

Florian Ernst Nigbur

# **Ammoniak-Cracker zur Brenngasversorgung von Brennstoffzellen**

Experimentelle und simulative  
Untersuchungen



**Cuvillier Verlag Göttingen**  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



**Ammoniak-Cracker zur Brenngasversorgung von Brennstoffzellen –  
Experimentelle und simulative Untersuchungen**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und  
Verfahrenstechnik der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Florian Ernst Nigbur

aus

Oberhausen

Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzel

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Simon

Tag der mündlichen Prüfung: 03.08.2021









## Vorwort

Diese Dissertation entstand während meiner Zeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Energietechnik an der Fakultät für Ingenieurwissenschaften der Universität Duisburg-Essen. Für die Forschungsmöglichkeit sowie die Betreuung der Arbeit möchte ich mich herzlichst bei Frau Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinkel bedanken. Ebenfalls bedanke ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Simon für die Übernahme des Korreferates.

Im Besonderen danke ich Herrn Dr.-Ing. Jürgen Roes für die vielen motivierenden Gespräche, eine stets freundschaftliche Zusammenarbeit, konstruktive Diskussionen und richtungsweisende Ratschläge. Die sehr angenehme und motivierende Arbeitsweise am Lehrstuhl hat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Dafür möchte ich mich bei allen meinen derzeitigen und ehemaligen Arbeitskollegen, besonders bei meinem Büronachbarn Herrn M.Sc. Stephan Martin und meinem ehemaligen Büronachbarn Herrn Dr.-Ing. Felix Kunz für die stets angenehme Atmosphäre und viele hilfreiche Diskussionen, bedanken. Für wertvolle fachliche Diskussionen bedanke ich mich bei Herrn M.Sc. Aleksej Jasincuk. Weiterhin gilt mein besonderer Dank Herrn Dr.-Ing. Nicolas Witte-Humperdinck für viele gemeinsame Wochenendschreibwerkstätten und zusammen mit Herrn M.Sc. Jan Scheipers und Herrn M.Sc. Christian Thommesen für spannende fachliche Diskussionen, die aufgrund unserer gemeinsamen Ausgründung Lagom.Energy GmbH weit über das Thema der vorliegenden Arbeit hinausgingen. Außerdem bedanke ich mich bei allen Studenten, die durch die Erstellung von Bachelor- und Masterarbeiten einen Beitrag zum Gelingen der vorliegenden Dissertation geleistet haben. Die Arbeiten sind hinter dem Literaturverzeichnis aufgelistet.

Einen Teil meiner Zeit am Lehrstuhl für Energietechnik arbeitete ich im Projekt *Alkammonia*, das sich mit der Entwicklung eines alkalischen Brennstoffzellensystems mit Ammoniak-Cracker beschäftigte. Ich bedanke mich bei allen Projektpartnern für die engagierte Zusammenarbeit und bei der Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU) für die finanzielle Förderung des Projekts. Weiterhin bedanke ich mich beim Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) für die Möglichkeit der Mitarbeit im derzeit andauernden Projekt *NH3toH2*.

Im Rahmen dieser Projekte und darüber hinaus habe ich eng mit dem Zentrum für Brennstoffzellen Technik GmbH (ZBT) zusammengearbeitet. Die experimentellen Arbeiten wurden im Labor des ZBT zusammen mit dem Team des ZBT durchgeführt. Dafür möchte ich allen Beteiligten, insbesondere Herrn Dipl.-Ing. Michael Steffen, Leiter der Abteilung Energieträger und Prozesse, und Herrn Dipl.-Ing. Alexander Kvasnicka, meinen Dank aussprechen.

Als assoziierter Kollegiat im DFG-Graduiertenkolleg *Integrierte Energieversorgungsmodul* für *straßengebundene Elektromobilität (mobilEM)* erhielt ich die Möglichkeit, mich mit der Verwendung von Ammoniak als Kraftstoff für Range Extender auseinanderzusetzen sowie transdisziplinäre Kenntnisse zu erwerben. Hierfür möchte ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) herzlichst bedanken.

