

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

FS 1: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH, Duisburg

FS 2: Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16634 BG**

Entwicklung eines portablen Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellensystems mit

integrierter Wasserstofferzeugung aus Ameisensäure

(Bewilligungszeitraum: 01.12.2010 - 30.11.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Duisburg, 08.03.2013

Christian Heßke

Rostock, 08.03.2013

Ort, Datum

Dr. Henrik Jung

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	3
2	Einleitung und Zielsetzung.....	5
3	Bewertung der erzielten Ergebnisse	6
4	Ergebnisse LIKAT/H₂-Entwicklung aus Ameisensäure	10
4.1	Auswahl und Entwicklung des Katalysatorsystems.....	10
4.2	Parameteroptimierung d. H ₂ -Erzeugung zur effizienten Abwärmenutzung	12
4.3	Upscaling der H ₂ -Erzeugung auf Systemerfordernisse	12
4.4	Entwicklung einer Methodik zur Gasreinigung des H ₂ /CO ₂ -Gemisches	16
4.5	Langzeittests zu Stabilität des Katalysators und Qualität des H ₂	16
4.6	Synthese von Katalysatormaterialien für den Einsatz im Funktionsmuster	19
5	Ergebnisse der Forschungsstelle ZBT	19
5.1	NTPEM-Brennstoffzellen-Stack.....	19
5.2	Testung des NTPEM-Brennstoffzellen-Stacks	21
5.2.1	Betrieb im erhöhten Temperaturbereich.....	22
5.2.2	CO ₂ -Einfluss.....	23
5.2.3	Einfluss von Katalysator-Komponenten	28
5.2.4	Zellzahl.....	28
5.2.5	Gasbefeuchtung.....	28
5.3	Entwicklung des Ameisensäure-Reaktors	32
5.3.1	Theoretische Auslegung und Konstruktion.....	32
5.4	Laborbetrieb Ameisensäure-Reaktor.....	37
5.5	Gekoppeltes System Ameisensäure-Reaktor und NTPEM-Stack	39
6	Wissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Bewertung des Gesamtsystems	45
7	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	48
8	Veröffentlichungen	50
9	Verwendung der Zuwendung	52
9.1	Durchführende Forschungsstellen.....	52
9.2	Forschungsstelle 1 (ZBT)	52
9.3	Forschungsstelle 2 (LIKAT)	53
10	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	53

11 Förderhinweis und Danksagung.....	54
12 Abbildungsverzeichnis.....	55
13 Anhang	56

1 Zusammenfassung

In diesem Vorhaben konnte gezeigt werden, dass eine Brennstoffzelle mit Wasserstoff aus Ameisensäure betrieben werden kann. Dabei wird Ameisensäure durch einen leistungsfähigen Katalysator selektiv und nahezu CO-frei in einem geeigneten Reaktor in die beiden Gase Wasserstoff (H_2) und Kohlendioxid (CO_2) gespalten. Das resultierende Gasgemisch kann ohne weitere Separation in der Brennstoffzelle verstromt werden. Die zur Dehydrierung benötigte Temperatur wird durch die von der Brennstoffzelle ausgekoppelte Abwärme bereitgestellt.

Die Schwerpunkte des Vorhabens lagen auf der Identifizierung geeigneter Katalysatoren zur Zersetzung von Ameisensäure (LIKAT), Entwicklung eines systemtauglichen Reaktors zur Skalierung des Zersetzungsprozesses für höhere Leistungsklassen (ZBT mit LIKAT), Anpassung der NTPEM-Brennstoffzelle an neue Betriebsbedingungen und der thermischen Kopplung der Komponenten zu einem funktionsfähigem System (ZBT).

Für die Bereitstellung der notwendigen Wasserstoffmenge, bedurfte es eines aktiven, stabilen und selektiven Katalysators zur kontinuierlichen Umwandlung der Ameisensäure. Im ersten Schwerpunkt des LIKAT wurden zwei am LIKAT entwickelte Katalysatoren, ein Ru- und ein Fe-basierter, erfolgreich getestet und ersterer bereits an die Systemanforderungen herangeführt (Katalysatorstandzeiten bei RT bis zu 45 Tagen, Umsatzzahlen bis zu 1 Mio. Wasserstoffraten bis zu 46 Liter je Stunde). Parallel wurde eine Anlage zur kontinuierlichen Wasserstoffherzeugung in größerem Maßstab konzipiert und aufgebaut und damit die zuvor verwendeten Glasapparaturen durch ein sicheres, druckbeständiges Edelmetallsystem ersetzt. Zusätzlich konzentrierten sich die Arbeiten auf die Entwicklung und Realisierung eines Konzepts zur effizienten Gasreinigung, um die Brennstoffzelle vor demitgerissenen Flüssigkeiten und Dämpfen zu schützen.

Für die Auslegung und den Betrieb der Brennstoffzelle musste berücksichtigt werden, dass Ameisensäure ein trockenes Gas mit hohem Inertgasanteil liefert. Dafür musste die Betriebsweise angepasst und Befeuchtungsstrategien entwickelt werden. Außerdem musste die Brennstoffzellen konstruktiv so konzipiert werden, dass die zum Betreiben des Zersetzungsprozesses notwendige Prozesswärme über den Kühlkreislauf in den Ameisensäure-Reaktor übertragen werden konnte.

Der zu entwickelnde Ameisensäure-Reaktor für den Systembetrieb wurde für die Temperierung der Reaktionszone mit dem Kühlwasser der Brennstoffzelle vorbereitet. Dazu wurde eine Möglichkeit der Temperierung des Reaktionsbereiches im Reaktor geschaffen und wärmetechnisch auslegt.

Schließlich wurden alle Komponenten gekoppelt und in Betrieb genommen. Dazu wurden die zum Betrieb beider Komponenten notwendigen Peripheriebauteile beschafft, installiert und getestet. Zudem mussten die Temperierkreisläufe von NTPEM-Brennstoffzelle und Ameisensäure-Reaktor gekoppelt werden.

Zur Inbetriebnahme der Komponenten und zum Betrieb des Systems musste eine integrierte Steuerungsplattform hardwareseitig und softwareseitig entwickelt werden.

Das integrierte System wurde mit Ameisensäure gespeist und lieferte kontinuierlich über mehrere Stunden ca. 65 W elektrische Energie.

Abschließend wurden der Ru-Katalysator sowie die Gasreinigung im integrierten System am ZBT erfolgreich eingesetzt und die Leistungsfähigkeit aller Komponenten nachgewiesen. Neben den positiven gewonnenen Erkenntnissen ergaben sich auch eine Reihe von neuen Fragestellungen, die sich bei Stellung des Antrages noch nicht absehen ließen. Außerdem wurden Fragestellungen akuter, deren Behandlung im Rahmen des Projektes zu umfangreich gewesen wäre, die aber für die Weiterführung des Projektes als notwendig erachtet werden:

Die Thematik des Aminaustrages muss adressiert werden, um die dauerhafte Leistungsfähigkeit des Katalysatorsystems und somit die Qualität des Synthesegases sicherzustellen. Dazu ist eine genaue Kenntnis der Vorgänge im Reaktor notwendig, um steuernd oder durch Integration von Einbauten eingreifen zu können.

Die Kenntnis des Ansprechverhaltens aller Komponenten ist notwendig, um das gekoppelte System autark betreiben zu können. Die dazu notwendigen umfangreichen Untersuchungen konnten im Rahmen dieses Projektes nicht durchgeführt werden.

Dazu ergab sich eine Reihe neuer Herausforderungen insbesondere in den Bereichen der Führung der Stoffströme und Wärmeströme, sowie der präzisen und gleichmäßigen Dosierung der sehr geringen Mengen an Ameisensäure.

Die im Antrag angestrebten Ziele bezüglich Darstellung des Betriebs als Funktionsmuster konnten erbracht werden. Die Ziele bezüglich Gewicht und Abmessungen konnten noch nicht erreicht werden.

Das Ziel des Vorhabens wurde teilweise erreicht.

2 Einleitung und Zielsetzung

Im Rahmen der Energiewende sind neue Technologien erforderlich, die die Möglichkeit bieten, das schwankende Angebot regenerierbarer Energiequellen abzupuffern und an den sich oft gegenläufig dazu verhaltenden Bedarf anzupassen. Seit längerem ist mit Hilfe regenerativer Energien gewonnener Wasserstoff in den Blickpunkt gerückt. Solar gewonnener Wasserstoff lässt sich auf effiziente Weise mit Brennstoffzellen elegant in elektrische Energie rückwandeln. Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung werden ebenfalls seit geraumer Zeit entwickelt und erprobt. Eine viel versprechende Möglichkeit, Wasserstoff ohne die Nachteile anderer Technologien zu speichern ist die Umwandlung von Ameisensäure in Wasserstoff mit Hilfe homogener Katalyse. Damit ist es möglich, schon bei niedrigen Temperaturen Ameisensäure drucklos in Wasserstoff und Kohlendioxid umzuwandeln. Die Nutzung von Ameisensäure als großindustriell herstellbarem Grundstoff bietet den Vorteil, dass vorhandene Infrastruktur für flüssige Brennstoffe genutzt werden kann, zumal Ameisensäure eine nur leicht toxische Säure ist. Daraus ergeben sich eine Reihe von Vorteilen in Bezug auf Emissionsarmut und Effizienz für netzferne und mobile Anwendungen.

Zudem ist es langfristig möglich, basierend auf dieser Wasserstoffspeichertechnologie, einen geschlossenen CO₂-Kreislauf bestehend aus konsekutiver Dehydrierung und Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure aufzubauen.

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung eines NT-PEM-Brennstoffzellensystems mit thermisch integriertem Wasserstofferzeuger, in dem die Abwärme der Brennstoffzelle genutzt wird, um den Prozess der chemischen Spaltung von Ameisensäure in Wasserstoff und Kohlendioxid thermisch zu unterstützen. Das Brennstoffzellensystem sollte nach Abzug der Leistung für Peripheriekomponenten eine Leistung von 50 W_{el} liefern. Die Funktionsfähigkeit des Systems sollte im Versuchsbetrieb demonstriert werden. Mögliche Anwendungen könnten netzferne und autarke mobile Stromversorgungseinheiten sein, wie sie beispielsweise zur Verlängerung der Betriebsdauer von Batteriesystemen eingesetzt werden können. Vorteilhaft wirkt sich dabei die einfache Handhabung und Speicherung von Ameisensäure gegenüber der Tieftemperatur- oder der Hochdruckspeicherung von Wasserstoff aus.

Dazu war es notwendig, geeignete homogene Katalysatorsysteme mit ausreichender Standzeit und befriedigenden Umsatzraten zu entwickeln und zu testen.

Die Entwicklung des Systems beinhaltete die Weiterentwicklung der NT-PEM-Brennstoffzelle mit Flüssigkühlung und von Strategien zum Betrieb mit einem Produktgas aus der Ameisensäurezersetzung.

Ein Reaktor zur homogen katalytischen Ameisensäurezersetzungsreaktion musste mit allen notwendigen Vorgaben bezüglich Einkoppelbarkeit von Wärme der Brennstoffzelle aus dem Kühlkreislauf und sicherheitstechnischer Anforderungen entworfen und gefertigt werden.

Des Weiteren musste ein Steuer- und Regelungssystem aufgebaut und eine Steuerungssoftware mitsamt Bedienoberfläche entwickelt werden.

3 Bewertung der erzielten Ergebnisse

Die Arbeitsschritte zum Erreichen der Forschungsziele wurden nach Plan durchgeführt. Das gesamte Vorhaben war wie in Abbildung 3.1 dargestellt in folgende Arbeitsbereiche aufgeteilt.

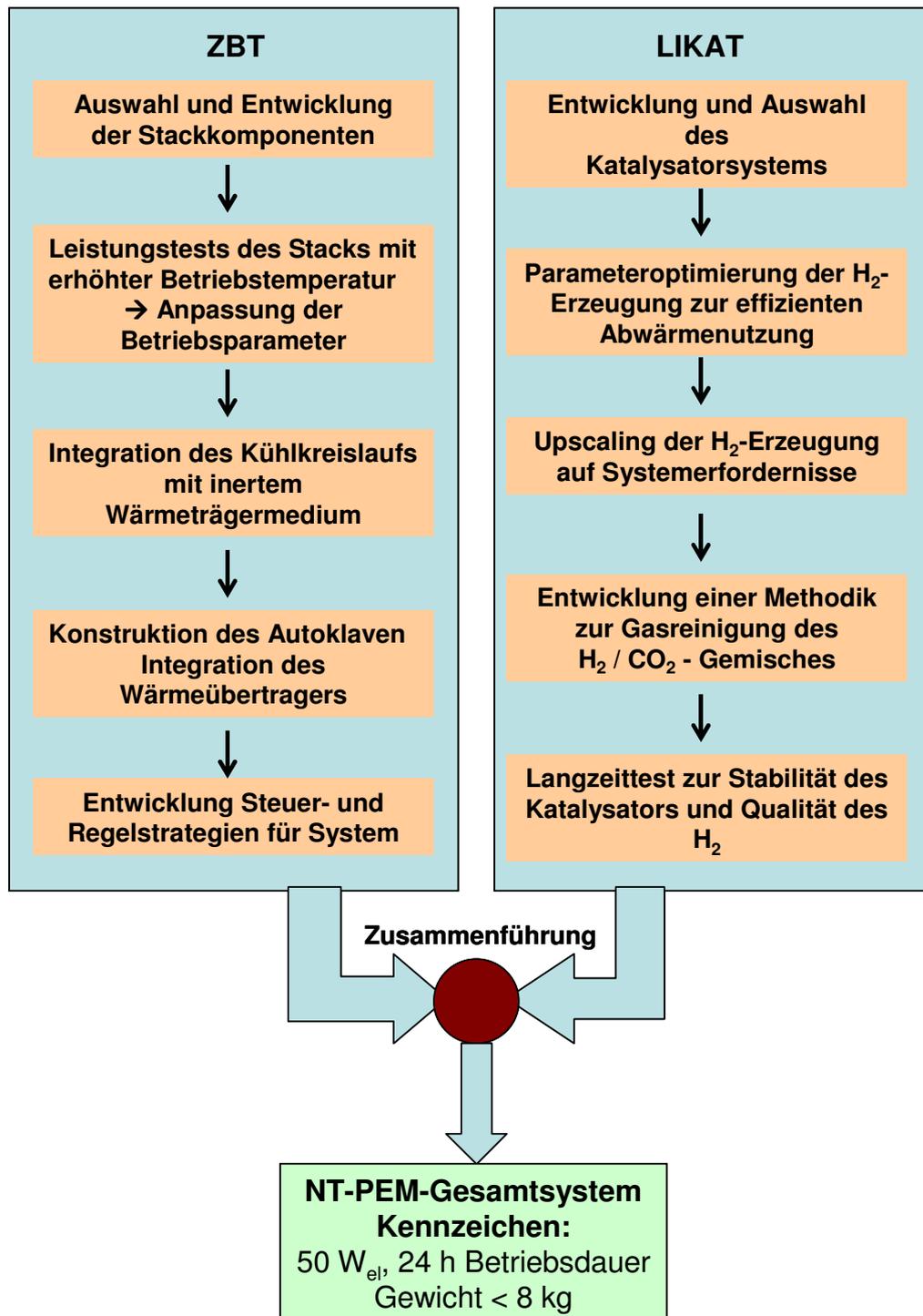


Abbildung 3.1: Arbeitsbereiche der Forschungsstellen

Die Identifizierung verschiedener Arbeitsbereiche führte im Antrag zu konkret zu bearbeitenden Arbeitspaketen, die sukzessive oder teilweise zeitgleich und in enger Absprache mit dem Projektpartner abgearbeitet wurden.

AP 1 NT-Stack-Entwicklung im erhöhten Temperaturbereich

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurde ein NTPEM-Brennstoffzellen-Stack für die Anforderungen zur Kopplung an einen Ameisensäure-Reaktor entwickelt. Dieses umfasste die Integration einer Kühlstruktur, fluiddynamische Auslegung und die Bestimmung der Zellzahl des Stacks.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

AP 2 Leistungstest NT-Stack zur Einstellung optimaler Betriebsparameter

Es wurden Untersuchungen zum Einsatz von NTPEM-Brennstoffzellen-Stacks insbesondere in Bezug auf den hohen Inertgasanteil eines Ameisensäure basierten Produktgases durchgeführt. Auch wurde getestet, wie sich die Brennstoffzelle bei Beaufschlagung mit aus dem Ameisensäure-Reaktor ausgetragenen Katalysatorkomponenten verhält. Es konnten Betriebsstrategien für die Anforderungen im Ameisensäure-Betrieb entwickelt werden, was die Integration notwendiger Befeuchtungseinrichtungen beinhaltet.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

AP 3 Konstruktion des Autoklaven

Ein Reaktor zur homogen katalytischen Zersetzung von Ameisensäure zur Kopplung an eine Brennstoffzelle wurde im avisierten Leistungsbereich gebaut. Dies umfasste die mechanische Entwicklung und Konstruktion, die wärmetechnische Auslegung sowie den Betrieb des Ameisensäure-Reaktors. Der Reaktor wurde erfolgreich in Betrieb genommen.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

AP 4 Konstruktion des NT-PEM-BZ-System

In diesem Arbeitspaket wurde ein Brennstoffzellen-System mit Pumpen und Kompressoren sowie sämtlichen, benötigten Komponenten und Verbindungen zur vollständigen Integration des Ameisensäure-Reaktor entwickelt und gebaut. Das integrierte System konnte erfolgreich betrieben werden.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

AP 5: Entwicklung und Auswahl des Katalysatorsystems

In diesem Arbeitspaket wurden auf der Grundlage bisheriger Erfahrungen zur Wasserstofferzeugung aus Alkoholen und Ameisensäure effiziente Katalysatoren für die Zersetzung von Ameisensäure-Amin-Addukten zu Wasserstoff und Kohlendioxid insbesondere hinsichtlich der Anforderungen des geplanten Einsatzes getestet bzw. entwickelt. Voraussetzungen für den Einsatz in einem Batterieladesystem auf Basis einer H₂/O₂-PEM-Brennstoffzelle sind eine gute Aktivität, Selektivität und Stabilität der Katalysatoren, um die ausreichende Versorgung der Brennstoffzelle mit CO-freiem Wasserstoff zu garantieren. Aufbauend auf ersten Versuchen wurden viel versprechende Katalysatorsysteme synthetisiert und weiterentwickelt.

→ **Die Zielsetzung des Arbeitspaketes wurde erreicht**

AP 6: Parameteroptimierung der H₂-Erzeugung zur effizienten Abwärmee-nutzung

Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand die Möglichkeit der Reaktionsführung der Wasserstofferzeugung bei höheren Temperaturen im Bereich 40-90 °C, um die effiziente Nutzung der Brennstoffzellenabwärme zu gewährleisten. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur lässt grundsätzlich eine verbesserte Zersetzung der Ameisensäure erwarten. Zu beobachten war dabei jedoch auch die Selektivität. Dazu wurde der CO-Gehalt in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur untersucht. Die optimale Temperatur, bei der die größtmögliche Aktivität bei guter Selektivität (CO-Gehalte ≤10 ppm) möglich ist, wurde für ausgewählte Katalysatoren aus AP 5 bestimmt.

→ **Die Zielsetzung des Arbeitspaketes wurde erreicht**

AP 7: Upscaling der H₂-Erzeugung auf Systemerfordernisse

Gegenstand dieses Arbeitspaketes waren Versuche zur Maßstabsvergrößerung der Wasserstofferzeugung. Gute Katalysatoren aus den AP 5 und 6 wurden hinsichtlich ihrer Eignung zur Produktion großer Mengen Wasserstoff untersucht. Die Konzeption sowie der Aufbau einer Versuchsanordnung für die Wasserstofferzeugung von bis zu etwa 80L H₂ pro Stunde stellte die Grundvoraussetzung für diese Untersuchungen dar. Mit einer Kombination von Autoklaventechnik, Durchflussmess- und Regeltechnik sowie Wasserstoffsensoren wurde die Handhabung solcher großer Gasmengen ermöglicht. Ziel war die Maximierung der Wasserstoffausbeute.

→ **Die Zielsetzung des Arbeitspaketes wurde erreicht**

AP 8: Entwicklung einer Methodik zur Gasreinigung des H₂/CO₂-Gemisches

Die Qualität des erzeugten Brennstoffes (Wasserstoff und Kohlendioxid 1:1) wird neben der Einhaltung des zulässigen CO-Gehalts (≤ 10 ppm) insbesondere durch weitere eventuell schädliche Bestandteile wie z.B. Amin-Dämpfe, die die Membran schädigen könnten, bestimmt. Solche Dämpfe organischer Verbindungen wurden durch einen Aktivkohlefilter entfernt und konnten anschließend nicht mehr detektiert

werden. In diesem Arbeitspaket wurden zudem Untersuchungen zur Anpassung der Kapazität der Gasreinigung an die Gasflussraten und Einsatzzeiten im Energieversorgungssystem durchgeführt.

→ **Die Zielsetzung des Arbeitspaketes wurde erreicht**

AP 9: Langzeittests zu Stabilität des Katalysators und Qualität des H₂

Ein wichtiges Kriterium ist die Lebensdauer der Katalysatorsysteme. Umsätze von bis zu 100% der Ameisensäure wurden erreicht sowie die Möglichkeit der Mehrfachnutzung von Katalysator (Cycle-Experimente) und Aminkomponente, die im Reaktor verbleiben, überprüft. Durch die erneute Verwendung desamins war es möglich, lediglich Ameisensäure für die Fortsetzung der Wasserstoffversorgung zuzusetzen, was eine höhere Energiedichte des Ausgangsmaterials ermöglichte. Die Lebensdauer des Katalysatorsystems wurde insbesondere bei hohen Gasflussraten im Wesentlichen durch den Austrag von Amin aus dem Reaktor begrenzt.

