

Experimentell-theoretische Untersuchungen zur Optimierung eines SOFC-Systems mit Anodengasrezirkulation

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieurin/Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

M. Sc. Marlene Johanna Fischer

2022

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac
2. Referent: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Köhler
Tag der Promotion: 17.06.2022

Zusammenfassung

In Zeiten zunehmender Rohstoffknappheit und fortschreitendem Klimawandel zeigt sich ein starker Trend im mobilen Sektor hinsichtlich Alternativen in der Energiebereitstellung. [14, 52] Die Solid-Oxide-Fuel-Cell (SOFC)-Technologie kann mit einem elektrischen Wirkungsgrad von über 50 % eine unmittelbare wirtschaftliche Alternative zu handelsüblichen Dieselgeneratoren (< 40 % elektrischer Wirkungsgrad) darstellen. [51] Die Realisierung hocheffizienter Systeme durch Kombination eines SOFC-Systems mit der Reformierung höherer Kohlenwasserstoffe ist mit einigen technischen Herausforderungen verbunden, für die es Lösungen zu finden gilt.

Das hohe Marktpotential und die Flexibilität des Systemdesigns wird in dieser Arbeit durch die Identifikation von verfahrenstechnischen Optimierungsmöglichkeiten mittels einer experimentell-theoretischen Analyse verdeutlicht. Einem Überblick über die Komponenten eines hocheffizienten SOFC-Systems mit Anodengaszirkulation folgt die Darstellung der softwarebasierten Modellierung. Das Modell wird mit Hilfe vorliegender experimenteller Versuchsdaten aus dem Fördervorhaben „Schiffsintegration Brennstoffzelle“ (SchIBZ) im Rahmen des „Nationalen Innovationsprogramms Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie“ (NIP) validiert. Im Zuge des Vorhabens wurde ein skalierbarer 50 kW Versuchsträger entwickelt, der für die maritime Anwendung zugelassen ist und zu Demonstrationszwecken an Land betrieben wird. Als Energieträger dient schwefelarmer Diesel, welcher bei unter 600 °C in einem Reformer in ein Synthesegas umgesetzt und der Brennstoffzelle zugeführt wird. Auf der Modellierung des Versuchsträgers aufbauend werden unterschiedliche Betriebskonzepte in Abhängigkeit des Temperaturniveaus der Rezirkulation diskutiert. Die theoretische Analyse der Betriebskonzepte zeigt, dass im Zuge einer Temperatursteigerung der Rezirkulation von 120 °C auf 350 °C bereits eine Effizienzerhöhung um 14 % erreicht werden kann. Diese Optimierung resultiert insbesondere aus den maximierten Rezirkulationsraten (> 60 %) und der im Vergleich zur experimentellen Prozessführung hohen Brennstoffnutzung (> 50 %). Die Brennstoffflexibilität der SOFC ermöglicht zukünftig die Abkehr von fossilen Rohstoffen. Die Verwendung alternativer Energieträger kann neben der erhöhten Nachhaltigkeit des Systems auch prozessuale Vorteile darstellen. Vornehmlich werden in Anlehnung an die Trendanalysen in [14, 52, 77, 87] Liquefied Natural Gas (LNG), Ammoniak und Isopropanol als Alternativen zum Diesel betrachtet.

Abschließend werden in einer analytischen Herangehensweise Potentiale zur Steigerung der Leistungsfähigkeit aufgedeckt. Aus einer theoretischen Betrachtung der Degradationsmechanismen eines SOFC-Systems und durch Verknüpfung der Erkenntnisse mit den empirischen Erfahrungen, werden Rückschlüsse zur Erhöhung der Langlebigkeit eines Systemdesigns gezogen. Neben materialwissenschaftlichen Aspekten trägt die geschickte Abstimmung von Betriebsparametern zu einer Degradationshemmung bei. Als Beispiel seien

hier der Einfluss der Partialdrücke auf die Nickeloxidation an der Anode sowie der Feuchtigkeit des Brenngases auf die Phasenübergänge des Chroms genannt. Die technischen Herausforderungen hinsichtlich der Leistungsbegrenzungen, die durch Experimente mit dem Versuchsträger identifiziert werden konnten, werden systematisch in Kapitel 4.2 dargelegt und Lösungsansätze zur optimalen Ausgestaltung eines langlebigen und effizienten Systems entwickelt. Schlüsselindikatoren sind die Wasserverdampfung, das Wärmekonzept sowie die Ausgestaltung der Rezirkulation. Abgeschlossen wird die Leistungsfähigkeitsanalyse durch die Konzeptionierung eines holistischen Fehlermanagements. Die ganzheitliche Betrachtung berücksichtigt sowohl Degradationsmechanismen als auch leistungshemmende Betriebsfaktoren sowie korrelierende Effekte. Das Konzept unterstützt die Definition von Steuerungs- und Überwachungsfunktionen in zukünftigen Systemdesigns und bereitet auf eine präemptiv gestaltete Automation vor.

Stichworte: SOFC, Brennstoffzellenmodellierung, Leistungsfähigkeitsanalyse, Fehlermanagement, Degradation

Abstract

Experimental and Theoretical Optimization Analysis of a SOFC System with Anode Gas Recirculation

The ongoing climate change and the associated scarcity of fossil resources as well as strongly regulated emissions are forcing a trend towards alternative energy conversion in the transport sector. [14, 52] Compared to a standard diesel generator with electrical efficiencies lower 30 % the Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) promises high efficiencies above 50 %. [51] Nevertheless, the development of maximal efficient systems based on a SOFC and reforming of higher hydrocarbons is challenging.

The high market potential and the flexibility of system design will be illustrated by identifying procedural optimization measures in an experimental and theoretical analysis. A technology overview of a SOFC-system with anode off gas cycling is followed by a software-based modelling. The model is validated by experimental data from the project "Schiffsintegration Brennstoffzelle" (SchIBZ) funded by the German "National Innovation Program Hydrogen and Fuel Cell Technology" (NIP). The project SchIBZ developed and tested a scalable 50 kW demonstrator for a maritime application. The demonstrator is fueled by low-sulfur diesel. A steam-reforming process unit with an operating temperature below 600 °C is coupled with the fuel cell system. The software-based simulation is used to analyze different operation conditions resulting from a variety in the operating temperature in the anode off gas cycle. Increasing the temperature from 120 °C up to 350 °C can enhance the system efficiency by 14 %. This optimization is caused by higher recycle rates (> 60 %) and fuel utilization (> 50 %). Furthermore, the fuel flexibility of the SOFC enables the renunciation of fossil energy carriers. Beneath the increasing sustainability the usage of alternative energy carriers comes along with some procedural benefits. Based on the trend analysis in [14, 52, 77] the usage of Liquefied Natural Gas (LNG), ammoniac and isopropanol as system fuel are theoretically analysed.

The final chapter includes an approach to identify performance optimizations. A theoretical analysis of degradation mechanisms is combined with the experimental experience to draw conclusions regarding system's durability. A profound understanding of materials science aspects and a proper adjustment of operation parameters is essential to confine degradation mechanisms. For example, partial pressure deviations result in nickel oxidation and fuel gas humidity promotes chrome poisoning. Performance limitations are described in Chapter 4.2. Different approaches to design an optimized durable and highly efficient system are outlined. Key indicators are the external water supply, the heating and cooling concept and the design of the anode off gas cycle. The performance analysis is finalized by a concept of a holistic failure management. The holistic approach takes both degradation mechanisms and performance limitations into account. The failure management concept supports the definition

of control and monitoring devices in future system designs and lays the foundation for a pre-emptive automation.

Key words: SOFC, degradation, performance analysis, fuel cell model, failure management

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	III
Abstract	V
Formelzeichen	IX
Abkürzungen	XII
Einleitung	1
1. Grundlagen der SOFC-Technologie	3
1.1 Zelldesign	3
1.2 Systemkomponenten der Brennstoffzelle	4
1.2.1 Anode	5
1.2.2 Kathode	5
1.2.3 Elektrolyt.....	6
1.2.4 Interkonnektor.....	6
1.2.5 Dichtungen	6
1.3 Thermodynamik	6
1.3.1 Wirkungsgrade.....	11
1.4 Spezifische Charakteristik des SOFC-Systems.....	13
1.4.1 Balance of Plant.....	15
1.4.1.1 Dampfreformierung	15
1.4.1.2 Pumpen	19
1.4.1.3 Gebläse	20
1.4.1.4 Wärmeübertrager.....	21
1.5 Stand der Technik und des Wissens.....	25
2. Modellierung	30
2.1 Das Modell in CHEMCAD	30
2.2 Experimentelle Validierung	43
2.2.1 Sensitivitätsanalyse	49
3. Analyse verschiedener Betriebskonzepte	56
3.1 Varianten der Anodengasrezirkulation in Abhängigkeit vom Temperaturniveau	56
3.1.1 Zusammenfassung	75
3.2 Verwendung alternativer Energieträger	76
3.2.1 Zusammenfassung	81
4. Experimentelle und theoretische Leistungsfähigkeitsanalyse	83
4.1 Analyse der Lebensdauerbegrenzung	84
4.1.1 Degradation an der Kathode	85
4.1.2 Degradation am Elektrolyten.....	87
4.1.3 Degradation an Interkonnektoren.....	87
4.1.4 Degradation in Abhängigkeit der Dichtungen	87
4.1.5 Degradation an der Anode	88
4.1.6 Betriebliche Einflussfaktoren.....	93
4.2 Analyse der Leistungsbegrenzung	95
4.3 Konzept eines holistischen Fehlermanagements	102
4.4 Zusammenfassung	110
5. Fazit und Ausblick	112

