *Methanolreformer/Brennstoffzelle* und *Batterie* einen deutlichen Beitrag zur Verbesserung der für den Energieverbrauchssektor *Verkehr* bestehenden Problematik in bezug auf eine Minderung der Emissionsquantität und -qualität leisten.

8. Literaturverzeichnis

Allmendinger, T. (1991)
"Elektrochemische Energiespeicherung"
Chem.-Ing.-Techn. 63 (1991) 5, 428-438

Amphlett, J.C./Evans, M.J./Jones, R.A./Mann, R.F. (1981)
"Hydrogen Production by the catalytic Steam Reforming of Methanol - Part 1"
The Canadian Journal of Chemical Engineering 59 (1981), 720-727

Amphlett, J.C./Evans, M.J./Weir, R.D/Mann, R.F. (1985)
"Hydrogen Production by the catalytic Steam Reforming of Methanol - Part 2"
The Canadian Journal of Chemical Engineering 63 (1985), 605-611

Amphlett, J.C./Mann, R.F./Weir, R.D. (1988)
"Hydrogen Production by the catalytic Steam Reforming of Methanol - Part 3"
The Canadian Journal of Chemical Engineering 66 (1988), 950-956

Amphlett, J.C./ Creber, K.A.M./ Davis, J.M./Mann, R.F./ Peppley, B.A./ Stokes,D.M.(1992)
"Hydrogen Production by Steam Reforming - Methanol for Polymer Electrolyte Fuel Cells"
Paper: *9th World Hydrogen Energy Conference*, June 1992, Paris/France

Appleby, A.J./Foulkes, F.R. (1989)
Fuel Cell Handbook
(New York: Van Nostrand Reinhold 1989)

Appleby, A.J. (1992)
Fuel Cell Technology and Innovation
Journal of Power Sources 37 (1992), 223-229

Appleyard, M. (1992)
Electric Vehicle Drive System
Journal of Power Sources 37 (1992), 189-200

ASEA BROWN BOVERI (1991)
ABB-Hochenergiebatterien B240K/B120K
(Heidelberg: Informationsschrift ABB)

AUDI AG (1991)
Audi duo - Informationen zu einer Konzeptstudie
(Ingolstadt: AUDI AG, 1991)

Baehr,H.D. (1984)
Thermodynamik
(Berlin etc.: Springer Verlag 1984)

Barin, I./Knacke, O. (1973)
Thermochemical Properties of Inorganic Substances
(Berlin etc.: Springer Verlag 1973)

Barton,J./Pour,V. (1980)
"Kinetics of Catalytic Conversion of Methanol at Higher Pressure"
Coll. Czech. Chem. Comm. 45 (1980), 3402-3407

Blomen, L.J.M.J. (1992)
"System Development and Commercialisation Activities by Kinetics Technology International Group"
Journal of Power Sources 37 (1992), 141-154

Bosch GmbH (Hg.) (1991)
Kraftfahrtechnisches Taschenbuch, 21. Auflage
(Düsseldorf: VDI-Verlag 1991)

Der Bundesminister für Verkehr (Hg.) (1992)
Verkehr in Zahlen 1991, 20. Jahrgang
(Bonn: BMV)

Campbell, J.S./Graven, P./Young, P.W. (1970)
Catalyst Handbook
(London: Wolfe Scientific Books, 1970)

Chan/Griffin (1986)
"Methanol Decomposition"
Surface Science 173 (1986), 160-175

Chi, C.V./Glenn, R. D. (1988)
"Air cooled PAFC and Ni-Cd Batteries - A Marriage That works?"
Paper: *23rd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference (IECEC)*, July/August 1988, Denver/USA

Cnobloch,H./Richter,G. (1987)
"Brennstoffzellen als Energiewandler",
VDI-Bericht 602 (1987), 217-229

Colsman, G. (1992)
Untersuchungne zur Katalyse der Methanisierung von Kohlenmonoxid bei der Herstellung von Synthesegasen für den Einsatz in Brennstoffzellen
(Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH, Interner Bericht KFA-IEV-IB-4-92)

Dams,R.A.J./Moore,S.C./Belsey,O.A./Seymour,C.M. (1992)
"The Development of a Methanol Reformer for use with a Proton Exchange Membrane Fuel Cell"
Paper: *International Fuel Cell Conference*, February 1992, Makuhari/Japan

Dhar,H.P./Christner,L.G./Kush,A.K. (1987)
"Nature of CO-Adsorption during H_2-Oxidation in Relation to Modelling CO-Poisining of a Fuel Cell Anode"
J. Electrochem. Soc. 134 (1987), 3012-3026