Der Erfolg dieser Arbeit wurde überhaupt erst durch die uneingeschränkte Unterstützung meiner Familie und insbesondere meiner Eltern Irmgard und Ernst Nigbur möglich. Ihnen möchte ich dafür ganz besonders danken. Meiner Freundin Santa Müller danke ich für ihr Verständnis, ihren Rückhalt und ihre Geduld.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbolverzeichnis</b> .....	<b>VIII</b>
Lateinische Buchstaben.....	VIII
Griechische Buchstaben.....	X
Indizes.....	XI
Abkürzungen.....	XII
<b>Hinweise</b> .....	<b>XV</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>XVII</b>
<b>1    Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1    Motivation.....	1
1.2    Aufbau der Arbeit.....	2
<b>2    Technologischer Hintergrund</b> .....	<b>4</b>
2.1    Brennstoffzellen.....	4
2.2    Ammoniak.....	9
2.2.1    Konventionelle und alternative Herstellungsverfahren.....	10
2.2.2    Ammoniak als Energieträger und -speicher.....	13
2.2.3    Wasserstoff und Ammoniak – eine Effizienzbetrachtung.....	18
2.3    Ammoniak-Cracker.....	21
2.3.1    Theoretische Grundlagen.....	21
2.3.2    Wärmebereitstellung.....	24
2.3.3    Thermodynamische Bewertungskriterien und -methoden.....	26
<b>3    Katalysatoren und Kinetik</b> .....	<b>31</b>
3.1    Katalysatorscreening.....	31
3.1.1    Katalysatorvorauswahl.....	32
3.1.2    Teststand mit Integralreaktor.....	36
3.1.3    Ergebnisse und Diskussion.....	38
3.2    Kinetik des Ammoniakcrackens.....	42
3.3    Parameterschätzung.....	45
3.3.1    Teststandsmodifikationen und Messungen.....	46
3.3.2    Auswertung und Modellfehler.....	49
3.3.3    Differenzielle Auswertung integraler Messungen (DAIM).....	54
3.3.4    Ergebnisse.....	59
3.4    Einfluss des Katalysators auf den Crackerwirkungsgrad.....	60
<b>4    Modellierung und Simulation des Ammoniakcrackens</b> .....	<b>63</b>
4.1    Ammoniak-Crackermodule.....	63

VI



4.1.1	Stand der Technik.....	63
4.1.2	ZBT-Cracker .....	65
4.2	Mathematische Beschreibung.....	66
4.2.1	Stoffeigenschaften .....	66
4.2.2	Wärmeübertragung .....	70
4.2.3	Massen- und Stofftransport .....	72
4.2.4	Impulsleichung .....	73
4.2.5	Turbulenzmodell.....	74
4.3	Modellierung und Simulationen.....	77
4.3.1	Referenzmodell und Validierung .....	77
4.3.2	Modellierung eines Ringspaltcrackers.....	81
4.3.3	Simulationsergebnisse .....	83
4.3.4	Parametervariationen .....	84
<b>5</b>	<b>Brennstoffzellensysteme mit Ammoniak-Cracker .....</b>	<b>95</b>
5.1	Eignung von Brennstoffzellen.....	95
5.2	Brennstoffzellensysteme.....	98
5.3	Modellierung und Simulation.....	101
5.3.1	Modellbildung .....	101
5.3.2	Ergebnisse .....	104
5.3.3	Fazit.....	111
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>112</b>
<b>7</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>115</b>
7.1	Stoffeigenschaften .....	115
7.2	Sicherheit.....	121
7.3	Annahmen, Energiebedarfe und Wirkungsgrade bei der Nutzung von Ammoniak und Wasserstoff als Energieträger.....	121
7.4	T- $\dot{Q}$ -Diagramm Cracker.....	124
7.5	Modellfehler durch polytropen Reaktorbetrieb .....	124
7.6	Bruttoreaktionsgleichungen der Verbrennung unterschiedlicher Brennstoffe .....	125
7.7	Ergänzung Simulationsergebnisse.....	125
	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>127</b>
	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>131</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>134</b>



