

WS Reformer GmbH

**Steam-Reformer für regenerative, flüssige Energieträger  
zum Einsatz in stationären Brennstoffzellensystemen  
im Leistungsbereich 1-2kW**

Abschlussbericht eines Entwicklungsprojekt gefördert  
unter dem AZ: 26562 von der Bundesstiftung Umwelt

von

Dr.-Ing. Hans-Peter Schmid

Renningen, April 2012

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>26562</b>	Referat	<b>24/0</b>	Fördersumme	<b>80.525,00</b>
<b>Antragstitel</b>		<b>Entwicklung eines innovativen Steam-Reformers für flüssige Energieträger zum Einsatz in stationären Brennstoffzellensystemen im Leistungsbereich 1-2kW elektrisch</b>			
<b>Stichworte</b>		Reformierung, Brennstoffzelle, regenerative Energieträger			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
<b>30 Monate</b>	<b>01.06.2008</b>	<b>31.12.2010</b>	<b>1</b>		
Zwischenberichte					
<b>Bewilligungsempfänger</b>	WS Reformer GmbH			Tel	07159-1632-42
	Dornierstr. 14			Fax	07159-1632-94
	D-71272 Renningen			Projektleitung	
				Hans-Peter Schmid	
			Bearbeiter		
			Schleiermacher, Schmid, Gurski		
<b>Kooperationspartner</b>		Keine			
<b>Zielsetzung und Anlass des Vorhabens</b>					
<p>Die Kraft-Wärmekoppelung auf Basis von Brennstoffzellen ist eine vielversprechende Option zur kostengünstigen und emissionsarmen Energieerzeugung. Sie benötigt den Energieträger Wasserstoff, hat aber als einzigste Micro-KWK-Technologie ein CO<sub>2</sub>-Reduktionspotential von bis zu 20% gegenüber der effizientesten Kombination zentrale Stromerzeugung (GUD) / dezentrale Wärmerzeugung (Gas-Brennwert). Neben dem nahezu geräuschlosen, wartungsarmen Betrieb ohne toxische Schadstoffemissionen und dem hohen elektrischen Wirkungsgrad selbst in kleinen 1-kW-Anlagen dürfte der Einsatz von regenerativen, flüssigen Energieträgern ein wichtiger Erfolgsfaktor sein. Die CO<sub>2</sub>-Emissionen lassen sich so weiter drastisch reduzieren und das Marktpotential erweitert sich mit einem flüssigen Energieträger erheblich. Da es keine flächendeckende Infrastruktur für Wasserstoff gibt, spielt die dezentrale Reformierung von gasförmigen und flüssigen Brennstoffen eine herausragende Rolle. Die Reformierung von nicht leitungsgebundenen, flüssigen Energieträgern eröffnet der Brennstoffzelle dabei den Markt der netzfernen Stromerzeugung z. B. in den Anwendungsfeldern Campingmobilen, Yachten, und USV im Telekommarkt. Neben fossilem LPG kommen Methanol, Ethanol oder DME in Frage. LPG ist flächendeckend vorhanden und Stand der Technik, Methanol wird wegen der Toxizität allgemein als kritisch eingestuft. Bio-Ethanol und DME sind verhältnismäßig einfach flüssig mit hoher Energiedichte zu speichern. Die Reformierung von Bio-Ethanol stellt wegen der C-Doppelbindung jedoch eine besondere Herausforderung dar.</p> <p>Im Rahmen dieses Fördervorhabens wurden folgende Ziele verfolgt:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Entwicklung und den Aufbau von 2 Gaserzeugungseinheiten als Funktionsmuster im 1-2 kW Bereich für Systeme mit Hochtemperatur (120-160°C) - und Niedertemperatur (55-70°C) PEM-Brennstoffzelle in Modulbauweise.</li> <li>2. Schwerpunktmaßiger Einsatz des regenerativen flüssigen Energieträgers Bio-Ethanol, was die grundlegende Entwicklung des Temperaturmanagements und die Auswahl der Katalysatoren für die rußfreie Steamreformierung sowie den sicheren Betrieb des Brenners mit flüssigem Kraftstoff beinhaltet.</li> </ol> <p><b>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden</b></p> <p>Zur Bearbeitung wurde das Vorhaben in die folgenden vier Arbeitspakete untergliedert:</p> <p><b>AP 1 Grundlagen</b></p> <p>In AP1 sollen die erfolgreichen Vorversuche zur Dampfreformierung und Verbrennung von DME, Methanol und Ethanol weitergeführt und experimentell in praxisnahen Versuchsträgern systematisiert werden.</p> <p><b>AP 2 Entwicklung Flüssigkeitsbrenner</b></p> <p>Das FLOX<sup>®</sup> Brennersystem besteht aus einem Startbrenner nach dem Vormischprinzip für den Kaltstart und einen FLOX<sup>®</sup>-Brenner für den Betrieb mit überwiegend anode-off Gas aus der Brennstoffzelle. Ziel des AP2 ist die Anpassung des Startbrenners an flüssige Kraftstoffe und die Zudosierung des Kraftstoffes in den „anode-off“ Gasstrom im Betrieb mit Brennstoffzelle. Unter Gesichtspunkten ist speziell für Ethanol zu berücksichtigen, ob Ethanol rein, oder bereits als „reformiertaugliche“ Ethanol-Wassermischung vorliegt.</p>					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <a href="http://www.dbu.de">http://www.dbu.de</a>					

### AP 3 Prototypentwicklung Reformer C1/HT-PEM

Zielsetzung des Arbeitspaketes ist die Konstruktion, Fertigung und der Versuchsbetrieb eines Funktionsmusters für HT-PEM Systeme auf Basis des bestehenden Reformerdesigns und Erweiterung auf den in AP 2 entwickelten Flüssigbrenner.

### AP 4 Prototypentwicklung Reformer C1/LT-PEM

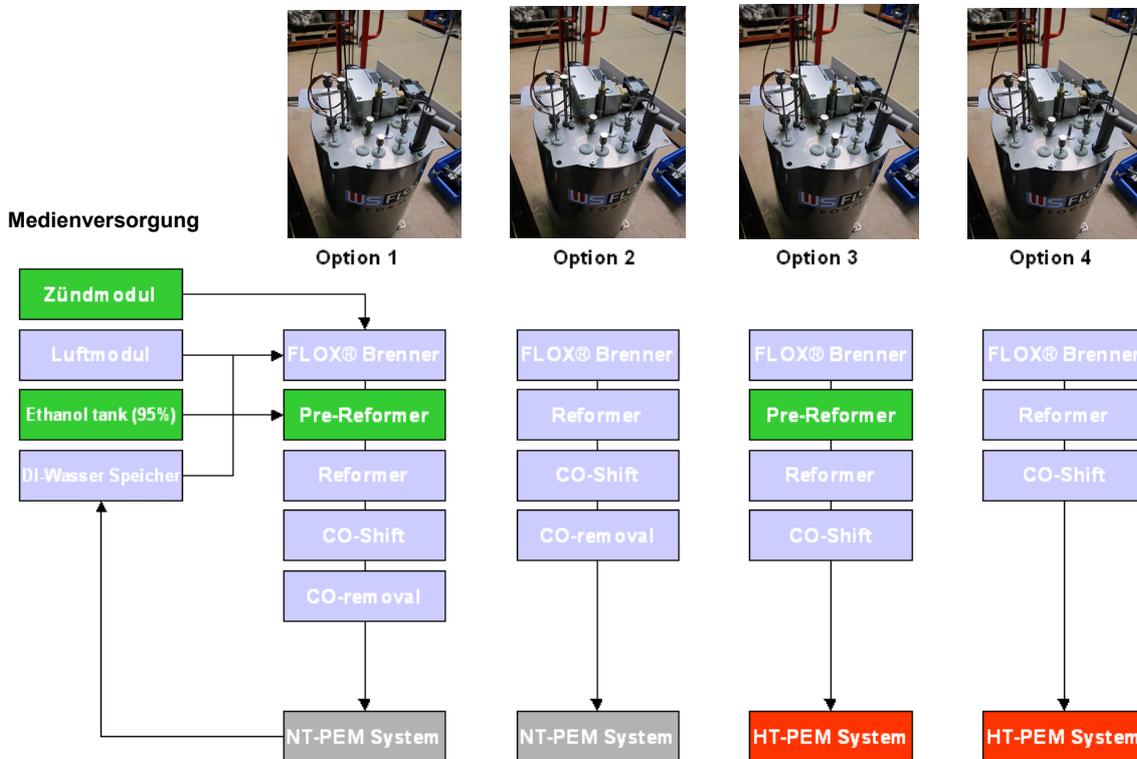
Zielsetzung des Arbeitspaketes ist die Konstruktion, Fertigung und der Versuchsbetrieb eines Funktionsmusters für LT-PEM Systeme auf Basis der in AP 3 erarbeiteten Ergebnisse.

### AP 5 2000h-Dauertest mit Ethanol

Gegenstand des Arbeitspaketes ist die Validierung der in AP 1 erarbeiteten Grundlagen in der in AP 2-4 entwickelten Hardware. Ferner die Demonstration der Funktion im Langzeitbetrieb.