Dees,D.W. (1990)
"Status Of Solid Oxide Fuel Cells for Transportation",
Paper: *Fuel Cell Seminar 1990*, Phoenix/USA, November 1990

Deutsche Shell AG (1991)
"Motorisierung nach der Vereinigung: Aufbruch zu neuen Dimensionen", *Aktuelle Wirtschaftsanalysen* 9/1991 Heft 22;

Dümpelmann, R. (1989)
Das Methanol-Reforming für Brennstoffzellen
(Technisch Chemisches Laboratorium ETH-Zürich: Interner Bericht, Mai 1989)

Dustmann, C.-H. (1991)
"Zukunftschancen für Hochenergiebatterien"
Elektrotechn. Zeitschrift 112 (1991) 21, 1154-1158

Emonts, B. (1989)
Entwicklung und Untersuchung eines katalytischen Strahlungsbrenners zur NO_x-armen Verbrennung von Methanol
(Jülich: Berichte der Kernforschungsanlage Jülich- Nr. 2275, 1989)

Frie, W. (1967)
"Über die Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte bei der Methanolreformierung zur Wasserstoffgewinnung für Brennstoffzellen"
Paper: *International Symposium on Fuel Cells,* 2 (1967), 271-276
June 1967, Brussell/Belgium,

Gottesfeld,S./Pafforth,J. (1988)
"A new Approach to the Problem of Carbon Monoxide Poisining in Fuel Cells Operating at Low Temperature",
J. of Electrochem. Soc. 135 (1988), 2651-2652

Grave,B. (1980)
20 kW-Brennstoffzellenanlage in Kompaktbauweise, Teil 5: Wasserstofferzeugung durch Dampfreformierung von Methanol
Forschungsbericht BMFT-FB-T 80-058

Häussinger,P./Lohmüller,R./Watson,A.M.(1989)
Hydrogen in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry
(Weinheim: VDH-Verlagsgesellschaft GmbH)

Hamann,C.H./Vielstich,W. (1981)
Elektrochemie II
(Weinheim: Verlag Chemie)

Hansen,J.B./Christiansen,H. (1983)
"Reforming of Methanol at medium Temperatures"
Goodenough, J.G./Jensen, J. (ed.) et al.
Solid State Protonic Conducters 2
(Odense: Univ. Press), 335-345

Harbolla, B./Buschhaus, W. (1991)
Konzeptauswahl und Entwicklung eines PKW-Hybridantriebs
Paper: *3.Aachener Kolloquium Fahrzeug und Motorentechnik*,
Oktober 1991, Aachen/Germany

Helling, K. (1987)
Umdruck zur Vorlesung Kraftfahrzeuge I (Längsdynamik)
(Aachen: Institut für Kraftfahrwesen RWTH Aachen)

Henkel, H.-J./ Koch, C./Mentschel, H./Stamm,/H. v.Szabo,E (1970)
"Wasserstofferzeugung durch Dampfreformierung"
Paper: *International Symposium on Fuel Cells,* 3 (1969), 273-270
16.-20. June 1969, Brussel/Belgium,

Höhlein,B. (1991)
Neue Energieträger für den Verkehr
Monographien des Forschungszentrums Jülich Bd. 5
(Jülich: KFA)

Höhlein, B. (1992)
Methanol - ein neuer Energieträger für den Verkehr - Umweltaspekte, Herstellung und Nutzung
Statusbericht IKARUS-Projekt 23.11.1992, Universität Stuttgart

Huang, T.J./Wang, S.W. (1986)
"Hydrogen Production via Partial Oxidation of Methanol over Copper-Zinc catalysts"
Applied Catalysis 24 (1986), 287-297

Jalan,V./Poirier,J.A. (1989)
Operation of Phosphoric Acid Fuel Cells on Coalgases
Paper: Intersociety Energy Conversion Engineering Conference
IECEC 24 (1989) 3; 1565-1568

Johnson Matthey
GIO Hydrogen Generators
Informationsschrift: Johnson Matthey Chemicals Limited

Kahlen, H./Weisgerber, V. (1992)
"Antriebe für Elektro- und Hybridfahrzeuge - Einfluß neuer Technologien"
Elektrizitätswirtschaft Jg.91 (1992), Heft 10 573-580

Kasaoka, S./Shiraga, T. (1990)
"Catalytic thermal Decomposition and Steam Reforming of Methanol over Alumina supported Metal of VIII-Group"
Journal of the Fuel Society of Japan 59 (1990), 40-47

Kester, F.L./ Konopka, A.J./Camara, E.H. (1975)
"On Board Steam Reforming of Methanol to fuel the automotive Engine"
Paper: *10th International Energy Conversion Engineering Conference* (IECEC),
August 1975, Newark-Delaware/USA