# Symbolverzeichnis

## Lateinische Buchstaben

$a, b, c$	Teilordnungen einer Reaktion
$a_{1,i}, a_{2,i}, \dots$	Koeffizienten
$A_i, B_i, \dots$	Koeffizienten
$A$	präexponentieller Faktor, Fläche
$b$	Breite
$B$	Brennerleistung
$c$	Konzentration
$c_F$	Forchheimer Parameter
$c_p$	spezifische isobare Wärmekapazität
$\bar{c}_p$	mittlere spezifische isobare Wärmekapazität
$C$	Konstante
$C_p$	Wärmekapazitätsstrom
$d$	Durchmesser
$E$	Eduktleistung
$E_A$	Aktivierungsenergie
$f_n$	relative Abweichung der simulierten von der gemessenen Stoffmenge
$f_\beta$	Hilfsgröße
$f_\beta^*$	Hilfsgröße
$F$	Faraday-Konstante, Filter, Gesamtfehler, Eduktstoffmengen- oder Volumenstrom
$F_{ij}$	Korrekturfaktor für entsprechende Stoffkombination
$g$	Gravitationsbeschleunigung
$g_p$	relativer Teilfehler aufgrund Partialdruck
$g_T$	relativer Teilfehler aufgrund Temperatur
$G$	Gibbs-Energie, Modellfehler, Einstrahlungsintensität
$h$	spezifische Enthalpie, Höhe
$h_B$	Bildungsenthalpie
$\Delta h_R$	Reaktionsenthalpie
$\Delta h_R^0$	Standardreaktionsenthalpie
$H_i$	Heizwert
$H_s$	Brennwert
$I$	elektrischer Strom, Einheitsmatrix, Strahlungsintensität
$I_T$	Turbulenzintensität
$I_S$	Strahlungsintensität des schwarzen Körpers
$j$	Scheibe, relative Massenstromdichte
$k$	Geschwindigkeitskonstante, Wärmedurchgangskoeffizient, turbulente kinetische Energie
$\bar{k}_{MPi}$	mittlerer Wärmedurchgangskoeffizient für den Messpunkt $i$
$k_G$	Absorptionskoeffizient des Gases
$K_{GGW}$	Gleichgewichtskonstante
$l$	Rohrlänge



$l_{\text{mix}}$	turbulente Mischungsweglänge
$l_{\text{W}}$	Wandabstand
$L$	Länge
$L_{\text{T}}$	turbulente Längenskala
$L_{\text{stö}}$	stöchiometrischer Luftbedarf
$m$	Masse, Reaktionsordnung
$\dot{m}$	Massenstrom
$M$	Metallkation, molare Masse
$n$	Stoffmenge, Normalenvektor, Ordinatenabschnitt
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom
$n_{\text{B}}$	Brechungsindex
$N$	Anzahl der beteiligten Stoffe
$p$	Druck
$p_i$	Partialdruck einer Komponente $i$
$P$	Leistung, Pumpe
$P_{\text{k}}$	Produktionsterm
$P_{\text{NH}_3}$	heizwertbezogene Ammoniakleistung
$P_{\text{H}_2}$	heizwertbezogene Wasserstoffleistung
$\dot{q}$	Wärmestromdichte
$\dot{Q}$	Wärmestrom, Wärmestrom pro Kubikmeter
$\dot{Q}_{\text{t}}$	transferierter Wärmestrom
$\dot{Q}_{\text{Z}}$	Wärmesenke im Zuleitungsbogen
$\dot{Q}_{\text{V}}$	Wärmeverlust
$\dot{Q}_{\text{Br}}$	Brennerleistung
$r$	auf Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit, Radius
$R$	Reaktionsgeschwindigkeit, Reformierleistung
$R^2$	Bestimmtheitsmaß
$R_{\text{u}}$	universelle Gaskonstante
$R_{\text{s}}$	spezifische Gaskonstante
$s_{\text{gl}}$	gleichwertige Schichtdicke
$S_{ij}$	Tensor
$t$	tangential
$T$	Temperatur in K
$\Delta T$	Temperaturdifferenz
$\overline{\Delta T}$	mittlere Temperaturdifferenz
$\Delta T_{\text{log}}$	mittlere logarithmische Temperaturdifferenz
$\Delta T_{\text{ges}}$	Gesamtemperaturabweichung
$u$	Geschwindigkeitsvektor
$u_x, u_y, u_z$	Komponenten des Geschwindigkeitsvektors
$U$	elektrische Spannung
$U_{\text{A}}$	Aktivierungs- oder Durchtrittsüberspannung
$U_{\text{D}}$	Diffusions- oder Konzentrationsüberspannung
$U_{\text{R}}$	Widerstandsüberspannung
$U_{\text{Ref}}$	Referenzgeschwindigkeitsskala
$v$	Volumenanteil, Geschwindigkeit
$v_{\text{R}}$	Raumgeschwindigkeit