Die Nachdosierung von Ameisensäure wurde sowohl diskontinuierlich durch mehrfache Zugabe einer bestimmten Menge als auch kontinuierlich mittels einer HPLC-Dosierpumpe durchgeführt.

Ausgangspunkt war die Konzeption und der Aufbau einer Versuchsanordnung für Langzeittests unter Berücksichtigung der Erfordernisse der bereits maßstabsvergrößerten Versuche.

→ **Die Zielsetzung des Arbeitspaketes wurde erreicht**

AP 10: Synthese von Katalysatormaterialien für den Einsatz im Funktionsmuster

Die erfolgreich getesteten Katalysatorsysteme wurden in ausreichender Menge für die Verwirklichung des Gesamtkonzepts bei ZBT zur Verfügung gestellt.

→ **Die Zielsetzung des Arbeitspaketes wurde erreicht**

AP 11 Aufbau und Charakterisierung Funktionsmuster

Das entwickelte Brennstoffzellen-System wurde mit dem Ameisensäure-Reaktor thermisch integriert, die Produktgaswege des Ameisensäurereaktors an den Stack gekoppelt. Für die Steuerung beider Komponenten wurde ein Steuerungssystem und eine graphische Benutzeroberfläche entwickelt und erste Regelalgorithmen implementiert, um beide Komponenten im gekoppelten Betrieb zu betreiben. Der integrierte Betrieb konnte erfolgreich dargestellt werden. Die sehr ambitionierten Anforderungen bezüglich Systemgewicht und -abmessungen konnten noch nicht erfüllt werden, da der Fokus zunächst auf die grundlegende Realisierbarkeit des Konzeptes gelegt wurde. Potenzial bezüglich dieser Anforderungen ist auf jeden Fall gegeben und wird sich in möglichen Nachfolgevorhaben umsetzen lassen.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde teilweise erreicht.**

4 Ergebnisse LIKAT/H₂-Entwicklung aus Ameisensäure

Aus Gründen der thematischen Abfolge von der Katalysatorentwicklung bis hin zum integrierten Gesamtsystem wird mit der Schilderung der Aktivitäten des LIKAT begonnen.

Ziel des LIKAT-Teilprojekts war es, die notwendigen Wasserstoffmengen für die NTPEM-Brennstoffzelle aus der Dehydrierung der Ameisensäure bereitzustellen. Zentrale Aufgaben stellten dabei die Identifizierung und Herstellung von geeigneten Katalysatoren für die Zersetzung von Ameisensäure-Amin-Addukten, der Aufbau einer Anlage für kontinuierliche Reaktionen, sowie die Testung der Langzeitstabilität dieser katalytischen Reaktionen dar. Eine zusätzliche, essentielle Voraussetzung für den Einsatz des erzeugten Gasgemisches bestehend aus Wasserstoff und Kohlendioxid (Verhältnis 1:1) in einer H₂/Luft-PEM-Brennstoffzelle ist ein geringer CO-Gehalt. Somit waren eine gute Aktivität, Selektivität und Stabilität des Katalysators erforderlich, um die ausreichende Versorgung der Brennstoffzelle zu garantieren. Zusätzlich muss die Abtrennung von möglicherweise enthaltenen Verunreinigungen aus dem Gasstrom sichergestellt werden.

4.1 Auswahl und Entwicklung des Katalysatorsystems

Aus vorangegangenen Untersuchungen konnte ein in-situ-Katalysator bestehend aus [RuCl₂(benzene)]₂ und einem bidentanten Phosphin-Liganden als viel versprechendes System für die Ameisensäuredehydrierung gefunden werden. Die hier favorisierten Liganden 1,2-Bisdiphenylphosphinothan (dppe) und 1,2-Bisdiphenylphosphinomethan (dppm) wiesen in anfänglichen Batch-Reaktionen kaum Selektivitäts- bzw. Aktivitätsunterschiede auf. Bei späteren kontinuierlichen Reaktionen stellte sich der Ligand dppe als produktiver dar und diente somit für die anschließenden Langzeitversuche als Phosphin-Ligand.

Ein weiterer wichtiger Punkt war die Auswahl einesamins, welches als Ko-Katalysator und Lösungsmittel in der Ameisensäuredehydrierung dient. Vor allem hochsiedende, polymere und feste Amine waren von großem Interesse, da später bei kontinuierlicher Reaktionsführung ein signifikanter Austrag von geringsiedendem Amin beobachtet wurde. In der nachfolgenden Abbildung sind die getesteten Amine aufgeführt und deren Aktivität in Tabelle 4.1 dargestellt. Folgende Amine wurden u.a. getestet: Triethylamin (1), N,N-Dimethylhexylamin (2), N,N-Dimethyloctylamin (3), N,N-Dimethyldecylamin (4), Trihexylamin (5), Lupasol FG (6), Urotropin (7).

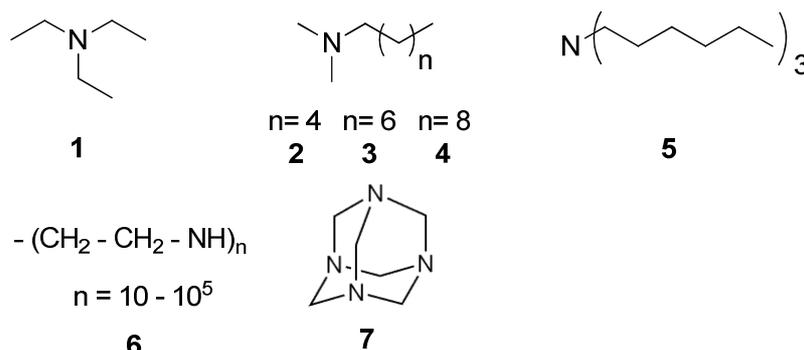


Abbildung 5.1: Getestete hochsiedende, polymere oder feste Amine für die Ameisensäuredehydrierung

Darüber hinaus wurden ebenfalls mit Rutheniumkatalysator beladene polymere Amine (Polyformamidine) getestet. Diese wiesen allerdings zu geringe Aktivitäten auf. Die Testung der unterschiedlichen Amine wurde am LIKAT in Batchversuchen in bereits vorhandenen Glasapparaturen vorgenommen. In automatischen Gasbüretten wurde die Gasentwicklung über die Zeit gemessen und daraus die Aktivität der einzelnen Ansätze berechnet. Vor allem die beiden Amine N,N-Dimethylhexylamin (2) und N,N-Dimethyloctylamin (3) zeigten hervorragende Aktivitäten. Deutlich schlechter schnitten die Amine Triethylamin (1), N,N-Dimethyldecylamin (4) und Trihexylamin (5) ab. Kaum Aktivität wurde bei den üblichen Aminen beobachtet. Auf Grund des höheren Siedepunktes und des Preises fiel die Entscheidung auf N,N-Dimethyloctylamin.

Tabelle 5.1: Aktivitäten der einzelnen Ameisensäure-Amin-Gemische bei der Dehydrierung der dort enthaltenen Ameisensäure

Eintrag	Amin (No. in Abb. 5-1)	Verhältnis Ameisensäure:Amin	n_{Ru} [μmol]	V_{gas} ($\text{H}_2 + \text{CO}_2$) [ml] nach 3h	TON (3h)
1	Ohne		10	8	16
2	NEt ₃ (1)	4:3	10	310	636
3	Me ₂ NHex (2)	5:4	10	1026	2090
4	Me ₂ NOct (3)	11:10	10	982	2007
5	Me ₂ NDec (4)	4:5	10	353	720
6	Hex ₃ N (5)	3:2	10	373	760
7	Lupasol FG (6)	0.2 ml	10	14	29
8	Lupasol FG (6)	0.5 ml	10	3	5
9	Urotropin (7)	10:1	10	15	31

Durch die hier durchgeführte Optimierung konnte nicht nur ein höher siedendes Amin gefunden werden, sondern zudem noch ein aktiveres als das zuvor state-of-the-art-Amin Triethylamin. Für weitere Anwendungen wurde N,N-Dimethyloctylamine ausgewählt, da dieses hochsiedend und kostengünstig ist.

Als mögliche Alternative zu edelmetallhaltigen Katalysatoren konnte ein neuartiges Katalysatorsystem bestehend aus Eisentetrafluoroborat und Tetrphos als

Prekursoren getestet werden, dass sehr selektiv und mit hoher Aktivität die Wasserstofferzeugung aus Ameisensäure ermöglicht. Das erzeugte Gasgemisch ist aufgrund des niedrigen CO-Gehalts (<10 ppm) brennstoffzellentauglich. Bemerkenswert ist, dass der Katalysator keine Additive wie z. B. Amin benötigt. In ersten Versuchen konnte mit dem eisenbasierten Katalysator bereits eine Umsatzzahl von über 90.000 erreicht werden.

4.2 Parameteroptimierung d. H₂-Erzeugung zur effizienten Abwärmenutzung

Erste orientierende Versuche mit der konzipierten Anlage wurden in Batch-Experimenten durchgeführt. Hierzu wurde Ameisensäure in Form eines Amingemisches zersetzt und die Gasentwicklung anhand des Druckanstieges im geschlossenen Autoklav gemessen. Bei diesen Reaktionen wurde erwartungsgemäß ein schnellerer Druckanstieg bei höheren Temperaturen beobachtet (80 °C > 60 °C > 40 °C > 25 °C). Als zweite Einflussgröße wurde die Rührgeschwindigkeit untersucht, wobei kein großer Einfluss ausgemacht wurde. Auch bei ausgeschaltetem Rührwerk war nur eine geringfügig geringere Aktivität beobachtet. Diese Erkenntnis ist vor allem für den Bau des Prototyps von Bedeutung gewesen, denn die Integration eines Rührwerkes hätte den Aufbau eines solchen Modells erheblich komplizierter werden lassen.

Neben der Auswertung kontinuierlicher Versuche bezüglich ihrer Aktivität und Produktivität, erfolgt auch die Untersuchung der Selektivität. Durch den im Produktstrom integrierten Wasserstoffsensor wurde online der prozentuale Wasserstoffgehalt gemessen. Dieser lag stets bei einem Wert von 50%, wobei Abweichungen durch Kalibrierungenauigkeiten in wenigen Fällen auftraten. In kalibrierten Gaschromatographen konnten ebenso Gasproben aus dem Produktstrom analysiert werden. Auch hier lagen der CO₂- und H₂-Gehalt fortwährend bei je 50%.

Der Einfluss weiterer Parameter wie Aminmenge, Dosierung von Ameisensäure und Katalysatormenge ist in Abschnitt 5.3 diskutiert.

4.3 Upscaling der H₂-Erzeugung auf Systemerfordernisse

Ein weiterer wichtiger Teilschritt war die Konzipierung einer Anlage, mit welcher die Langzeitstabilität der Katalysatoren getestet werden konnte. Zuvor dienten Anlagen aus Glas solchen Versuchen. Da jetzt höhere Durchflüsse und Druckreaktionen durchgeführt werden mussten, wurde ein System aus Edelstahl erbaut. In Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der Anlage für die kontinuierlichen Versuche ist dieses schematisch dargestellt.

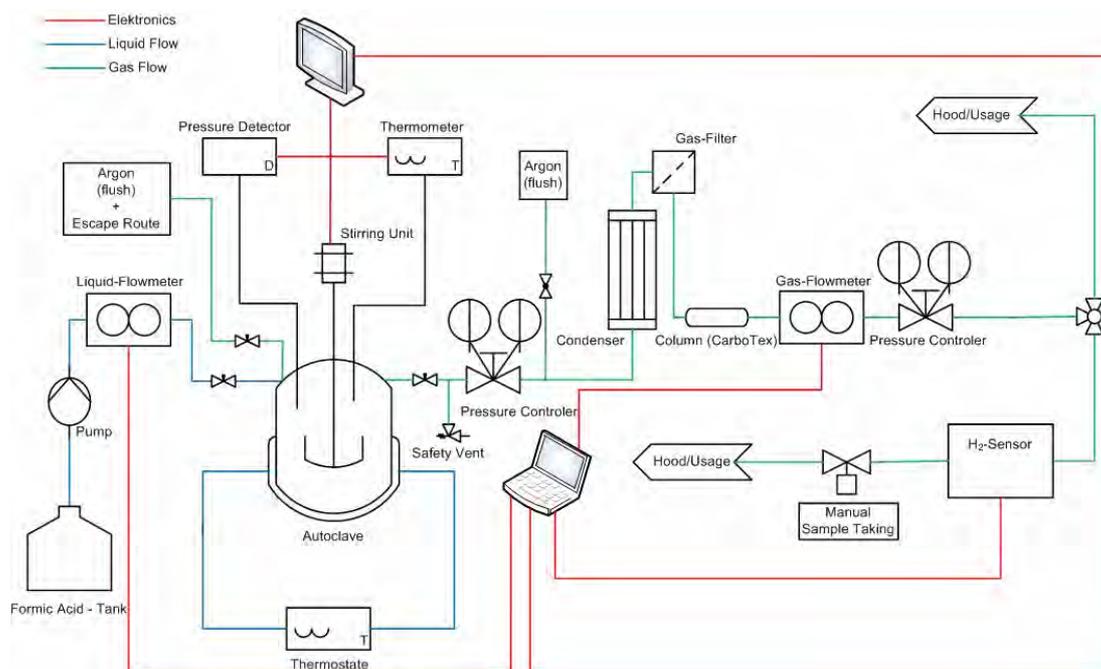


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der Anlage für die kontinuierlichen Versuche

Die zentrale Einheit stellt der Autoklav dar, welcher mit diversen Messsensoren ausgestattet ist, um Temperaturen, Druck und die Rührgeschwindigkeit zu messen. Die Dosierung der Ameisensäure aus einem Tank erfolgt über eine Pumpe, wobei der exakte Stoffstrom durch einen Durchflussmessgerät überprüft wird. Im Reaktor findet die eigentliche Reaktion der Ameisensäuredehydrierung in die beiden Produktgase CO_2 und H_2 statt. Anschließend folgen ein Druckminderer und die Gasreinigungselemente. Die Bauteile für die Dosierung wurden so konzipiert, dass diese für Druckreaktionen geeignet waren. Die Analyse des Produktgases erfolgt durch ein Durchflussmessgerät und den angesprochenen Wasserstoffsensor. Weitere Gasanalysen können durch Probenahmen mittels der Gaschromatographen durchgeführt werden.

Die zum Upscaling erforderlichen Versuche wurden alle in der oben beschriebenen Anlage durchgeführt. Zur Steigerung des Wasserstoffflusses wurden Versuche mit Variationen verschiedener Parameter durchgeführt, um dabei die Stabilität der Ameisensäuredehydrierung zu optimieren. Die Temperatur wurde auf Grund der erwarteten Abwärme der Brennstoffzelle auf 60°C gesetzt. Als Ausgangspunkt wurden $20\ \mu\text{mol}$ Ruthenium-Katalysator, $20\ \text{ml}$ Amin und eine Ameisensäuredosierung von $200\ \mu\text{l}$ pro Minute als Reaktionsparameter gewählt. Ein konstanter Wasserstofffluss von $7,2\ \text{l}$ pro Stunde konnte über $14,5$ Stunden beobachtet werden (Tabelle 4.2, Eintrag 2). Eine kleine Verbesserung wurde durch einen Reaktionsdruck von $6,5\ \text{bar}$ erreicht, wobei die Stabilität der Reaktion 18 Stunden erreichte (Tabelle 4.2, Eintrag 3). Vor allem konnte hier ein deutlich geringer Austrag des Amins beobachtet werden. Durch die Verdopplung der Katalysatormenge konnte bei diesen geringen Dosieraten an Ameisensäure nur eine geringe Steigerung verbucht werden (Tabelle 2, Eintrag 4). Jedoch war eine

Verdopplung der Stabilität auf 30 Stunden durch Verdopplung der Aminmenge möglich (Tabelle 4.2, Eintrag 5). Auch hier wird wieder die essentielle Bedeutung des Amins sichtbar. Bei der Erhöhung der Amin- und Katalysatormenge konnte dann sogar eine Verdreifachung der Stabilität auf 45 Stunden erreicht werden (Tabelle 4.2, Eintrag 6).

Tabelle 4.1: Optimierung der Langzeitstabilität der Ameisensäuredehydrierung [a] Reaktionsdruck von 6,5 bar

Eintrag	n_{Ru} [μmol]	V_{Amin} [ml]	Q_{FA} [$\mu\text{l}/\text{min}$]	Stabilität [h]	H_2 -Fluss [l/h]
1	19,1	20	13	1080	0,8
2	20	20	200	14,5	7,2
3 ^[a]	20	20	200	18	7,2
4	40	20	200	16	6,6
5	20	40	200	30	7,1
6	40	40	200	45	7,0
7	100	40	500	20	17,9
8	200	40	500	54	17,9
9	300	50	1300	6	47,0

Aufbauend auf diesen Resultaten wurde die nächste Stufe der Dosierung angegangen. Mit einer Dosierung von 500 μl pro Minute und einer Katalysatormenge von 100 μmol mit 40 ml Amin resultierte eine kontinuierliche Zersetzung über 20 Stunden, wobei eine Wasserstoffflussrate von knapp 18 l/h erreicht wurde (Tabelle 2, Eintrag 7). Ebenfalls war hier ein Aminaustrag sichtbar, jedoch war bei der erhöhten Ameisensäuredosierung die Katalysatormenge von entscheidender Bedeutung. Denn durch deren Verdopplung war eine Stabilitätssteigerung auf 54 Stunden möglich (Tabelle 4.2, Eintrag 8). Schließlich konnte mit einer Katalysatormenge von 300 μmol , 50 ml Amin und einer Dosierung an Ameisensäure von 1,3 ml/min die projekterforderliche Wasserstoffflussrate von 47 l/h erzielt werden (Tabelle 4.2, Eintrag 9 und Abbildung 4.4). Erneut war hier der Aminaustrag ein limitierender Faktor. Daneben spielt möglicherweise auch die ausgetragene Wärme und die Endothermie der Reaktion eine entscheidende Rolle. Durch diese beiden Faktoren sinkt die Reaktionstemperatur im Reaktor von anfangs 60 °C auf zwischenzeitlich 52 °C, welches einen signifikanten Aktivitätsverlust des Katalysators zur Folge hat.

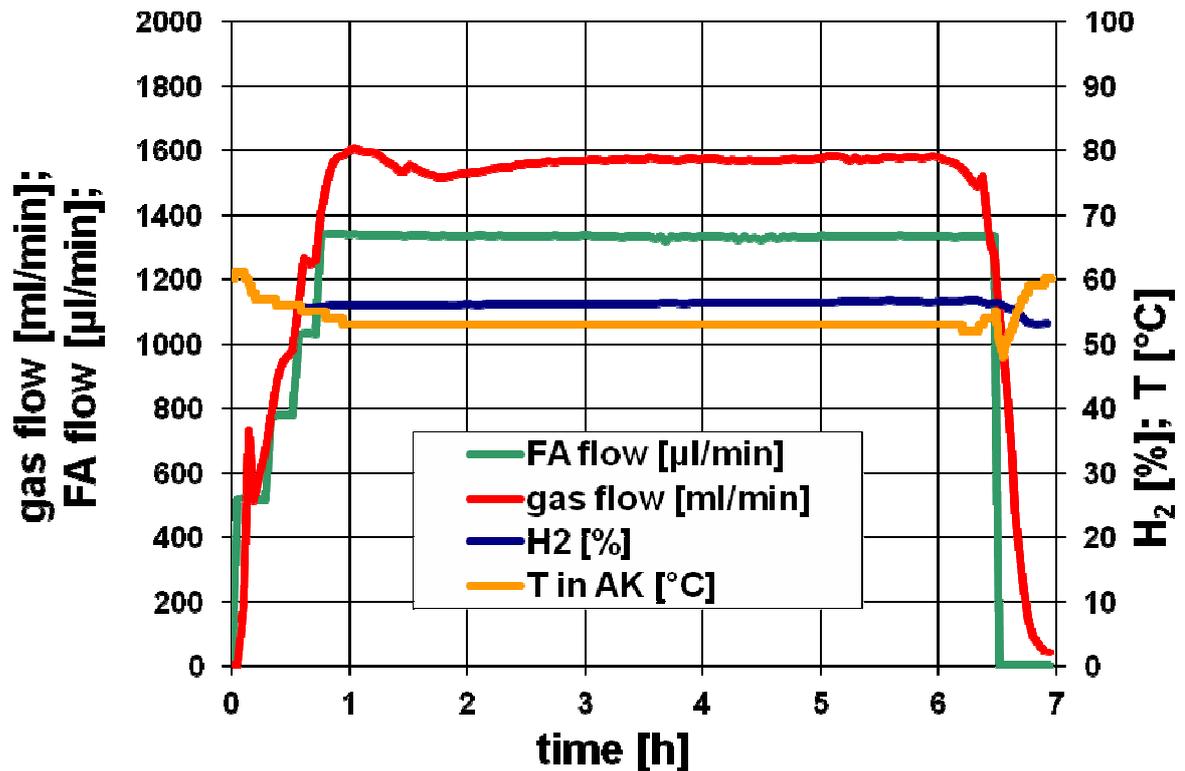


Abbildung 4.2: Projekterforderliche Wasserstoffherzeugung aus Ameisensäure

Ein ebenfalls wichtiger Punkt ist die Möglichkeit der stufenweisen Erhöhung der Ameisensäuredosierung und damit der Gasproduktion. Ähnlich der Funktionsweise eines Ottomotors kann durch Erhöhung der Dosierung des Kraftstoffes, hier die Ameisensäure, ein höherer Produktstrom und somit mehr Energie aus der Brennstoffzelle erzielt werden. Ein solches Experiment ist beispielhaft in Abbildung 4.3 dargestellt. Hiermit kann zum einen das Anfahrtszenario, als auch der Energiebedarf eines Abnehmers optimal angepasst werden.