Kipermann, S.L. (1991)
"Chemical Kinetics - A Searchlight for Mechanism of heterogenous Catalytic Reactions"
Chem. Eng. Comm. 100 (1991), 3-27

Kjaer, J. (1962)
Enthalpy Tables - Ideal Gases
Haldor Topsoe, Denmark 1962

Kobayashi, H./Takezawa, N. (1976)
"Methanol Reforming Reaction over Copper-Containing mixed Oxides"
Chemistry Letters 12 (1976), 1347-1350

Kordesch,K. (1984)
Brennstoffbatterien
(Wien-New York: Springer-Verlag)

Landolt - Börnstein (1961)
Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, II. Band, Teil 4
(Berlin etc.: Springer Verlag 1961)

Lehna, M. (1991)
"Audi Duo: Ein alternatives Fahrzeugkonzept für den Individualverkehr"
Paper: *3. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik*, Oktober 1991, Aachen/Germany

Lemons,R.A. (1990)
Fuel Cells for Transportation
J. of Power Sources 29 (1990), 251-264

Mausbeck,D. (1991)
Untersuchung des umweltpolitischen Instrumentariums: Einsatz von Energieträgern im Straßenverkehr und Reduzierung von Kraftfahrzeugemmissionen
(Jülich: KFA, Interner Bericht KFA-IEV-IB-1/91)

Meyer, A.P. (1978)
1,5 kW-Methanol Fuel Cell Power Plant System Design Study
Journal of Power Sources 28 (1978), 37-41

Mills, G.A./ Steffgen, F.W. (1973)
"Catalytic Methanation"
Catal. Rev.-Sci. Eng. 8 (1973), 159-210

Murray, H.S./Huff, J.R./Roach, J.F./Thayer, G.R. (1987)
DOT Fuel-Cell-Powered Bus Feasibility Study
Final Report-December 1986, LA-10933-MS, Los Alamos National Laboratory, New Mexico/USA, June 1987

Patil,P.G. (1991)
DOE Fuel Cell Program For Transportation Application"
DOE/METC - 91/620, Conf.-9106251, 1991

Paffet,M.T./Ticianelli,E./Pafford,J /Gottesfeld,S. (1988)
"CO-Poisining of Anode Catalysts at Low Temperatures: Fuel Cell Testing and fundamental Studies"
Paper: *Fuel Cell Seminar 1988*, Long Beach/USA, October 1988

Pischinger,F. (1991)
"Diesel- oder Ottomotoren für zukünftige Personenkraftwagen?"
Paper: *The Diesel Engine - Energy Stake and Environmental Constraints,*
22-23 May 1991, Cologne/Germany

Pischinger,F. (1988)
Verbrennungsmotoren, Vorlesungsumdruck I / RWTH-Aachen
(Aachen: Lehrstuhl für Angewandte Thermodynamik, LAT)

Pour,/V.Barton,J./Benda,A. (1975)
"Kinetics of catalyzed Reaction of Methanol with Water Vapour"
Collection of Czech. Chem. Com. 40 (1975), 2923-2934

Prater, K.B. (1990)
The Renaissance of the Solid Polymer Fuel Cell
Journal of Power Sources 29 (1990), 239-250

Prater, K.B. (1992)
Solid Polymer Fuel Cell Development at Ballard
Journal of Power Sources 37 (1992), 181-188

Ratcliff,M/Posey,F.L./Johnson,D.K. (1985) "
Operational Study of a Phosphoric Acid Fuel Cell with Hydrogen and Methanol Steam"
J. of Electrochem. Soc. 132 (1985) 3, 577-582

Recupero, V./Alderucci, V./Leonardo, R./Lagana, M. (1990)
"Performance of a portable 100 W PAFC under different operating Conditions"
Paper: *Intersociety Energy Conversion Engineering Conference,*
25th IECEC 3 (1990), 269-274

Regar,K.-N./Braess,H.-H./ Reister,D. (1991)
"Der neue Elektro-3er von BMW - Glied einer langen Enwicklungskette"
Paper: *3.Aachener Kolloquium Fahrzeug und Motorentechnik,*
Oktober 1991, Aachen/Germany

Rickert, H./Holzäpfel, G. (1992)
"Batteriesysteme für elektrisch angetriebene Straßenfahrzeuge"
Elektrizitätswirtschaft, Jg.91 (1992) Heft 10, 566-572

Rosahl, B./Gelbin, D. (1966)
"Strömungseinflüsse bei reaktionskinetischen Untersuchungen der heterogenen Gaskatalyse"
Chem. Techn. 18 (1966) 11, 647-650