## Ergebnisse und Diskussion

Im Projekt wurden mehrere Optionen zur Reformierung von Ethanol auf einer Erdgas-Reformerplattform von WS Reformer erprobt. Zunächst wurde ein Ethanol-Startbrenner zur Aufheizung des Systems entwickelt. Der Brenner muss mit reinem Ethanol betrieben werden und benötigt eine elektrische Vorheizung. Die Vorheizleistung kann auch bei Inselfsystemen aus der Pufferbatterie erfolgen. Die technischen Rahmenbedingungen des Reformersystems legen die Speicherung des Kraftstoffes in reiner Form nahe. Es wurden Verfahren mit und ohne Vorreformierung für Niedertemperatur- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen erprobt. Das Übersichtsschema zeigt die Optionen.



Entsprechend der Zielstellung des Projektes können alle Optionen mit dem Medienversorgungsmodul bestückt werden, das aus Elementen des Standard-Erdgasreformers und Sonderbauteilen (grün) für den Ethanoleinsatz besteht. Die zweistufige Reformierung (Pre-Reformer und Reformer) wurde erfolgreich getestet (Option 1 und 3). Aus Kostengründen ist die einstufige Variante jedoch zu bevorzugen (Optionen 2 und 4). Letzte Ergebnisse mit einem neuen, kommerziell verfügbaren Katalysatorsystem weisen daraufhin, dass auch dieser Schritt erfolgreich beschrritten werden kann. In Folgeprojekten soll das System mit einer Brennstoffzelle gekoppelt werden und Langzeiterfahrungen über mehrere tausend Stunden gemacht werden.

## Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse wurden bisher noch nicht veröffentlicht. Es sind ein Artikel in einer Fachzeitschrift und die Vorstellung des Produkts auf der Hannover Messe 2012 geplant.

## Fazit

Die technischen Ziele wurden weitgehend erreicht. Im Projekt konnten produktnahe Prototypen entwickelt werden. Die kommerzielle Verwertung muss zum Zeitpunkt des Projektabschlusses eher verhalten bis kritisch bewertet werden, da die Anfragen vom Markt für einen regenerativen, flüssigen Kraftstoff bei Projektstart in 2007/2008 zahlreicher als heute waren.

# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	4
Einleitung.....	5
Hauptteil.....	6
Grundlagenuntersuchungen Reformierung .....	6
Grundlagen Verbrennung und Kraftstoffaufbereitung.....	8
Prototypentwicklung Reformer C1/HT-PEM .....	14
Prototypentwicklung Reformer C1 für Niedertemperatur-PEM .....	17
2000h-Dauertest mit Ethanol .....	18
Dokumentation und Veröffentlichung .....	19
Fazit und Verwertung:.....	19

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Versuchsreaktor an bestehenden Reformerdesign.....	7
Abbildung 2: Ethanolumsatz im „PreReforming Reaktor“ .....	7
Abbildung 3: Rußbildung in verschiedenen Reaktorgeometrien und Katalysatorformen.....	8
Abbildung 4: Versuchsaufbau Vordestillation von Ethanol-Wassergemisch. ....	10
Abbildung 5: Heizwendel und Verdampferkapillare im Abgasstrang des FLOX-Brenners. ....	11
Abbildung 6: Startbrenner mit Zündelektrode, Heizwendel im eingebauten Zustand.....	11
Abbildung 7: Startbrenner im Betrieb im ausgebauten Zustand.....	12
Abbildung 8: FLOX-Brenner für Kompaktreformer in der Leistungsklasse 1 und 4 kW. ....	13
Abbildung 9: Schema Dampfreformierung mit Reformer und PEM-Brennstoffzelle.....	13
Abbildung 10: Pre-Reformer zur Integration in bestehendes Design mit Ausführung rechts.....	15
Abbildung 11: HT-PEM Reformersystem. Links Reaktor. Rechts Medienversorgung.....	15
Abbildung 12: Temperaturen in den verschiedenen Reaktorzonen des Reformers.....	16
Abbildung 13: Druckverlust bei der Reformierung von Ethanol an 8 Versuchstagen.....	16
Abbildung 14: Zusammenbau Reformersystem mit Flüssigbrenner und Luftversorgung .....	18

## Literaturverzeichnis

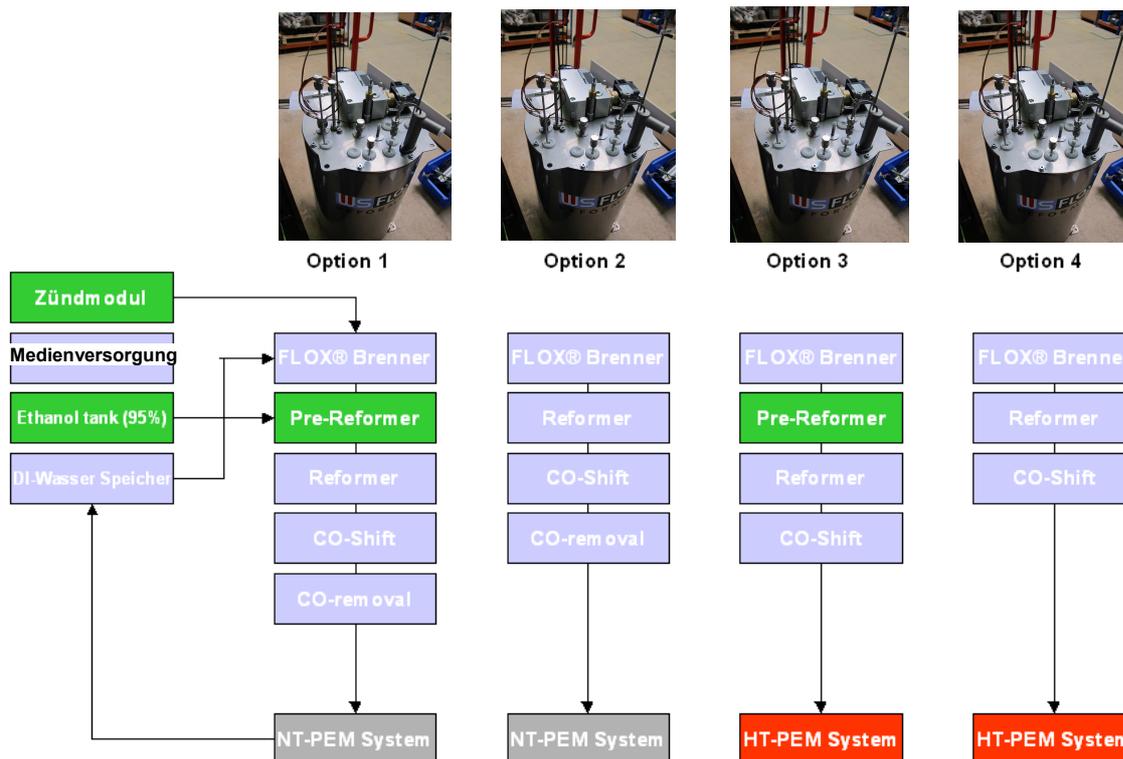
- [1]: Grüner, H., Brennstoffzellensystem mit regenerativen Kraftstoffen, Dissertation Universität Stuttgart,,2010
- [2]: BASF Fuel Cell GmbH, Persönliche Mitteilung, ,,2010
- [3]: Haryanto, S., Steam Reforming of Ethanol. A review, Energy & Fuels,Vol.19,1998-2016,2005
- [4]: Asensio, P., Bio Ethanol as source for production of hydrogen, H2World,Vol.2,,2005
- [5]: Sheldon, H.D., High Pressure Steam Reforming of Ethanol, Fuel Cell Seminar, Poster,,2005
- [6]: Kolb, G. et.al., Reformierung von Ethanol un dMethanol zur Wasserstoffbereitstellung von Brennstoffzellen, f-cell, Stuttgart,,2005
- [7]: Hübner, P., Research on ethanol reforming, LAMNET workshop Brasilia,,2002
- [8]: Rabenstein, G., Ethanol Reformierung über Kobalt Katalysatoren, Chemie Ingenieur Technik,Vol.9,80,2008

## Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

S/C	Steam / Carbon Verhältnis	mol/mol
SV	Raumgeschwindigkeit	1 / h
FLOX	<b>Flame Less OX</b> idation	
T	Temperatur	°C
p	Druck	bar / mbar
EtOH	Ethanol	
MeOH	Methanol	
DME	DiMethylEther	
LPG	Liquid Petroleum Gas (Flüssiggas)	
HT-PEM	Hochtemperaturbrennstoffzelle	
NT-PEM	Niedertemperaturbrennstoffzelle	
PreRef	Vorreformierung	
CO-Shift	Kohlenmonoxid-Wassergas-Reaktion	

# Zusammenfassung

Im Projekt wurden mehrere Optionen zur Reformierung von Ethanol auf einer Erdgas-Reformerplattform von WS Reformer entwickelt und erprobt. Zunächst wurde ein Ethanol-Startbrenner zur Aufheizung des Systems entwickelt. Der Brenner muss mit reinem Ethanol betrieben werden und benötigt eine elektrische Vorheizung. Die Vorheizleistung kann auch bei Inselsystemen aus der Pufferbatterie erfolgen. Die technischen Rahmenbedingungen des Reformersystems legen die Speicherung des Kraftstoffes in reiner Form nahe. Es wurden Verfahren mit und ohne Vorreformierung für Niedertemperatur- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen erprobt. Das Übersichtsschema zeigt die Optionen.