Dank	115
Literatur	XIII
Abbildungsverzeichnis	XVIII
Tabellenverzeichnis	XX
Anhang	XXI
Lebenslauf	XXV

Formelzeichen

α	Durchtrittsfaktor	[-]
α_i	Wärmeübergangszahl des Materials i	[W/m ² ·K]
a	Temperaturleitfähigkeit	[m ² /s]
a	Faktor für den Strömungsmodus	[-]
a_i	Aktivität der Komponente i	[-]
ASR	Area specific resistance/flächenspezifischer Widerstand	[Ω ·cm ²]
A_{zelle}	Zellfläche	[m ²]
A	Wärmeübertragerfläche	[m ²]
β	Proportionalitätskonstante zwischen der Differenz der Partikeldurchmesser und dem mittleren Partikelradius	[-]
Bi	Biot-Zahl	[-]
c	Mittlere Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]
c_i	Konzentration der Komponente i	[-]
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	[J/kg·K]
C_0	Leerstellenkonzentration an einer glatten Oberfläche	[-]
δ_s	Oberflächendicke	[mm]
d_i	Durchmesser der Komponente i	[m]
D_s	Atomarer Diffusionskoeffizient der Oberflächendiffusion	[-]
$D_{v,s}$	Diffusionskoeffizient der Leerstellendiffusion	[-]
E_0	Ruhepotential, Leerlaufspannung	[V]
E_{th}	Heizwertspannung	[V]
E_N	Nernstspannung	[V]
E_{Zell}	Zellspannung	[V]
E_a	Referenzspannung	[V]
F	Faradaykonstante	[C/mol]
Fo	Fourier-Zahl	[-]
ζ	Widerstandsbeiwert	[-]
ΔG^0	Freie molare Gibb'sche Energie	[kJ/mol]
H_u	Unterer molarer Heizwert	[kJ/mol]
H	Enthalpie	[J]
ΔH^0	Molare Verbrennungsenthalpie	[kJ/mol]
I	Strom	[A]
i	Stromdichte	[A/cm ²]
i_0	Austauschstromdichte	[A/cm ²]

k	Wärmedurchgangskoeffizient	[W/m ² ·K]
K_p	Gleichgewichtskonstante	[-]
l	Rohrlänge	[m]
L'	Charakteristische Überstromlänge	[m]
λ	Luftzahl	[-]
λ_W	Wärmeleitfähigkeit	[W/m·K]
\dot{m}	Massenstrom	[kg/s]
μ_j	Chemisches Potential der Komponente j	[J/mol]
\dot{n}	Molrate	[mol/s]
Nu	Nußeltzahl	[-]
η_A	Aktivierungsüberspannung	[V]
η_{diff}	Diffusionsüberspannung	[V]
η_{ohm}	Ohmscher Verlust	[V]
η_{el}	Elektrochemischer Wirkungsgrad	[-]
η_{th}	Thermodynamischer Wirkungsgrad	[-]
η_{umsat}	Umsatzwirkungsgrad	[-]
η_{BZ}	Zellwirkungsgrad	[-]
η_{sys}	Systemwirkungsgrad	[-]
P_{nutz}	Nutzleistung	[kW]
P_{SOFC}	Leistung der SOFC	[kW]
Pr	Prandtlzahl	[-]
p_i	Partialdruck der Komponente i	[bar]
p	Druck	[bar]
p_0	Dampfdruck über einer nicht gekrümmten Oberfläche	[bar]
p_k	Dampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche, Kelvin-Druck	[bar]
P_L	Laplace-Druck	[bar]
$P(D)$	Abstoßdruck zweier Oberflächen	[bar]
$\varphi(t)$	Zeitabhängige Steuergröße des Öffnungswinkels Drei-Wege-Ventil	[%]
$\phi(t)$	Zeitabhängiger Öffnungswinkel Drei-Wege-Ventil	[°]
\dot{Q}	Wärmestrom	[kW]
q	Volumen einer Leerstelle	[m ³]
R_m	Universelle Gaskonstante	[kJ/mol·K]
r_m	Mittlerer Partikelradius	[m]

r_x	Krümmungsradien der Oberfläche, auf zwei zueinander senkrechten Trajektorien	[m]
R	Widerstand	[Ω]
Re	Reynoldszahl	[-]
RR	Rezirkulationsrate	[%]
ΔS	Entropiedifferenz	[kJ/mol·K]
s	Dicke der Rohrwand	[m]
T	Temperatur	[°C]
$\Delta\vartheta$	Temperaturdifferenz	[K]
u	Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ /s]
V_m	Molares Volumen eines Fluids	[m ³ /mol]
v_i	Stöchiometrischer Faktor	[-]
x_i	Gaszusammensetzung an der Dreiphasengrenze	[-]
x_i^0	Gaszusammensetzung im Gaskanal	[-]
$z(t)$	Zeitabhängige Störgröße im Regelkreislauf	[-]
z	Äquivalentzahl	[-]
γ	Grenzflächenspannung	[N/m]
γ_s	Oberflächenenergie	[J/m ²]

Abkürzungen

ASR	Area Specific Resistance/Flächenspezifischer Widerstand
bspw.	beispielsweise
BoP	Balance of Plant
bzgl.	bezüglich
BZ	Brennstoffzelle
CC	CHEMCAD
d.h.	das heißt
FMEA	Fehlermöglichkeits- und -einflussanalyse
max.	maximal
MTTF	Mean-Time-To-Failure
MTBF	Mean-Time-Between-Failures
Ni	Nickel
o. Ä.	oder Ähnliches
NOW	Nationale Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie GmbH
OXI - Einheit	Oxidationseinheit
PEMFC	Polymerelektrolytbrennstoffzelle
RPZ	Risikoprioritätszahl
RR	Rezirkulationsrate
s.	siehe
SOFC	Solid oxide fuel cell
SchIBZ	Schiffsintegration Brennstoffzelle
vgl.	vergleiche
YSZ	Yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid
ca.	circa

Einleitung

In Zeiten zunehmender Rohstoffknappheit wächst das Bestreben, alternative Antriebe unabhängig fossiler Brennstoffe für den Verkehrssektor zu etablieren. Brennstoffzellensysteme erlangten damit in den letzten Jahrzehnten zusehends Bedeutung im Mobilitätssektor. [14, 77, 86] Das Prinzip der Brennstoffzelle beruht auf der Umwandlung der chemischen Energie eines Brennstoffs und eines Oxidans in elektrische Energie zur Lastüberwindung. [40] Die Brennstoffzellen werden anhand der unterschiedlichen Elektrolyte und der divergenten Betriebstemperaturen kategorisiert. Hochtemperatursysteme sind in Kombination mit der Verwendung höherer Kohlenwasserstoffe besonders qualifiziert. Die Abwärme des elektrochemischen Prozesses kann für den Reformierungsprozess eingesetzt werden. Die Forschung versucht diese Vorteile für den Mobilitätssektor, [15], in dem derzeit Niedertemperatursysteme dominieren, nutzbar zu machen.

Ein elektrischer Wirkungsgrad von über 50 % in einem SOFC-System stellt eine unmittelbare wirtschaftliche Alternative zu handelsüblichen Dieselgeneratoren (elektrischer Wirkungsgrad < 40 %) dar. [51] Die thyssenkrupp Marine System GmbH hat sich im Rahmen des „Nationalen Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie“ (NIP) für die Nutzung der SOFC-Technologie als wichtigen Faktor im Rahmen der Schifffahrt eingesetzt, um einen deutlichen Technologiefortschritt zu demonstrieren. In einer Kooperation mit den Entwicklungspartnern Blohm & Voss Shipyards GmbH, Öl-Wärme-Institut GmbH, Gottfried-Wilhelm-Leibniz Universität Hannover, Germanischer Lloyd AG, Rörd Braren Bereederungs-GmbH & Co. KG und Sunfire GmbH ist im Projekt „Schiffsintegrations-Brennstoffzelle“ (SchIBZ) ein skalierbarer, für die maritime Verwendung zugelassener 50 kW Versuchsträger entwickelt und an Land erprobt worden. [51, 63] Die Betriebserfahrung des Projekts SchIBZ diente als Anstoß für die experimentell-theoretische Analyse zur Optimierung hinsichtlich Lebensdauer und Leistung im Rahmen dieser Arbeit. Das Anlagenkonzept sowie die Versuchsergebnisse dienen als Referenz der Analyse.

Im Folgenden wird zunächst ein Überblick über die SOFC-Technologie und zugehörige Komponenten gegeben. Dieser beinhaltet sowohl die thermodynamischen Grundlagen der Brennstoffzelle als auch eine Übersicht über den Stand der Technik und des Wissens, um eine Einordnung der erarbeiteten Konzepte in den Gesamtkontext zu ermöglichen. Neben den technischen Grundlagen der Brennstoffzelle werden die notwendigen Nebensysteme zum Betrieb eines Gesamtsystems (Balance of Plant) erläutert. Dazu gehört die Erzeugung des Brenngases mit der Dampfreformierung nach Christensen [11], wodurch ein Betrieb ohne zusätzliche Entschwefelung ermöglicht wird. Die Kopplung mit der SOFC und die dadurch

vorhandene Abwärme ermöglicht ein Temperaturniveau, das die Vorreformierung begünstigt. Die endotherme Dampfreformierung stellt in diesem Fall keinen energetischen Nachteil dar. Der Anteil an Methan, der im Zuge der Vorreformierung im Synthesegas vorhanden ist, wird an der nickelbasierten Anode intern reformiert und trägt somit zur elektrochemischen Energiewandlung bei.