$V$	Volumen
$\dot{V}$	Volumenstrom
$V_m$	molares Volumen
$V_n$	Normvolumen
$w$	Massenanteil
$W$	Katalysatormasse
$x$	Stoffmengenanteil
$X$	Umsatzgrad
$z$	Ladungszahl, Scheibenzahl

## Griechische Buchstaben

$\alpha$	Gewichtungsfaktor, Koeffizient
$\alpha_p$	Ausdehnungskoeffizient
$\beta^*$	Koeffizient
$\beta_0$	Koeffizient
$\beta_0^*$	Koeffizient
$\varepsilon$	Dissipationsgeschwindigkeit der turbulenten kinetischen Energie
$\varepsilon_G$	Emissionsgrad Gas
$\varepsilon_p$	Porosität
$\varepsilon_W$	Emissionsgrad Wand
$\eta$	Wirkungsgrad
$\vartheta$	Temperatur in °C
$\kappa$	Permeabilität
$\lambda$	Luftzahl, Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_{\text{eff}}$	effektive Wärmeleitfähigkeit
$\mu$	dynamische Viskosität
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient
$\pi$	Kreiszahl
$\rho$	Dichte
$\rho_{\text{Sch}}$	Schüttdichte
$\rho_{\text{Kat}}$	Katalysatorpellettdichte
$\sigma$	Stefan-Boltzmann-Konstante, Koeffizient
$\sigma_S$	Streukoeffizient
$\sigma^*$	Koeffizient
$\tau$	Verweilzeit, viskoser Spannungstensor
$\omega$	spezifische Dissipationsrate der kinetischen Energie
$\Omega$	Richtung
$\Omega_{ij}$	Tensor

X



## Indizes

1, 2, ...	Laufindizes
aus	Austritt
adi	adiabat
adiabat	adiabat
aq	wässrige Lösung
A	Außenspalt
Arg	Anodenrestgas
brutto	Bruttowert
B	Brennkammer
Bedarf	Bedarf
Br	Brennstoff
Cr	Cracker
Dampf	Dampf
ein	Eintritt
el	elektrisch
erf	erforderlich
ext	extern
Ed	Edukt
Eigen	Eigenbedarf
fl	flüssig
Fg	Frischgas
g	gasförmig
ges	gesamt
Gem	Gasgemisch
GGW	Gleichgewicht
heiß	heiß
H	Heizschale, Hülse
Hohl	Hohlraum
i	Intervall, Spezies, Laufindex
ideal	ideal
I	Innenspalt
Ini	Initialisierung
j	Scheibe, Spezies, Laufindex
kalt	kalt
klass.	klassisch
krit	kritisch
K	Kühlleistung, Kugel, Katalysatorschüttung
Kat	Katalysator
Konvektion	Konvektion
L	Leerrohr
Lei	Wärmeleitung
Lu	Luft
min	minimal
mix	Mischung