Entsprechend der Zielstellung des Projektes können alle Optionen mit dem Medienversorgungsmodul bestückt werden, das aus Elementen des Standarderdgasreformers und Sonderbauteilen (grün) für den Ethanoleinsatz besteht. Die zweistufige Reformierung (Pre-Reformer und Reformer) wurde erfolgreich getestet (Option 1 und 3). Aus Kostengründen ist die einstufige Variante jedoch zu bevorzugen (Optionen 2 und 4). Letzte Ergebnisse mit einem neuen, kommerziell verfügbarem Katalysatorsystem weisen daraufhin, dass dieser Schritt erfolgreich beschritten werden kann. In Folgeprojekten soll das System mit einer Brennstoffzelle gekoppelt werden und Langzeiterfahrungen über mehrere tausend Stunden gemacht werden.

# Einleitung

Brennstoffzellen bieten eine herausragende technologische Option der dezentralen, effizienten, schadstoffarmen und wartungsfreien Stromerzeugung mit Wärmenutzung (Kraft-Wärme-Kopplung). Dabei kommt der PEM-Technologie besondere Bedeutung zu, da eine kostengünstige Fertigung von Komponenten und Brennstoffzellenstacks in großen Stückzahlen, getrieben durch die extrem niedrigen Kostenziele der Automobilindustrie, zu erwarten ist. In der stationären Anwendung dominieren momentan der Einsatz von Erdgas in der Anwendung Hausenergieversorgung. Hier setzt das System : Reformer – PEM-Brennstoffzelle – Wechselrichter eine Standardlösung mit vielen Tausend Systemen vor allem in Japan Standards.

Der deutsche Heizungsmarkt teilt sich ungefähr zu gleichen Teilen auf Gasthermen mit Anschluß am Erdgasnetz und Erdölheizungen in Gebieten ohne Gasnetzzugang. Damit ist das Potential für KWK-Systeme für flüssige Kraftstoffe gegeben. Die Zukunftsaussichten von Heizöl im Heizungsmarkt erscheint vor dem Hintergrund von realistischen „peak-oil“ Szenarien und dem weltweiten Anstieg der Verkehrsleistung mit konventionellen Verbrennungsmotoren sind eher kritisch zu betrachten. Die Reformierung von Heizöl stellt zudem eine erheblich Herausforderung da. Alkohole und besonders das Standardprodukt Ethanol ohne die giftigen Eigenschaften wie Methanol, könnte eine wichtige regenerative Nischenlösung darstellen. Das gilt ganz besonders für alternative Märkte von dezentralen Stromerzeugern im Freizeitbereich, wie auf Booten, Yachten oder Wohnmobilen.

Vor diesem Hintergrund erscheint es vielversprechend und notwendig, die Reformierung von Ethanol zu Wasserstoff systematisch zu untersuchen und Produkte zu entwickeln. Mit der FLOX Erdgas Reformierungstechnologie der WS Reformer GmbH besteht eine technologische Plattform, die einen zielgerichteten und erfolgreichen Projektverlauf verspricht. Dabei soll der klassische Dampf-Reformierungs-Prozess mit Reformierung bei hohen Temperaturen um 800°C und anschließender CO-Shift und -Feinreinigung bei 200°C aufgegriffen und weiterentwickelt werden.

Die spezifischen Herausforderungen der Ethanolreformierung mit ausgeprägter Rußbildungsneigung sind bekannt und in vielen wissenschaftlichen Untersuchungen nachgewiesen. Der Auswahl des Katalysators und der passenden Prozessparameter kommt daher eine besondere Bedeutung zu.

Weiterhin wird eine breite Wissens- und Datenbasis erarbeitet, die eine Voraussetzung für die Reformierung von höheren Kohlenwasserstoffen, wie Benzin und in einem letzten Schritt Diesel ist.

# Hauptteil

## Grundlagenuntersuchungen Reformierung

Vorversuche zur Dampfreformierung und Verbrennung auf Basis eines FLOX Reformers von DME und Methanol sind in [1] beschrieben. Aufbauend auf diesen Ergebnisse wurden systematische Untersuchungen zur Reformierung von Ethanol durchgeführt. Dazu gehörte die Auswahl geeigneter Katalysatoren, die Ermittlung der Betriebsfenster (Druck, Temperatur, Raumgeschwindigkeit, S/C-Verhältnis). Besonderes Augenmerk galt der rußfreien Reformierung. Aus der Literatur [2][3] ist bekannt, dass Ethanol bei der Dampfreformierung über das Zwischenprodukt Ethen ( $C_2H_4$ ) gespalten wird [2]. Ethen ist aufgrund der C-Doppelbindung ein aktiver Rußvorläufer. Zur Lösung sind dafür in der Literatur unterschiedliche Katalysatorsysteme und Verfahren beschrieben [4][5][6][7][8]. Unter dem Gesichtspunkt der späteren kommerziellen Verwertung, bzw. einer Produktentwicklung wurden in einem weiteren vorbereitenden Schritt grundsätzliche Auslegungskriterien in Bezug auf die zu erwarteten Anwendungen und das Produktdesign erarbeitet. Die Eckpunkte des Lastenheftes können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- Möglichst weitgehende Beibehaltung des bestehenden Erdgas-Reformer Designs mit Gleichteilen im Sinne eines Modulkonzeptes
- Minimierung der Komplexität des Gesamtsystems (Dampfreformer-BZ-Wasserrecycling).
- Ein Betrieb mit vorgemischtem Kraftstoff-Wasser ist zu bevorzugen
- Umrüstung des FLOX-Brenners auf Flüssigkeiten sollte vermieden werden, wenn die Energiebilanz mit anode-off gas geschlossen wird, bzw. nur geringe Mengen an flüssigem Kraftstoff zudosiert werden muß.
- Änderungen im Brennersystem sind daher nur am Startbrenner vorzunehmen. Diese müssen im Rahmen des bestehende Bauraums bleiben.

Danach wurden verschiedene Katalysatorkombination anhand Literaturdaten [1,2] bewertet und neueste Entwicklungen bei den Herstellern abgefragt. Es zeichnete sich ab, daß eine zweistufige Lösung mit einem adiabaten Vorreformierungsschritt zu reinem  $CH_4$  und ein zweiter konventioneller Erdgaskatalysator als erfolgsversprechend angesehen werden kann. Das gilt auch im Hinblick auf den späteren Einsatz von Benzin – großtechnisch ist diese Lösung bereits Standard.

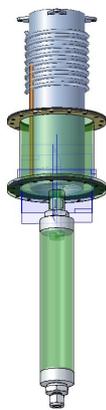


Abbildung 1 Versuchsreaktor an bestehendem Reformerdesign

### **Ethanol-Reformierung:**

Ermitteltes Betriebsfenster anhand von Herstellerangaben und Validierungsuntersuchungen:

SV = 2500 – 3000 1/h

T = 300-500°C (Umsatz >95%)

S/C > 3

Reaktorgeometrie:

$L_{\text{Reaktor}} / d_{\text{Partikel}} > 50$

$D_{\text{Reaktor}} / d_{\text{Partikel}} > 10$

$L_{\text{Reaktor}} / D_{\text{Reaktor}} > 5$

Bild 1 zeigt den zylindrischen, elektrisch beheizten Versuchsreaktor im unteren Bereich, der an den bestehenden Reformer mit vorhandenem Reformierungskatalysator angeflanscht wurde. Mit einer Temperaturregelung konnte die Temperatur des Vorreformierungsreaktors im Betriebsfenster von 300-500°C eingestellt werden. Besonderes Augenmerk galt der Rußbildung und der vollständigen Umsetzung des Ethanol zu Methan im ersten Reaktor.