In Kapitel 2 wird die Modellierung des Systems mit der Software CHEMCAD sowie die Validierung anhand experimenteller Werte beschrieben und eine Sensitivitätsanalyse bezogen auf die Änderung der thermischen Massen im System vorgestellt. Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Darstellung verschiedenster Betriebskonzepte. Dabei stehen die Auswahl eines Rezirkulationskonzepts in Abhängigkeit des Temperaturniveaus sowie die Stärken- und Schwächenanalyse verschiedener Energieträger im Fokus. In Kapitel 4 folgt dann auf Basis der vorhergehenden Erkenntnisse die experimentell-theoretische Leistungsfähigkeitsanalyse. Dabei werden neben den bauteilspezifischen, degradationsfördernden Mechanismen betriebliche Einflussfaktoren auf die Langlebigkeit des Systems diskutiert. Die Interpretation der experimentellen Daten aus dem Betrieb des Versuchsträgers wird in Kombination mit der transienten Modellierung des Systems genutzt, Potentiale zur Leistungssteigerung herzuleiten. Abgeschlossen wird das Kapitel durch eine Konzeptionierung eines holistischen Fehlermanagements, um in der Ausgestaltung eines zukünftigen Automationskonzepts eine sinnvolle Parametrierung zu ermöglichen. Dabei werden die Erkenntnisse der experimentell-theoretischen Analyse genutzt, um eine Indikation für das Design des Fehlermanagements zu geben. Final wird neben einer abschließenden Zusammenfassung der Erkenntnisse ein Ausblick auf die Verwertung der in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse gegeben.

1. Grundlagen der SOFC-Technologie

Die SOFC-Technologie bietet gegenüber anderen Brennstoffzellen zahlreiche Vorzüge. Neben der Verwendbarkeit unterschiedlicher H-C-Verbindungen sind eine hocheffiziente Leistungswandlung, die interne Reformierung und die Möglichkeit der Abwärmenutzung maßgeblich für die Attraktivität der SOFC. [15] Aus wirtschaftlich-ökologischer Sicht positiv sind die Entbehrlichkeit von Edelmetallen [49] und die niedrigen Schadstoffemissionen. [15] Schwierigkeiten bei der Werkstoffauswahl und die Gefahr von thermischen Spannungen sind die wesentlichen Nachteile von Hochtemperaturzellen. [49]

Die Tabelle 1-1 zeigt die genannten Vor- und Nachteile zusammenfassend.

Tabelle 1-1 Vor- und Nachteile SOFC

Vorteile	Nachteile
+ Einsetzbarkeit verschiedener Kraftstoffe	- Thermische Spannungen
+ CO Toleranz	- Werkstoffauswahl bei hohen
+ Effizienz	Temperaturen
+ Abwärmenutzung	- Isolationsaufwand
+ Interne Reformierung	- Rekuperation durch Wärmeintegration
+ Keine Edelmetalle	
+ Hohe Stromdichten	
+ Niedrige Schadstoffemissionen (NO _x)	

1.1 Zelldesign

Die Brennstoffzelle dieses Anwendungsfalls ist mit einem planaren Zelldesign ausgelegt worden. Die Abbildung 1-1 gibt eine Übersicht über weitere in der Praxis übliche Konzepte. In der planaren Bauweise, auch Flachzellenkonzept, werden die Einzelzellen bipolar gestapelt. Eine Einzelzelle wird durch Elektrolyt, Kathode und Anode gebildet. Gasdichte Bipolarplatten trennen die Einzelzellen voneinander, s. Abbildung 1-1. [49] Die Einleitung der Reaktionsgase erfolgt durch parallel angeordnete Gaskanäle im Gleichstrom an Kathode und Anode.

Hohe Energie- und Leistungsdichten sind bei der bipolaren, ebenen Stapelung durch den selbsttragenden Aufbau und den niedrigen ohmschen Widerstand ($< 0,3 \Omega/\text{cm}^2$ [73]) möglich. Thermische Spannungen durch hohe Betriebstemperaturen führen dazu, dass die größte Schwachstelle die Abdichtung der Zellen ist. [15, 49]

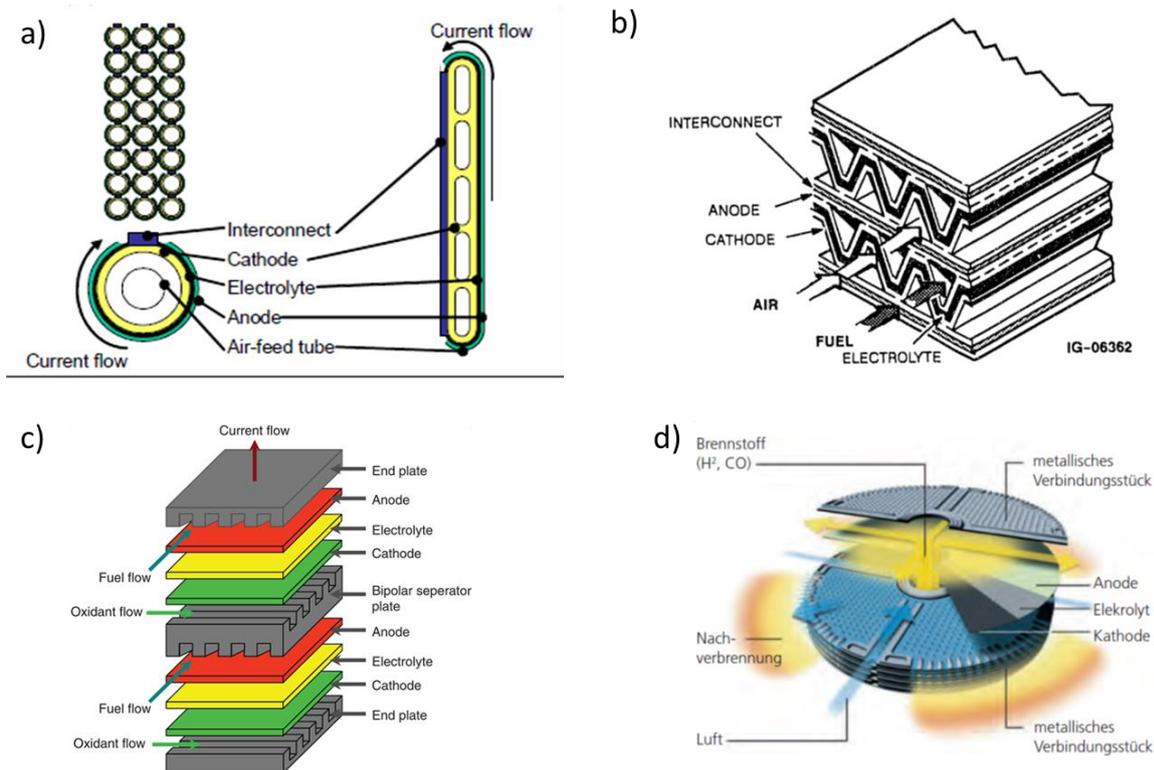


Abbildung 1-1 Übersicht Zelldesign a) Tubuläres Design, Quelle: [15] b) Monolithkonzept, Quelle: [2] c) Planares Design, Quelle: [81] d) Sulzer Hexis, Quelle: [76]

1.2 Systemkomponenten der Brennstoffzelle

In diesem Kapitel gilt es, eine Vorstellung der wesentlichen Funktionsweise der Brennstoffzelle sowie zugehöriger Elemente zu erlangen. Elektrochemische Vorgänge und die Komponenteneigenschaften werden erläutert. Es wird weiterhin ein grober Überblick über die Materialauswahl gegeben.

Die Abbildung 1-2 veranschaulicht das Funktionsprinzip der SOFC. Der zugeführte Wasserstoff oxidiert an der Anode, wodurch ein elektrochemisches Potential entsteht. Dieses kann über einen äußeren Verbraucher abgerufen werden. Der Sauerstoff an der Kathode wird durch die freien Elektronen reduziert. Der Elektrolyt ist durchlässig für die entstandenen Sauerstoffionen, sodass der Wasserstoff an der Dreiphasengrenze Elektrode/Elektrolyt/Gasphase mit dem diffundierten Sauerstoffion an der Anode zu Wasser H_2O reagiert. [62]

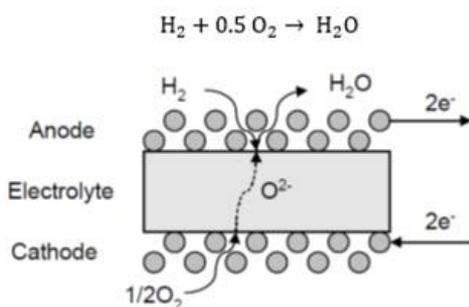


Abbildung 1-2 Funktionsprinzip SOFC, Quelle: [62]

1.2.1 Anode

Der zugeführte Energieträger (H_2 , CH_4 , CO) wird an der Anode oxidiert. Durch die negative Ladung entsteht ein elektrisches Potential zwischen Anode und Kathode. [49, 84] Die Reaktionsabläufe werden in Kapitel 2.3 im Detail erläutert.