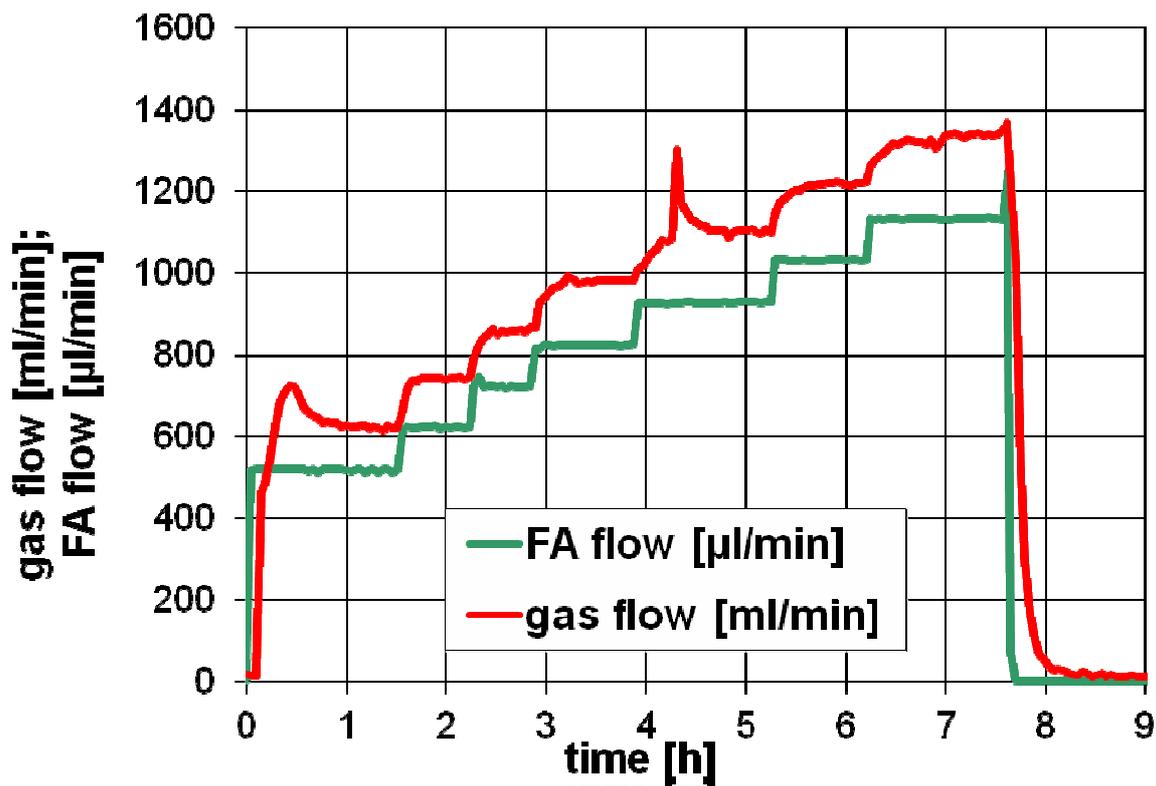


Abbildung 4.3: Stufenweise Erhöhung der Ameisensäuredosierung und des resultierenden Gasflusses

4.4 Entwicklung einer Methodik zur Gasreinigung des H₂/CO₂-Gemisches

Weiterhin wurde ebenfalls an der Gasreinigung gearbeitet. Hier wurden die verschiedenen Elemente, wie Filter, Kondensator und Aktivkohlesäule auf ihre Effektivität kontrolliert. Letztendlich konnte mit allen drei Einheiten der Durchtritt des Amins verhindert werden, jedoch war es nicht möglich den Austrag des Amins zu stoppen oder dieses zurück in den Reaktor zu führen. Die Wichtigkeit dieser Einheiten besteht vor allem darin, dass ein Durchtritt von Flüssigkeiten oder kondensierten Dämpfen in der Apparatur sowie in der Brennstoffzelle zu Schäden führen kann. So konnte während laufender kontinuierlicher Reaktionen beobachtet werden, dass das Durchflussmessgerät durch solche Vorgänge verschmutzt wurde. Letztlich konnte beobachtet werden, dass die Aktivkohlesäule ausreicht, um alle Verunreinigungen aus dem Gasfluss zu entfernen.

4.5 Langzeittests zu Stabilität des Katalysators und Qualität des H₂

Im Rahmen der Langzeittests wurde anfangs ein Experiment mit sehr geringer Ameisensäuredosierung und einer Temperatur von 25°C durchgeführt, um den Katalysator an seine maximale Produktivität zu bringen. Beachtlicher Weise war der Katalysator über einen Zeitraum von 45 Tagen aktiv und konnte dabei eine Umsatzzahl von über 1 Million erreichen, s. Abbildung 4.4. Hier arbeitete der Katalysator bei einer Ameisensäuredosierung von 0,78 ml/h (0,013 ml/min), was in einem Wasserstoffstrom von 0,8 l/h resultierte. Das entstandene Gasgemisch wies eine Zusammensetzung von 50% Wasserstoff und 50% Kohlendioxid auf.

Abweichungen in der Graphik resultieren aus der Kalibrierung des Sensors. Zusätzlich wurden Gasproben mittels Gaschromatographen analysiert, bei denen das 50/50-Gemisch ebenfalls detektiert wurde. Auch der CO-Gehalt lag über den gesamten Zeitraum deutlich unter den kritischen 10 ppm.

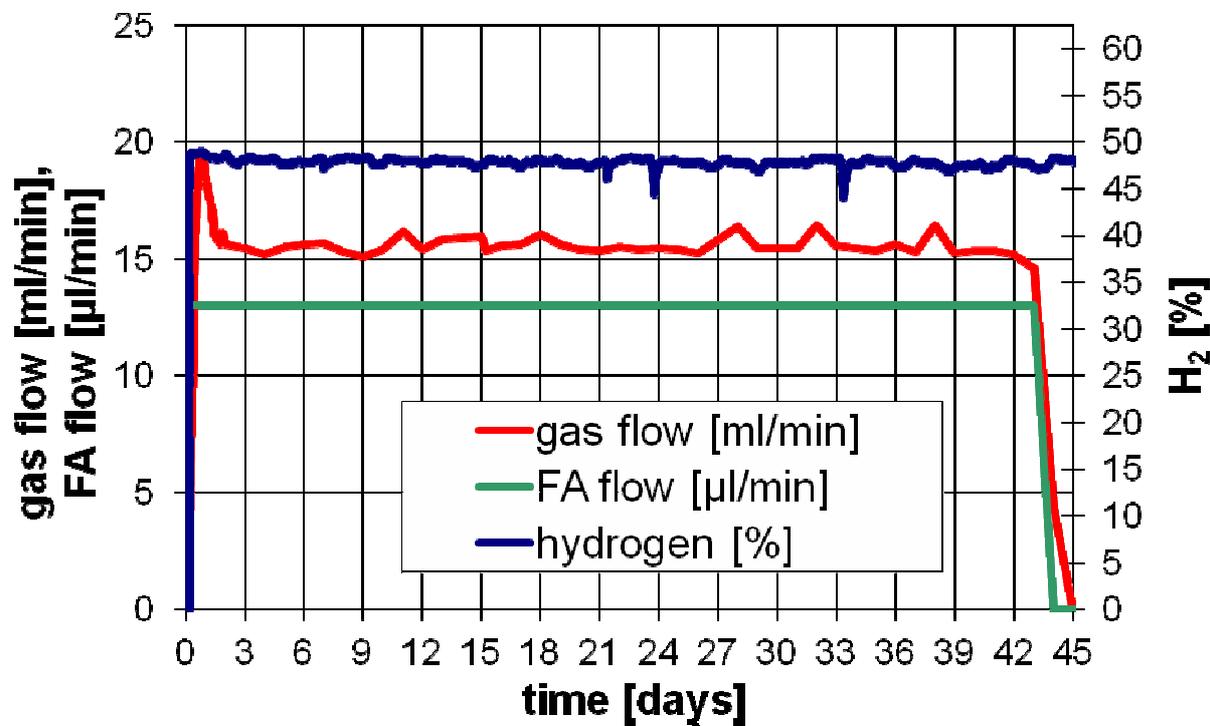


Abbildung 4.4: Langzeitexperiment über 45 Tage bei einer Temperatur von 25°C und einer Ameisensäuredosierung von 0,78 ml/h

Mit diesem Experiment konnte eindrucksvoll das hohe Potential und die Stabilität des Ruthenium-basierten Katalysators aufgezeigt werden.

Neben der Auswertung kontinuierlicher Versuche bezüglich ihrer Aktivität und Produktivität, erfolgt auch die Untersuchung der Selektivität. Durch den im Produktstrom integrierten Wasserstoffsensoren wurde online der prozentuale Wasserstoffgehalt gemessen. Dieser lag stets bei einem Wert von 50%, wobei Abweichungen durch Kalibrierungenauigkeiten in wenigen Fällen auftraten. In speziell kalibrierten Gaschromatographen konnten ebenso Gasproben aus dem Produktstrom analysiert werden. Auch hier lagen der CO₂- und H₂-Gehalt fortwährend bei je 50%.

Ebenfalls von hoher Bedeutung war die kontinuierliche Kontrolle des CO-Gehaltes. Dieser wurde ebenfalls durch Gasanalysen in den Gaschromatographen bestimmt. In Tabelle 4.2 ist für unterschiedliche Reaktionstemperaturen die Gaszusammensetzung analysiert worden. Bemerkenswert ist neben dem 50/50-Gehalten von H₂/CO₂ vor allem der sehr niedrige CO-Gehalt. Bei diesen Reaktionen liegt der Kohlenmonoxid-Wert unter einem ppm (Bestimmungsgrenze) oder wurde gar nicht detektiert (Nachweisgrenze).

Tabelle 4.2: Gasuntersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen. Abweichung der CO₂- und H₂-Gehalte durch Kalibrierung. [a] CO-Gehalt unter der Nachweisgrenze

Temperatur [°C]	Ameisensäuredosierung [µl/min]	H ₂ - Gehalt [%]	CO ₂ - Gehalt [%]	CO- Gehalt [ppm]
80	500	51,6	51,3	n.d. ^[a]
70	300	53,1	50,0	< 1
60	100	51,5	49,7	< 1
55	100	52,9	50,7	< 1
50	100	52,6	50,1	< 1
45	100	52,5	48,8	< 1
40	100	52,3	50,1	n.d. ^[a]

Zusätzlich wurden mit dem eisenbasierten Katalysator (FeBF₄/Tetraphos) erste Langzeitversuche durchgeführt. Der Katalysator ist bei Temperaturen bis 80 °C stabil. Die erreichten Aktivitäten (Umsatzfrequenz TOF 9.400 h⁻¹) und Stabilitäten (Umsatzzahl 92.000) liegen in der Größenordnung derer edelmetallkatalysierter Wasserstofferzeugung aus Ameisensäure. Erste Versuche in der kontinuierlichen Anlage verliefen viel versprechend, doch sind aufgrund des sauren Milieus erhöhte Anforderungen an die Beständigkeit der verwendeten Materialien zu stellen.

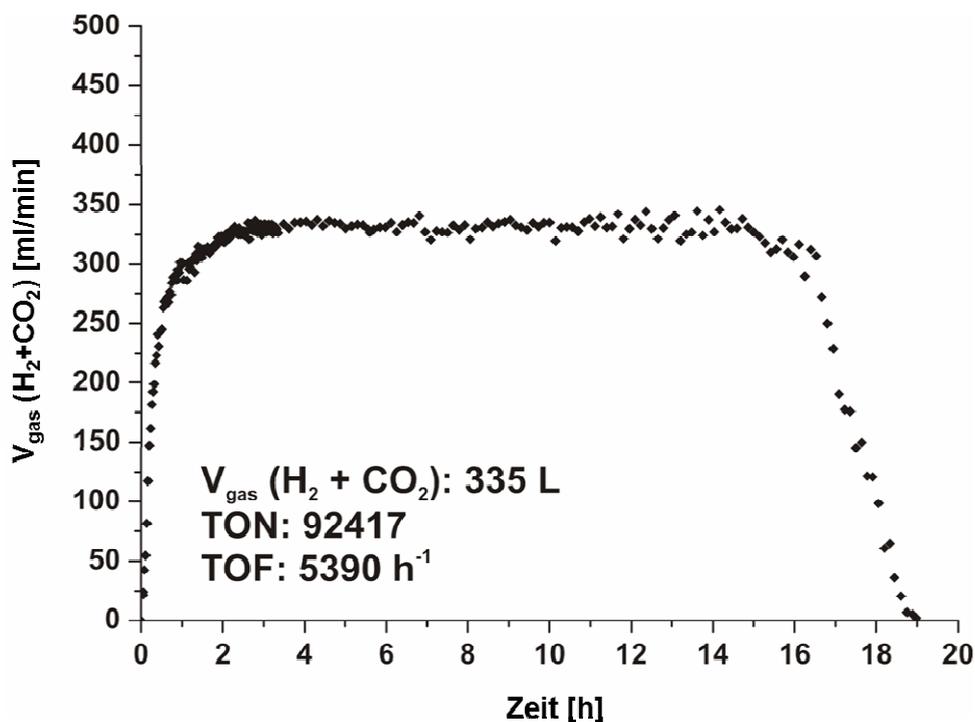


Abbildung 4.5: Kontinuierliche Wasserstoffherzeugung aus Ameisensäure mit Fe/Phosphin bei 80 °C

4.6 Synthese von Katalysatormaterialien für den Einsatz im Funktionsmuster

Durch die oben durchgeführten Versuche konnte ein Katalysatorsystem bestehend aus $[\text{RuCl}_2(\text{benzene})]_2$ und 6 eq. dppe für die kontinuierliche Ameisensäuredehydrierung gefunden werden. Als Ko-Katalysator und Lösungsmittel dient das neu evaluierte Amin *N,N*-Dimethyloctylamin. Das Katalysatorgemisch wurde dem ZBT zur Verfügung gestellt. Das Amin ist kommerziell erhältlich. Bei der Erstnutzung des Katalysatorsystems am ZBT in Duisburg wurde personelle Hilfestellung geleistet. In diesen teilweise gemeinsam durchgeführten Experimenten konnte so der erfolgreiche Einsatz des katalytischen Systems im Teststand unter Ankopplung der Brennstoffzelle nachgewiesen werden.

5 Ergebnisse der Forschungsstelle ZBT

5.1 NTPEM-Brennstoffzellen-Stack

Eine der Kernkomponenten des hier zu bauenden Systems stellte der vom ZBT zu entwickelnde flüssigkeitsgekühlte Stack dar. Mit diesem soll neben der Erzeugung elektrischen Stroms, die Prozesswärme für den Ameisensäure-Reaktor bereitgestellt werden. Hierzu war es notwendig, geeignete Materialien für die Dichtungen, Bipolarplatten und Membran-Elektroden-Einheiten bereitzustellen, da zunächst davon auszugehen war, dass der Brennstoffzellenstack bei erhöhtem Temperaturniveau betrieben werden musste. Ein taugliches Kühlmedium sollte identifiziert sowie ein geeignetes Konzept zur Flüssigkühlung entwickelt werden. Der Betrieb mit einem wasserstoffhaltigem Produktgas mit ca. 50% inertem CO_2 aus der

katalytischen Zersetzung von Ameisensäure musste untersucht werden. Fragestellungen, die sich daraus ergaben sind zum einen Leistungsverluste aufgrund des hohen Inertgasanteils und zum anderen mögliche Vergiftungserscheinungen der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) durch Kohlendioxid. Ein weiterer Parameter, dessen Beeinflussung zu untersuchen ist, ist der Druckverlust auf der Anode. Außerdem muss untersucht werden, ob sich ausgetragene Katalysatorkomponenten negativ auf den Brennstoffzellenbetrieb auswirken, wenn sie an die MEA gelangen.

5.1.1 Auswahl geeigneter Materialien

Im Rahmen dieser Arbeiten wurde zunächst auf die vorhandene Erfahrung in der Brennstoffzellenentwicklung am ZBT zurückgegriffen und eine etablierte Zellgröße von 50 cm² aktiver Fläche als Ausgangsbasis für weitere Entwicklungsschritte verwendet. Der zunächst getroffenen Annahme, dass die Ameisensäurezersetzungsreaktion, bei erhöhten Temperaturen bis 80 °C erfolgen sollte, wurde bei der Materialauswahl Rechnung getragen. Aus den Erfahrungen mit Hochtemperatur-PEM-Stacks haben sich Dichtungen aus Fluorkarbonkautschuk (FKM) bewährt, die bis Temperaturen von 180 °C eingesetzt werden können. Als Bipolarplattenmaterial wird zunächst ein Hochtemperatur-Compoundmaterial von Schunk Kohlenstofftechnik eingesetzt. Dieses Material FU 4369 kann bis 170 °C sicher verwendet werden. Im Projektverlauf stellte sich heraus, dass die Ameisensäurezersetzungsreaktion auch bei typischen Brennstoffzellenbetriebstemperaturen um 60 °C in ausreichender Geschwindigkeit abläuft. Die Verwendung der oben erwähnten Materialien stellte sich jedoch nicht als Nachteil beim Betrieb im üblichen Temperaturbereich der NTPEM-Brennstoffzelle heraus.

Im Projekt kamen reformattaugliche Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) des Herstellers 3M zum Einsatz.

5.2.1 Betrieb im erhöhten Temperaturbereich

In Abbildung 5.2 ist die Strom-/Spannungs- und Strom-/Leistungskurven des 12-Zellers bei verschiedenen Temperaturen mit reinem Wasserstoff und synthetisch hergestelltem Produktgas dargestellt. Der Betrieb erfolgte atmosphärisch mit externer Befeuchtung für Anode (90% relative Feuchtigkeit) und Kathode (60%).

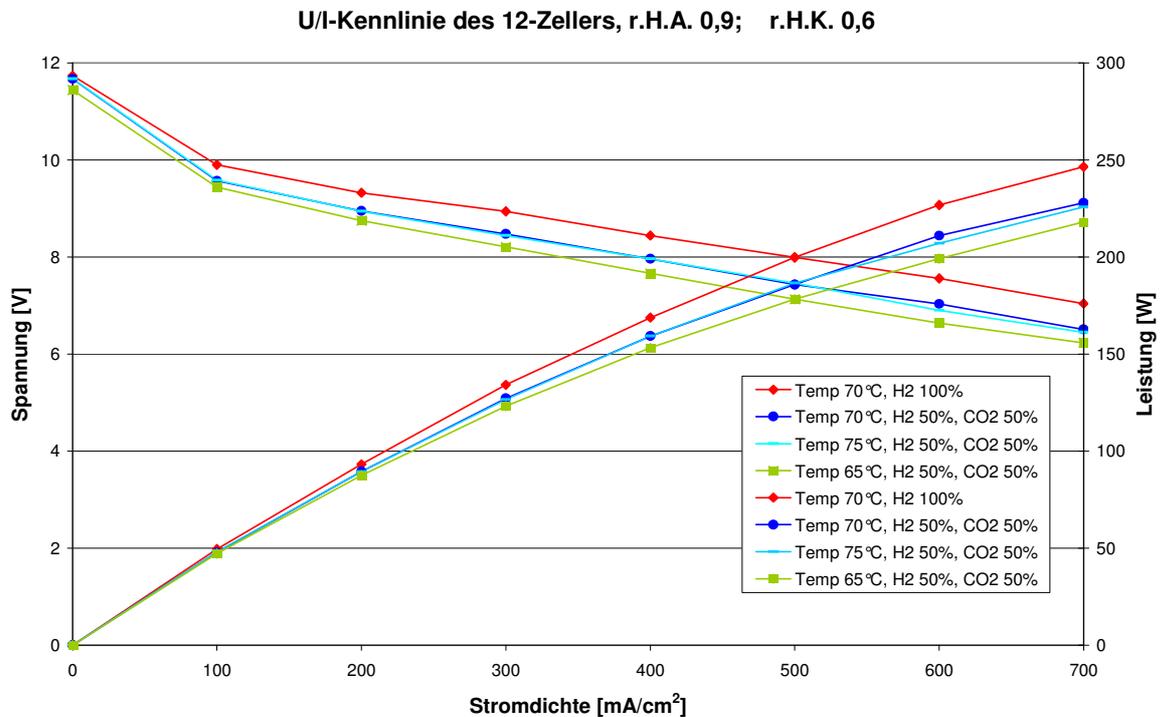


Abbildung 5.2: Temperaturvariationen zwischen 65 °C und 75 °C

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich eine Leistung von über 150 W_{el} bei Stromdichten von 700 mA/cm² auch mit synthetischem Produktgas (50% CO₂/50% H₂) realisieren ließ. Die Unterschiede zwischen den Kurven waren gering. Zu erwarten war, dass der Graph des H₂-Betriebs aufgrund des höheren Wasserstoffpartialdrucks die beste Leistung zeigt. Die geringste Leistung zeigte die Kurve, die bei der niedrigsten Temperatur von 65 °C aufgenommen wurde. Zur Erklärung der Ursache können mehrere Phänomene herangezogen werden. Zum einen nehmen die Eduktgasströme bei niedrigeren Temperaturen eine geringere Menge Wasser auf. Da die relative Feuchte konstant gehalten wurde, wurde bei niedrigeren Temperaturen weniger Wasser in die Zelle eingebracht, wodurch die Feuchte der Membran sank und somit auch die Protonenleitfähigkeit der Membran. Zum anderen ist die Kinetik der Sauerstoffreduktion bei höheren Temperaturen besser, was die Leistung der Zelle ebenfalls positiv beeinflusste.