Mess	Messung
MPi	Messpunkt i
n	Endwert
netto	Nettowert
Pfad	Pfad
Pr	Produkt
Prod	Produkt
Q	Querschnittsfläche
rev	reversibel
R	Reaktionsenthalpie
Ref	Referenz
Rg	Rauchgas
s	Festkörper
stö	stöchiometrisch
stro	stromaufwärts
Schm	Schmelzpunkt
Sied	Siedepunkt
Sim	Simulation
Stack	Stack
Str	Strahlung
Strahlung	Strahlung
tat	tatsächlich
th	thermisch, thermoneutral
um	umgesetzt
Verdampfung	Verdampfung
Verl	Verlust
W	Wand
z	Endwert
Z	Zylinder

## Abkürzungen

AC	Aktivkohle
AEC	Ammonia Electrolytic Cell
AFC	Alkalische Brennstoffzelle
ATR	autotherme Reformierung
Bez.	Bezeichnung
BTS	Basissendeempfängerstationen
BZ	Brennstoffzelle
CCGT	Gas- und Dampf(kraftwerk)
CEM	Polymerkationenaustauschermembran
CNT	Kohlenstoffnanoröhre
CPU	Zentrale Verarbeitungseinheit
CT	Kondensatbehälter
DAIM	differenzielle Auswertung integraler Messungen



DAP	Diammoniumhydrogenphosphat
DEF	Diesel exhaust fluid
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DMFC	Direktmethanolbrennstoffzelle
DPS	Differenzdrucksensor
el.	elektrisch
EA	Evolutionärer Algorithmus
FC	fuel cell
FCH JU	Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking
FFT	schnelle Fourier-Transformation
FU	Brennstoffausnutzung
GA	Gasanalysegerät
GDGL	Gewöhnliche Differentialgleichung
GDL	Gasdiffusionslage
<i>GHSV</i>	Raumgeschwindigkeit, volumenbezogen
GMRES	generalized minimal residual method
GRG	generalisierte reduzierte Gradientenmethode
GRK	Graduiertenkolleg
GWP	Treibhauspotenzial
GuD	Gas- und Dampf(kraftwerk)
HGS	Hydrogen Generation System
HT	Hochtemperatur
HX	Wärmeübertrager
inkl.	inklusive
IETD	industrial efficiency technology database
IrMMO	Iridium Mischmetalloxid
ISO	Internationale Organisation für Normung
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LAS	Flüssigkeitsalarmsensor
LET	Lehrstuhl für Energietechnik, Universität Duisburg-Essen
LKW	Lastkraftwagen
LP	lineare Programme
LPG	Autogas
LT	Niedertemperatur
Luvo	Luftvorwärmung
MAP	Monoammoniumphosphat
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
MCFC	Schmelzkarbonatbrennstoffzelle
MFC	Massendurchflussregler
MP	Messpunkt
MPz	Anzahl der Messpunkte
MS	Microsoft
MUMPS	multifrontal massively parallel sparse direct solver
NC	im Normalzustand geschlossen
NRW	Nordrhein-Westfalen



NT	Niedertemperatur
ODP	Ozonabbaupotenzial
OU	Sauerstoffausnutzung
P2A	Power-to-Ammonia
PAFC	Phosphorsäurebrennstoffzelle
PARDISO	parallel direct solver
PEFC	Polymerelektrolytbrennstoffzelle
PEM	Polymerelektrolytbrennstoffzelle
PEMFC	Polymerelektrolytbrennstoffzelle
PID	Proportional-Integral-Differenzial(-Regler)
PIR	Drucksensor
POX	partielle Oxidation
PRV	Überdruckventil
PSA	Druckwechsel-Adsorption
R717	Kältemittel Ammoniak
RANS	Reynolds-gemittelte Navier-Stokes(-Gleichung)
Rota	Schwebekörper-Durchflussmesser
RTE	radiative transfer equation
RI	Rohrleitungs- und Instrumenten(fließschema)
SCR	selektive katalytische Reduktion
SNCR	selektive nichtkatalytische Reduktion
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle
SOFC-O	SOFC mit sauerstoffionenleitendem Elektrolyten
SOFC-H	SOFC mit protonenleitendem Elektrolyten
SPL	Sicherheitstemperaturbegrenzer
SSAS	solid state ammonia synthesis
STL	Sicherheitstemperaturbegrenzer
SV	Magnetventil
TI	Thermoelement
TOF	Wechselzahl
UAN	Ammoniumnitrat-Harnstoff-Lösung
UV	Ultraviolettstrahlung
WHSV	Raumgeschwindigkeit, massebezogen
WRI	World Resources Institute
WT	Wasserabscheider
ZBT	Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5