Die Anode besteht aus einem mit Nickel versetztem yttriumstabilisiertem Zirkoniumdioxid Cermet (Ni-YSZ). Der Anteil an Nickel wird durch einen Kompromiss aus verschlechterter Wärmeausdehnung und nachlassender Elektronenleitfähigkeit bestimmt. Der Nickel führt zu einer erhöhten Empfindlichkeit gegenüber Schwefel und der Notwendigkeit einer reduzierenden Umgebung an der Anode. [15] Die Auswahl des Anodenmaterials ist im Allgemeinen durch folgende Kriterien determiniert:

- Stabilität in stark reduzierender Umgebung [84]
- Elektrische Leitfähigkeit $> 120 \text{ S/cm}$ [49]
- Geringe ionische Leitfähigkeit [15]
- Porosität 20 - 40 % [49]
- Beständigkeit bei hohen Temperaturen $\sim 1000 \text{ °C}$ und die Kompatibilität des Wärmeausdehnungskoeffizienten zu anderen Bauteilen [15]

1.2.2 Kathode

An der Kathode erfolgt die Reduktion des Sauerstoffs, wodurch eine positive Ladung vorliegt. Es kann zur Reaktion Luftsauerstoff oder reiner Sauerstoff zugeführt werden. [85]

Aufgrund der guten Kompatibilität zum Elektrolytmaterial YZS und der hohen elektrokatalytischen Aktivität wird die Kathode aus strontiumdotierten $LaMnO_3$ (LSM) gefertigt. Bei niedrigen und mittleren Temperaturen sind andere Materialien auszuwählen, um eine Gefahr der Chromvergiftung an der Kathode zu vermeiden. [15]

Einflussfaktoren der Materialauswahl sind:

- Chemische Stabilität in stark oxidierender Umgebung [84]
- Interaktion mit keramischen Interkonnektoren [15]
- Elektronische Leitfähigkeit $> 50 \text{ S/cm}$ [49]
- Hohe ionische Leitfähigkeit [84]
- Wärmeausdehnungskoeffizient kompatibel zu anderen Bauteilen [15]
- Porosität $\sim 30 \text{ %}$ [49]

1.2.3 Elektrolyt

Der Elektrolyt, zumeist Perowskite (festoxide Keramik), bildet die Verbindung zwischen Anode und Kathode. Zur Begünstigung der Ionendiffusion weist er eine hohe ionische Leitfähigkeit auf. Um Kurzschlüsse zu verhindern sind eine geringe elektrische Leitfähigkeit sowie Gasdichtigkeit erforderlich. [49, 84] Unter Beachtung der thermischen Wärmeausdehnungskoeffizienten findet vor allem YSZ breite Anwendung. [84]

1.2.4 Interkonnektor

Anode und Kathode benachbarter Zellen werden durch Interkonnektoren getrennt. Maßgeblich für die Werkstoffauswahl sind die physikalische und chemische Stabilität. [15] Bei planarem Zelldesign werden Bipolarplatten mit gefrästen Gaskanälen eingesetzt. Über die Ausgestaltung der Gaskanäle kann die Verteilung des Brenngases oder der Luft an der Kathode beeinflusst werden. Die Bipolarplatte bildet Plus- oder auch Minuspol jeweils einer zu verbindenden Zelle. Eine gute elektrische Leitfähigkeit wird vorausgesetzt. [7] Die größte Herausforderung beim Einsatz keramischer Interkonnektoren besteht in der Beherrschung der Zerbrechlichkeit. Zur Unterstützung eines guten Kontakts werden teilweise Pasten oder Filze verwendet. [15]

1.2.5 Dichtungen

Es ist entscheidend, einen Gasaustritt in die Umgebung sowie die Mischung von Reaktanden am Rand der bipolaren Einheit eines Stacks zu verhindern. [15] Der Einsatz von Dichtungen wird durch die hohe Betriebstemperatur und die Gefahr von thermischen Spannungen erschwert. [49] Glaswerkstoffe haben sich zur Abdichtung von SOFC bewährt. Erprobt werden derzeit elastische Dichtungen, die sich der Temperatur entsprechend verformen und dabei kompatibel zu umliegenden Materialien sind. [15]

1.3 Thermodynamik

Die Brennstoffzelle ist ein tertiäres galvanisches Element. Die chemische Energie der permanent zugeführten Reaktanden wird direkt in elektrische Energie gewandelt. [28] Im Vergleich zu anderen Brennstoffzellen (PEMFC) können in der SOFC neben Wasserstoff auch Kohlenmonoxid und Methan umgesetzt werden. Das führt zu drei primären Reaktionen innerhalb der Zelle [85]:





Die molare Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen ($p = 1\text{bar}$; $T = 298 \text{ K}$) ist mit ΔH^0 gegeben. Wasser wird dabei als gasförmig angenommen. In flüssigem Zustand resultiert die höhere Bildungsenthalpie des Wassers in einer höheren Heizwertspannung. [49]

Aus der Verbrennungswärme folgt die Heizwertspannung nach Gleichung (1.4). Bei der Heizwertspannung handelt es sich um eine theoretische Größe für die maximale Zellspannung. [85]

$$E_{th} = - \frac{\Delta H^0}{z \cdot F} \quad (1.4)$$

z Äquivalentzahl, bspw. $z = 2$ für H_2 und CO
 F Faradaykonstante $96485,3365 \text{ C/mol}$

Die Potentialdifferenz zwischen den Polen entspricht der Leerlaufspannung, wenn kein äußerer Strom anliegt. Diese maximal nutzbare Spannung ist durch die freie Reaktionsenthalpie determiniert. Es gilt unter Standardbedingungen folgende Gleichung [49]:

$$E_0 = - \frac{\Delta G^0}{z \cdot F} \quad (1.5)$$

mit der Gibbs Energie [15]

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1.6)$$

ΔG Differenz molare freie Gibbs Energie
 T thermodynamische Temperatur
 ΔS Entropiedifferenz

Aus der Beziehung der elektrischen Arbeit zur Reaktionsisotherme ergibt sich die Nernstspannung, [75]. Die Nernstspannung ΔE_N , s. Gleichung (1.11), berücksichtigt Abweichungen von den Standardbedingungen (Temperatur, Druck und Gaskonzentration). [85] Der Partialdruck p_i einer Komponente in einem idealen Gas ist definiert als das Produkt aus Molanteil im Gas und Gesamtdruck. [48]

Reaktionsisotherme:

$$\Delta G = -R * T * \ln K_c + R * T * \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (1.7)$$

Elektrische Arbeit:

$$W_{el} = \Delta G = -I * t * \Delta E = z * F * \Delta E \quad (1.8)$$

$$-z * F * \Delta E = -R * T * \ln K_c + R * T * \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (1.9)$$

$$\Delta E = \frac{R * T}{z * F} * \ln K_c - \frac{R * T}{z * F} * \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (1.10)$$

Mit $\Delta E_0 = E_{0,kat} - E_{0,an} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} * \ln K_c$ folgt die Nernstgleichung:

$$\Delta E_N = \Delta E_0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (1.11)$$

mit Gleichung (1.12) für ideale Gase

$$a_i = c_i = \frac{p_i}{p^0} \quad (1.12)$$

Für die SOFC folgt damit aus den Reaktionsgleichungen (1.1) - (1.3) [85]:

$$E_{NH_2} = E_{0,H_2} - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{0.5}} \quad (1.13)$$

$$E_{NCO} = E_{0,CO} - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{0.5}} \quad (1.14)$$

$$E_{NCH_4} = E_{0,CH_4} - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{CH_4} \cdot p_{O_2}^2} \quad (1.15)$$

R universelle Gaskonstante; 8,314 kJ/kmol·K

a_i Aktivität der Komponente i

v_i Stöchiometriefaktor der Komponente i

p_i Partialdrücke

p^0 Standarddruck; 1 bar

c_i Konzentration der Komponente i

K_c Gleichgewichtskonstante der Teilkonzentration

E_0 Reversible Zellspannung unter Standardbedingungen (298 K, 1 bar)

Bei Vorliegen eines Synthesegases als Mischung von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan lässt sich die Nernstspannung durch Gleichung (1.16) für die gleichzeitige elektrochemische Wandlung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff bestimmen, [13]. Wobei aufgrund der höheren Aktivierungsenergie der elektrochemischen Umsetzung von Methan und unter der Berücksichtigung der internen Reformierung lediglich Kohlenmonoxid und Wasserstoff als Edukte vorausgesetzt werden. Es wird vereinfachend das Standardpotenzial von Wasserstoff für die reversible Zellspannungsdifferenz ΔE_0 eingesetzt. Für die anodenseitigen Partialdrücke ist das Gleichgewicht der Shiftreaktion zu berücksichtigen.

$$E_{N,Mix} = E_{0,H_2} - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{(p_{H_2} + p_{CO}) \cdot p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O} \cdot p_{CO_2}} \right] \quad (1.16)$$

Nach Abzug der Verluste bedingt durch Aktivierungs-, Diffusionspolarisation und den ohmschen Widerstand, ergibt sich die tatsächliche Zellspannung, vgl. Abbildung 1-3. Im Allgemeinen werden die Widerstände zu einem spezifischen Flächenwiderstand (ASR) zusammengefasst, sodass sich die Gleichung (1.18) deutlich vereinfachen lässt, [62]. Der ASR wird dabei vereinfacht aus der Steigung im linearen Bereich der U-I-Kennlinie, in dem ohmsche Spannungsverluste dominieren, bestimmt, vgl. Gleichung (1.17).