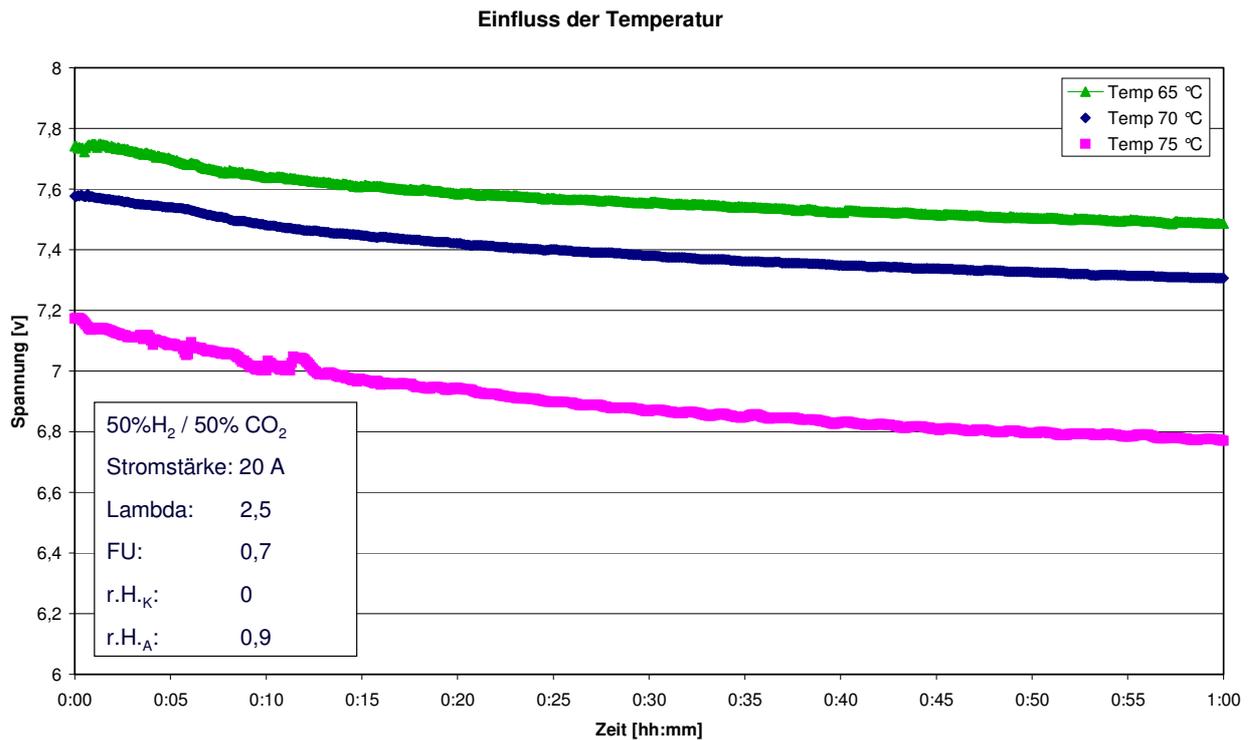


Abbildung 5.3: Temperatureinfluss, 20 A

In Abbildung 5.3 ist der Temperatureinfluss auf den 12-Zeller in einem Versuch über 1 Stunde jedoch ohne Befeuchtung der Kathode dargestellt. Auch hier ist der Temperatureinfluss deutlich zu erkennen, allerdings in umgekehrter Ausprägung. Die bei niedrigeren Temperaturen aufgenommenen Kurven zeigen hier eine höhere Spannung. Dieser Effekt ist zurückzuführen auf die Tatsache, dass das bei höheren Temperaturen vom trockenen Kathodenluftstrom mehr Wasser ausgetragen wird als bei niedrigeren. Durch den geringeren Feuchtegehalt nimmt die Leitfähigkeit der Membran ab.

5.2.2 CO₂-Einfluss

In Abbildung 5.4 ist der Einfluss von CO₂ auf den Stackbetrieb dargestellt. Vor dem Versuch wurde der Stack mit reinem Wasserstoff bei einer Gesamtspannung von 7,9 V betrieben. Zum Zeitpunkt 0 s wurden dann für eine Stunde zum Eduktstrom 50% CO₂ zudosiert. Sofort war ein Abfall der Zellspannung festzustellen, s. Abbildung 5.4, blaue Kurve. Die Spannung strebte asymptotisch einem Wert von 7,6 V entgegen, was einem Spannungsverlust von 300 mV, bzw. 25 mV/Zelle entsprach. Anschließend wurde in einem zweiten Versuch mit reinem Wasserstoff die rote Kurve aufgenommen, aus der hervorgeht, dass der zuvor festgestellte Leistungsverlust allein aus der Verringerung des Partialdrucks des Wasserstoffs ab dem Moment der Zudosierung des Kohlendioxids resultierte und nicht aus Vergiftungserscheinungen verursacht durch Kohlendioxid. Der Leistungsverlust war reversibel.

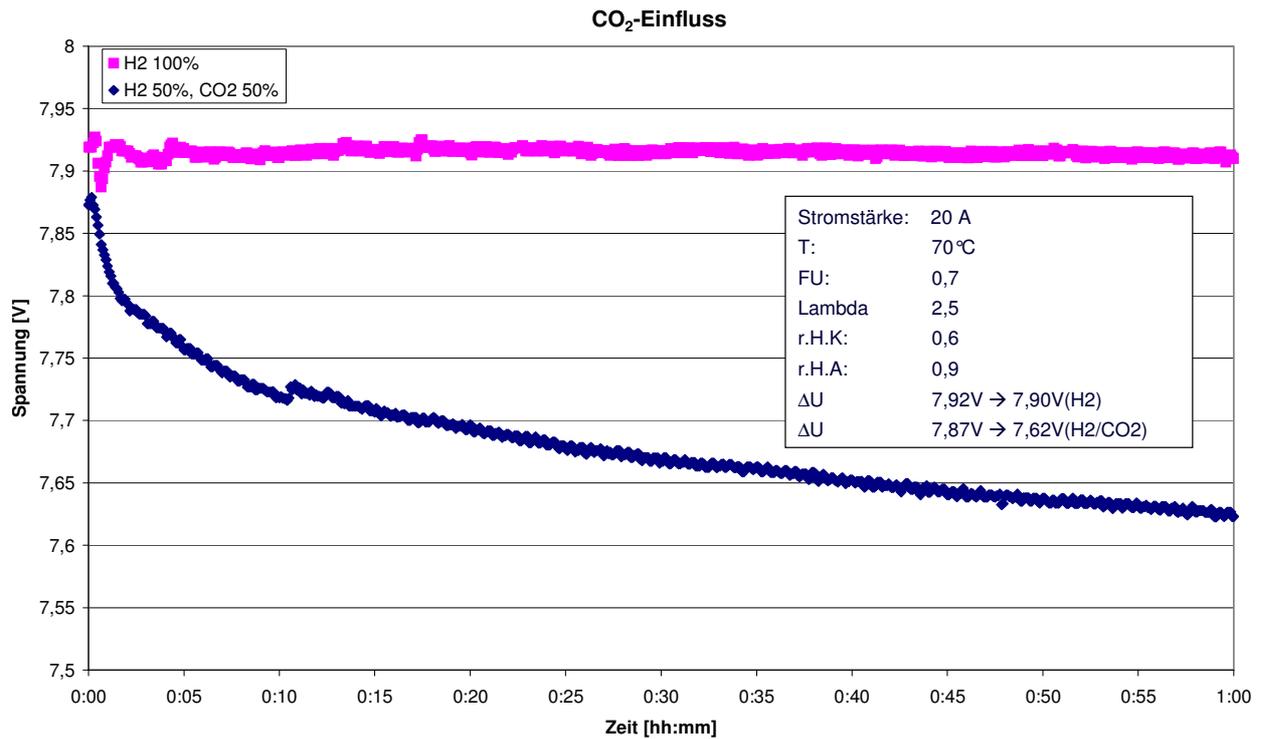


Abbildung 5.4: CO₂-Einfluss auf den Stackbetrieb

Da nach 1 h noch keine stabile Spannung erreicht werden konnte, wurde eine weitere Langzeitmessung durchgeführt, s. Abbildung 5.5.

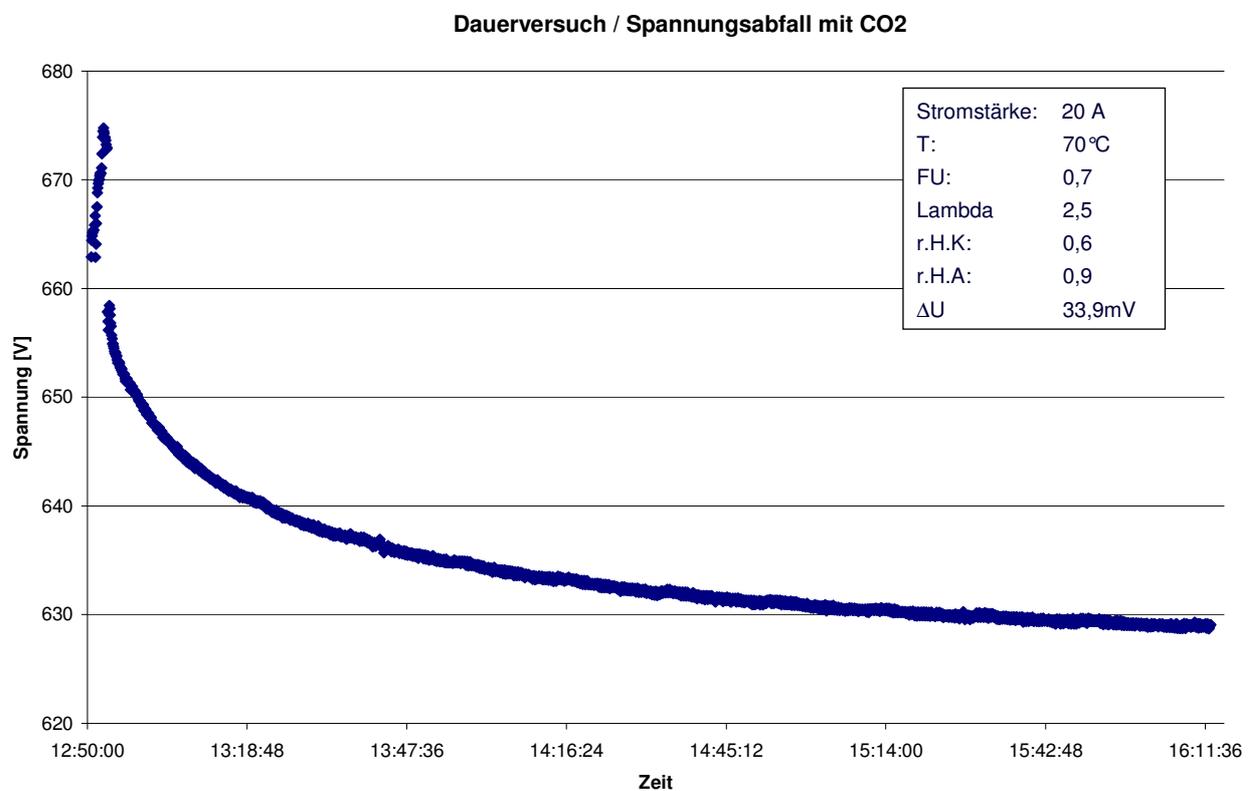


Abbildung 5.5: Langzeitversuch 12-Zeller

Aus dem Wasserstoffbetrieb heraus werden ab dem Zeitpunkt 0s 50 % Kohlendioxid zudosiert. Die Ergebnisse sind normiert auf eine einzelne Zelle. Auch hier ist zunächst ein starkes Abfallen von über 670 mV pro Zelle zu erkennen. Danach strebt die Einzelzellspannung einem Wert knapp unter 630 mV pro Zelle entgegen, was einem Spannungsverlust von ca. 40 mV entspricht.

Unter Benutzung der Nernst-Gleichung zur Bestimmung der konzentrations-abhängigen reversiblen Zellspannung¹, Gl. 1:

$$E_{\text{rev}} = E_{\text{rev}}^0 + \frac{R T}{2 F} \ln \left(P_{\text{H}_2}^* \cdot P_{\text{O}_2}^{* 1/2} \right) \quad \text{Gl. 1}$$

kann unter der Annahme, dass alle Parameter konstant bleiben und lediglich der Wasserstoffpartialdruck halbiert wird, ein theoretischer Spannungsverlust von ca. 20 mV errechnet werden. Der real gemessene Spannungsverlust von 40 mV ist auf überlagernde Effekte, wie z.B. eine Verschlechterung des diffusiven Stoffübergangs in der Grenzschicht an der MEA zurückzuführen.

Der Einfluss von CO₂ ist auch in Abbildung 5.5 klar erkennbar und leicht durch die Verringerung des H₂-Partialdrucks erklärbar. Dieser Effekt ist reversibel, was den Schluss zulässt, dass keine Vergiftungserscheinungen auftraten und der Betrieb mit einem aus der Zersetzung von Ameisensäure stammenden Produktgas trotz hohem CO₂-Gehalt dauerhaft realisierbar ist.

¹ Dissertation Helmut Löhn: Leistungsvergleich von Nieder- und Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen – Experimentelle Untersuchungen, Modellierung und numerische Simulation, TU Darmstadt, 2010

In Abbildung 5.6 sind die Druckverluste von Kathodenluft und Anodengas im Wasserstoff- und im Betrieb mit synthetischem Produktgas dargestellt.

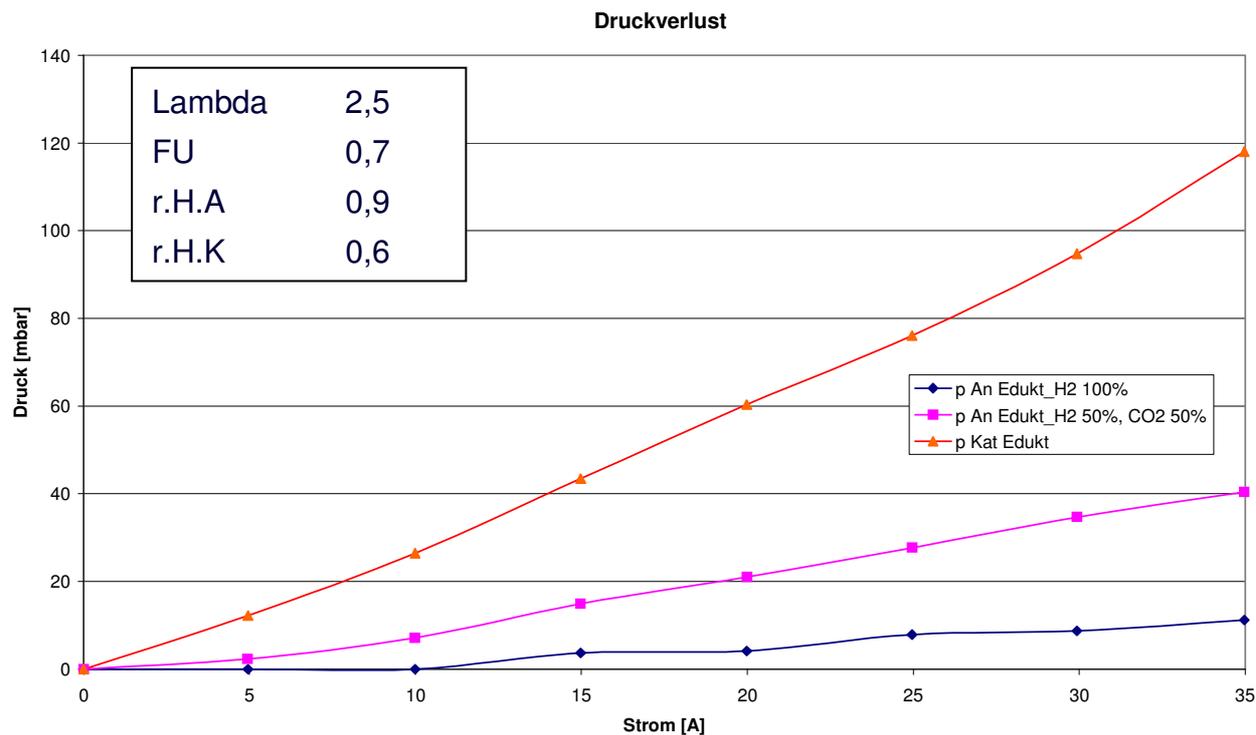


Abbildung 5.6: Messung der Druckverluste

Der Druckverlust ist von großer Bedeutung für die spätere Systemauslegung, da er die Eckpunkte für die Auslegung eines Luftgebläses vorgibt und die peripheren Verluste für die Luftversorgung bestimmt. Am Systemauslegungspunkt von ca. 20 A tritt ein Druckverlust von 60 mbar auf, was als vertretbar angesehen werden kann. Bezüglich der Anodenseite sind starke Unterschiede zwischen dem Betrieb mit H₂ und synthetischem Produktgas zu erkennen. Der Druckverlust mit H₂ beläuft sich auf lediglich 10 mbar gegenüber 40 mbar im Betrieb mit synthetischem Produktgas (50% H₂/50% CO₂), was auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass Kohlendioxid als Inertgasballast durch das gesamte Flowfield der Brennstoffzelle gefördert werden muss. Außerdem weist CO₂ eine höhere Viskosität als auf. Der Wert von 40 mbar kann aber aus Sicht peripherer Verluste als vertretbar angesehen werden.

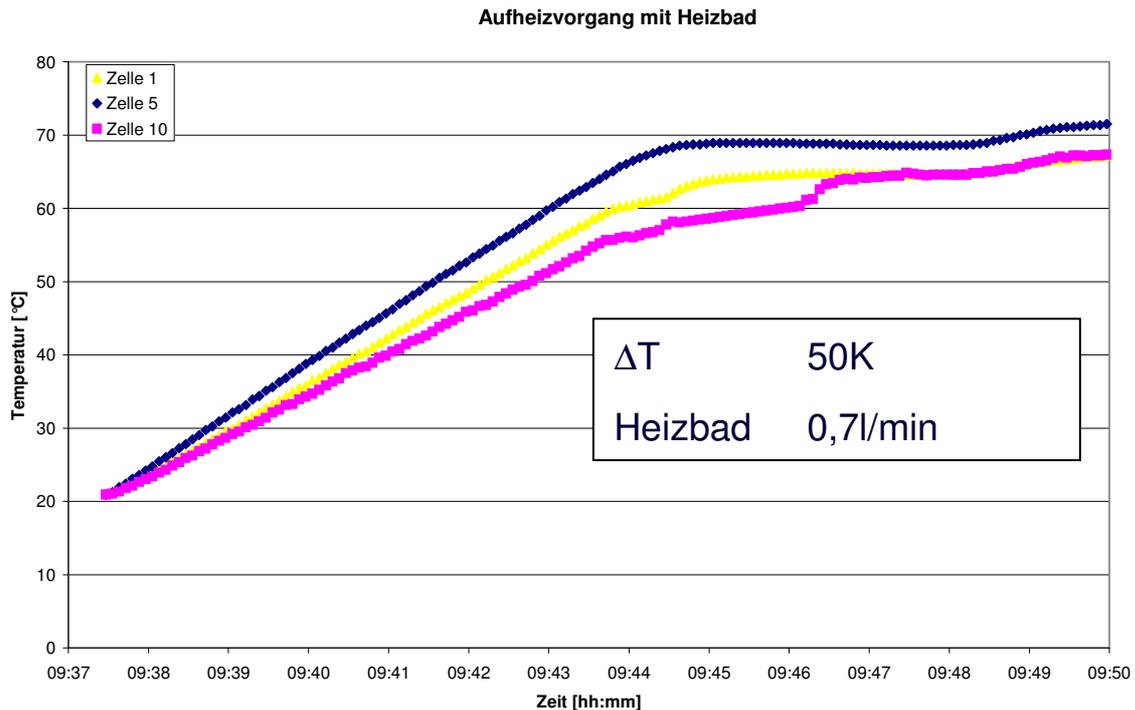


Abbildung 5.7: Aufheizkurven des Stacks

In Abbildung 5.7 ist das Aufheizverhalten des Stacks dargestellt. Dem Aufheizverhalten ist insofern Bedeutung zuzumessen, da zu einem integrierten Betrieb auch das Aufheizen der beiden Kernkomponenten gehört. Für den Betrieb in einem vollständig integrierten System muss beachtet werden, dass auch der Anfahrvorgang möglichst schnell und mit zu minimierendem Energieaufwand zu bewerkstelligen ist.

Das Aufheizen von Raumtemperatur auf Betriebstemperatur von ca. 65°C dauert ungefähr 6,5 bis 7 Minuten bei einem Kühlwasservolumenstrom von ca. 0,7 l/min.

5.2.3 Einfluss von Katalysator-Komponenten

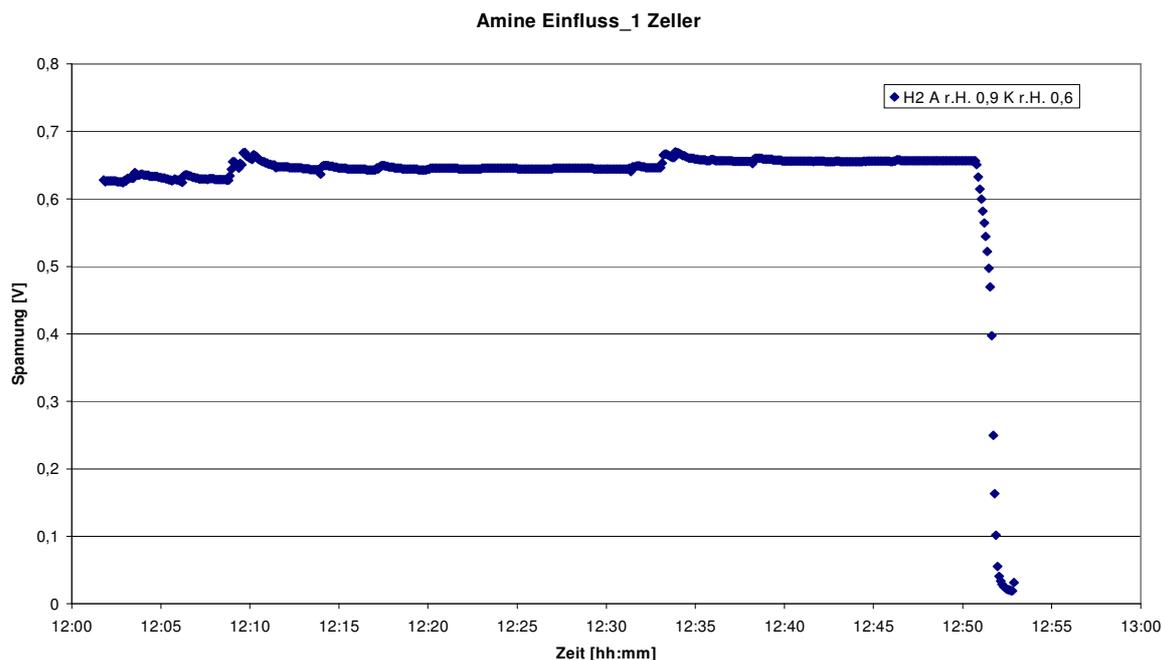


Abbildung 5.8: Dipptest mit 1 ml Amin

In Abbildung 5.8: ist das Ergebnis eines Dipptests eines Einzelllers mit 1 ml Amin dargestellt. Amin ist ein wichtiger Bestandteil des Katalysator-Systems. Aus dem normalen Stackbetrieb heraus wurde mittels einer Pipette eine Menge von 1 ml Amin in den Anodeneingang dosiert. Es ist klar zu erkennen, dass die Zellspannung sofort schlagartig einbricht und auf 0 V fällt. Die Zelle ließ sich danach nicht mehr mit Wasserstoff in Betrieb nehmen.