Scholta, J./Wendt, H./Fleischmann, R. (1991)
"Material- und Herstellungstechniken der Kathode der phosphorsauren Brennstoffzelle"
Vortrag: *Internationales Symposium Wasserstofftechnologie,* 13. Juni 1991,
Frankfurt/Germany

Schütz,P. (1989)
"Brennstoffzellen:Schlüssel zu fast unbegrenzter Energie"
Elektrotech. u. Inform.-Tech. 106 (1989) 6; 238-244

Seiffert,U./Walzer,P. (1989)
Automobiltechnik der Zukunft
(Düsseldorf: VDI-Verlag)

Sporckmann, B. (1990)
Elektrofahrzeuge als Luftschadstoffbremse?
RWE Energie Informiert 248
(Sonderdruck aus "Energiewirtschaftliche Tagesfragen" Heft 6/90)

Stonehart, P. (1984)
"Acid Systems"
McNicol,B.D./Rand, D.A.J. (ed.)
Power Sources for Electric Vehicles
(Amsterdam etc.: Elsevier Verlag), 769-805

Straßer, K. (1992)
"Brennstoffzellen für Elektrotraktion"
VDI-Berichte 912 (1992), 125-145

Topsoe (1990)
Topsoe Package Hydrogen Plants based on Methanol Decomposition Informationsschrift:
Haldor Topsoe A/S 1990, Lyngby/Denmark

Umwelt (1992)
"Europäische Abgasgrenzwerte"
Umwelt 22 (1992) 9, 494

Umweltbundesamt (1991)
CO2- und Schadstoffausstoß durch den Betrieb von Batterie-, Hybrid- und Verbrennungsmotor-PKW im Vergleich
(Berlin: Umweltbundesamt)

Umweltbundesamt (1992)
Daten zur Umwelt 1990/1991
(Berlin: Erich Schmidt Verlag)

Wald,M.L. (1991)
Electric Cars: Market Seeks a Product
Harald Tribune, 28.November 1991

Vanderborgh, N.E./Farland, R.D./Huff, J.R. (1990)
"Advanced System Analysis for indirect Methanol Fuel Cell Power Plants for Transportation Application"
Paper: *Fuel Cell Seminar 1990*, November 1990, Phönix/USA

VEBA (1992)
Das Elektroauto - Fakten und Argumente
(Düsseldorf: VEBA AG)

Vielstich,W. (1986)
"Brennstoffzellen als Energiewandler in einer Wasserstoffwirtschaft"
Sandstede, G./Collin, G. (Hg.)
Wasserstoffwirtschaft-Herausforderung für das Chemieingenieurwesen
DECHEMA-Monographien Band 106 (1986); 299-314,
(Weinheim: VCH-Verlagsgesellschaft)

Vytnova, L.A./Rozovskii, A.Y. (1986)
"Decomposition of Methanol on SM1 Catalyst"
Kinetics Catalysis (Transl.) 27 8!986) 2, 1098-1100

Wachs, E.I./Madix, R.J. (1978)
"The Selective Oxidation of CH_3OH to H_2CO on a Copper(110) Catalyst"
Journal of Catalysis 53 (1978), 208-227

Westendorf, H./Schiebold, S./Ehrhart, P./Lindner, L. (1991)
"Einzelradantrieb mit neuen E-Komponenten"
Paper: *3.Aachener Kolloquium Fahrzeug und Motorentechnik*,
Oktober 1991, Aachen/Germany

Anhang I
(Nomenklatur)