$$ASR = \frac{\Delta U}{\Delta i} = \frac{U_2 - U_1}{i_2 - i_1} \quad (1.17)$$

Die aktuelle Zellspannung ist der Differenzwert zwischen der Nernstspannung und den Verlusten aus Aktivierungs-, Diffusionspolarisation sowie des ohmschen Widerstands, vgl. Abbildung 1-3. Gleichung (1.18) stellt eine Annäherung der Zellspannung über den spezifischen Flächenwiderstand (ASR) dar. [62]

$$E_{zell} = E_N - \eta_{A,An} - \eta_{A,Ca} - \eta_{diff,An} - \eta_{diff,Ca} - \eta_{ohm} \approx E_N - i \cdot ASR \quad (1.18)$$

$$\text{mit } i = \frac{I}{A_{zelle}} \quad (1.19)$$

- i *Stromdichte*
- I *Strom*
- ASR *Area specific resistance, spezifischer Widerstand auf die aktive Zellfläche bezogen*
- η_A *Aktivierungsüberspannung*
- η_{diff} *Diffusionsüberspannung*
- η_{ohm} *Verlust durch ohmsche Widerstände*
- A_{zelle} *Zellfläche*

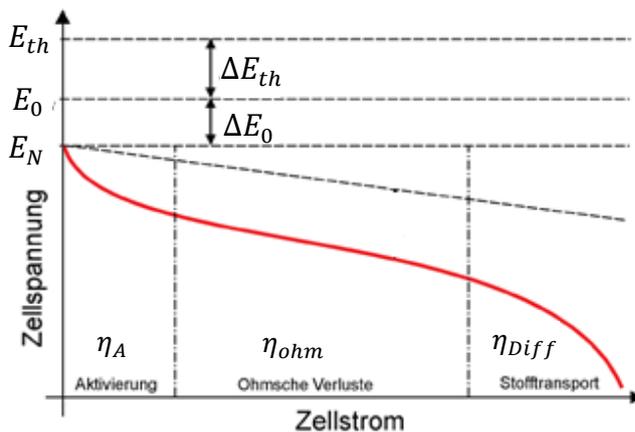


Abbildung 1-3 Strom-Spannungs-Kennlinie, Quelle: [28]

Aktivierungspolarisation:

Der Spannungsabfall in der Strom-Spannungskennlinie (Abbildung 1-3) im Bereich kleiner Stromdichten ist auf die Überwindung der elektrischen Doppelschicht bei Oxidation des Brennstoffes zurückzuführen. Mit der Oxidation ist die Abgabe von Elektronen im Bereich der Dreiphasengrenze gemeint. [92] Sofern kein äußerer Strom anliegt, befinden sich Oxidation und Reduktion im Gleichgewicht und in der Zelle ist die Austauschstromdichte i_0 messbar. [70]

Eine Potentialdifferenz ermöglicht das Anlegen eines äußeren Stromes. [92] Die limitierte Übergangsgeschwindigkeit der Elektronen determiniert die temperaturabhängige Aktivierungspolarisation. [70]

Aus der Butler-Volmer-Gleichung (1.20) kann die Tafelgleichung (1.21) abgeleitet werden, die eine Berechnung des Spannungsverlusts der Aktivierungspolarisation ermöglicht. [15]

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_A}{R \cdot T}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta_A}{R \cdot T}\right) \right] \quad (1.20)$$

anodischer Ast kathodischer Ast

$$\eta_A = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \ln \frac{i}{i_0} \quad \text{mit } 0 < \alpha < 1 \quad (1.21)$$

α Durchtrittsfaktor

i_0 Austauschstromdichte im stromlosen Zustand

Diffusionspolarisation:

Konzentrationsunterschiede in der Gasphase dominieren den nichtlinearen Spannungsabfall im Bereich hoher Stromdichten. [70] Als wesentliche Diffusionsmechanismen in den porösen Elektroden und innerhalb des Katalysators sind die Knudsen Diffusion und die freie molekulare Diffusion bekannt. [62] Die Absenz eines äußeren Stromkreises bedeutet gleichzeitig das Ausbleiben eines Konzentrationsgefälles zwischen Gaskanal und Dreiphasengrenze. Ein äquivalenter Spannungsverlust lässt sich folglich mit Gleichung (1.22) bestimmen: [92]

$$\eta_{diff} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \prod_i \left(\frac{x_i}{x_i^0} \right)^{\nu_i} \quad (1.22)$$

x_i Gaszusammensetzung an der Dreiphasengrenze

x_i^0 Gaszusammensetzung im Gaskanal

Die Reaktionshemmung, die ihren Ursprung ebenfalls im Konzentrationsgradienten findet, wird mit der Diffusionspolarisation zusammengefasst zur Konzentrationsüberspannung. [92]

Verlust durch ohmsche Widerstände:

Der lineare Bereich der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle wird durch ohmsche Verluste bestimmt. Diese resultieren aus der begrenzten Leitfähigkeit von Ionen im Elektrolyten. [62] Dieses Intervall kennzeichnet den Betriebsbereich vieler Brennstoffzellen. Gemäß dem Ohmschen Gesetz ist die Spannungsdegradation proportional zur Stromdichte:

$$\eta_{ohm} = I \cdot R_{\Omega} \quad (1.23)$$

I *Strom*

R_{Ω} *Widerstand*

Der Widerstand R_{Ω} berücksichtigt dabei die Gesamtheit der Zellwiderstände aus elektrischem und ionischem Widerstand sowie Kontaktwiderstand und ohmschen Widerständen umliegender Komponenten, z.B. der Interkonnektoren. Es bestehen mithin Abhängigkeiten zur Materialauswahl, der Stackgeometrie und der Temperatur. [15]

1.3.1 Wirkungsgrade

Zur Berechnung der Effizienz stehen unterschiedliche Wirkungsgrade zur Verfügung. Dabei variiert der Fokus von der Zelle bis hin zum Gesamtsystem.

Thermodynamischer Wirkungsgrad:

Zur Berechnung des thermodynamischen Wirkungsgrads wird das Verhältnis der theoretisch maximal umsetzbaren Energie zur Heizwertspannung betrachtet. [4, 39]

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H^0} \quad (1.24)$$

Zellwirkungsgrad:

Das Wirkungsrad der Zelle ist das Produkt aus thermodynamischem Wirkungsgrad, dem Spannungs- sowie Brenngasnutzungsgrad. [74]

$$\eta_{BZ} = \eta_{el} \cdot \eta_{th} \cdot \eta_{umsatz} = \frac{P_{SOFC}}{\dot{n}_{BS} \cdot H_{u,BS}} \quad (1.25)$$

P_{SOFC} *abgegebene Leistung der BZ*

$H_{u,BS}$ *unterer molarer Heizwert des Brennstoffs*

\dot{n}_{BS} *Stoffmengenstrom Brennstoff*

Brenngasnutzungsgrad:

In einem Durchflussreaktor mit kontinuierlichem Brennstoffumsatz wie der Brennstoffzelle, unterliegt der Brenngasumsatz physikalischen Limitierungen. Der Brenngasnutzungsgrad ist

ein Ausdruck des erzeugten Stroms zum maximal möglichen Strom bei voller Brenngasnutzung. [74]

$$\eta_{Umsatz} = \frac{I}{I_{max}} = \frac{I}{\dot{n}_{BS} \cdot z \cdot F} \quad (1.26)$$

Der theoretisch maximal erzeugbare Strom der SOFC ergibt sich mit den Netto-Stoffmengen der zugeführten Brennstoffe aus Gleichung (1.27) [62]:

$$I_{max} = 2 \cdot F \cdot \dot{n}_{H_2} + 2 \cdot F \cdot \dot{n}_{CO} + 4 \cdot F \cdot \dot{n}_{CH_4} \quad (1.27)$$

Leckströme durch den Elektrolyten werden in dieser Definition als vernachlässigbar erachtet.

Spannungswirkungsgrad:

Als Spannungswirkungsgrad wird der Anteil der aktuellen Arbeitsspannung von der Leerlaufspannung bezeichnet. [70]

$$\eta_{el} = \frac{E_{zell}}{E_0} \quad (1.28)$$

Systemwirkungsgrad:

Bei der Wirkungsgradberechnung des Gesamtsystems müssen neben den Verlusten in der Zelle weitere Komponenten berücksichtigt werden. Der Systemwirkungsgrad ist ein Maß für die Effizienz der Anlage und berücksichtigt sämtliche Verbraucher sowie die Reformierung.