Die wichtige Erkenntnis aus diesem Versuch war die Unerlässlichkeit, den Katalysatoreintrag in die Brennstoffzelle zu vermeiden.

5.2.4 Zellzahl

Schon in den ersten Versuchen wurde deutlich, dass die im Antrag vorgeschlagene Zellzahl von 12 Zellen auf sehr konservativen Grundüberlegungen bezüglich einer NTPEM-Brennstoffzelle beruhte. Im Sinne der Vereinfachung des Systems bezüglich thermischer Massen und Materialkosten für den Stack wurde der Entschluss gefasst, die Zellzahl zu verringern. Zunächst wurde ein 8-Zeller aufgebaut und für die finalen Tests gegen Ende des Projektes wurde sogar eine Halbierung der ursprünglichen Anzahl von Zellen auf 6 vorgenommen. Die finalen Versuche, in denen im Systembetrieb ca. 65 W_{el} generiert werden konnten, erfolgten mit dem 6-Zeller.

5.2.5 Gasbefeuchtung

Um die Protonenleitfähigkeit von NTPEM-Brennstoffzellen zu gewährleisten, muss sichergestellt sein, dass die Speisegase für Anode und Kathode ausreichend befeuchtet werden. Alle bisher oben beschriebenen Experimente wurden unter

Laborbedingungen mit aktiven Befeuchtern durchgeführt. Diese Befeuchter ermöglichen es, nach Bedarf die relative Feuchte der Speisegase einzustellen. Sie bestehen im Prinzip aus einer Heizpatrone mit umwickelter Rohrwendel und Isolierschalen. Für den Bau eines integrierten BZ-Systems sind diese aufgrund des apparativen und energetischen Aufwandes jedoch nicht geeignet, da sie nicht die Möglichkeit einer vollständigen und energieeffizienten Integration aller Wärme- und Stoffströme bieten.

Für die Konzeption des integrierten Systems mussten deswegen schon in einer frühen Projektphase Möglichkeiten zur Gasbefeuchtung eruiert und getestet werden.

Die Befeuchtungsthematik unterscheidet sich im hier konzipierten System von anderen Brennstoffzellen-Gesamtsystemen gravierend:

- Im Gegensatz zu Systemen die z.B. mit Wasserdampfreformern gekoppelt sind, fällt im hier zu konstruierenden System keine Feuchtigkeit im Anodengas an.
- Bei Systemen, die mit reinem Wasserstoff betrieben werden, kann eine Zirkulation des Wasserstoffes auf der Anodenseite durchgeführt werden, weil kein Inertgasballast zirkuliert werden muss. Lediglich verbrauchter Wasserstoff wird zudosiert, überschüssiger Wasserstoff wird rezirkuliert, sodass Feuchtigkeit größtenteils im System bleibt. Überschüssiges Wasser wird auskondensiert und herausgespült. Somit befeuchtet sich diese Art von Brennstoffzellensystemen selbsttätig.

Aus oben genannten Gründen war es notwendig alternative Möglichkeiten zur Befeuchtung zu entwickeln. Um den apparativen und vor allem den energetischen Aufwand so gering wie möglich zu halten, kamen kommerziell erhältliche Feuchtetauscher aus Nafionhohlfasern zum Einsatz, s. Abbildung 5.9. Mit Hilfe dieser Befeuchter ist es möglich, einen trockenen Gasstrom mit einem feuchten Gasstrom oder flüssigem Wasser zu befeuchten. Die Fasern sind als Bündel in einem Zylinder angeordnet, durch die der zu befeuchtende Gasstrom geleitet wird. Außen durch die Zylinder an den Fasern vorbei strömt der feuchte Gasstrom oder flüssiges Wasser. Durch die Eigenschaft von Nafion Feuchtigkeit zu leiten, gleichzeitig aber gasdicht zu sein, wird Wasser aufgrund des Konzentrationsunterschiedes von der feuchten auf die trockene Seite geleitet.

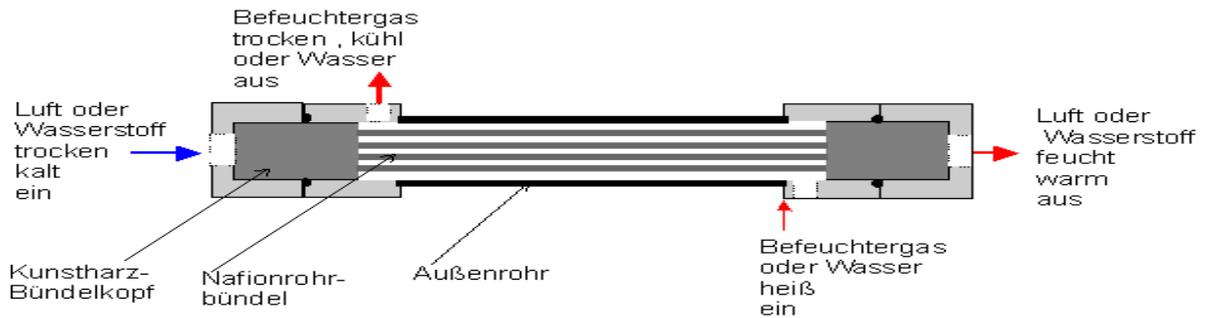


Abbildung 5.9: Nafion-Befeuchter der Firma Ansyco

Es ergab sich eine Reihe von Möglichkeiten, die Speisegase der Brennstoffzellen mit Hilfe der beschriebenen Nafion basierten Hohlfaserbefeuchter zu befeuchten. Verschiedene Varianten wurden getestet. In Abbildung 5.10 ist das schließlich gewählte Konzept dargestellt.

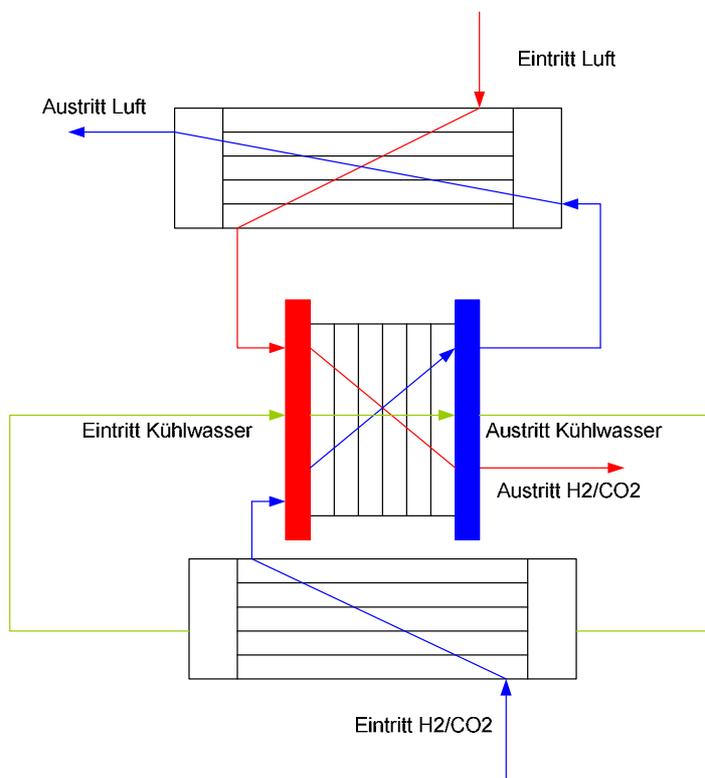


Abbildung 5.10: Befeuchtungsverschaltung der NPEM-Brennstoffzelle

Der aus der Brennstoffzelle austretende Kühlwasserstrom wird durch den Nafionbefeuchter geleitet. Das erwärmte Kühlwasser strömt außen an den Nafionfasern vorbei und geringe Mengen Wasser permeieren durch die Fasern und werden auf der Innenseite vom zu befeuchtenden Produktgas des Ameisensäure-Reaktors aufgenommen.

Die eintretende trockene Frischluft für die Kathodenversorgung wurde analog über den austretenden feuchten Kathodenabgasstrom befeuchtet und vorgewärmt. Dabei wird das bei der Brennstoffzellen-Reaktion entstehende Wasser von der Kathodenluft

aus der Brennstoffzelle transportiert und im Befeuchter auf die trockene Frischluft übertragen.

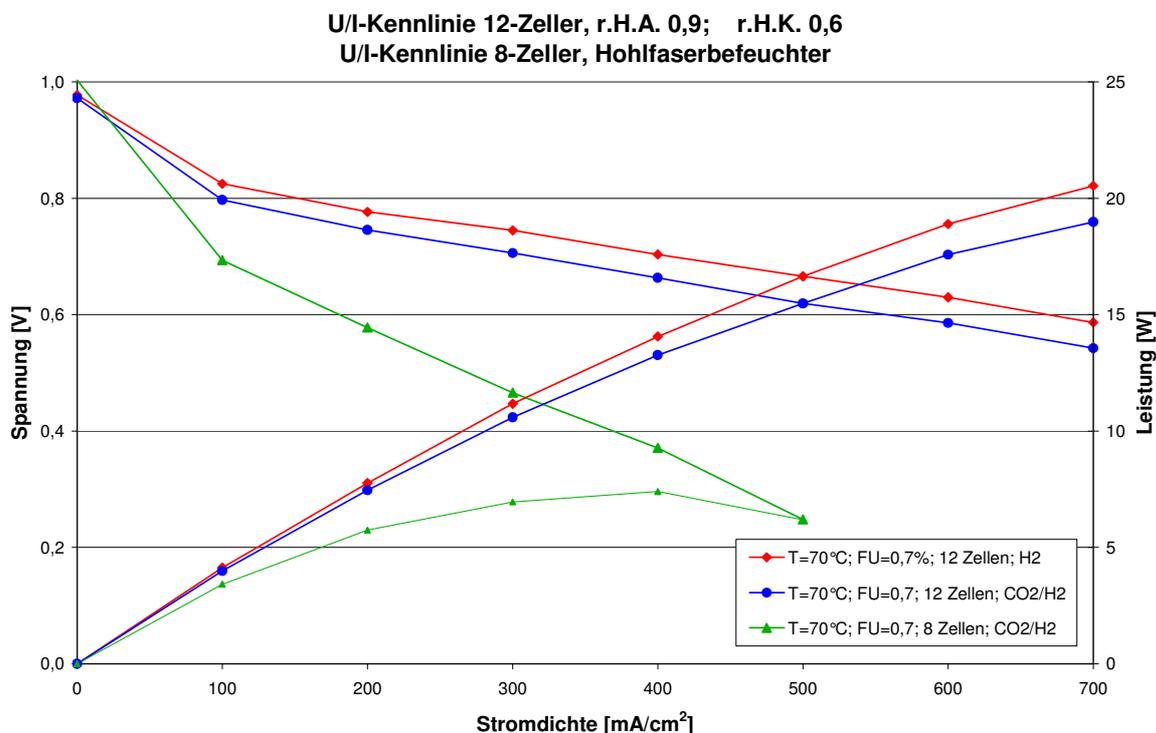


Abbildung 5.11: Gegenüberstellung Laborbefeuchtung und Hohlfaserbefeuchter

In Abbildung 5.11: Gegenüberstellung Laborbefeuchtung und Hohlfaserbefeuchter sind die Kennlinien vom 12-Zeller mit Laborbefeuchtung und vom 8-Zeller mit Hohlfaserbefeuchtern gegenüber gestellt. Um Vergleichbarkeit der Kurven für 8- und 12-Zeller herzustellen wurden die Werte auf eine einzelne Zelle normiert. Deutlich ist erkennbar, dass die Leistungsfähigkeit gegenüber der Laborbefeuchtung stark abfällt. Die Ursache dafür ist eine Funktionsstörung des Befeuchters auf der Kathodenseite. Die Befeuchtung mittels eines Befeuchters lediglich auf der Anodenseite ist somit nicht ausreichend. Der defekte Befeuchter wurde vom Hersteller instand gesetzt und konnte für die abschließenden Versuche gegen Ende des Projektes eingesetzt werden. Mit zwei funktionsfähigen Befeuchtern konnte elektrische Zielleistung des Projektes erreicht werden.

Auf oben geschilderte Weise konnte eine funktionsfähige Befeuchtung der Speisegasströme umgesetzt werden. Jedoch muss festgehalten werden, dass die Nafionbefeuchter kostspielig sind und relativ viel Bauraum erfordern. Zudem stellte sich heraus, dass die Befeuchter empfindlich auf Druck reagieren und Schaden nehmen können, falls es auf der Gas- oder Wasserseite zu Druckspitzen kommt. Außerdem waren die Einflussmöglichkeiten auf den sich einstellenden Befeuchtungsgrad und die sich einstellende Temperatur gering.

5.3 Entwicklung des Ameisensäure-Reaktors

Die zweite Kernkomponente des Systems ist der Ameisensäure-Reaktor. In diesem soll mit Hilfe eines am LIKAT entwickelten Katalysators durch die Zersetzung von Ameisensäure ein wasserstoffreiches Gas erzeugt werden. Den Reaktor galt es am ZBT zu entwickeln, zu betreiben und schließlich an eine NTPEM-Brennstoffzelle zu koppeln und als System zu betreiben.

Die Bearbeitung der den Ameisensäure-Reaktor betreffenden Arbeitspakete gliederte sich thematisch in folgende Teilbereiche:

- Theoretische Auslegung und Konstruktion des Ameisensäure-Reaktors
- Inbetriebnahme
- Systemintegration mit Brennstoffzelle
- Betrieb
- Optimierung und Variation verschiedener Betriebsparameter

5.3.1 Theoretische Auslegung und Konstruktion

Aspekte, die bei der Auslegung des Reaktors zu berücksichtigen waren, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen.

- Auswahl Volumen-/Oberflächenverhältnis
- Wärmeeintrag
- Dosierung der Ameisensäure/homogene Vermischung
- Druckstabilität
- Materialbeständigkeit gegenüber Katalysator und Ameisensäure
- ggf. Einbauten für Füllstandsmessung
- Maßnahmen gegen Schaumbildung und Katalysator-Austrag
- Messstellen für Temperatur, Druck und ggf. noch weitere Größen

Auswahl Volumen-/Oberflächenverhältnis

Die Größe des Reaktionsraums musste einerseits so bemessen werden, dass die zum Erreichen der elektrischen Zielleistung notwendige Wasserstoffmenge produziert werden kann. Andererseits sollte die thermische Masse des Ameisensäure-Reaktors möglichst klein gehalten werden, um den Aufwand beim Aufheizen zu minimieren.

Des Weiteren müssen Anforderungen bezüglich Druckbeständigkeit berücksichtigt werden, da bei der Ameisensäurezersetzungsreaktion Drücke von bis zu 60 bar entstehen können. Insbesondere bei der Dimensionierung der Flansche und Deckel musste dieses berücksichtigt werden. Die nach der Druckbehälterverordnung

ausgelegte Dimensionierung ergab die in Tabelle 5-1 angegebenen geometrischen Daten.

Es ergab sich eine relativ schlanke Form, mit der Maßgabe, dass sich entstehender Schaum bestehend aus Katalysator und Ameisensäure aufgrund der Bauhöhe absetzen kann und nicht ausgetragen wird.

Wärmeeintrag

Die Entwicklung des Ameisensäure-Reaktors umfasste die Vorbereitung zur Kopplung an den Kühlkreislauf der Brennstoffzelle. Dazu musste eine Möglichkeit der Temperierung des Reaktionsbereiches im Reaktor geschaffen und wärmetechnisch auslegt werden. Auch muss berücksichtigt werden, dass im Reaktor für die Integration von Wärmeübertragungsflächen relativ wenig Bauraum vorhanden ist.

Zur Übertragung der notwendigen Prozesswärme wurde eine mehrfach gewickelte kompakte Rohrwendel gefertigt, s. Abbildung 5.12 links.

Die wärmetechnische Auslegung berücksichtigt auch, dass aufgrund der geforderten Materialbeständigkeit keine Materialien mit hoher Wärmeleitfähigkeit zur Verfügung stehen.

Außerdem war zu beachten, dass nur ein relativ geringes Temperaturniveau zur Verfügung stand, um die notwendige Wärmemenge zu übertragen. Gleichzeitig durfte der Druckverlust der Rohrwendel nicht zu groß werden, um die Leistungsaufnahme der Kühlwasserpumpe möglichst gering zu halten.

Die Kenndaten der Auslegung der Heizspirale und die geometrischen Daten des Reaktors sind Tabelle 5-1 zusammengefasst:

Tabelle 5-1: Eckdaten des Ameisensäure-Reaktors

Gewähltes Material für Reaktor	1.4571
Außendurchmesser	30 mm
Reaktorhöhe	300 mm
Länge der Rohrwendel	1,5 m
1/8"-Kapillare außen	3,17mm
1/8"-Kapillare innen:	1,74 mm
Zahl der Windungen	3
Wärmeübertragungsfläche außen	149 cm ²
Wärmeübertragungsfläche innen	82 cm ²
Volumen des Rohres	11,8 cm ³
Volumen im Rohr	3,56 cm ³
Temperiermedium	vollentsalztes Wasser
Annahme	horizontales gerades Rohr
Wärmeübertragung	Freie Konvektion im Reaktor
Theoretisch übertragbare Wärme	ca. 30 W
Theoretischer Druckverlust bei 400 ml/min	ca. 1 bar

Dosierung der Ameisensäure/homogene Vermischung

Vorversuche am LIKAT hatten gezeigt, dass eine extern angetriebene Vorrichtung zur Durchmischung mittels Rührer oder ähnlichem nicht zwingend notwendig war, wenn der Effekt aufsteigender Gasblasen zur homogenen Durchmischung von Katalysatorsystem und Ameisensäure genutzt wird. Aus diesem Grund wird die Ameisensäure durch die Öffnung eines Kapillarröhrchens genau in die Mitte der dreifach gewickelten Heizspirale unterhalb des Flüssigkeitsspiegels der Katalysatorflüssigkeit zugeführt. So wird erreicht, dass am Austritt der Ameisensäure sofort ein bewegter Gemischbereich entsteht, der am Punkt optimaler Wärmeeinbringung für das Einsetzen der Ameisensäurezersetzungsreaktion sorgt. Die sich bildenden Gasblasen sorgen für eine weitere Verwirbelung und homogene Durchmischung der Katalysatorlösung und Ameisensäure. So wird ein konvektiver Stoffübergang begünstigt, was der Stoffumwandlung zugute kommt.

Messstellen/Sensorik

Weitere notwendige Schnittstellen zur Abfuhr des Produktgases und Messstellen für die Temperaturen im Gasraum in der Flüssigphase wurden im oberen Flansch integriert, die Zugänge für den Wassermassenstrom zur Beheizung der Spirale wurde über den unteren Flansch realisiert, s. Abbildung 5.12: Rohrwendel zur Wärmeübertragung (links); Foto Carbotechsäule (l), Reaktor (r).

Der Reaktor ist in Abbildung 5.12 rechts im rechten Foto mit schwarzer Isolierung abgebildet.

Wünschenswert wäre die Integration eines Füllstandssensors gewesen, jedoch konnten in der hier behandelten Baugröße kommerziell keine geeigneten Sensoren beschafft werden. Dadurch war es im Betrieb nicht möglich, Rückschlüsse auf den Zustand des Katalysators und die Vorgänge im Ameisensäure-Reaktor zu ziehen.