Lateinische Formelzeichen

A	Fläche	[m^2]
F	Faraday-Konstante = 96485	[As/mol]
F_x	Fahrwiderstandskraft am Rad	[N]
G	Freie Enthalpie	[kJ/kmol]
H	Enthalpie	[kJ/kmol]
H_u	Heizwert	[kJ/kmol]
I	Strom	[A]
KB	Katalysatorbelastung	[$l_{MeOH}/h*l_{Kat}$]
M	Molares *Wasser/Methanol*-Verhältnis	[mol/mol]
M_x	Molgewicht der Komponente 'x'	[kg/kmol]
N	Normzustand (p=1013,3 mbar, T=273 K)	[-]
P	Leistung	[kW]
$\dot{Q}$	Wärme	[kW]
R	Allgemeine Gaskonstante = 8,3143	[kJ/kmol*K]
RG	Raumgeschwindigkeit	[1/h]
S	Entropie	[kJ/kmol]
T	Temperatur	[°C]
U	Spannung	[V]
V	Volumenstrom	[Nm^3/h]
W	Arbeit	[MJ]
X	Methanolumsatz	[%]
a	Beschleunigung	[m/s^2]
b	Anzahl der Einzelzellen	[-]
cp	Spezifische Wärmekapazität	[kJ/kg*K]
c_W	Luftwiderstandsbeiwert	[-]
d	Durchmesser	[mm]
e^-	Elektron	[-]
e	Berücksichtigung der rotatorischen Massenträgheit	[-]
f	Nutzungsfaktor	[-]
g	Erdbeschleunigung = 9,81	[m/s^2]
h	Höhe	[mm]
j	Stromdichte	[mA/cm^2]
k_R	Reibbeiwert	[-]
m	Masse	[kg]
$\dot{n}'_x$	Eingangsmolenstrom der Komponente 'x'	[mol/h]
$\dot{n}''_x$	Ausgangsmolenstrom der Komponente 'x'	[mol/h]
p	Absolutdruck	[bar]
p_x	Partialdruck der Komponente 'x'	[bar]
t	Zeit	[s]
v	Geschwindigkeit	[km/h]
z_e	Anzahl der Elektronen pro Reaktionsgleichung	[-]

Griechische Formelzeichen

α	Steigungswinkel	[°]
Δ	Differenz des nachfolgenden Wertes	[%]
η	Wirkungsgrad	[%]
φ	Volumenanteil	[%]
λ	Luftverhältnis	[-]
ν_x	Stöchiometrische Koeffizienten der Komponente 'x'	[-]
ρ	Dichte	[kg/l]
ξ	Massenanteil	[kg/kg]

Abkürzungen

B	Brenngas
Beschl	Beschleunigung
BZ	Brennstoffzelle
CO	Kohlenmonoxid
CH_4	Methan
CO_2	Kohlendioxid
ECE	Economic Comission for Europe
G	Gemisch
GC	Gaschromatograph
H_2O	Wasser
H_2	Wasserstoff
Kat	Katalysator
Leckage	Leckage
LEV	Low Emission Vehicle
Luft	Luftwiderstand
MeOH	Methanol
Mot	Motor
NTBZ	Niedertemperatur-Brennstoffzelle
P	Pumpe
PAFC	Phosphorsaure Brennstoffzelle (Phosphoric Acid Fuel Cell)
PEMFC	Polymermembran-Brennstoffzelle (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)
R	Reaktion
Roll	Rollwiderstand
SOFC	Keramische Hochtemperatur-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell)
Steig	Steigungswiderstand
T	Temperatur
TLEV	Transitional Low Emission Vehicle
U	Spannung
ULEV	Ultra Low Emission Vehicle
Z	Zyklus
ZEV	Zero Emission Vehicle

Indizes

ads	adsorbiert
aus	Austritt
chem	elektrochemisch
ein	Eintritt
el	elektrisch
f	fest
g	gasförmig
ges	gesamt
kin	kinetisch
kont	kontaminiert
max	maximal
mech	mechanisch
p	Druck
rev	reversibel
um	umgesetzt
Ω	ohmscher Widerstand
th	thermisch
o	Standardzustand
∞	Ruhe (ohne Stromfluß)

Anhang II

Tabellen

Brennstoff	Reaktion				z_e [-]	U_0 [V]	η_{max} [%]
Wasserstoff	H_2	$+ 0{,}5\ O_2$	$= H_2O_{(fl)}$		2	1,23	83
Methan	CH_4	$+ 2\ O_2$	$= CO_2$	$+ 2\ H_2O_{(fl)}$	8	1,06	92
Propan	C_3H_8	$+ 5\ O_2$	$= 3\ CO_2$	$+ 4\ H_2O_{(fl)}$	20	1,09	95
Kohlenmonoxid	CO	$+ 0{,}5\ O_2$	$= CO_2$		2	1,07	91
Formaldehyd	$CH_2O_{(g)}$	$+ O_2$	$= CO_2$	$+ H_2O_{(fl)}$	4	1,35	93
Ameisensäure	$HCOOH$	$+ 0{,}5\ O_2$	$= CO_2$	$+ H_2O_{(fl)}$	2	1,48	106
Kohlenstoff	C	$+ 0{,}5\ O_2$	$= CO$		2	0,71	124
	C	$+ O_2$	$= CO_2$		4	1,02	100
Ammoniak	NH_3	$+ 0{,}75\ O_2$	$= 0{,}5\ N_2$	$+ 1{,}5\ H_2O_{(fl)}$	3	1,17	88