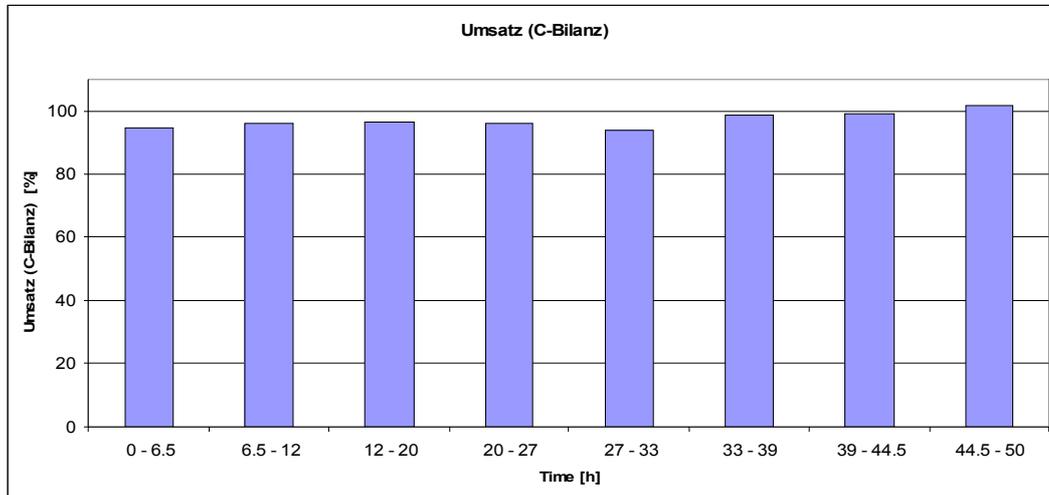


Abbildung 2: Ethanolumsatz im „PreReforming Reaktor“

Bild 2 zeigt den Ethanol-Umsatz über die Versuchszeit im Betriebsfenster des Reaktors von 350-500°C. Man erkennt, dass Ethanol vollständig in Methan gespalten wird, Abweichungen sind auf Messungenauigkeiten der Gasanalyse zurückzuführen. Ein Rohrreaktor, wie in Bild 1 dargestellt, lässt sich allerdings nicht in das bestehende Reformerdesign integrieren, daher wurde eine Ringspaltvariante gebaut und mit zwei Katalysatoren in Tabletten bzw. Extrudatform vermessen und im ermittelten Temperaturfenster betrieben. Als Indikator für die Rußbildung kommen qualitativ der Druckverlust in den Reaktoren sowie eine indirekte Bestimmung durch „steamen“ in Frage. Die Reaktoren wurden dazu nach Betrieb mit Dampf gespült: das nach der Reaktion  $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$  gemessene Kohlenmonoxid wurde aufsummiert und in eine qualitative Rußmenge umgerechnet.

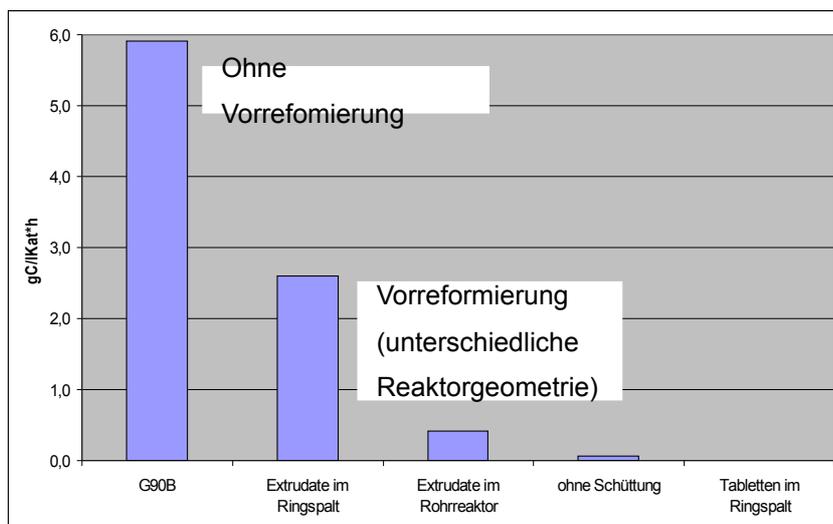


Abbildung 3: Rußbildung in verschiedenen Reaktorgeometrien und Katalysatorformen

Bild 3 faßt das Ergebnis qualitativ, vergleichend zusammen. Eine Vorreformierung ist notwendig, die korrekte Reaktorauslegung hat einen merklichen Einfluß (Extrudate sind zu groß für die lichte Abmessung des Ringspalt), Rußbildung an den Wänden des Reaktors („ohne Schüttung“) ist vernachlässigbar. Als funktionierende Lösung kann das Tablettenmaterial im Ringspalt identifiziert werden. **Die Ergebnisse gehen als Grundlage in AP 3 ein.**

## Grundlagen Verbrennung und Kraftstoffaufbereitung

Ziel des zweiten grundlagenorientierten Arbeitspaketes ist die Erarbeitung der theoretischen und experimentellen Grundlagen zur Kraftstoffaufbereitung (Zerstäubung und Verdampfung) von Methanol, DME, Bio-Ethanol, Benzin im Hinblick auf die Anpassung des vorhandenen FLOX<sup>®</sup>-Brennersystems.

Dazu wurden systematische Recherche von Stoffdaten und Ergebnissen aus der Literatur, Vorversuche in Laboraufbauten zur Verdampfung und Mischung der unterschiedlichen Energieträger vor dem Hintergrund der Verhältnisse im bestehenden Reformersystem durchgeführt.

In Tabelle 1 sind die relevanten Stoffdaten im Vergleich zu anderen möglichen Kraftstoffen dargestellt. Man erkennt, reines Ethanol als Kraftstoff hat ähnliche Speicherdichten wie herkömmliches LPG und benötigt keine Entschwefelung. Ethanol birgt kein toxisches Risiko und verdampft leichter als Methanol. Wenn in einer Anwendung die volumetrische oder gravimetrische Speicherdichte keine Rolle spielt, birgt das mit Wasser vorgemischte System sowohl unter Sicherheitsaspekten (nicht entzündlich!) Systemkomplexität (keine Wasserrückführung im System notwendig) erhebliche Vorteile.

	Flaschengas (LPG)	Methanol	Methanol (premixed)	Ethanol	Ethanol (premixed)
Summenformel	C3H8/ C4H10	CH3OH	CH3OH/ H2O	C2H5OH	C2H5OH+H2O
Zusammensetzung (l / l)	Propan/ Butan	Rein (Spuren EtOH)	0,425/ 0,575	96% EtOH, 1%Vergällung	0,51 / 0,49
Dichte kg/l	0,58 (flüssig)	0,79	0,91	0,79	0,9
Heizwert (kWh/l)	6,9 (flüssig)	4,3	1,83	5,9	2,5
Siedepunkt / °C	20	65	78 / 100	78	85
Spez. Verdampfungs- enthalpie (kWh/l)	0	0,243	0,46	0,200	0,407
Dampfdruck (20°C) / mbar		320		160	
Spez. Speicherdichte incl. Behälter (kWh/kg)	6,08 (11kgFlasche)	ca. 5,0	ca. 1,6	ca. 6,9	ca. 2,3
Spez. Speicherdichte incl. Behälter (kWh/l)	ca. 3,3	ca. 4,0	ca. 1,5	ca. 5,5	ca. 2,1

Tabelle 1: Prozessrelevante Stoffwerte für Kraftstoffe und Wasser-/Kraftstoff-Gemische. Letztere sind so gewählt, dass die Wassermengen einem S/C von 3 entsprechen bzw. die thermische Bilanz des Reformers erhalten bleibt.

Im ersten Schritt lässt sich daraus kein klarer Technologiepfad ableiten, deshalb wurde im Projekt zunächst versucht, Lösungen für alle Optionen zu entwickeln. Im wesentlichen konzentriert sich das auf die Anpassungsentwicklung des Vormisch-Startbrenners. Dieser kommt beim Kaltstart zum Einsatz. Wenn man in der Anwendung nur wenige Kaltstarts erwartet, könnte eine zusätzliche LPG-Flasche eine Lösung sein, allerdings ist fraglich, ob Kunden zwei Kraftstoffe akzeptieren.

## 2.1 Entwicklung eines Flüssigkeitsbrennersystems

Das FLOX<sup>®</sup> Brennersystem besteht aus einem Startbrenner nach dem Vormischprinzip für den Kaltstart und einen FLOX<sup>®</sup>-Brenner für den Betrieb mit überwiegend anode-off Gas aus der Brennstoffzelle. Hauptaufgabe ist daher die Anpassung des Startbrenners an flüssige Kraftstoffe und die Zudosierung des Kraftstoffes in den anode-off Gasstrom im Betrieb mit Brennstoffzelle und sichere Verbrennung im FLOX-Brenner.

### 2.1.2 Startbrenner für Kaltstart

Prinzipiell können Flüssigkeitsbrenner mit Vorverdampfung oder Direkteinspritzung des Kraftstoffes in den Brennraum ausgeführt werden. Bei letzterem muss Sorge getragen werden, dass die Einspritzdüse nicht im heißen Brennraum liegt, um eine Verkokung des Kraftstoffes zu vermeiden. Desweiteren muss die Flüssigkeit möglichst fein zerstäubt werden. Das wird in aller Regel durch hohe Drücke und sehr kleine Düsendurchmesser realisiert. Im vorliegenden Fall sind die thermischen Leistungen des Startbrenners jedoch so gering (2 kW), dass keine kommerziellen Düsen und Hochdruckpumpen zu akzeptablen Preisen verfügbar sind. Es wurde daher entschieden, eine Konzept der Vorverdampfung zu verfolgen. Ziel des Arbeitspaketes ist daher die thermische Auslegung und konstruktive Integration eines Verdampfungskonzeptes in das bestehenden Brennersystem sowie Tests zum Betriebsverhalten in den unterschiedlichen Betriebsphasen. Mit der Zielstellung des modularen Prinzips sollen konstruktive Veränderungen so gering wie möglich gehalten werden.

Dabei stellen sich folgende Fragen:

- Wie realisiert man die Verdampfung und funktioniert das Prinzip auch mit der EtOH/Wasser-Mischung?
- Wie kann man Rückkondensation an kalten Bauteilen in der Startphase verhindern?