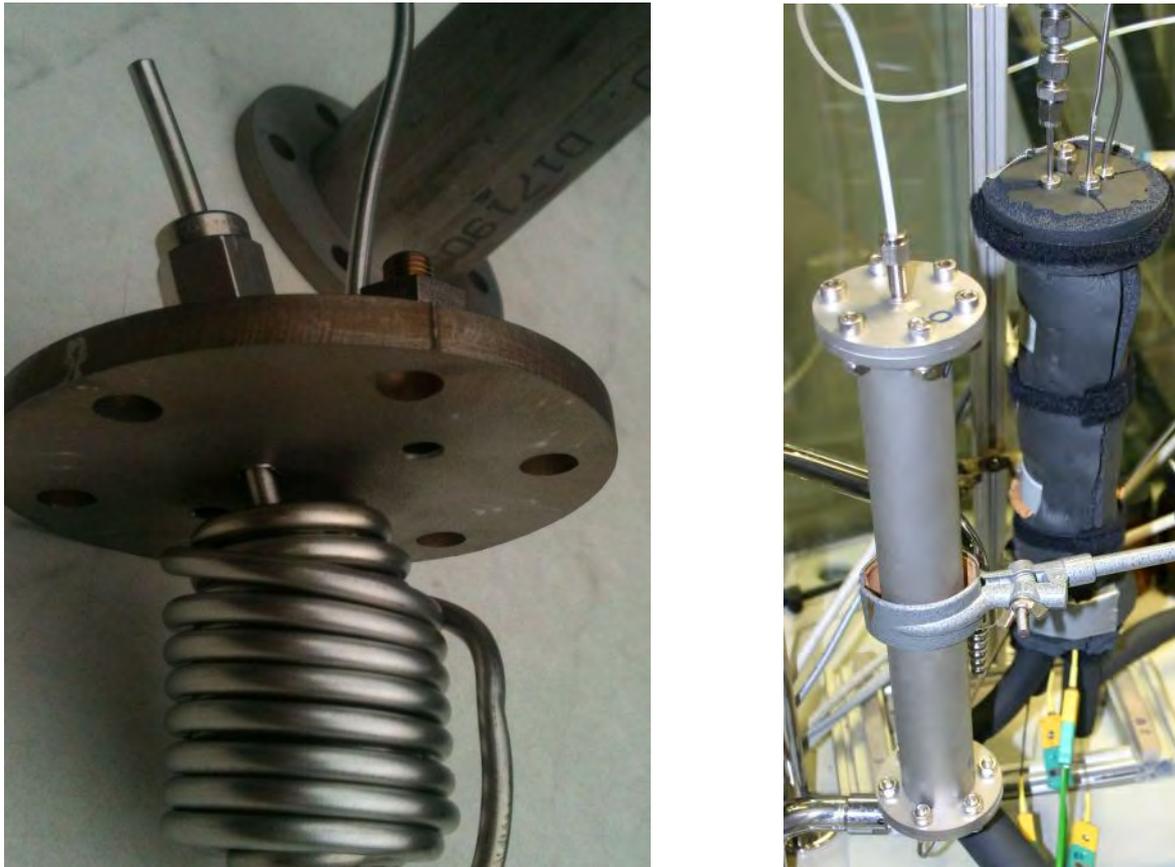


Abbildung 5.12: Rohrwendel zur Wärmeübertragung (links); Foto Carbotechsäule (l), Reaktor (r)

Um eine Schädigung der Brennstoffzellen durch aus dem Reaktor ausgetragene Stoffe wie Amin oder Ameisensäure so weit wie möglich zu vermeiden, musste anschließend eine Vorrichtung integriert werden, die eine weitgehende Reinigung des Produktgases des Zersetzungsprozesses von aus dem Reaktor ausgetragenen Komponenten gewährleistet. Zu diesem Zweck kam eine Schüttung aus Aktivkohle zum Einsatz, die in einen Edelstahlzylinder eingefüllt wurde, s. Abbildung 5.12, rechtes Bild, links.

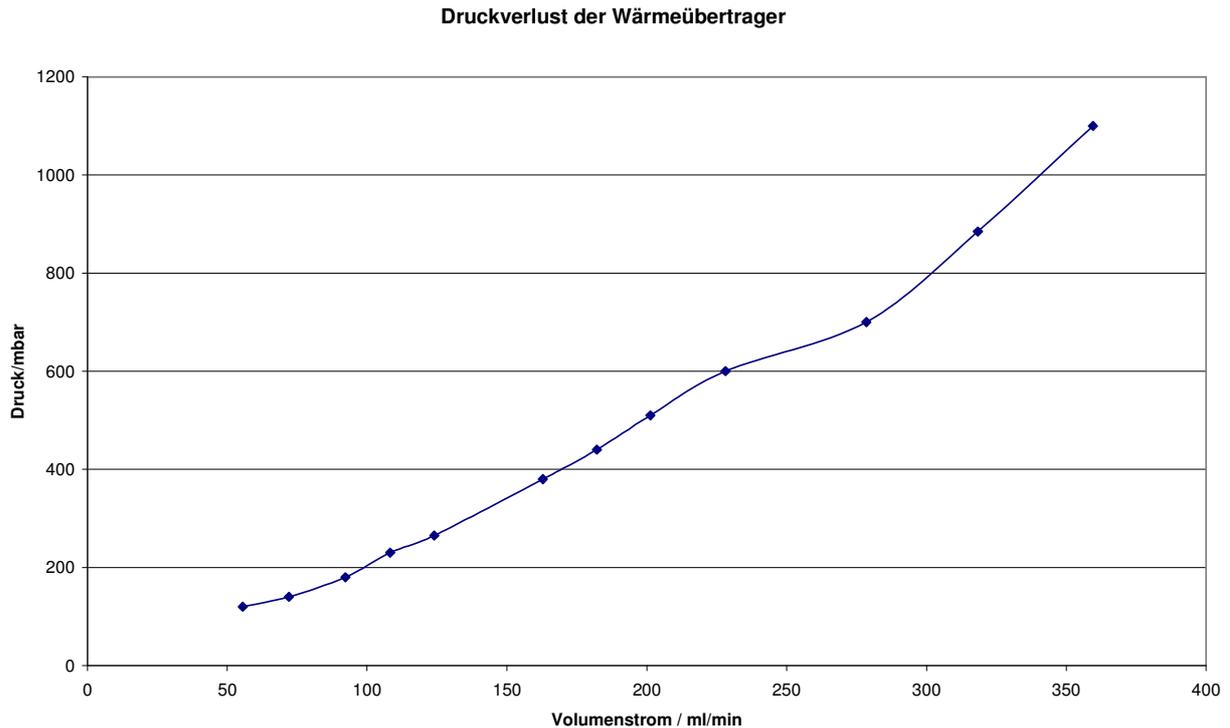


Abbildung 5.13: Druckverlust des Wasserstroms in der Heizspirale

In Abbildung 5.13 ist der Druckverlust des Wassermassenstroms zur Temperierung aufgetragen. Es ist gut zu erkennen, dass der gemessene in guter Näherung mit dem Wert aus der theoretischen Auslegung von 1,2 bar bei 400 ml/min übereinstimmt. Dieser relativ hohe Druckverlust war dem Umstand geschuldet, dass die Rohrwendel einen relativ geringen lichten Durchmesser aufweist. Dieses war jedoch notwendig, um die für die Wärmeübertragung im kompakten Bauraum notwendigen turbulenten Wärmeübertragungsvoraussetzungen in der Kapillare zu schaffen. In Anbetracht der Tatsache, dass die zu fördernde Wassermenge unter einem halben l/min liegt, kann der energetische Aufwand jedoch rechtfertigt werden.

Für die Auslegung der Rohrwendel wurde ein Auslegungstool entwickelt, das im Anhang eingesehen werden kann.

5.4 Laborbetrieb Ameisensäure-Reaktor

Nach der Konstruktion des Ameisensäure-Reaktors musste dieser für die Inbetriebnahme in eine Teststandumgebung integriert werden.

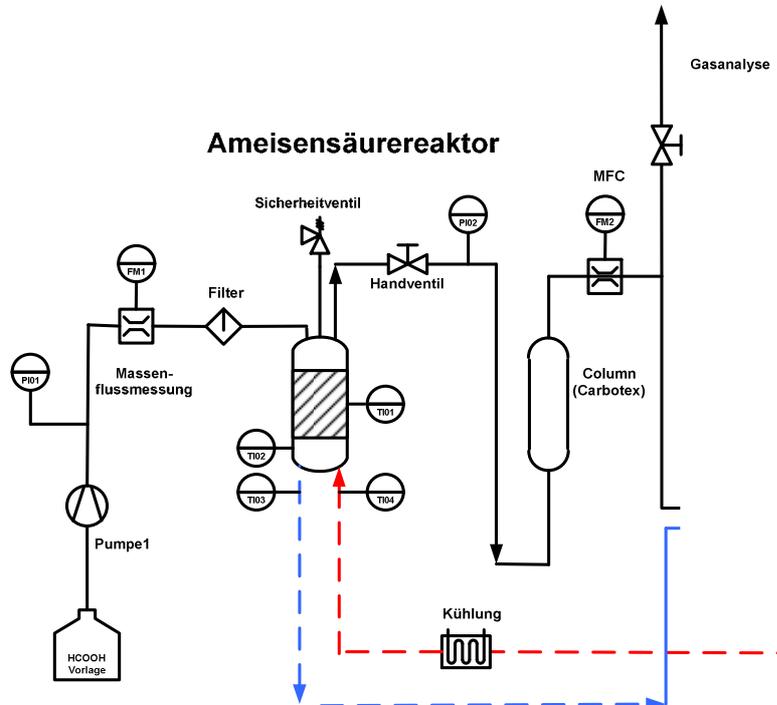


Abbildung 5.14: Versuchsaufbau zur Inbetriebnahme des Ameisensäure-Reaktors

In Abbildung 5.14 ist der Versuchsaufbau zur Inbetriebnahme des Ameisensäure-Reaktors schematisch dargestellt. Zunächst wird der Reaktor mit der vom LIKAT bereit gestellten Katalysatorformulierung befüllt. Die Ameisensäure wird aus einer Vorlage mit Hilfe einer Mikrodosierpumpe (Pumpe 1) gefördert und unter Druck gesetzt. Der Druck wird permanent überwacht. Der Druckaufbau ist für den Einsatz eines Massendurchflussreglers (MFC) notwendig, der in die Ameisensäure-Zuführung integriert ist. Durch den Einsatz eines MFC sollte eine möglichst genaue und stetige Dosierung von Ameisensäure ermöglicht werden. Das in der Ameisensäurezersetzungsreaktion entstehende Gas wird oben aus dem Reaktor über eine Rohrleitung abgezogen und einer Filterung in einem mit Aktivkohle befüllten Zylinder unterzogen. In der Aktivkohle wurden eventuell aus dem Ameisensäure-Reaktor mitgerissene Aerosole aus Ameisensäure und Katalysator absorbiert, um zu verhindern, dass durch diese in anschließenden Bauteilen, insbesondere der Brennstoffzelle, Schädigungen verursacht werden. Um die entstandene Menge Produktgas messen zu können, wird es anschließend über einen Gasmassenflussmesser (MFC) geleitet. Daran anschließend wird das Gas einer Gasanalyse zugeführt, um das Verhältnis von H_2 zu CO_2 und eventuell andere Gaskomponenten wie z.B. Methan zu bestimmen.

In Abbildung 5.15 sind die Messdaten von Druck, Produktgasmenge und CO_2 - und H_2 -Konzentrationen bei der Erstinbetriebnahme mit verschiedenen Mengen zugeführter Ameisensäure graphisch dargestellt.

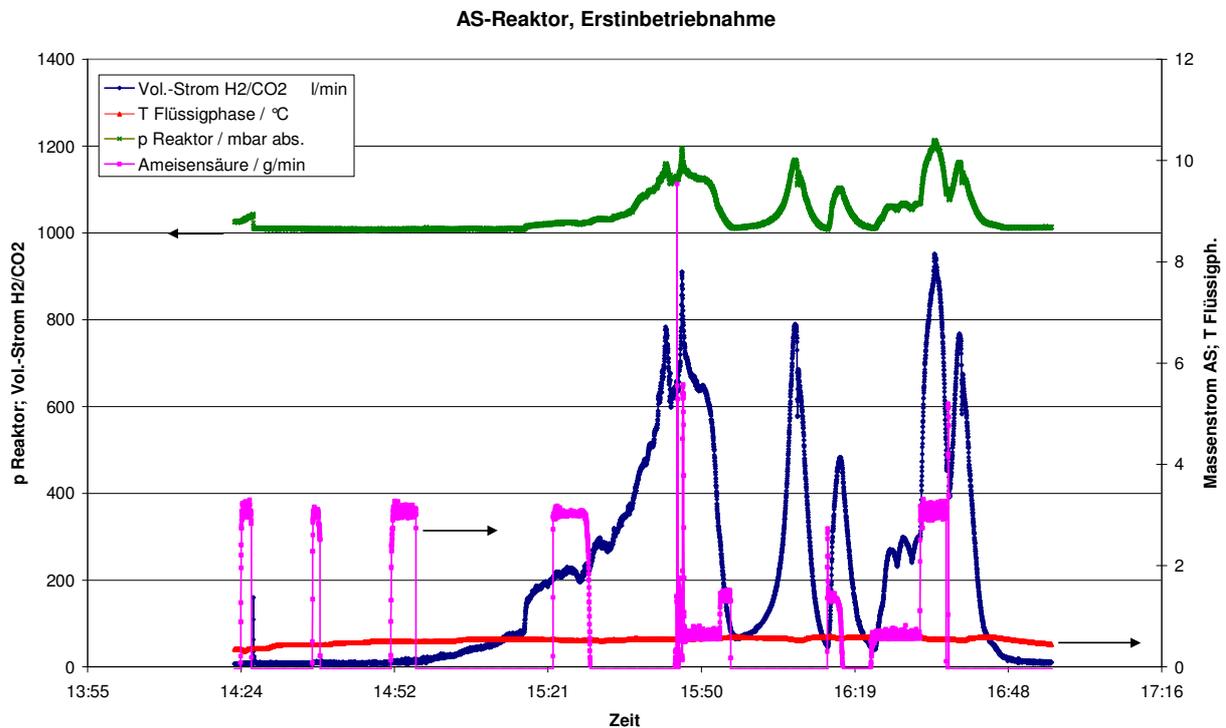


Abbildung 5.15: Erstinbetriebnahme Reaktor

Die Fluktuation bei der Menge erzeugten Gases ergibt sich aus der sehr behutsamen Dosierung von Ameisensäure. Zudem stellte sich dabei heraus, dass sich die Dosierung sehr geringer Menge von Ameisensäure mit Dosierpumpen nur schwer bewerkstelligen lässt.

Das Einsetzen der Umsetzungsreaktion der Ameisensäure ist nur schwer kalkulierbar. Aufgrund chemisch begründeter Formierungsprozesse von Katalysator und Ameisensäure kann es gerade bei der Erstinbetriebnahme einer frischen Katalysatormischung zu Verzögerungen bei der Ameisensäurezersetzung kommen. Es muss zunächst eine ausreichende Menge Ameisensäure in das Katalysator-System geleitet werden, damit sich die erforderlichen Katalysator-Spezies bilden können.

Um jedoch zu vermeiden, dass dem Reaktor zuviel Ameisensäure-Reaktor zugeführt wurde, wurde die Zugabe vorsichtig in kleinen Mengen vollzogen. Es muss vermieden werden, dass durch die Zugabe einer zu großen Menge von Ameisensäure das Katalysatorsystem Schaden nimmt. Zuviel Ameisensäure würde zu einer Übersäuerung führen.

In Abbildung 5.16 sind die Werte der Gasanalyse beim selben Versuch dargestellt.

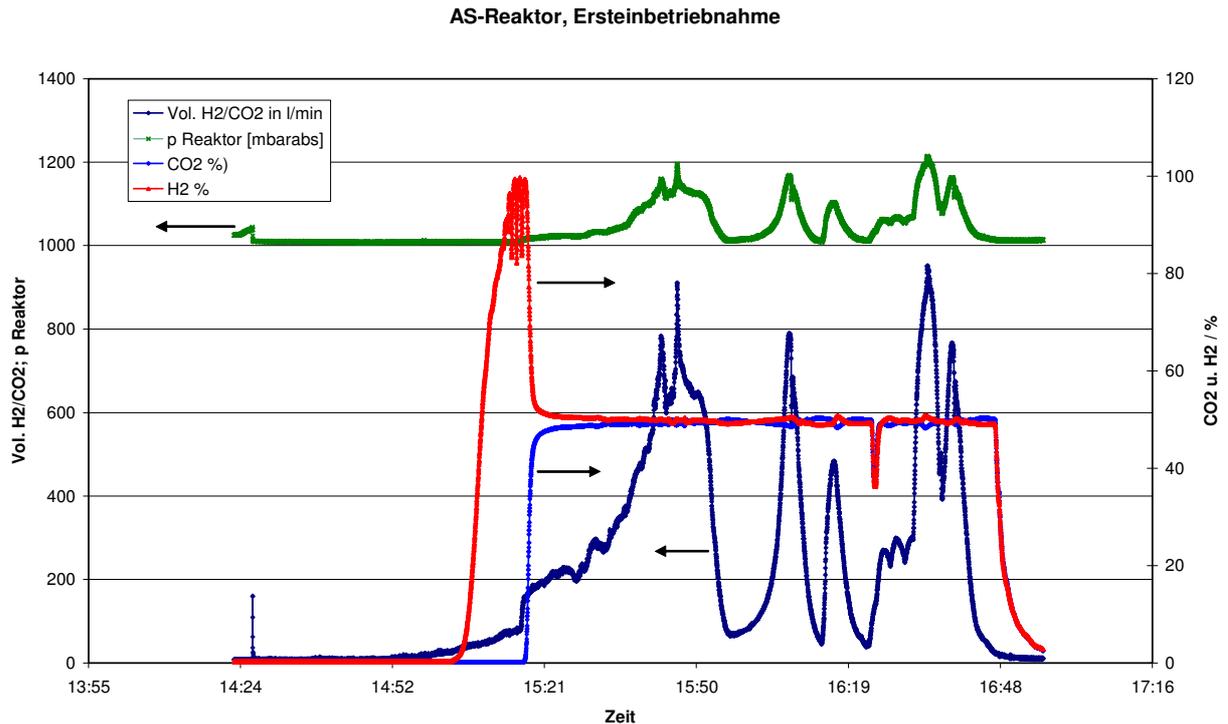


Abbildung 5.16: Gasanalysenwerte bei der Ersteinbetriebnahme des Reaktors

Beim Einsetzen der Gasproduktion ist zunächst ein deutlicher H_2 -Peak sichtbar, ohne dass CO_2 detektiert wird. Dieser Effekt lässt sich dadurch erklären, dass CO_2 an der Aktivkohlesäule adsorbiert wird und erst nach dem Durchbruch in die Gasanalyse gelang und gemessen werden kann. Des Weiteren kann positiv festgehalten werden, dass zu keinem Zeitpunkt ein CO-Gehalt größer 10 ppm detektiert werden konnte.

5.5 Gekoppeltes System Ameisensäure-Reaktor und NTPEM-Stack

Schließlich wurden alle Komponenten thermisch und stofflich gekoppelt und in Betrieb genommen. Dazu wurden die zum Betrieb beider Komponenten notwendigen Peripheriebauteile beschafft, installiert und für den Betrieb abgestimmt. Zudem mussten die Temperierkreisläufe von NTPEM-Brennstoffzelle und Ameisensäure-Reaktor gekoppelt werden, s. Abbildung 5.17. Das Prinzip lässt sich folgendermaßen beschreiben:

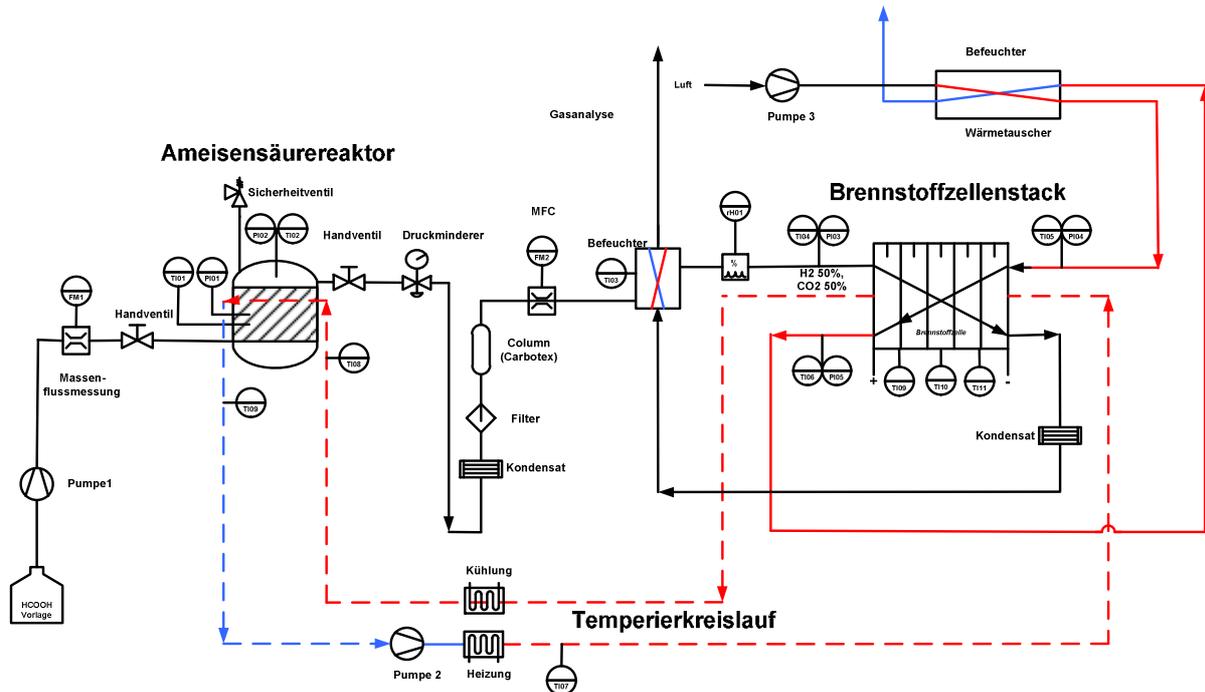


Abbildung 5.17: Gekoppeltes System, Ameisensäure-Reaktor und NTPEM-Brennstoffzelle

Dem Ameisensäure-Reaktor wird über eine Dosierpumpe Ameisensäure zugeführt. Dort wird bei Temperaturen um 65°C Ameisensäure in CO_2 und H_2 zersetzt. Die dazu notwendige Wärmeenergie wird über die Rohrwendel an die Katalysatorflüssigkeit übertragen.