(g)=gasförmig, (fl)=flüssig

Tabelle A-1: Kennwerte verschiedener Brennstoffe bezüglich der elektrochemischen Umwandlung, nach APPLEBY und FOULKES (1989)

	g=gas f=fest	$H_{(T=298K)}$ [kJ/mol]	$H_{(T=473K)}$ [kJ/mol]	$G_{(T=298K)}$ [kJ/mol]	$G_{(T=473K)}$ [kJ/mol]
CH_3OH	g	-238,87	-193,10	-276,68	-315,95
H_2O	g	-242,26	-236,61	-298,95	-333,54
H_2	g	0,00	+ 5,06	- 38,96	- 63,14
CO_2	g	-393,79	-386,50	-457,51	-497,46
CO	g	-110,61	-105,43	-169,57	-205,50
O_2	g	- 0,00	+ 5,32	- 61,07	- 98,26
CH_4	g	- 74,86	- 67,75	-130,43	-164,70
C	f	0,00	+ 2,03	- 1,72	- 3,20
CH_2O	g	-115,98	-109,07	-181,21	-221,20
CH_3OCH_3	g	-185,40**	-171,77*	-	-
$CHOOH$	g	-376,70**	-	-	-
CH_3OOCH	g	-349,78**	-	-	-

Tabelle A-2: Enthalpie und freie Enthalpie der Edukte und Produkte in [kJ/mol], nach BARIN und KNACKE (1973); * KJAER (1962); ** LANDOLT- BÖRNSTEIN (1961);