Für eine angenommene maximale Startleistung von 5 kW brutto ergeben sich Verdampferleistungen von 200W im reinen Ethanolbetrieb und 900W im premixed Betrieb. Letzteres ist über den erforderlichen Zeitraum von 15 min nicht zu realisieren. Es wird offensichtlich, dass der Startbrenner nur mit reinem Ethanol oder LPG beheizt werden kann, der Kraftstofftank jedoch mit für die Reformierung passendem Wasser-/Ethanolgemisch befüllt ist.

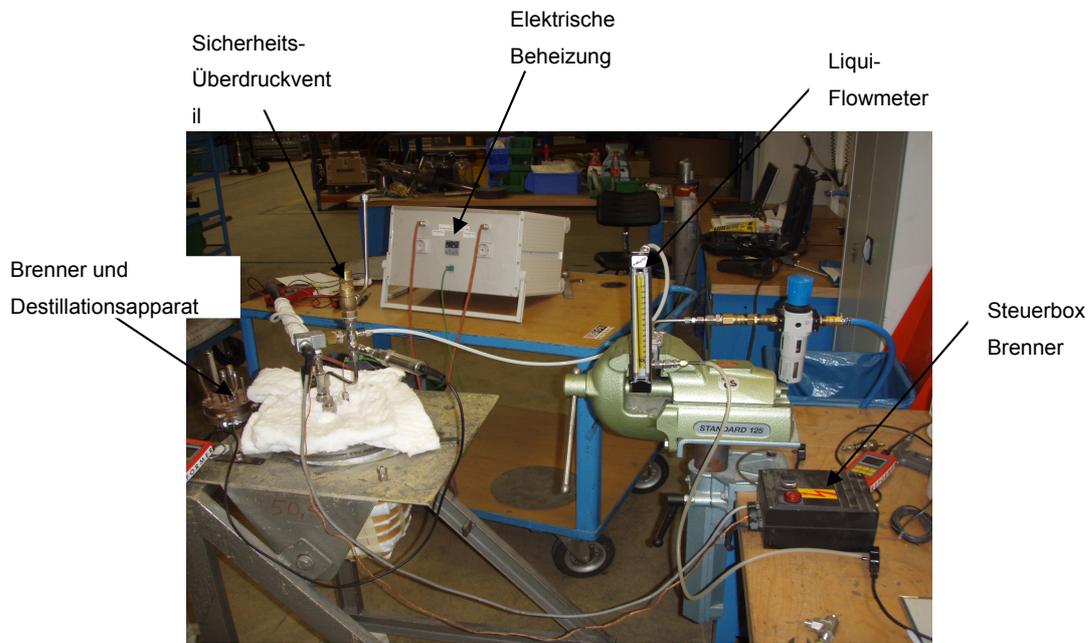


Abbildung 4: Versuchsaufbau Vordestillation von Ethanol-Wassergemisch.

Abbildung 4 zeigt einen Versuchsaufbau für die elektrische Vordestillation des Gemisches mit dem in der Startphase reines Ethanol aus der Mischung gewonnen werden kann. Der sich aufbauende Dampfdruck um 200 mbar genügt, um den Brenner mit gasförmigem Brennstoff zu versorgen. Allerdings stellte sich schnell heraus, dass im Startbrenner eine Kondensation des Ethanol stattfindet. Besondere Probleme in puncto Flammenstabilität traten bei Kondensation an der Zündelektrode auf. Eine elektrische Zusatzheizung der maßgeblichen Rohrleitungen ist deshalb erforderlich. Die beschriebene Lösung erscheint technisch machbar, ist jedoch sehr aufwändig und teuer. Ein zusätzlicher kleiner Tank mit reinem Ethanol, neben dem Haupttank mit Gemisch wurde daher als die zielführende Lösung angesehen.

Die weiteren Arbeiten in AP 2.1 konzentrieren sich im weiteren auf konstruktive Lösung für einen kostengünstigen Startbrenner mit elektrisch beheiztem Verdampfer.

Diese wurde zunächst mit eine Verdampferkapillare im Abgasstrom kombiniert (Abbildung 5). Obwohl der Nachweis erbracht wurde, dass die Verdampfung und anschließende Zündung stabil realisiert werden konnte, erschien der Aufwand in der Fertigung relativ hoch.

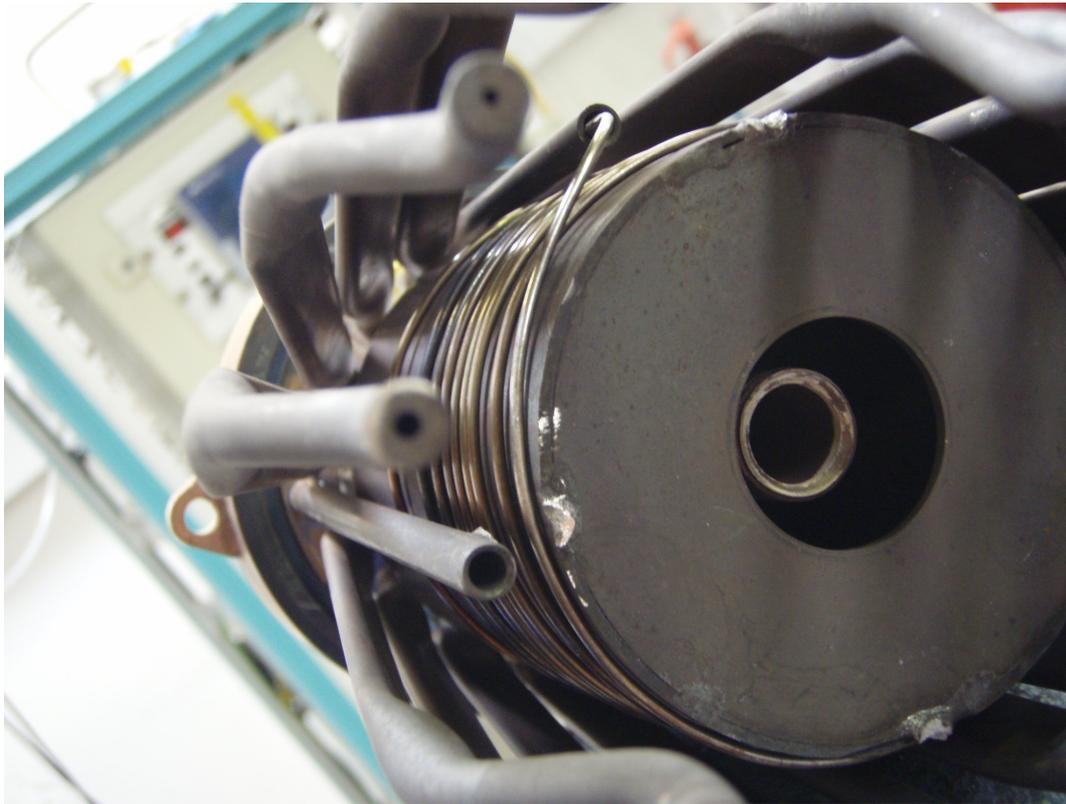


Abbildung 5: Heizwendel und Verdampferkapillare im Abgasstrang des FLOX-Brenners.

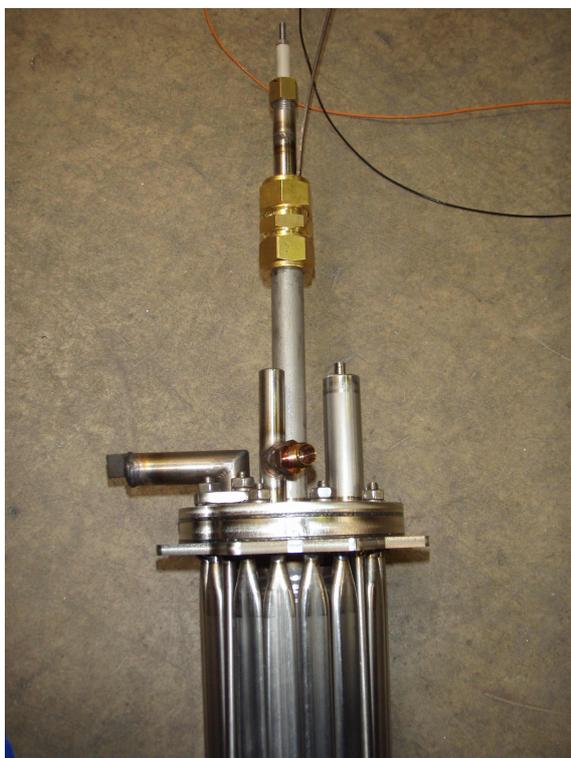


Abbildung 6: Startbrenner mit Zündelectrode, Heizwendel im eingebauten Zustand

Bei der Entwicklung war das modulare Prinzip: möglichst wenig Änderungen gegenüber Erdgasreformer – Anpassung an Ethanol über austauschbare Grundeinheiten auf möglichst hoher Komponentenebene stets im Blickfeld. Vor diesem Hintergrund wurde versucht, die Zündelectroden-einheit mit einem elektrischen Heizelement zu versehen, an dem Ethanol verdampft wird und mit der Verbrennungsluft gemischt wird.

Abbildung 6 zeigt diese Einheit im eingebautem Zustand im kompletten Brenner. Man erkennt zentral die Zündelectrode mit Keramikisolierung und das Heizelement, das mit der Verschraubung fixiert ist. Im mittleren Bereich sind die Anschlüsse für Luft und Ethanol sowie die Abgas- und Reformatausgänge zu erkennen. Im unteren Bereich sieht man den Wärmetauscher für die Luftvorwärmung des FLOX Brenners.