Die über den Diesel zugeführte Energie wird mit der Nutzleistung ins Verhältnis gesetzt: [84]

$$\eta_{sys} = \frac{P_{nutz}}{\dot{n}_{Diesel} \cdot H_{u,diesel}} \quad (1.29)$$

P_{nutz} *abgegebene Nutzleistung*

$H_{u,diesel}$ *unterer Heizwert von Diesel*

\dot{n}_{Diesel} *Molrate Diesel*

Der Zusammenhang zwischen dem Systemwirkungsgrad und den zuvor dargestellten Zellwirkungsgraden zeigt die schematische Darstellung in Abbildung 1-4. Neben der Nutzleistung geben sowohl das System als auch die Brennstoffzelle einen Wärmestrom \dot{Q} an das Umfeld ab. Die Prozesswärme kann für Nebensysteme wie z.B. den Reformier nutzbar gemacht werden. [74]

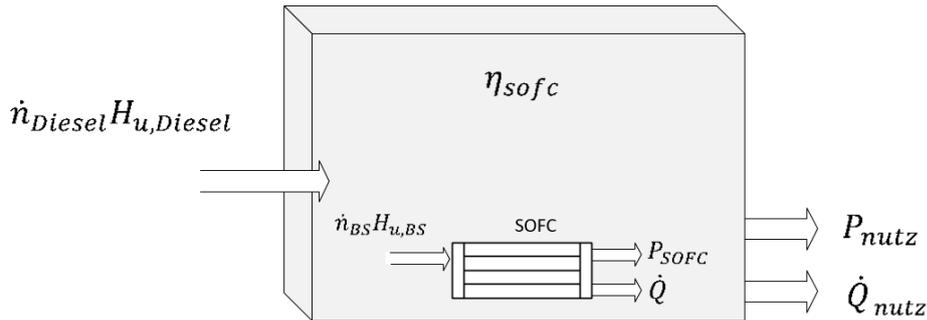


Abbildung 1-4 Wirkungsgrade

1.4 Spezifische Charakteristik des SOFC-Systems

Dieses Kapitel dient der Charakterisierung des modellierten SOFC-Systems. Dabei werden spezifische Charakteristika hervorgehoben, die das System von marktüblichen Verfahren differenzieren. Der Einfluss weiterer Peripheriesysteme, der sogenannten „Balance of Plant“, werden in den darauffolgenden Kapiteln erläutert.

Die Untersuchung in dieser Arbeit fokussiert sich auf ein SOFC-System mit Anodengasrezirkulation. Ein Schema der Anlage findet sich in Abbildung 1-5. Das BZ-Modul ist in zweifacher Ausführung mit jeweils 25 kW Nennleistung verbaut. In der Rezirkulationseinheit verbirgt sich komplexe Verfahrenstechnik mit Anodengasgebläsen und diversen Wärmeübertragern. Zur Wahrung des Betriebsgeheimnisses wird auf die detaillierte Darstellung der Rezirkulationseinheit verzichtet. Die Rezirkulation des Anodengas verspricht besonders hohe Wirkungsgrade durch das Recycling des Brenngases. Die Abwärme der Brennstoffzelle gewährleistet gleichzeitig ein Temperaturniveau, das die Vorreformierung begünstigt. Durch die Rezirkulation der Abgase werden nicht nur Brenngase recycelt, es wird zusätzlich der externe Bedarf an Wasser zur Reformierung minimiert. Die Kathodenluft wird nicht zirkuliert. Die Zirkulation auf der Kathodenseite ist lediglich für den Betrieb mit reinem Sauerstoff empfehlenswert, da hier der Bedarf an begrenzt verfügbarem Sauerstoff minimiert werden kann. Dies ist beispielsweise im Fall von außenluftunabhängigen Antrieben in Unterwasserfahrzeugen eine vorteilhafte Lösung.

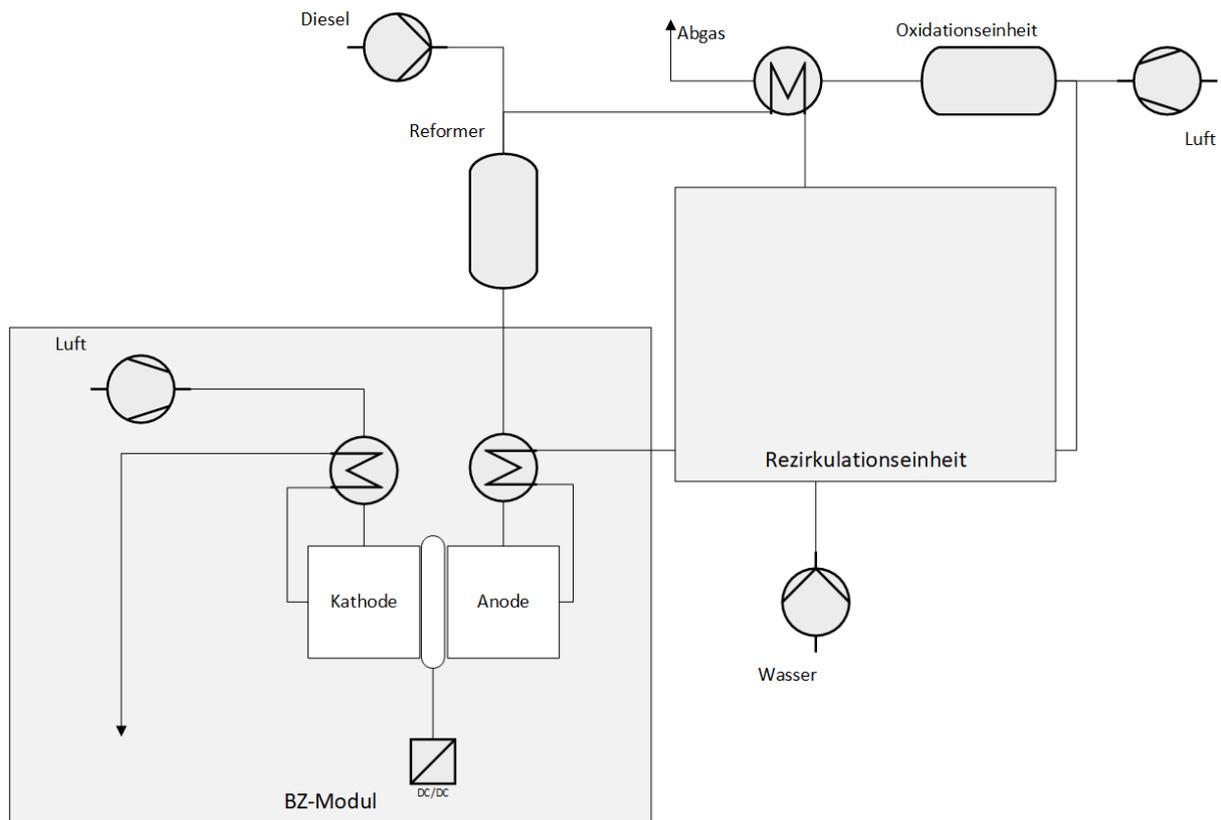


Abbildung 1-5 Schema der Gesamtanlage

Durch die Reformierung des Kraftstoffs und die direkte Kopplung des Reformers an die SOFC distinguert sich das System deutlich von anderen Systemen. Die Reformierung ermöglicht den Einsatz unterschiedlicher Kraftstoffe, wodurch wiederum die Leistungsfähigkeit des Systems gesteigert werden kann. In Kapitel 1.4.1.1 wird das Verfahren der Dampfreformierung im Detail erläutert. Der hohe Anteil von Methan bei niedrigen Reformierungstemperaturen wird von der nachgeschalteten SOFC nicht nur toleriert, sondern an der Anode aufgrund der hohen Betriebstemperatur in Wasserstoff und Kohlenmonoxid gewandelt (interne Reformierung). Die Wahl der Reformierung von Diesel ist hinsichtlich der bestehenden Infrastruktur in der Schifffahrt ein Vorteil, während die zukünftigen Klimaziele [52, 87] eine Abkehr vom Diesel vermuten lassen. Kein anderes Projekt am Markt konnte erfolgreich eine Dampfreformierung von Diesel realisieren.

Eine weitere spezifische Charakteristik ist, dass die Gestaltung des Systems einen Verzicht auf jegliche Fluidreinigung erlaubt. Der Katalysator im Dampfreformer adsorbiert den in geringen Anteilen vorliegenden Schwefel im Diesel und verhindert somit eine Schädigung der SOFC. Das für Niedertemperatur-Brennstoffzellen giftige Kohlenmonoxid kann in der SOFC elektrochemisch umgesetzt werden.

Diese Kopplung von Dieselreformierung, Brenngasrezirkulation und vollständigem Verzicht auf Gasreinigung führt zu einem einzigartigen Systemdesign. Die Realisierung des 50 kW Demonstrators im Rahmen des SchIBZ-Projekts hat bewiesen, dass diese Konfiguration ein hohes Potential hat, dem Markt einen deutlichen Mehrwert im Bereich der Energiesysteme zu liefern. Mit der Fähigkeit zur Abwandlung in Richtung Nutzung anderer Energieträger kann die Anlage nicht nur durch hohe Wirkungsgrade, sondern auch durch Nachhaltigkeit überzeugen.

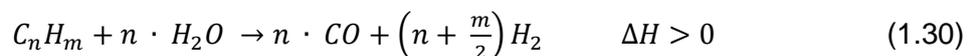
1.4.1 Balance of Plant

An dieser Stelle werden die Peripherie-Komponenten – so genannte Balance of Plant – des Gesamtsystems beschrieben. Unter Balance of Plant (BoP) sind alle Anlagenteile zu verstehen, die neben der Brennstoffzelle zum Betrieb notwendig sind. Neben Pumpen, Gebläsen und Wärmeübertrager wird auch die Dampfreformierung zur Herstellung des Synthesegases aus dem Diesel erläutert.