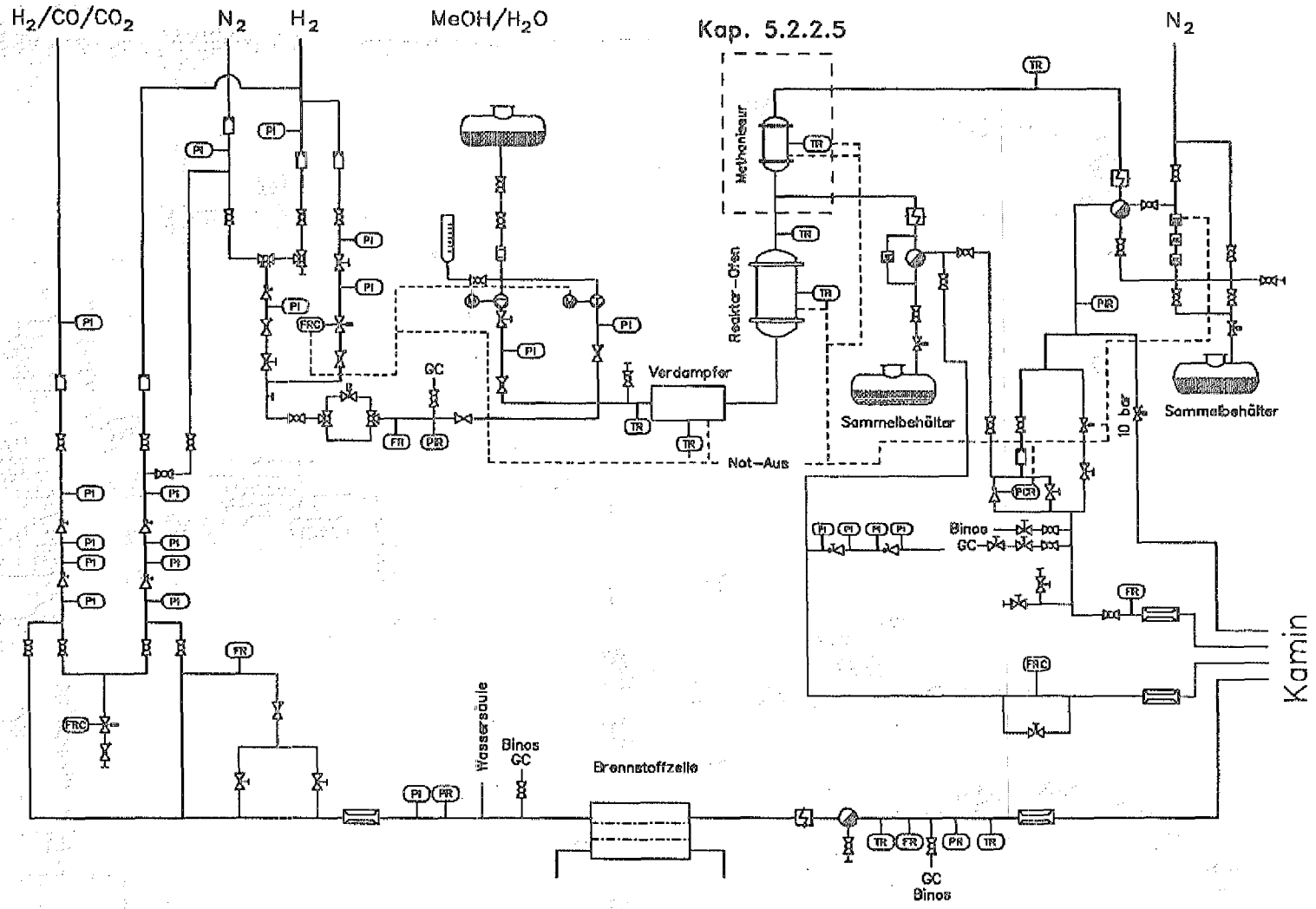


Bild AII-1: Fließschema der in Kapitel 4 und 5.2.2 verwendeten Versuchsanlage

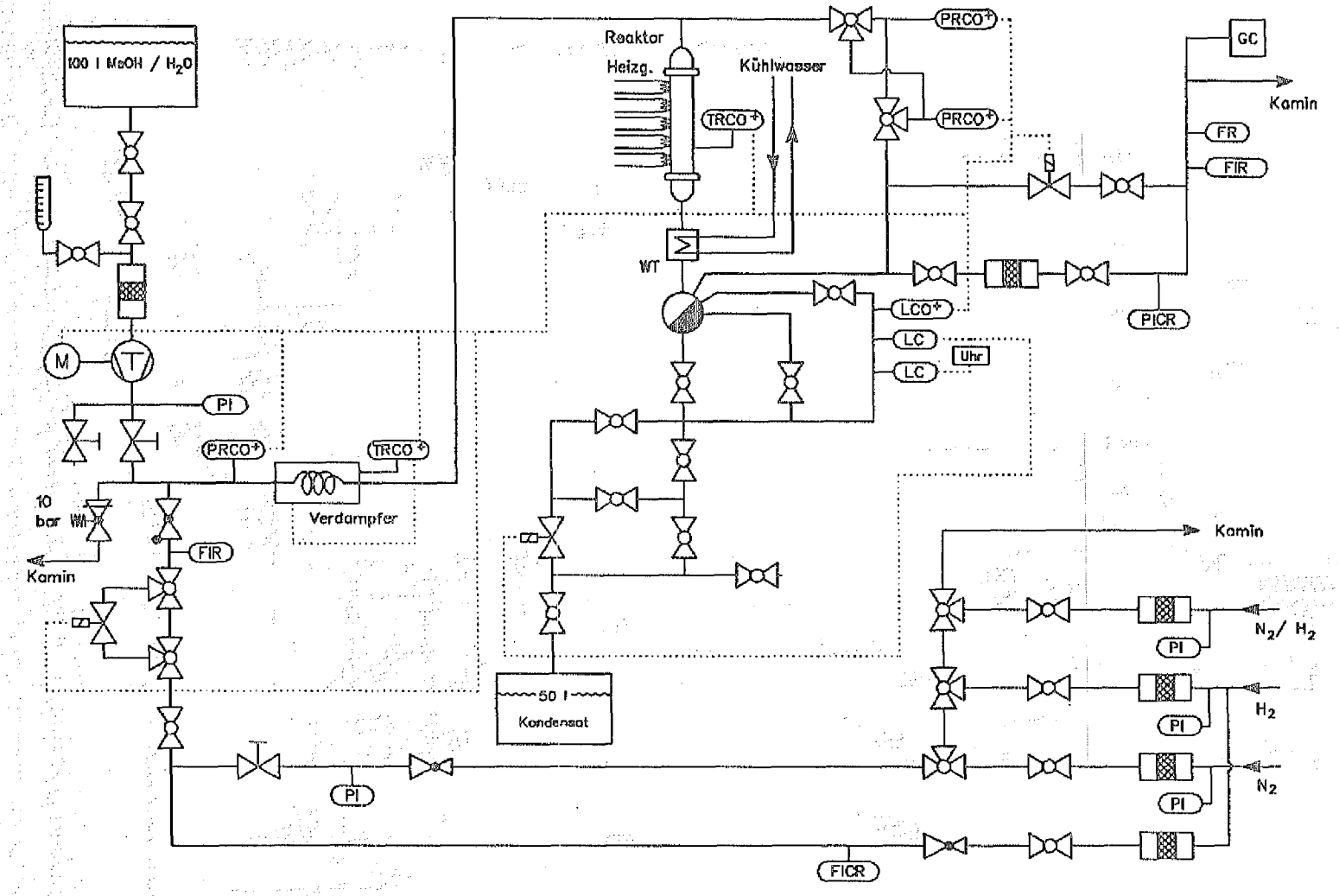


Bild AII-2: Fließschema der in Kapitel 5.2.1 verwendeten Versuchsanlage

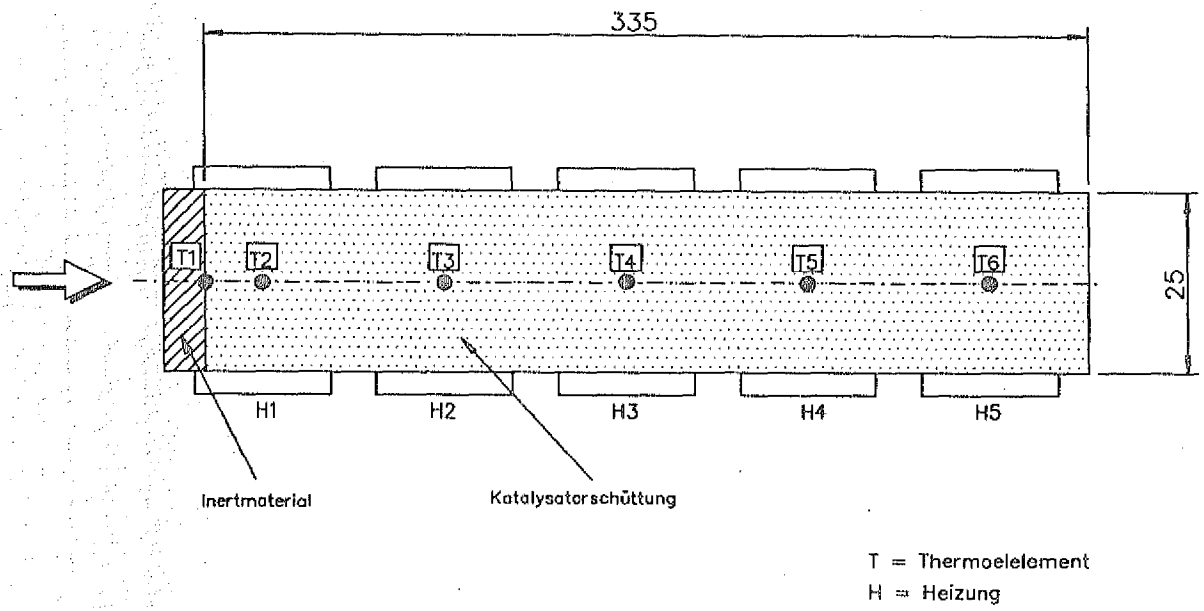