Wie in Bild 7 ersichtlich stellte sich das als erfolgreiches Konzept dar. Das Bild zeigt eine gleichmäßige homogene blaue Flammenfront. Die Zündung an der Zündelectrode war auch im absolut kalten Zustand stabil und zeigte ein ausreichendes Ionisationssignal für die Flammenüberwachung. Die Parameter für die Zündung: Luftmenge, Heizleistung, Heizdauer und Ethanolmenge (Startleistung) wurden optimiert. Es stellt sich heraus, dass man mit ca. 100W elektrischer

Startleistung und 2 kW Ethanol stabil und wiederholgenau zünden kann. Die elektrische Heizung kann dabei nach ca. 5 min abgeschaltet werden. Es ergibt sich damit eine elektrische Zündenergie von max. 10 Wh.

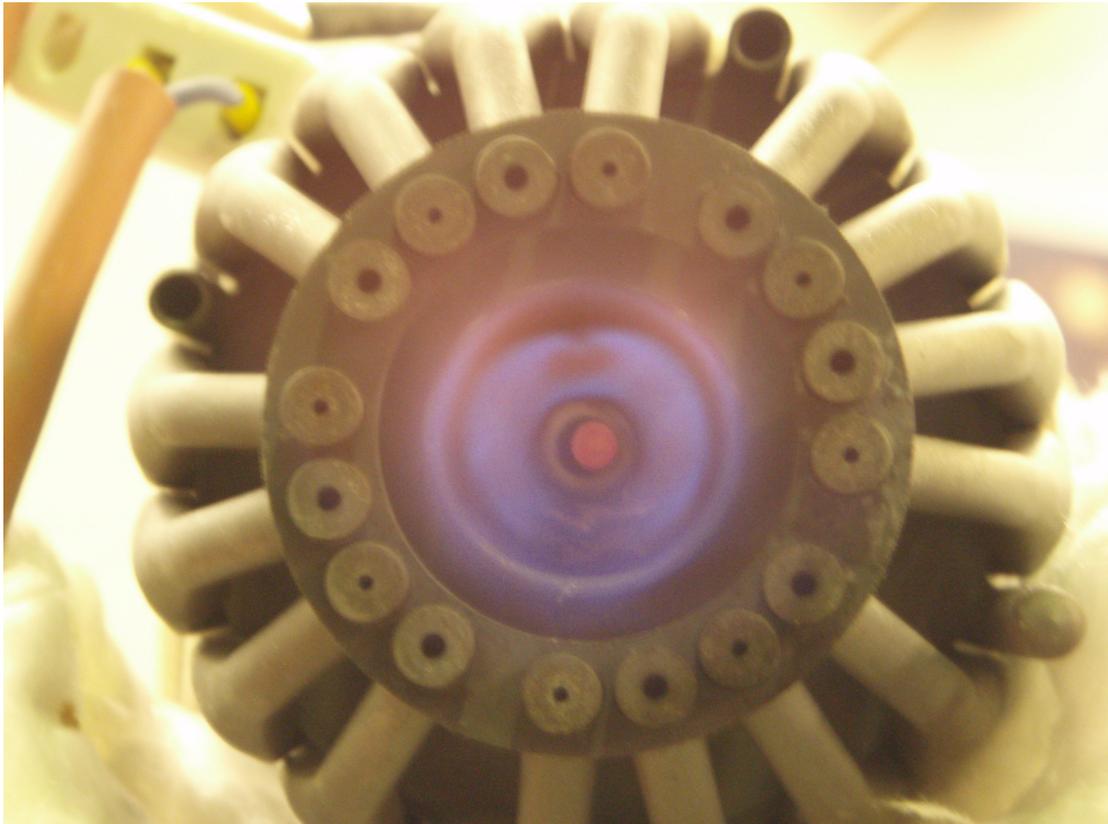


Abbildung 7: Startbrenner im Betrieb im ausgebauten Zustand

Parallel wurden intensive Gespräche mit potentiellen Anwendern geführt. Die Aussagen deuten verstärkt daraufhin, dass reines Ethanol der bevorzugte Kraftstoff ist. Die Ergebnisse in AP 2 bestärken diesen Trend auch aus technischer Sicht. Es wurde deshalb entschieden, Wasser/Ethanol-Mischungen nicht mehr weiter zu betrachten.

### 2.1.2 FLOX-Brenner

Im FLOX<sup>®</sup>-Verbrennungsverfahren, das grundsätzlich in allen Anwendungen, bei denen die Prozesstemperatur über der Selbstzündungstemperatur des Brennstoffes liegt, angewendet werden kann, wird die Verbrennung durch eine starke Rezirkulationsströmung in der Brennkammer aufrecht erhalten und die klassische sichtbare Flammenfront in eine verteilte Reaktionszone gestreckt. Daraus ergeben sich mehrere Vorteile: Temperaturspitzen werden vermieden und damit NO<sub>x</sub>-Bildung selbst bei externer Luftvorwärmung (bis 800°C) um ein bis zwei Größenordnungen gesenkt. Zweitens sind FLOX<sup>®</sup>-Brenner inhärent stabil, da kein Flammenabriss erfolgen kann und die Reaktion findet in einem weiten Luftzahlbereich statt. Das trägt wesentlich zur Betriebssicherheit eines Brennstoffzellensystems bei. Drittens, können mit FLOX<sup>®</sup>-Brennern alle auftretenden Gase- und Gasmischungen problemlos umgesetzt werden. In einem Ethanol-Brennstoffzellensystem sind das: Anodenrestgas mit H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und Wasserdampfanteilen wechselnder Zusammensetzung, Ethanol sowie eine Mischung aus beiden. Abbildung 8 zeigt beispielhaft verschiedene FLOX-Brenner mit integriertem Spaltstrom Wärmetauscher, wie sie in Reformern verbaut sind.



Abbildung 8: FLOX-Brenner für Kompaktreformer in der Leistungsklasse 1 und 4 kW.

Ziel des Arbeitspaketes FLOX Brenner ist die Erprobung und ggf. Anpassung des bestehenden FLOX<sup>®</sup>-Brenners für anode-off / Erdgasbetrieb auf den Betrieb mit anode-off / Ethanol bzw. anode-off / Ethanol / Wasser.

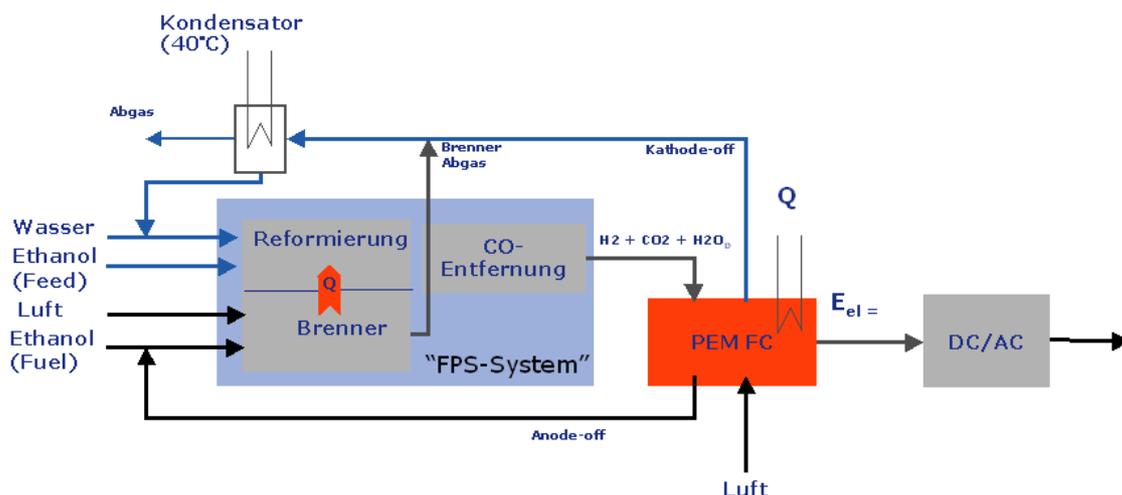


Abbildung 9: Schema Dampfreformierung mit Reformer und PEM-Brennstoffzelle.

Die Aufgabenstellung wird in Abbildung 9 deutlich. In einem Dampfreformierungssystem wird das Anoden-off-Gas im Brenner verbrannt und die Reaktionswärme zur endothermen Reformierung verwendet. Allerdings ist der Heizwert nicht ausreichend, so dass mit dem Systembrennstoff ca. 30% zugefeuert werden muß. Im

speziellen FLOX<sup>®</sup>-Dampfreformierungssystem muss also der Brenner im FLOX<sup>®</sup>-Betrieb mit einer Mischung aus Anoden-Restgas und Ethanol gefahren werden.