1.4.1.1 Dampfreformierung

Zum Betrieb der Brennstoffzelle wird durch ein Reformersystem ein wasserstoffreiches Synthesegas bereitgestellt. Während die partielle Oxidation und die autotherme Reformierung in vergleichbaren Systemen bei Nutzung höherer Kohlenwasserstoffe favorisiert werden, ist in diesem Fall die Dampfreformierung gewählt worden.¹ In beiden erstgenannten Verfahren wird bereits ein Teil des Brennstoffes oxidiert und steht damit nicht mehr der Reformierungsreaktion zur Verfügung. Dieser Nachteil wird bei der Verwendung der endothermen Dampfreformierung vermieden. Die Kopplung mit einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle ermöglicht eben diese Nutzung der Abwärme für die endotherme Reformierung. [85]

Die Aufspaltung höherer Kohlenwasserstoffe erfolgt bei der Dampfreformierung unter Zugabe von H_2O an einem Katalysator gemäß Gleichung (1.30). [3, 6]



Methanisierung:



Wassergasshiftreaktion:



¹ Für zusätzliche Informationen über die partielle Oxidation und die autotherme Reformierung s. [15, 3, 15, 70].

Die Reaktion (1.30) beschreibt die umgekehrte Fischer-Tropsch-Synthese und kann bei Temperaturen über 600 °C als irreversibel erachtet werden. Parallel zu Reaktion (1.30) fungiert das Kohlenmonoxid als Edukt für die Methanisierung, Gleichung (1.31) und die Wassergasshiftreaktion, Gleichung (1.32). Beide Reaktionen werden bei vorherrschenden Temperaturen als reversibel, d.h. als Gleichgewichtsreaktion, angesehen. Es resultiert ein Synthesegas aus CO, H₂, CO₂, H₂O und CH₄. Höhere Reaktionstemperaturen bewirken eine Verlagerung des Gleichgewichts der Shiftreaktion in Richtung CO und H₂O. Zugleich erhöht sich die Wasserstoffrate der Dampfreformierung. [3] Die Verwendung einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle macht eine Gasreinigung vom entstandenen Kohlenmonoxid obsolet.

Der Dampfreformer wird bei relativ niedrigen Temperaturen unter 550 °C betrieben, so dass ein Methangehalt von bis zu 18 % im Reformat möglich ist. Die Dampfreformierung unter diesen Voraussetzungen wird als Vorreformierung bezeichnet. [62] Die Toleranz der SOFC gegenüber Methan zeigt sich in vielerlei Weise förderlich. Der energetische Nachteil der endothermen Reformierung wird durch die Erhöhung des Heizwerts des Reformats ausgeglichen. Die Abbildung 1-6 zeigt die Differenz der reversiblen Wärme der Brennstoffzelle bei der Verwendung eines Reformats aus der katalytischen partiellen Oxidation im Vergleich zum Reformat aus der Dampfreformierung. Die hohen Temperaturen an der Nickelanode unterstützen die interne Reformierung des Methans. Die Energie für diese endotherme Reaktion wird reversibel durch die bei der Oxidation der Brennstoffe in der Brennstoffzelle entstehenden Wärme gewonnen. Durch die somit verminderte Kühlleistung des Kathodenluftgebläses ergibt sich durch die interne Reformierung eine Steigerung des Wirkungsgrads auf Systemebene. [62]

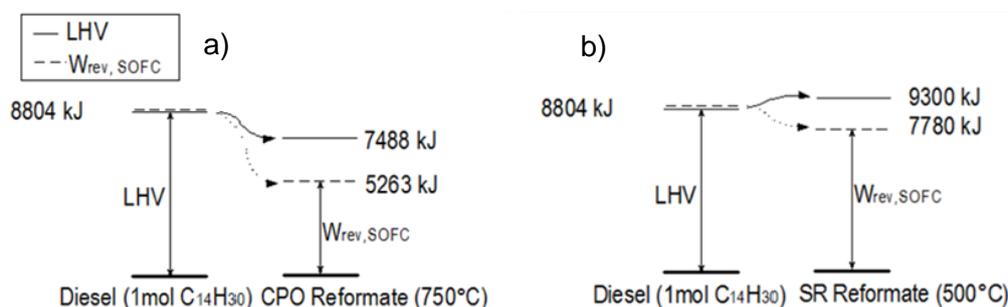
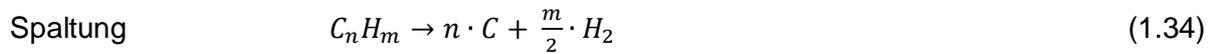
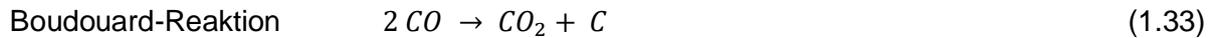


Abbildung 1-6 Energiebilanz Reformierungsverfahren a) Partielle Oxidation b) Dampfreformierung

Bei der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen besteht das Risiko, dass sich am Katalysator fester Kohlenstoff bildet. Verantwortlich dafür sind Nebenreaktionen wie die Boudouard-Reaktion, Gleichung (1.33), und die Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe, Gleichung (1.34). Die Boudouard-Reaktion wird von niedrigen Temperaturen und einem geringen Wassergehalt

im Reaktionsumfeld begünstigt. Währenddessen reagieren höhere Kohlenwasserstoffe, insbesondere länger-kettige Moleküle, bei höheren Temperaturen (> 1100 K). [3, 28]



Bekannt sind unterschiedliche Ausprägungen des Kohlenstoffs:

- i. Fadenförmig (Whisker-Carbon)
- ii. Pyrolytisch
- iii. Verkapselnd durch Polymerisation (Gum-Formation)

Die Formen i. und ii. beeinträchtigen die Leistungsfähigkeit der Zelle durch eine Blockierung der Diffusionswege an der Anode. Die Formen ii. und iii. verursachen mithin eine Deaktivierung der katalytischen Nickeloberfläche, [6, 84]. Die mögliche Rußablagerung in nachgeschalteten Wärmeübertragern verschlechtert zusätzlich die Wärmeübertragung deutlich, [33].

Maßgeblich kann die Bildung von Kohlenstoff durch die Wahl der Betriebsbedingungen und die Katalysatorauswahl beeinflusst werden, [11]. Ein definierter Betriebsbereich am Reformereintritt ist demnach entscheidend für die Leistungsfähigkeit der Anlage und zur Vermeidung von Rußbildung. Das gilt für die Katalysatortemperatur sowie die Stoffverhältnisse Sauerstoff zu Kohlenstoff (O/C), Wasserdampf zu Kohlenstoff (S/C) und Wasserstoff zu Kohlenstoff (H/C), [11]. Die Erkenntnisse aus experimentellen Voruntersuchungen im Rahmen des Projekts SchIBZ zeigen weiterhin, dass das Verhältnis von Wasserstoff zu Diesel (H₂/Diesel) am Reformereintritt die Schwefeladsorption beeinflusst. Die Maßeinheit beträgt dabei Nm³/kg und einkalkuliert wird lediglich der reine Wasserstoff aus dem Rezirkulat und nicht die Gesamtbilanz der Wasserstoffmoleküle. In Tabelle 1-2 findet sich der für die betrachtete Anlage definierte Betriebsbereich².

Tabelle 1-2 Definierte Betriebsparameter des Reformers

Parameter	Formelzeichen	Intervall	Einheit
Eingangstemperatur	T _{IN}	480 - 575	[°C]
Sauerstoff zu Kohlenstoff-Verhältnis	O/C	3 - 4	[-]
Steam-to-carbon ³ -Verhältnis	S/C	2 - 2,5	[-]
Wasserstoff zu Kohlenstoff-Verhältnis	H/C	> 4,5	[-]

² Das H₂/Diesel-Verhältnis unterliegt dem Betriebsgeheimnis und wird hier ausgelassen.

³ Übersetzung: Wasserdampf zu Kohlenstoff

Die Sauerstoffatome zur Realisierung des O/C-Verhältnisses werden durch das extern zugeführte Wasser und partiell durch die Sauerstoffatome des Kohlendioxids und Kohlenmonoxids im Rezirkulat bereitgestellt. Das Schema in Abbildung 1-7 veranschaulicht die Bilanzierung von Sauerstoffatomen für die Bestimmung des O/C-Verhältnisses. In der Bilanzierung der Kohlenstoffmoleküle werden ebenfalls alle Stoffelemente im Rezirkulat berücksichtigt.