Aus Erfahrungen des LIKAT war bekannt, dass sich im entstehenden Produktgas Spuren der Katalysator-Lösung befanden. Aus diesem Grund wurde das entstandene Synthesegas über ein Aktivkohlebett geführt, um mitgerissene Katalysatorkomponenten herauszufiltern und somit Schädigungen der Brennstoffzelle zu verhindern. Im Anschluss strömt es über einen Massensflussmesser, um die erzeugte Gasmenge zu bestimmen. Im Nafionbefeuchter wird das H_2/CO_2 -Gemisch mit Hilfe des Kühlkreislaufes befeuchtet, bevor es in die Brennstoffzelle geleitet wird. Auf der Kathodenseite wird die Frischluft über den Nafionbefeuchter von der austretenden Abluft befeuchtet und vorgeheizt. Als simulierter elektrischer Verbraucher dient eine elektronisch geregelte Last.

In Abbildung 5.18 ist der Aufbau des Labormusters dargestellt. Am linken Bildrand ist der Ameisensäure-Reaktor mit schwarzer Isolierung zu erkennen, links daneben befindet sich der Aktivkohlebehälter. In der Bildmitte ist der NTPEM-Brennstoffzellen-Stack sichtbar. Rechts daneben ist liegend einer der beiden Nafion-Befeuchter zu sehen.

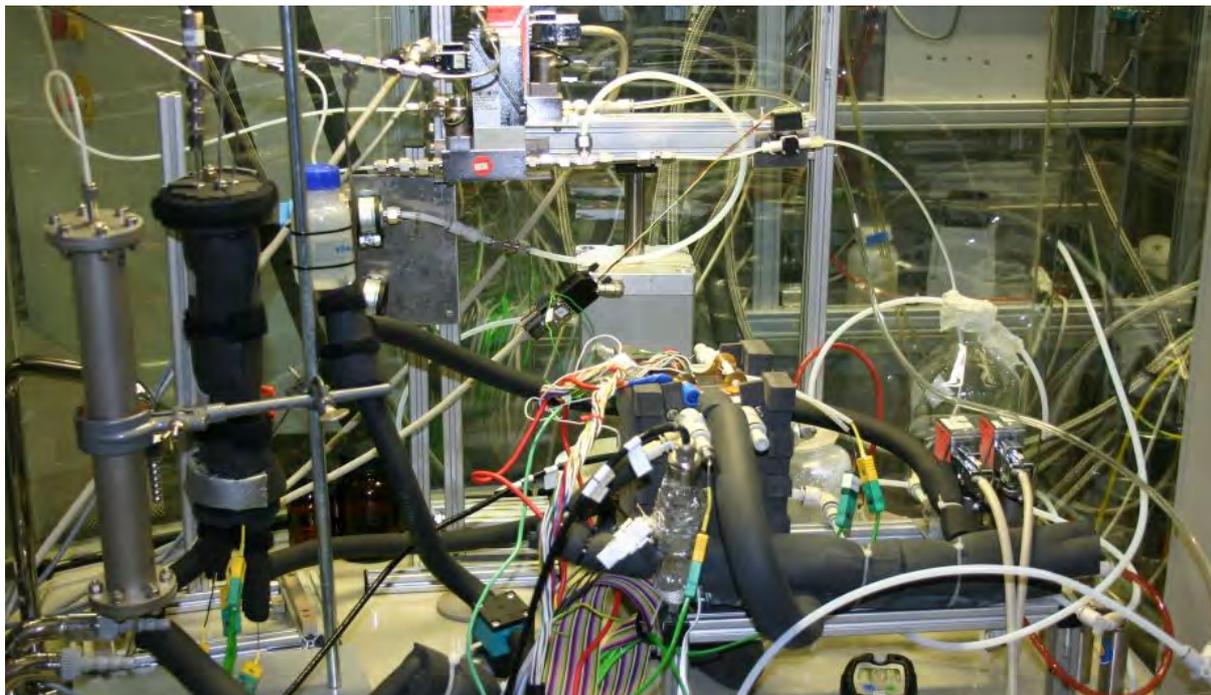


Abbildung 5.18: gekoppeltes System aus Ameisensäure-Reaktor und Brennstoffzelle

Zur Inbetriebnahme der Komponenten und zum Betrieb des Systems musste eine integrierte Steuerungsplattform hardwareseitig und softwareseitig entwickelt werden. Mit Hilfe der Programmierumgebung LabVIEW® wurde eine Benutzeroberfläche programmiert, die es erlaubte, alle relevanten Aktoren wie Pumpen, Gebläse und Dosiereinheiten anzusteuern sowie die gemessenen Prozessdaten zu visualisieren und zur späteren Analyse aufzuzeichnen, s. Abbildung 5.19. Es wurden erste Regelkreise implementiert, um in Teilbereichen eine Automatisierung aufzubauen. So wurde über eine Vorgabe für die elektrische Leistung die Dosierung der Ameisensäure vorgegeben und die Regelung des Laststromes der elektronischen Last eingestellt. Parallel dazu wurde die Kathodenluft automatisiert dosiert. Jedoch lassen sich die komplexen chemischen Vorgänge in einem Ameisensäure-Reaktor regelungstechnisch nicht ohne weiteres erfassen, da der aktuelle Zustand im Katalysator-Komplex bezüglich Mischungsverhältnis von Ameisensäure zu Katalysator, Degradation des Kats, pH-Wert usw. im aktuellen Aufbau nicht messbar oder anders ergründbar ist.

Erschwerend kommt die noch nicht befriedigend reproduzierbare Dosierung kleiner Mengen von Ameisensäure hinzu. Hier ist eine tiefgehende systemanalytische Herangehensweise geboten, um eine funktionsfähige Regelung zu schaffen.

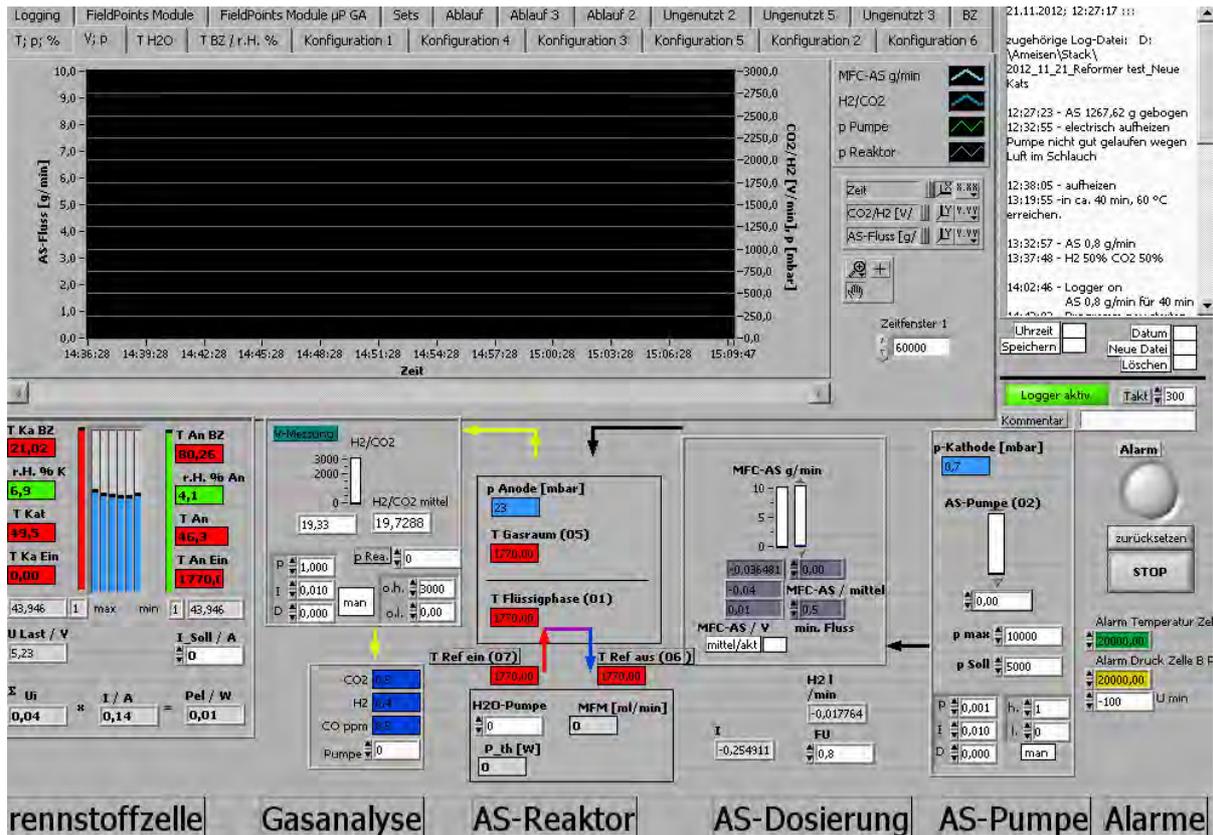


Abbildung 5.19: Bedienoberfläche des MSRT-Systems

Der Betrieb des Systems konnte unter Variation verschiedener Parameter und unterschiedlicher Katalysatorformulierungen durchgeführt werden.

In Abbildung 5.20 sind die Strom-/Spannungs- und Strom-/Leistungs-Kennlinie im H₂-Betrieb und im Betrieb mit Ameisensäure-Produktgas zum Vergleich dargestellt. Leistungsverluste sind gegenüber dem H₂-Betrieb zu erkennen, jedoch sind diese aufgrund des geringeren Wasserstoffpartialdrucks zu erwarten gewesen. Es konnte eine Stackleistung von 65 W über eine Zeit von 8 h ohne erkennbare Leistungsverluste erreicht werden.

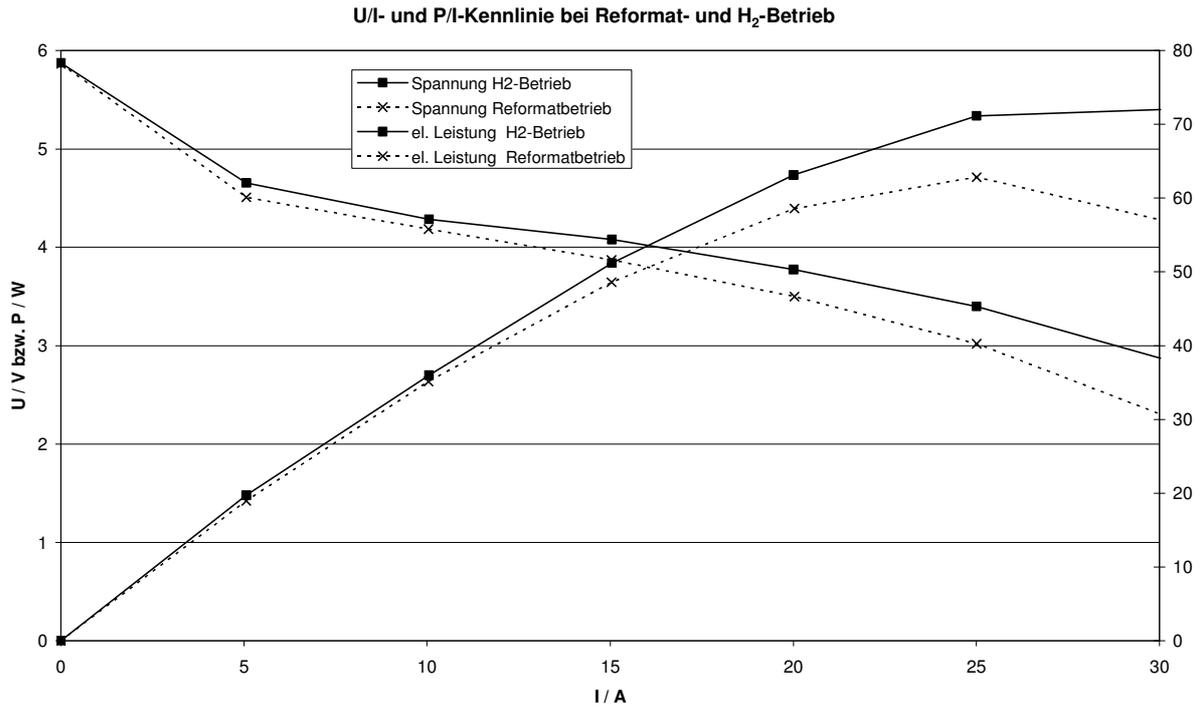


Abbildung 5.20: Strom-/Spannungs- und Strom-/Leistungs-Kennlinie im H₂- und Reformatbetrieb

Zum Vergleich wurde je eine U/I-Kurve mit H₂ und eine mit realem Ameisensäure-Produktgas aus CO₂ und H₂ erstellt, um eine Abschätzung der Leistungsverluste infolge der hohen Beaufschlagung mit Inertgas anstellen zu können. Es ist jedoch gut erkennbar, dass sich diese Verluste gering hielten. Danach ist ein Einbrechen der Spannung festzustellen, was sich darauf zurückführen lässt, dass ab diesem Punkt der Abfall des H₂-Partialdrucks zu stark ins Gewicht fällt.

Ein elektrischer Strom von 25 A und eine elektrische Leistung von 65 W ließen sich kontinuierlich über mehrere Stunden realisieren.

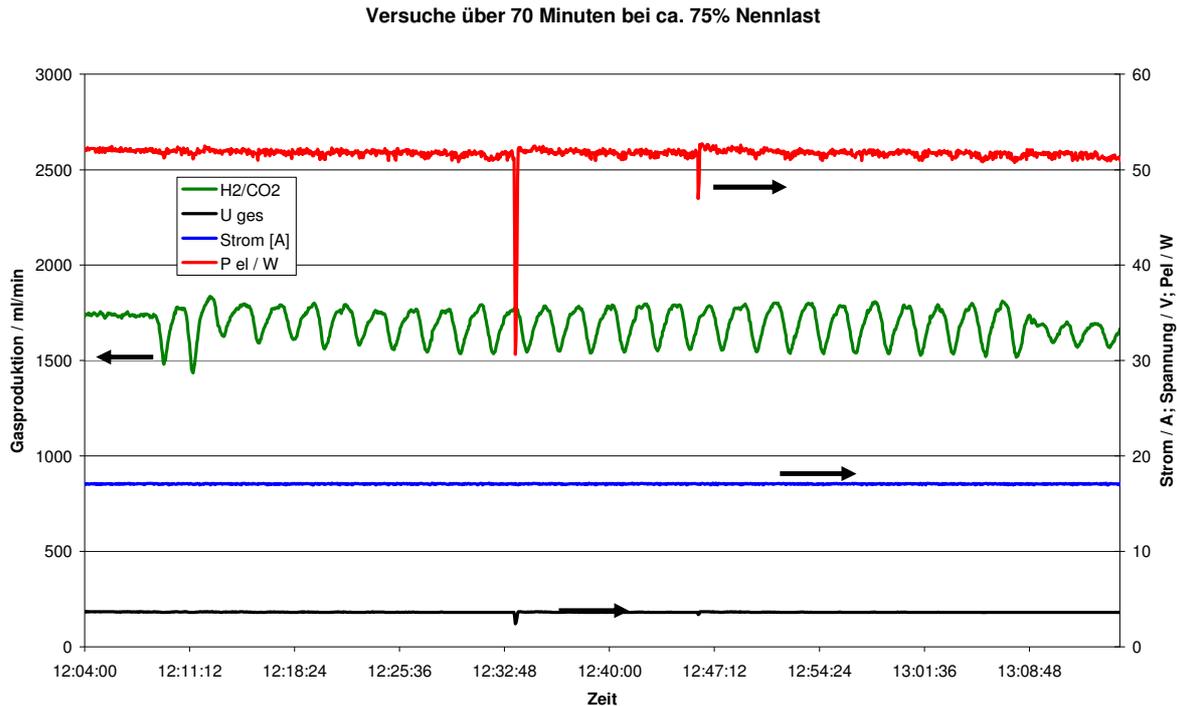


Abbildung 5.21: 70-minütiger Versuch bei 75% Last

In Abbildung 5.21 sind in einem 70minütigen Ausschnitt eines Versuchs bei 75% Nennlast der produzierte Gasvolumenstrom, der Strom, die Spannung und die elektrische Leistung grafisch dargestellt. Gut zu erkennen sind die Schwankungen der Gasproduktion infolge noch nicht geklärter Mechanismen in der Ameisensäure-Reaktion im Reaktor oder der Dosierung der Ameisensäure. Ursachen bzw. Wege zur Beseitigung dieser Phänomene sind noch zu klären, bedürfen aber weiterer Untersuchungen. Des weiteren ist noch nicht klar, ob und in welchem Ausmaße sich diese Fluktuationen auf das dauerhafte Einstellen eines stabilen Arbeitspunktes auswirken und wie sich Lastwechsel bewerkstelligen lassen. Es muss festgehalten werden, dass für eine Automatisierung grundlegende Kenntnisse bezüglich des regelungstechnische Verhaltens der Ameisensäure-Reaktor fehlen.

Insgesamt kann bezüglich des Systembetriebs ein positives Fazit gezogen werden. Der Ameisensäure-Reaktor setzte die ihm zugeführte Ameisensäure im Reaktor kontinuierlich in H₂ und CO₂ um, das entstandene Gas konnte unter vorherigerer Abtrennung von ausgetragenen Amin und anschließender Befeuchtung im Stack in Strom und Wärme umgesetzt werden. Die abgegebene Wärme wurde an den Kühlkreislauf übertragen und zur Aufrechterhaltung der Ameisensäure-Zersetzung genutzt. Verschiedene Lastpunkte ließen sich manuell anfahren und unter ständiger Überwachung konstant halten. Mehrere Stunden des gekoppelten Betriebs ließen sich unter Abgabe von bis zu 65 W_{el} problemlos und ohne erkennbaren Leistungsverlust realisieren.

6 Wissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Bewertung des Gesamtsystems

Die im Projekt erzielten Ergebnisse liefern wichtige Erkenntnisse über das Potenzial der vollständigen Integration eines auf homogener Katalyse basierenden Ameisensäure-Reaktors zur Wasserstoffherstellung und einer Brennstoffzelle zum Zwecke der Stromerzeugung. Es konnte somit eine grundsätzlich neue innovative Möglichkeit der Stromerzeugung aus einem flüssigen Energieträger dargestellt werden. Die Vorteile gegenüber anderen konkurrierenden Systemen zur netzfernen, autarken Energieversorgung sind evident. Die Ameisensäure ist eine etablierte und in großem Maßstab hergestellte Grundsubstanz der chemischen Industrie. Auch ist es langfristig denkbar, einen geschlossenen Kohlenstoffkreislauf auf der Basis katalytischer Hydrierung und Dehydrierung von Ameisensäure, Wasserstoff und Kohlendioxid zu realisieren. Des Weiteren weist Ameisensäure eine nur geringe Toxizität auf. Ameisensäure ist mit vorhandener Infrastruktur für flüssige Energieträger kompatibel.

Das oben beschriebene System ist gegenüber anderen konkurrierenden Systemen bestehend aus H₂-Erzeuger und Brennstoffzelle gekennzeichnet durch eine geringere Systemkomplexität, weil keine aufwändige Gasreinigung und nur niedrige Temperaturen von ca. 60-70°C notwendig sind. Es kommen zwar relativ kostengünstige Katalysatoren zum Einsatz, jedoch ist diesbezüglich noch Kostensenkungspotenzial vorhanden.

Ameisensäure kennzeichnet eine hohe Energiedichte gegenüber Batteriesystemen und hat bei konsequenter Weiterentwicklung das Potenzial dieser bezüglich Systemrobustheit nur wenig nachzustehen. Aufgrund der Verwendung eines flüssig speicherbaren Energieträgers wird jedoch eine wesentlich höhere Betriebsdauer realisierbar sein.

Aufgrund der höheren Effizienz der H₂/O₂-Brennstoffzelle gegenüber der Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) kann bei einem bestimmten Volumen aus Ameisensäure mehr Energie erzeugt werden als aus Methanol, obwohl die volumetrische Energiedichte von Ameisensäure nur etwa die Hälfte von Methanol beträgt. Aus diesem Grund wird die Bauweise des Systems kompakter und somit anwenderfreundlicher als bereits im Einsatz befindliche Direktmethanolbrennstoffzellen. Dieses innovative System führt somit zu Material- und Kosteneinsparung und steigert die Marktfähigkeit kompakter, netzferner Energiebereitstellung mittels PEM-Brennstoffzellentechnologie.

Derartig aufgebaute Brennstoffzellensysteme besitzen ein erhebliches Innovationspotenzial gegenüber bestehenden Lösungen in Bezug auf signifikant längere Betriebszeiten, Systemrobustheit und damit Lebensdauer. Über die Einbindung der Wasserstoffherzeugung aus Ameisensäure in ein integriertes Funktionsmuster und den realen Demonstrationsbetrieb des Gesamtsystems werden

die Anforderungen und Potenziale der Weiterentwicklungen hin zu einem Produkt aufgezeigt.

Die Ergebnisse des Projektes liefern somit eine Produktvorentwicklung, die die Potenziale und Anforderungen zu einem ausgereiften portablen Brennstoffzellensystem im kleinen Leistungsbereich aufzeigen sowie die Funktion des Gesamtsystems demonstrieren. Die Ergebnisse geben kleinen und mittleren Unternehmen den Anstoß sich in vielen thematisch verbundenen Bereichen zu engagieren. Zum Aufbau eines Brennstoffzellen-Systems sind spezielle Peripheriekomponenten für Brennstoffzellen-Systeme und Ameisensäure-Reaktoren notwendig. Diese sind teilweise neu zu entwickeln oder zu adaptieren. Dies geschieht vornehmlich in KMU. Ähnliches gilt für eine abgestimmte Sensorik für beispielsweise Füllstandsmesser oder pH-Wert-Analyse, um eine genauere Kenntnis der Vorgänge im Reaktor zu erlangen und darauf basierend eine stabile Regelung aufzubauen.

Für das Katalysator-System sind leistungsfähige und standfeste Katalysatorsysteme zu entwickeln und zu testen. Auch dieses kann zumindest zum Teil in KMU durchgeführt werden.

Momentan drängen Hersteller wie Truma oder Elcore (beide München) mit Brennstoffzellensystemen auf den Markt. Das hier vorgestellte Konzept bietet sich für die Weiterentwicklung und anschließende Verwertung von Brennstoffzellen-Systemherstellern mit ähnlichem Vermarktungsfokus an. In der Regel handelt es sich dabei ebenfalls um KMU.