Bild AII-3: Geometrie des in Kapitel 5.2.1 verwendeten Reformers und Anordnung der Thermoelemente

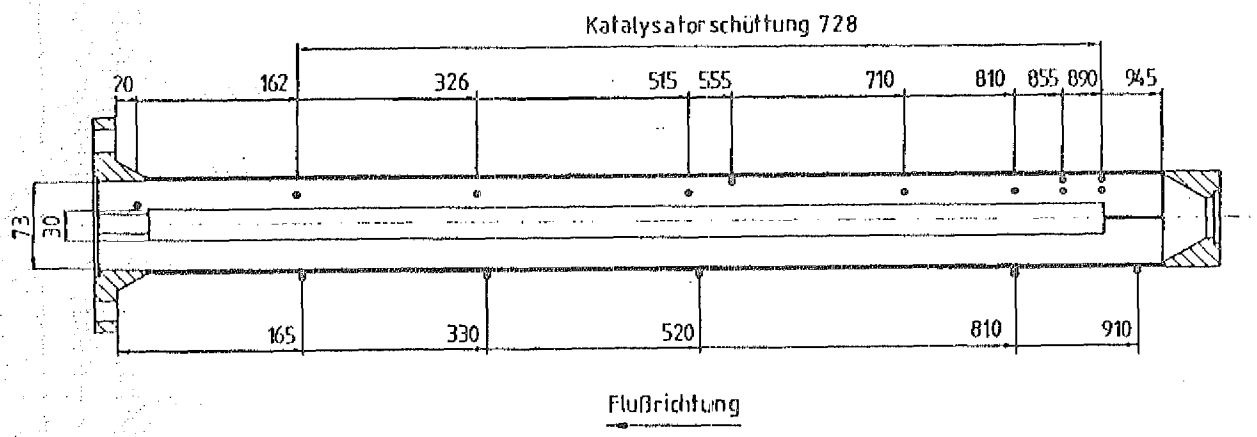


Bild AII-4: Geometrie des in Kapitel 5.2.2 verwendeten Reformers und Anordnung der Thermoelemente (● =Thermoelement)

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2748
März 1993
ISSN 0366-0885