## Hinweise

In dieser Dissertation werden Quellenangaben mit numerischen Verweisen in eckigen Klammern am Satzende vor dem Satzzeichen gesetzt, wenn sich die Quelle auf den genannten Satz bezieht. Die Quellenangabe steht in genannter Form hinter dem Satzzeichen, wenn sie sich auf den gesamten davorliegenden Absatz bezieht, und sie befindet sich innerhalb des Satzes, wenn auf die Quelle selbst verwiesen wird oder aber der direkte inhaltliche Zusammenhang, z. B. ein Zahlenwert, eindeutig erkennbar ist.

Die Quellenangaben aller in der vorliegenden Arbeit genannten Bildungs- und Reaktionsenthalpien sowie Heiz- und Brennwerte etc. sind im Anhang in Abschnitt 7.1 gegeben. Hierauf wird innerhalb der Arbeit nicht mehr separat verwiesen.

Zitierte Literaturwerte werden unter Umständen einer Umrechnung der Einheiten und einer Rundung unterzogen.

Teilinhalte der vorliegenden Arbeit sind in

- [1] **Nigbur, F.; Heinzl, A.; Roes, J.; Steffen, M.; Kvasnicka, A.:** *Ammonia Cracking for Hydrogen Production for Fuel Cells*, Proceedings (zugänglich für Teilnehmer der Veranstaltung) und Vortrag (Nigbur, F.), 5<sup>th</sup> mobilEM Colloquium, RWTH Aachen, 56-62, 2018,
- [2] **Nigbur, F.:** *Energy Efficiency Comparison: Green Ammonia (NH<sub>3</sub>) and Hydrogen (H<sub>2</sub>) as fuel*, Poster, 6<sup>th</sup> mobilEM Colloquium, RWTH Aachen, 05.11.2019,
- [3] **Nigbur, F.:** Simulation eines Ammoniak-Crackers, Comsol Day, Präsentation, Teilnahme nur für Angehörige der Universität Duisburg-Essen möglich, Duisburg, 20.02.2020 und
- [4] **Nigbur, F.:** *Multiphysics Modelling and Simulation of an Ammonia-Cracker*, Poster, 7<sup>th</sup> mobilEM Colloquium, RWTH Aachen, 27.10.2020

enthalten.

In Kapitel 5 bestehen insbesondere thematische und teils auch inhaltliche Überschneidungen mit meiner Master-Arbeit:

- [5] **Nigbur, F.:** *Thermodynamische Optimierung eines Brennstoffzellen-Systems mit Ammoniak-Cracker und Alkalischer Brennstoffzelle*, unveröffentlichte Master-Arbeit und hochschulöffentliches Kolloquium, 01.2014.

Alle in dieser Arbeit beschriebenen experimentellen Arbeiten wurden am Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT) in Duisburg durchgeführt. Hierbei durfte ich das Team des ZBT unterstützen. Einige Abbildungen und Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind ebenfalls in der Präsentation von Herrn Dipl.-Ing. Michael Steffen, Abteilungsleiter Energieträger und Prozesse vormals Gasprozesstechnik am ZBT, enthalten:



- [6] **Steffen, M.:** *Non-electrically heated ammonia cracker module for fuel cell systems*, Präsentation, NH3 Event 2018, Rotterdam, Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH, 17.-18.05.2018.