Zugleich öffnet das Vorhaben aber auch für innovationsfähige und innovationsbereite Unternehmen einen Zugang zur Entwicklung neuer Produkte und Dienstleistungen soweit diese Unternehmen über entsprechendes Know-how der Grundoperationen verfügen oder sich aneignen.

Die Weiterführung der Entwicklung von kompakten, netzfernen Energiebereitstellungen im Bereich der NT-Brennstoffzelle durch leistungsfähige Unternehmen verschafft diesen einen internationalen Wettbewerbsvorsprung.

Als Anwendungsfälle für ein autarkes Brennstoffzellensystem im kleinen Lastbereich sind zum Beispiel netzferne Ladestationen zum Aufladen von Akkus sowie Überwachungssensorik an Orten, die nur schwer mit öffentlichem Netz erreichbar sind, vorstellbar. Dazu zählen z.B. Messsensorik an Brücken, Umweltmonitoring u.s.w.

Allerdings sind noch weitere Anstrengungen notwendig, um die Vorzüge eines Ameisensäure-Brennstoffzelle-Systems ausschöpfen zu können. So müssen die Vorgänge bei der Ameisensäurezersetzungsreaktion genauer untersucht werden und die Systemkomponenten besser aufeinander abgestimmt werden, um die erwähnte geringere Systemkomplexität wirklich darstellen zu können.

Bei der Formulierung von Katalysatorsystemen gibt es noch Kostensenkungspotenzial, das genutzt werden sollte, um die Konkurrenzfähigkeit gegenüber anderen

Konzepten noch zu steigern. Außerdem sollte weiter nach Alternativen zu Amin als Katalysatorbestandteil gesucht werden. Denn der positive Effekt der relativ geringen Toxizität von Ameisensäure steht den giftigen Eigenschaften von Amin gegenüber, bzw. muss der Austrag dieser Komponente noch wirkungsvoller verhindert werden.

Aus diesem Grunde soll ein Nachfolgeprojekt beantragt werden mit dem Titel:

**Effizienzsteigerung und Kostenoptimierung des integrierten Systems
Ameisensäure-Reaktor/NTPEM-Brennstoffzelle:**

**Mechanistisch-kinetische Charakterisierung der Wasserstofferzeugung aus
Ameisensäure mit Eisen- vs. Rutheniumkatalysatoren und Optimierung von
Betriebsführung und Integrationsgrad**

7 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Die Erfolgchancen für die Verwertung der erzielten Forschungsergebnisse in der Praxis werden aufgrund des hohen innovativen Potenzials des Vorhabens und aufgrund der vorhandenen Kenntnisse der Forschungsstellen als sehr hoch eingeschätzt.

Im Folgenden wird eine tabellarische Übersicht über die planmäßig durchgeführten Transfermaßnahmen gegeben:

Tabelle: Ergebnistransfer in die Wirtschaft während der Projektlaufzeit			
Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum/Zeitraum
Maßnahme A: Präsentationen auf Messen und Workshops	Information von kleinen und mittleren Unternehmen, die sich mit Systembau oder Katalyse beschäftigen.	A1: 18. Energiesymposium, Stralsund – Posterpräsentation A2: Präsentation Zwischenergebnisse als Posterpräsentation bei 5. Workshop "AIF-Brennstoffzellen-Allianz", Duisburg A3: Präsentation erster Zwischenergebnisse auf einer Mitgliederversammlung der Wasserstofftechnologie-Initiative MV A4: Posterpräsentation bei 2nd Indo-German Catalysis Conference, Rostock A5: Posterpräsentation 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker	3.–4.11. 2011 14.07.2010 09.12.2010 19.-22.06. 2011 14.-16. März 2012
Maßnahme B: Veröffentlichung in wissenschaftlichen Fachzeitschriften und Vorträge auf wissenschaftlichen Tagungen	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	B1: Vortrag 19th World Hydrogen Energy Conference, Toronto/Canada B2: 18. und 19. Energiesymposium, Stralsund – Vortrag B3: Wissenschaftliche Publikationen zum Ruthenium- und Eisenkatalysator im Journal Science und Polymer Chemistry	03.-07.07. 2012 3.–4.11.11; 8.–09.11.12 8.07.2011, 20.02.2013
Maßnahme C: Übernahme der Ergebnisse in die akademische Lehre	Information von Studierenden vor Ihrem Eintritt ins	C1: Übernahme der Ergebnisse in die wissenschaftliche Lehre des Lehrstuhls Energietechnik an der Universität Duisburg/Essen sowie in die Vorlesungen im	Ab 10/ 2012

	Berufsleben	Rahmen der Bachelor/Master-Ausbildung, Schwerpunktfach Katalyse, an der Universität Rostock	
Maßnahme D: Projektbegleitender Ausschuss	Die Forschungsergebnisse sollen fortlaufend im PA ausführlich diskutiert werden	D1: Vorstellung des Projektes in Form einer ausführlichen Präsentation durch die beteiligten FS (Kick-Off-Meeting) und Diskussion der geplanten Arbeiten am ZBT in Duisburg	16.11.2011
		D2: Vorstellung der ersten Ergebnisse sowie Diskussion bisheriger Ergebnisse am LIKAT in Rostock	20.06.2012
		D3: Vorstellung aller erzielten Ergebnisse in einer Abschlusspräsentation sowie Diskussion aller Ergebnisse und Erarbeitung gemeinschaftlicher Anknüpfungspunkte für nachfolgende Forschungsarbeiten am LIKAT in Rostock	27.11.2013

Noch geplante spezifische Transfermaßnahmen nach Ende der Projektlaufzeit (voraus. ab 01.12.2012)

Tabelle: Ergebnistransfer in die Wirtschaft nach der Projektlaufzeit			
Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum/Zeitraum
Maßnahme F: Präsentation des Funktionsmusters und/oder Posterpräsentation des BZ-Systems auf Messen und Workshops	Information von kleinen und mittleren Unternehmen, die im Brennstoffzellenbereich tätig sind und/oder sich allgemein mit Systembau beschäftigen. Die Katalyse von Ameisensäure zu Wasserstoff spricht kleine und mittlere Chemiefirmen an.	F1: Posterpräsentation auf dem 15. Jungchemikerforum und Posterpräsentation 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker	06.-09.03.2013 13.-15.03.2013
		F2: Posterpräsentation der wesentlichen Ergebnisse bei Workshop "AIF-Brennstoffzellen-Allianz"	05/2013
		F3: Posterpräsentation der wesentlichen Ergebnisse Innovationstag Mittelstand (BMW, AIF)	07/2013
		F4: Posterpräsentation der wesentlichen Ergebnisse auf der Messe F-Cell (Stuttgart)	11/2013
		F5: Vortragspräsentation der wesentlichen Ergebnisse auf einer	12/2013

		Mitgliederversammlung der Wasserstofftechnologie-Initiative MV F6: Präsentation Ergebnisse als Posterpräsentation bei 6. Workshop "AIF-Brennstoffzellen-Allianz", Duisburg	4/2013
Maßnahme G: Wissenschaftliche Publikationen	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	G1: Vortrag über mögliche Erweiterungen und Möglichkeiten der Katalyse von Ameisensäure und deren Kopplung an ein BZ-System.	07/2013
Maßnahme H: Übernahme der Ergebnisse in die akademische Lehre	Information von Studierenden vor Ihrem Eintritt ins Berufsleben	H1: Übernahme der Ergebnisse in die wissenschaftliche Lehre der Lehrstühle Energietechnik an der Universität Duisburg/Essen sowie in die Vorlesungen im Rahmen der Bachelor/Master-Ausbildung, Schwerpunktfach Katalyse an der Universität Rostock	ab 07/2013
Maßnahme I: Veröffentlichung des Abschlußberichtes auf der Homepage des IUTA	Ergebnistransfer in die Industrie	I1: Der Abschlußbericht des Projektes wird auf der Homepage des IUTA veröffentlicht I2: Veröffentlichung der Forschungsarbeiten auf der Homepage des ZBT und des LIKAT	innerhalb von 6 Monaten nach Projektende

8 Veröffentlichungen

Die hier beschriebenen Ergebnisse konnten während der Projektlaufzeit genutzt werden, um diese bei Konferenzen und Workshops zu präsentieren. Es konnten 5 Vorträge gehalten werden:

- Boddien, H. Junge, M. Beller, WTI Mitgliederversammlung, Rostock, 9. Dezember 2010, Formic Acid – convenient material for liquid hydrogen storage.

- P. Sponholz, D. Mellmann, A. Boddien, F. Gärtner, H. Junge, M. Beller, 18. Energiesymposium, Stralsund, 3. – 4. November 2011, Kontinuierliche Wasserstofferzeugung aus Ameisensäure.
- H. Junge, A. Boddien, D. Mellmann, P. Sponholz, C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, 19th World Hydrogen Energy Conference, Toronto/Canada, 03.-07. Juli 2012, Carbon Dioxide – a suitable material for hydrogen storage.
- D. Mellmann, P. Sponholz, C. Heßke, H. Junge, M. Beller, 19. Energiesymposium 2012, Stralsund, Deutschland, 08.-09. November 2012, Formic Acid – Hydrogen Supply for Low-Temperature Fuel Cells.
- P. Sponholz, D. Mellmann, H. Junge, M. Beller, EPFL Lausanne, 07.12.2012, Formic Acid a promising H₂ storage material.

Weiterhin wurden 4 Poster präsentiert:

- D. Mellmann, A. Boddien, F. Gärtner, P. Sponholz, A. Kammer, H. Junge, M. Beller, 2nd Indo-German Catalysis Conference, Rostock, 19.-22. Juni 2011, Iron-catalyzed Hydrogen Evolution from Formic Acid.
- D. Mellmann, A. Boddien, F. Gärtner, P. Sponholz, A. Kammer, H. Junge, M. Beller, 18. Stralsunder Symposium, Stralsund, 03.-04. November 2011, Iron-catalyzed Hydrogen Evolution from Formic Acid.
- D. Mellmann, A. Boddien, F. Gärtner, P. Sponholz, A. Kammer, H. Junge, M. Beller, 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 14.-16. März 2012, Iron-catalyzed hydrogen evolution from formic acid.
- P. Sponholz, D. Mellmann, H. Junge, M. Beller, 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 14.-16. März 2012, Continuous Hydrogen Generation from Formic Acid.

Aufbauend auf diesen Arbeiten wurden 3 Publikationen geschrieben, welche in referierten Journalen bereits veröffentlicht, angenommen bzw. eingereicht wurden:

- Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Science*, 2011, 333, 1733-1736; Efficient Dehydrogenation of Formic Acid using an Iron Catalyst.
- S. Enthaler, H. Junge, A. Fischer, A. Kammer, S. Krackl, J. D. Epping, Dual Functionality of Formamidine Polymers, as Ligand and as Base, in Ruthenium-catalysed Hydrogen Evolution from Formic Acid, *Polymer Chemistry*, 2013, accepted.
- P. Sponholz, D. Mellmann, H. Junge, M. Beller, A continuous setup for hydrogen production from formic acid, submitted.

9 Verwendung der Zuwendung

9.1 Durchführende Forschungsstellen

Forschungsstelle 1

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)

Carl-Benz-Str. 201

47057 Duisburg

Leiterin der Forschungsstelle: Prof. Dr. rer.nat. A. Heinzl

Projektleiter: Dipl.-Ing. Christian Heßke

www.zbt-duisburg.de

Forschungsstelle 2

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

Albert-Einstein-Straße 29a

18059 Rostock

Tel.: 0381 / 1281-0

Fax: 0381 / 1281-5000

e-mail: info@catalysis.de

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. rer. nat. M. Beller

Projektleiter: Dr. rer. nat. H. Junge

9.2 Forschungsstelle 1 (ZBT)

Die erläuterten Tätigkeitsschwerpunkte aller vom ZBT durchgeführten Arbeitsschwerpunkte wurden von einem wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA A) über 22,75 Monate zu 100 % und einem technischen Mitarbeiter (HPA B) über 9 Monate zu 100 % der regulären Arbeitszeit durchgeführt.

	2010	2011	2012
HPA A (in MM)	0,75	11,5	10,5
HPA B (in MM)		5	4
Studentische Hilfskraft (in Stunden)	12	259	207

Dieser Einsatz liegt innerhalb des Umfangs zu dem bewilligten Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle und wurde in den Erläuterungen zum Einzelfinanzierungsplan ausführlich begründet.

Zur Durchführung der Arbeiten bzw. zum Erreichen des Forschungsziels wurde ein Thermostatisierbad beschafft und im Rahmen des Projektes genutzt.

Es wurden im Zeitraum dieser Berichterstattung von Forschungsstelle 1 keine Dienstleistungen Dritter in Anspruch genommen.

9.3 Forschungsstelle 2 (LIKAT)

Die erläuterten Tätigkeitsschwerpunkte aller vom LIKAT durchgeführten Arbeitsschwerpunkte wurden wie geplant von einem wissenschaftlichen Mitarbeiter HPA A über 24 Monate zu 100 % der regulären Arbeitszeit sowie einem HPA D zu 100 % der regulären Arbeitszeit durchgeführt. Zusätzlich wurde ein Mitarbeiter HPA A nach genehmigten Antrag für 5,5 Monate zur Verstärkung eingesetzt.

	2010	2011	2012
HPA A (in MM)	1	12	16,5
HPA D (in MM)	1	12	14,5

Dieser Einsatz liegt innerhalb des Umfangs zu dem bewilligten Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle zuzüglich der genehmigten personellen Verstärkung entsprechend dem Antrag vom 6.6.2012 und wurde in den Erläuterungen zum Einzelfinanzierungsplan ausführlich begründet. Zusätzlich wurde der Personaleinsatz HPA D kurzzeitig in Übereinstimmung mit dem erhöhten Personalaufwand HPA A kostenneutral erhöht.

Zur Durchführung der Arbeiten bzw. zum Erreichen des Forschungsziels wurde ein Komplettsystem Mikroreaktor beschafft und im Rahmen des Projektes genutzt.

Es wurden im Zeitraum dieser Berichterstattung von Forschungsstelle 2 keine Dienstleistungen Dritter in Anspruch genommen.

10 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Ausgaben über die Haushaltsjahre 2010 bis 2012 waren für die Durchführung der geleisteten Arbeit notwendig und angemessen.

Beispiel bei Änderungen

Die bei ZBT im Haushaltsjahr 2009 angeschaffte Software wurde zur Durchführung der Modellentwicklung und Modellberechnung während der gesamten Projektlaufzeit genutzt.

Die durchgeführten Arbeiten stellten die Umsetzung der im begutachteten und bewilligten Forschungsantrag vorgesehenen Arbeitsschritte dar.

11 Förderhinweis und Danksagung

Das IGF-Vorhaben Nr. 16634 BG des

Zentrums für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH, Duisburg und des
Leibniz-Instituts für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

wurde über die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Für diese Förderung sei gedankt

Die Forschungsinstitute danken außerdem den Teilnehmern aus der Wirtschaft für die Diskussionsbereitschaft und aktive Teilnahme an den Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses, sowie die Unterstützung durch Sach- und Dienstleistungen.

12 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1: Arbeitsbereiche der Forschungsstellen	6
Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der Anlage für die kontinuierlichen Versuche.....	13
Abbildung 4.2: Projekterforderliche Wasserstofferzeugung aus Ameisensäure	15
Abbildung 4.3: Stufenweise Erhöhung der Ameisensäuredosierung und des resultierenden Gasflusses	16
Abbildung 4.4: Langzeitexperiment über 45 Tage bei einer Temperatur von 25 °C und einer Ameisensäuredosierung von 0,78 ml/h	17
Abbildung 4.5: Kontinuierliche Wasserstofferzeugung aus Ameisensäure mit Fe/Phosphin bei 80 °C	19
Abbildung 5.1: NTPEM-Brennstoffzellen-Stack	21
Abbildung 5.2: Temperaturvariationen zwischen 65 °C und 75 °C.....	22
Abbildung 5.3: Temperatureinfluss, 20 A.....	23
Abbildung 5.4: CO ₂ -Einfluss auf den Stackbetrieb.....	24
Abbildung 5.5: Langzeitversuch 12-Zeller.....	24
Abbildung 5.6: Messung der Druckverluste	26
Abbildung 5.7: Aufheizkurven des Stacks.....	27
Abbildung 5.8: Dippstest mit 1 ml Amin	28
Abbildung 5.9: Nafion-Befeuchter der Firma Ansyco	30
Abbildung 5.10: Befeuchtungserschaltung der NTPEM-Brennstoffzelle	30
Abbildung 5.11: Gegenüberstellung Laborbefeuchtung und Hohlfaserbefeuchter	31
Abbildung 5.12: Rohrwendel zur Wärmeübertragung (links); Foto Carbotechsäule (I), Reaktor (r)	35
Abbildung 5.13: Druckverlust des Wasserstroms in der Heizspirale	36
Abbildung 5.14: Versuchsaufbau zur Inbetriebnahme des Ameisensäure-Reaktors.....	37
Abbildung 5.15: Erstinbetriebnahme Reaktor	38
Abbildung 5.16: Gasanalysenwerte bei der Erstinbetriebnahme des Reaktors	39
Abbildung 5.17: Gekoppeltes System, Ameisensäure-Reaktor und NTPEM- Brennstoffzelle	40
Abbildung 5.18: gekoppeltes System aus Ameisensäure-Reaktor und Brennstoffzelle.....	41
Abbildung 5.19: Bedienoberfläche des MSRT-Systems.....	42
Abbildung 5.20: Strom-/Spannungs- und Strom-/Leistungs-Kennlinie im H ₂ - und Reformatbetrieb	43
Abbildung 5.21: 70-minütiger Versuch bei 75% Last	44

13 Anhang

Excel-Auswertung zur Berechnung des Wärmeübergangs des Kühlkreislaufs in die Reaktionszone

	medium	water	Unit
1	flow rate	0,2	l/min
2	minimum pipe diameter(innen)	1,74	mm
	minimum pipe diameter(außen)	3,17	mm
3	pipe length	1,5	m
4	pressure loss	296,3726037	mbar
5	heat transfer from moving liquid to wall, from wall to static liquid		
	Temperature_water_in	75,82	°C
	Temperature_AS	65	°C
	Temperature_inner pipe	74	°C
	Total heat transfer	22,47506627	W
	Temperature_water_out	74,21	°C

V	average volumetric flow rate	3,33333E-06	m ³ /s
V	average flow velocity	1,402524938	m/s
Di	pipe diameter_innen	0,00174	m
Do	pipe diameter_außen	0,00317	m
r.i	pipe radius_in	0,00087	m
r.o	pipe radius_out	0,001585	m
v	fluid kinetic viscosity	0,000000413	m ² /s
λ	friction factor(Re<2300)	0,010831041	
	friction factor(2300<Re<10^6)	0,035751909	
H	Verlusthöhe	3,093188342	(m)
L	pipe length	1,5	m
g	gravitational accelation	9,8	m/s ²
A	pipe cross sectional area	2,37667E-06	m ²
Delta_p	pressure loss	29637,26037	[kg/(ms ²)
β	1/((T ₀ +T _{amin})/2)	0,014408798	
ρ_amine	density	744	kg/m ³
cp_amine	heat capacity	1760	J/(kg K)
μ_amine	dynamic viscosity	0,198	kg/(m sec)
k_amine	thermal conductivity	0,1357	W/(m K)
ΔT	Temperature difference btn Amine and outer pipe	8,804082794	K
h _i	Wärmeübergangskoeffizient (water-> wall)	11138,72772	W/(m ² ,K)
h _o	Wärmeübergangskoeffizient (wall-> AS)	142,7183472	W/(m ² ,K)
Rs	thermal resistance of the steel for unit length	0,001768832	(m,K)/W
Ri	thermal resistance of inside the coil for unit length	0,016431814	(m,K)/W
Ro	thermal resistance of outside the coil for unit length	0,70393293	(m,K)/W
Ti	Temperature_inner pipe	73,80556818	°C
To	Temperature_outer pipe	73,80408279	°C
Uo	Overall heat transfer coefficient	139,1212756	W/(m ² ,K)

Heat transfer from moving water in a spiral to still water

Re (Volumetric flow rate, pipe hydraulic diameter)/(kinetic viscosity, pipe cross section:

Re 5908,942836

Darcy-Weisbach equation

H $\lambda L v^2 / (d 2g)$

(friction factor, pipe length, flow velocity²)/(pipe diameter, 2, gravity accelation)

Konakov Equation (2300<Re<10⁶)

$\lambda 1/(1.8 \cdot \log Re - 1.5)^2$

Nu(1,5<Pr<500, 3000<Re<10⁶)=0,023(Re^{0,87}-280)Pr^{0,4}

28,50203859

h_i Nu*heat conductivity/diameter_in

11138,72772

Heat transfer from heated spiral to static amine

(g,β,ρ²,Cp)/(μ,k)

5119969003 1/(m³ K)

GrPr d³*ΔT*B62

1435,916666

Nu 3,333951073

h_o 142,7183472

Rs ln(r.o/r.i)/2?k

0,001768832

Ri 1/(h_i²?ri)

0,016431814

Ro 1/(h_o²?ro)

0,70393293

U 139,1212756

water						Thermal Conductivity [W/(mK)]	Prandtl's No.
Density	Cp	Viscosity Dynamic	Kinematic				
Temp / °C	kg/m3	J/(gK)at 100kPa	(N s/m2)x10-3	(m2/s)x10-6			
40	992,2	4,1785	0,653	0,658			4,34
50	988,0	4,1806	0,547	0,553			3,56
60	983,2	4,1843	0,467	0,475			2,99
70	977,7	4,1895	0,404	0,413		0,604	2,56
80	971,8	4,1963	0,355	0,365			2,23
98						0,68	1,76
N,N-Dimethylhexylamine, C8H19N, 129.243 g/mol							
25	744	1,76	0,198			0,1357	
Steel							54