In einem Prinzipversuch an einem Teststand wurde Ethanol in das simulierte Anoden-off bzw. dem Startbrenner zugeführt. Es konnte gezeigt werden, dass Ethanol auch ohne elektrische Heizung vollständig verdampft, sobald heißes Abgas die Zündkerze bzw. den Ethanolpfad umspülen. Damit kann im bestehenden Design sichergestellt werden, dass auch Ethanol zur Verbrennung im FLOX-Modus als Zusatzgas zum Anodenrestgas eingesetzt werden kann. Nebenbei ist durch dieses Ergebnis eine wesentliche Entwicklungsforderung einer modularen Bauweise hinsichtlich Einsatz mit verschiedenen Brennstoffen erfüllt.

## **Prototypentwicklung Reformer C1/HT-PEM**

Im nächsten Arbeitspaket wurde auf Basis der Grundlagenversuche, Brenner und Vorreformer-reaktor ausgelegt und konstruiert. Basis und Randbedingungen bildete dabei das bestehende Reformerdesign. Die Außenmaße, die Isolierung, der eigentliche Reformerreaktor und die CO-Shift-Stufe sollten beibehalten werden. Zunächst wurde auf die CO Feinreinigungsstufe verzichtet, die Anforderungen für HT-PEM Brennstoffzellen ( $\text{CO} < 1\%$ ) allerdings eingehalten.

### **Ergebnisse**

In einem ersten Schritt wurde ein Vorreformerreaktor nach den Auslegungskriterien aus AP 1.1 konstruiert und in das bestehende Reformerdesign integriert. Die Kernaufgabe bestand darin, das Temperaturfenster und die geometrischen Randbedingungen einzuhalten. Die Lösung bestand in einem Ringreaktor um den eigentlichen Reformierungsreaktor. Mit dem verfügbaren Edelmetallkatalysator in  $d=1,5 \times 1,5 \text{ mm}$  Tabletten konnten die Auslegungskriterien (siehe Abbildung 1) nahezu erreicht werden ( $D/d=11,1$ ,  $L/d=47$ ,  $L/D=4,2$ ).

Der konstruktive Lösungsansatz zeigt Abbildung 10. Der Schnitt links stellt die Erweiterungen in rot für die Ethanol-reformierung. Rechts die Umsetzung in einen Prototypen. Der Ringreaktor ist so angeordnet und abgestimmt, dass sich die Abstrahlungswärmeströme aus dem innen liegenden Reformerreaktor und die Vorwärmung der Gase eine Reaktortemperatur von  $300\text{-}500^\circ\text{C}$  ergeben.

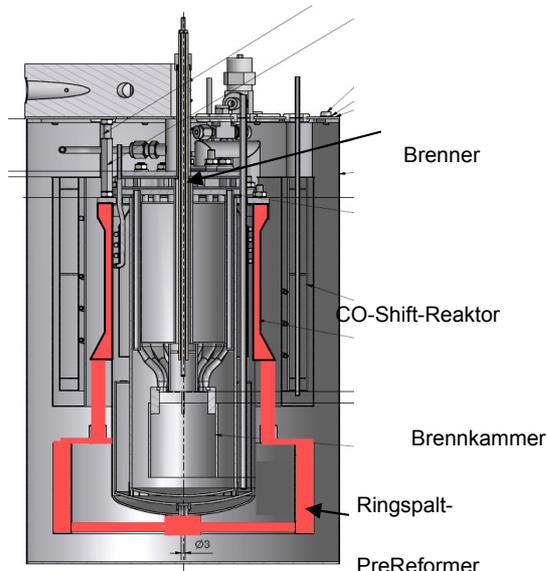


Abbildung 10: Pre-Reformer zur Integration in bestehendes Design mit Ausführung rechts



In Abbildung 11 sind der Zusammenbau und die Medienanschlüsse bzw. -zufuhr dargestellt.

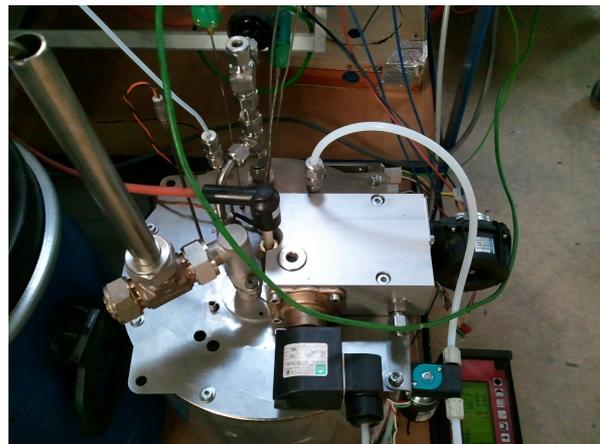


Abbildung 11: HT-PEM Reformersystem. Links Reaktor. Rechts Medienversorgung.

Bild 12 zeigt das Ergebnis in einem ersten 50h Versuch bei Vollast. Die Temperaturen in der Prereformerstufe (PreRef\_o/m/u) liegen bei 400°C und damit perfekt im geforderten Fenster. Die Temperaturen in der CO-Shift-Stufe sind über die Höhe nahezu konstant und betragen ca. 200°C. Die Auswertung der Gaszusammensetzung ( $H_2=75\%$ ,  $CO=0,6\%$ ,  $CO_2=23\%$  und  $CH_4=0,1\%$ ) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten im thermodynamischen Gleichgewicht ( $H_2=73\%$ ,  $CO=0,25\%$ ,  $CO_2=26\%$  und  $CH_4=0,05\%$ ) und erfüllt die Anforderungen für HT-PEM Brennstoffzellen perfekt. Der Umsatzgrad ist nahezu 100% und ändert sich über die Dauer des Versuches nicht.

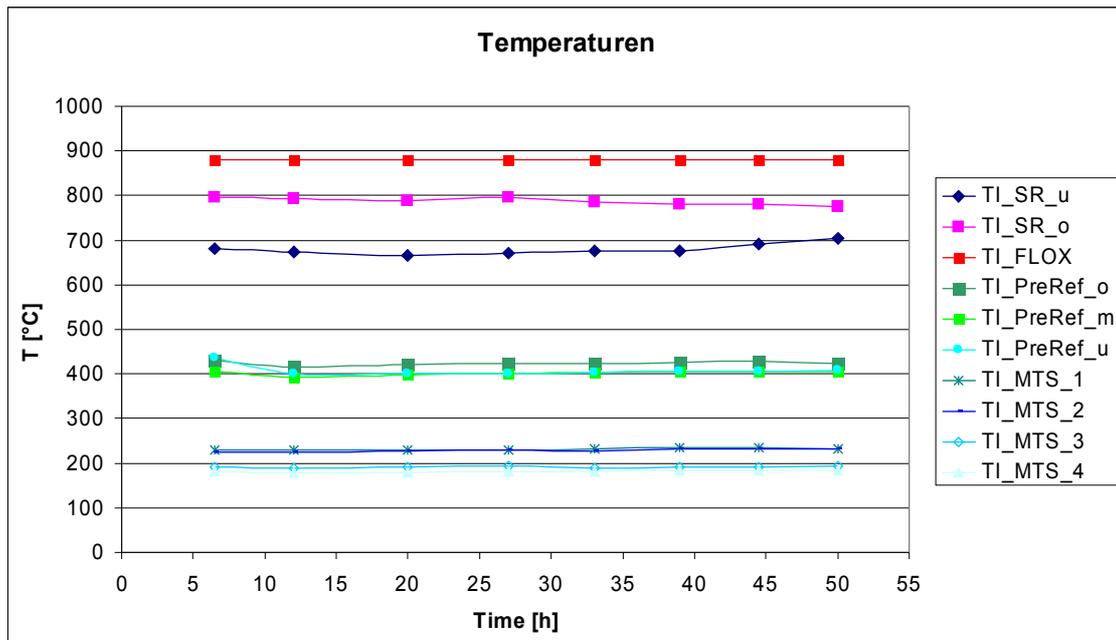


Abbildung 12: Temperaturen in den verschiedenen Reaktorzonen des Reformers.

Allerdings wurde ein Anstieg des Gegendruckes im Reformier festgestellt, der im Laufe des Versuchstages (8h) bis auf 120 mbar ansteigt, beim Neustart jedoch auf ein niedriges Niveau, allerdings mit kontinuierlich steigender Tendenz zurückfällt. Bild 13 zeigt das grafisch.