Während meiner Forschungstätigkeit am Lehrstuhl für Energietechnik wurden Bachelor- und Masterarbeiten von Frau Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzl und Herrn Dr.-Ing. Jürgen Roes betreut und geprüft und von mir mitbetreut. Einzelne Ergebnisse dieser studentischen Arbeiten können in die vorliegende Dissertation eingeflossen sein. Die von mir mitbetreuten Arbeiten mit thematisch relevantem Bezug sind hinter dem Literaturverzeichnis aufgeführt.



## Kurzfassung

Insbesondere der Klimawandel führt dazu, dass weltweit Maßnahmen zur erheblichen Verringerung des Ausstoßes klimaschädlicher Gase umgesetzt werden müssen. Ammoniak ( $NH_3$ ) ist ein kohlenstofffreier Energieträger, der nicht nur lokal nahezu frei von schädlichen Emissionen wiederverstromt werden kann, sondern auch als sogenannter grüner Ammoniak mit regenerativer Energie aus Luft und Wasser erzeugt werden kann. Dabei offeriert Ammoniak eine höhere volumetrische Energiedichte als Druck- und Flüssigwasserstoff. Es zählt mit 180 Millionen Tonnen pro Jahr [7] zu den am meisten produzierten Chemikalien weltweit. Daher sind der Transport und die Verwendung trotz vorhandener Toxizität seit vielen Jahrzehnten Stand der Technik.

Eine Reihe von Energiewandlern kann Ammoniak prinzipiell als Brennstoff nutzen. Dazu ist es je nach Technologie nötig, Ammoniak möglichst vollständig oder teilweise zu cracken. Dazu können Cracker, chemische Reaktoren, die die Zerlegung des Ammoniaks in ein Wasserstoff-Stickstoff-Gasgemisch ermöglichen, verwendet werden. Ammoniakversorgte Brennstoffzellensysteme mit konventionellen Niedertemperatur-Brennstoffzellen sind auf möglichst geringe Restammoniakanteile im Brenngas und gegebenenfalls auf eine vorherige Gasreinigung angewiesen. Die vorliegende Arbeit untersucht verschiedene Aspekte von Ammoniak-Crackern, die für die Kopplung mit Brennstoffzellen geeignet sind.

Neben der Darstellung des technologischen Hintergrunds von Brennstoffzellen, der konventionellen und alternativen Synthese von Ammoniak und theoretischen Grundlagen von Ammoniak-Crackern erfolgt ebenso ein Vergleich der Effizienz der Nutzung von Wasserstoff und Ammoniak als Energieträger. Zur Qualifizierung eines Katalysators für die Verwendung in einem Ammoniak-Cracker wird ein experimentelles Screening durchgeführt und ausgewertet. Für einen ausgewählten Katalysator werden geeignete Messungen vorgenommen, die für die nachfolgende Parameterschätzung eines reaktionskinetischen Modells herangezogen werden.

Am Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT) wird ein Ammoniak-Cracker entwickelt. Hierfür erfolgt die dreidimensionale Multiphysik-Modellbildung des insbesondere die Brennkammer und die Reaktionszone einschließenden Teils des Crackers. Die Beschreibung der Kinetik erfolgt durch das reaktionskinetische Modell respektive durch die ermittelten Parameter. Anhand eines Vergleichs von Simulations- mit Messergebnissen wird das Modell validiert. Mit dem zweidimensionalen Simulationsmodell eines Ringspaltreaktors mit Beheizung durch einen innenliegenden Brenner werden simulative Untersuchungen durchgeführt, die Aussagen über den Einfluss ausgewählter Parametervariationen ermöglichen.

Ammoniak-Cracker können mit Brennstoffzellen zu Gesamtsystemen verschaltet werden. Die Eignung verschiedener Brennstoffzellentypen auf ammoniakhaltiges Brenngas wird eruiert. In prozesssimulationsgestützten Untersuchungen wird der Einfluss relevanter Parameter insbesondere hinsichtlich der Effizienz des Gesamtsystems analysiert.