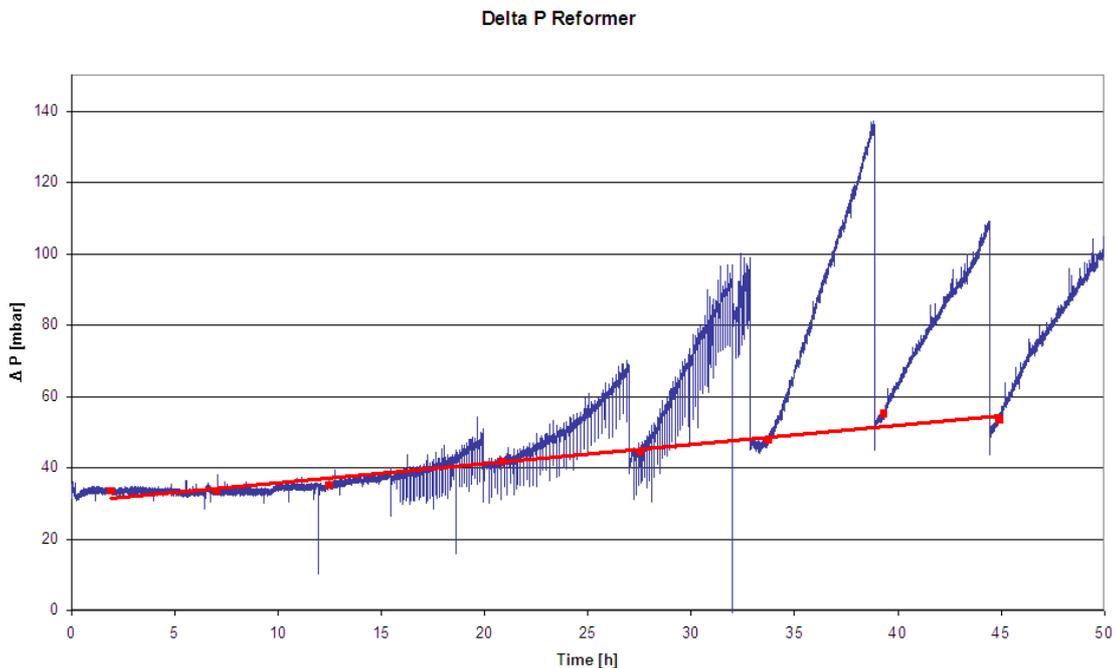


Abbildung 13: Druckverlust bei der Reformierung von Ethanol an 8 Versuchstagen.

Eine eindeutige Ursache konnte nicht identifiziert werden, allerdings deutet das Verhalten auf eine Art kontinuierliche Verrußung hin, die durch den Anfahrprozess nur teilweise reversibel gehalten werden kann. In einem Nachfolgeversuch wurde das S/C-Verhältnis noch einmal gesteigert. Damit konnte das System über mehrere hundert Stunden stabil betrieben werden.

Aus technisch wissenschaftlicher Sicht konnte das Arbeitspaket erfolgreich abgeschlossen werden. Es wurde ein Reformersystem für die Anwendung mit Hochtemperaturbrennstoffzelle ausgelegt und erprobt. Die

Betriebsparameter sind identifiziert. Durch das erhöhte S/C-Verhältnis ist der Wirkungsgrad geringfügig reduziert. Die Ergebnisse können auf Niedertemperaturbrennstoffzellensystemen unter Verwendung einer separaten CO-Feinreinigungsstufe übertragen werden. Unter kommerziellen und Kostengesichtspunkt ist das System durch den Einsatz eines zusätzlichen Reaktors mit Edelmetallkatalysator zumindest kritisch zu betrachten. Inwieweit sich die Zusatzkosten der Vorreformierung durch den Wegfall der Entschwefelung beim Betrieb mit Ethanol im Vergleich zu LPG kompensieren muss im speziellen Anwendungsfall entschieden werden.

## **Prototypentwicklung Reformer C1 für Niedertemperatur-PEM**

In einem parallelen Entwicklungsprojekt für die Erdgasreformierung wurde ein System für die CO-Gasfeinreinigung erfolgreich entwickelt und getestet. Ziel ist die betriebssichere Absenkung des CO-Gehaltes auf unter 10ppm. Wirtschaftliche und verfahrenstechnische Überlegungen zeigen, dass die „Selektive Methanisierung“ erhebliche Vorteile gegenüber der Standardlösung „Selektive Oxidation“ hat. Bei der selektiven Methanisierung wird die Reaktion des CO mit Wasserstoff zu Methan katalytisch verstärkt, während gleichzeitig die CO-Shift-Reaktion:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  unterdrückt werden muss. Die verfügbaren Katalysatoren arbeiten in einem engen Temperaturbereich von ca. 180-230°C. Die besondere Herausforderung liegt darin, den Methanisierungsreaktor bei allen Lastzuständen ohne zusätzlichen Regelungsaufwand im Temperaturfenster zu halten. Bei Temperaturen unter 180°C findet kein oder zu geringer Umsatz statt, bei Temperaturen über 230°C sinkt die Selektivität dramatisch und es setzt ein selbstverstärkender Reaktionsprozess ein, bei dem die Temperaturen dramatisch ansteigen.

Die Umsetzung des Konzeptes : Vorreformierung – Reformierung – CO-Shift – SelMEth wurde durch erhebliche Lieferverzögerungen der Lieferanten durch die sich dramatisch schnell erholende Konjunktur im ersten Halbjahr 2010 erschwert. Trotz kostenneutraler Verlängerung des Projektes konnten keine systematischen Versuche mit diesem System gefahren werden.

Statt dessen eröffnete sich im gleichen Zeitraum eine neue vielversprechende technische Option, nachdem ein Katalysatorhersteller einen neuen Reformierungskatalysator auf den Markt gebracht hatte. WS Reformer hat diesen als einer der ersten Kunden in größeren Wasserstoffanlagen mit LPG verwendet und die prinzipielle Funktion nachgewiesen. Die Besonderheit liegt in der dramatisch erhöhten Toleranz des Katalysatorsystems gegen Verrußung. Mit diesen Ergebnissen erschien es lohnenswert, diesen Katalysator auch im kleinen System ohne Vorreformierung zu testen.

Es wurde ein kompletter weiterer Ethanol-Reformer aufgebaut, der die Arbeitsergebnisse des Projektes vereint: Integration des elektrisch beheizten Flüssigkeitsstartbrenners als modulare austauschbare Einheit, Einsatz des neuen nickelbasierten Katalysators und Verwendung der selektiven Methanisierung in der Feinreinigungsstufe.



Abbildung 14: Zusammenbau Reformersystem mit Flüssigbrenner und Luftversorgung

In parallelen Versuchen an Testreaktoren, wie im Grundlagenkapitel beschrieben, wurden die Herstellerangaben zu den Betriebsparametern für die Ethanolreformierung validiert. Die Ergebnisse bestätigen die Vorgaben, so dass die Reformierung in einem Schritt möglich ist. Es wurden 78% Wasserstoff, 22% CO<sub>2</sub> und 0.3% CO vor der Feinreinigungsstufe gemessen. Der Ethanolumsatz ist nahezu 100%, der Restmehangehalt betrug 0,05% bei Reformierungstemperaturen von 820°C. Die Rußbildung konnte durch leichte Erhöhung des S/C-Verhältnisses vermieden werden. Eine Umsetzung und Erprobung im Reformersystem (siehe Abb.14) steht noch aus und wird in Folgeprojekten mit dem Ziel der Integration des Reformersystems mit NT-Brennstoffzellen fortgeführt.

## 2000h-Dauertest mit Ethanol

Ein 2000h-Dauertest konnte im Förderzeitraum nicht mehr durchgeführt werden. Die konzeptionellen und konstruktiven Arbeiten sowie deren Tests nahmen mehr Zeit in Anspruch als geplant. Allerdings werden in einem parallelen Projekt, gefördert von der NOW LT-PEM Reformer bezüglich mechanischem Design und Lebensdauer vor allem die Katalysatoren getestet. Mit Projektabschluss konnten knapp 10.000h Betrieb mit Erdgas und den gleichen Katalysatoren, wie im Ethanolreformer verwendet nachgewiesen werden. Damit beschränkt sich der Lebensnachweis im Ethanolbetrieb primär auf die Rußbildung, die bereits nach Stunden erkennbar ist (siehe Abbildung 12). Die Erfahrung und die Infrastruktur aus dem Erdgasbetrieb kann nach Abschluss der Arbeiten in 2013 direkt umgesetzt werden.

2000h Betrieb werden in ca. 4 Monaten erreicht. Nachdem die Nachfrage nach Ethanolssystemen in den letzten Jahren deutlich nachgelassen hat, hat WS Reformer entschieden, den Lebensdauererprobungstest erst bei konkreter Nachfrage durchzuführen.

## **Dokumentation und Veröffentlichung**

Die Ergebnisse wurden bisher noch nicht wissenschaftlich veröffentlicht. Ethanolreformer wurden jedoch sowohl auf der Hannover Messe 2011 und der f-cell 2011 präsentiert.

## **Fazit und Verwertung:**

Rahmen des Projektes wurden die Grundlagen der Ethanolreformierung auf Basis verfügbarer Katalysatoren erarbeitet und erfolgreich in Prototypen umgesetzt. Die Lösung mit einem klassischen Vorreformierungs-Katalysator ist möglich, das Temperaturfenster ist identifiziert und eine rußfreie, vollständige Umsetzung nachgewiesen. Aus Kostengründen ist die einstufige Reformierung mit erhöhtem S/C und Wahl des geeigneten Katalysators vorzuziehen und erscheint machbar.

Die Ergebnisse aus dem Projekt führen zur Erweiterung des Produktportfolios von WS Reformer. Neben den gängigen gasförmigen Einsatzstoffen Erdgas, LPG und Methanol als einfachstem Alkohol wird seit 2011 auch ein Ethanolssystem angeboten. In einem anschließenden Forschungsprojekt, das durch die AiF gefördert wird, entwickelt das ZSW (Zentrum für Solarenergie und Wasserstoff-Forschung), ein komplettes Brennstoffzellensystem auf Basis BioEthanol und dem FLOX Reformer von WSR für das Einsatzfeld Yachten, Wohnmobile und netzferne Stromversorgung.