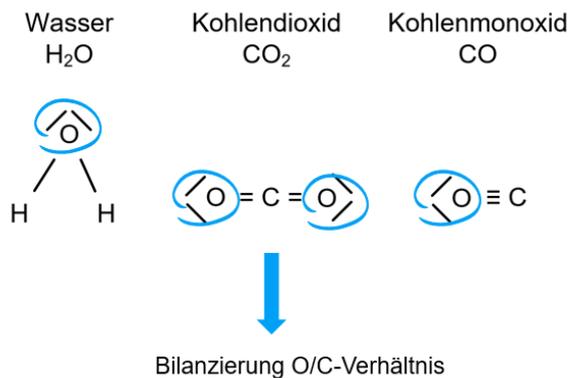


Abbildung 1-7 Schema Sauerstoffmoleküle für Reformierungsreaktion

Die externe Wasserzufuhr gewährleistet das ausreichende Vorhandensein von Wasserdampf für die Reformierung. Zur Bestimmung der extern zuzuführenden Wassermenge wird der Differenzwert zwischen Sauerstoffbedarf und dem im Rezirkulationsgas enthaltenen Wasser bestimmt, s. Gleichung (1.35).

$$\dot{n}_{H_2O, zu} = O/C \cdot (14 \cdot \dot{n}_{C_{14}H_{30}} + 10 \cdot \dot{n}_{C_{10}H_8} + \dot{n}_{CO_2, rez}) - \dot{n}_{H_2O, rez} \quad (1.35)$$

Diesel ist ein Gemisch aus diversen Kohlenwasserstoffen. Um in der Simulation ein adäquates Verhalten darstellen zu können, muss ein vereinfachtes Gemisch mit ähnlichen Eigenschaften gefunden werden. Als Basis dafür stehen Daten aus einer Dieselanalytik des experimentell verwendeten Diesels zur Verfügung. Dabei ist bei der Modellierung zu beachten, dass C-H-Verhältnis sowie die Dichte des Kohlenwasserstoffgemischs mit der Dieselanalytik übereinstimmen. Es wurde in der Simulation für den schwefelarmen Diesel ein Anteil von 32 mol% Naphtalene (C₁₀H₈) und 68 mol% N-Tetradekan (C₁₄H₃₀) mit einer Dichte von 837 kg/m³ bei 15°C verwendet.

Nicht nur die Gaszusammensetzung am Eintritt ist entscheidend für das Ergebnis des Reformers, auch Beiprodukte im Diesel können den Katalysator schädigen. Schwefel ist ein wesentliches Element, das durch Adsorption am Katalysator zur Schädigung beiträgt. Um die Deaktivierung der aktiven Fläche geringzuhalten wird ein schwefelarmer/-freier Diesel

eingesetzt. Der Schwefelgehalt < 15 ppm wird als unproblematisch erachtet. Die Verunreinigung des Katalysators lässt sich nicht pauschal vermeiden, sodass ein Wartungsintervall zum Austausch des Katalysators unverzichtbar ist. Eine Vorreformierung des Diesels kann sich nach Christensen [11] positiv auf das Risiko einer Schwefelintoxikation auswirken. Dabei wird die Reformierung als Schwefelfalle genutzt und die Anode wird vor Intoxikation geschützt. CHEMCAD bietet keine Möglichkeiten der Analyse möglicher Auswirkungen des Schwefels auf das Betriebsverhalten des Systems. Es wird jedoch darauf verwiesen, dass im Zuge des Projekts SchIBZ durchgeführte Langzeitversuche im Labor nachweisen konnten, dass eine definierte Lebensdauer des Katalysators ohne Einbußen bei der Synthesegasproduktion gewährleistet werden kann. Der Einsatz des Katalysators als Schwefelfalle und entsprechende Auslegung der Katalysatormenge sind fürderhin als ausreichend zu erachten. Mithin wird angenommen, dass die Vernachlässigung der Schwefelintoxikation im Modell weder die Berechnung von Lebensdauer- noch Leistungsdaten beeinträchtigt. Es steht jedoch außer Frage, dass im realen Betrieb Schwefel als wesentlicher Schadstoff die nickelbasierte Anode als auch den Katalysator gefährdet und den gewünschten Reaktionsablauf behindern kann.

1.4.1.2 Pumpen

Zur Förderung von Diesel und Wasser werden Kolbenpumpen eingesetzt. Die hydrodynamische Förderleistung der jeweilig eingesetzten Pumpe ergibt sich aus dem Fördervolumen und dem Druckverlust. Der Pumpenwirkungsgrad unter Berücksichtigung der Leistungsverluste im Pumpenkopf, Antrieb und Getriebe bestimmt sich gemäß Gleichung (1.36) über die Förderleistung sowie die zugeführte elektrische Antriebsleistung. Die Werte sind mit hoher Genauigkeit nur experimentell zu ermitteln. Zumeist werden diese Daten von Komponentenherstellern in Produktdatenblättern angeführt. [17]

$$\eta_p = \frac{\dot{V} \cdot \Delta p}{P_e} \quad (1.36)$$

P_e Elektrische Antriebsleistung

\dot{V} Volumenstrom

Δp Druckverlust

Neben den Gebläsen haben die Pumpen einen relevanten Anteil am peripheren Energieverbrauch und sind damit maßgeblich für die Nettoeffizienz des Systems. Die Pumpen werden über einen Frequenzumrichter und einen Drehstrommotor angetrieben. Die Kennlinien der im Versuchsträger verwendeten Pumpen sind in das Modell dieser Arbeit integriert. Die Abbildung 1-8 zeigt als Beispiel den Zusammenhang zwischen Fördermenge und Pumpendrehzahl für die verwendete Kolbenmembranpumpe der Wasserversorgung im Versuchsträger. Ein Frequenzumrichter regelt die Drehzahl des Elektromotors der Pumpe

entsprechend des Eingabewerts der Automation, sodass das gewünschte Fördervolumen über die Pumpendrehzahl bereitgestellt wird. Das Übersetzungsverhältnis von Motordrehzahl zu Pumpendrehzahl findet dabei Berücksichtigung.

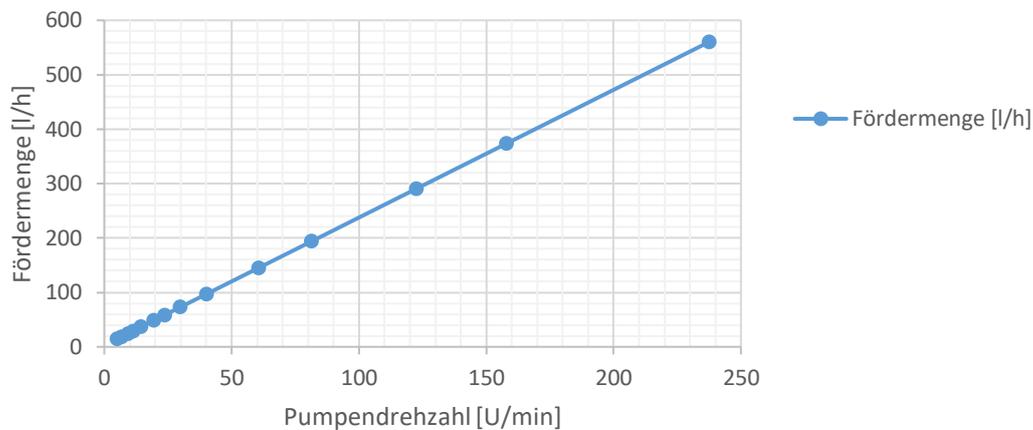


Abbildung 1-8 Zusammenhang Fördermenge und Drehzahl am Beispiel der Wasserpumpe; Quelle: Herstellerdatenblatt Verder

1.4.1.3 Gebläse

Die verschiedenen Gebläse werden zu Förderung der gasförmigen Medien im System eingesetzt. Das Druckniveau wird sicherheitsbedingt anodenseitig geringfügig über dem Raumdruck gehalten. Im Falle von Leckagen zur Umgebung wird Sauerstoffeintritt in den Anodenkreislauf und somit eine zumeist irreversible Schädigung der nickelbasierten Anode durch die Bildung von Nickeloxid (NiO) verhindert. Zum Schutz vor Querleckagen innerhalb der BZ wird der Druckgradient von max. 30 mbar zwischen Anode und Kathode gehalten. Eine Diffusion von Sauerstoff aus dem Kathodenkreislauf würde andernfalls zu oben beschriebener irreversibler Schädigung führen.

Eine weitere Funktion der Gebläse im System ist die Bereitstellung von Luft zum einen als Reaktionsedukt und zum anderen zur Temperaturregelung über Wärmeübertrager im System. Die Leistung des Kathodenluftgebläses erfolgt geregelt auf eine Austrittstemperatur der BZ-Module im Bereich 820-850 °C.

Die Luftversorgung vor der Oxidationseinheit (vgl. Abbildung 1-5) wird mit zwei Gebläsen realisiert. Eines wird zur Kühlung des Rezirkulats im Anodenkreislauf eingesetzt, um die maximale Betriebstemperatur des Rezirkulationsgebläses von 150 °C nicht zu überschreiten. Das zweite Gebläse ist gekoppelt an einen Luffterhitzer, der in der Anheizphase des Systems eingesetzt werden kann und direkt mit der Oxidationseinheit verbunden ist. Ein Drei-Wege-Ventil ermöglicht die Zusammenführung beider Luftströme in die Oxidationseinheit.

Im Modell sind die jeweiligen Gebläsekennlinien hinterlegt. Die Berechnung folgt dem gleichen Prinzip wie die Pumpenberechnung. Die aerodynamische Leistung ergibt sich aus dem Produkt von gefördertem Volumen und Druckänderung. Damit gilt mit der zugeführten elektrischen Leistung für den Wirkungsgrad [41]:

$$\eta_G = \frac{\dot{V} \cdot \Delta p}{P_e} \quad (1.37)$$

1.4.1.4 Wärmeübertrager

Die Wärme heißer Medien wird mittels thermischer Konvektion ohne direkten Kontakt der Fluide übertragen. [8] Die Abbildung 1-9 zeigt beispielhaft einen Plattenwärmeübertrager in Gegenstromausführung. Bei konstanter Wärmeübertragungsfläche ist der Wärmedurchgangskoeffizient ein entscheidender Parameter für die Temperaturgradienten. Gleichzeitig beeinflusst der Druckverlust bei der Wärmeübertragung das Druckniveau des Gesamtsystems.

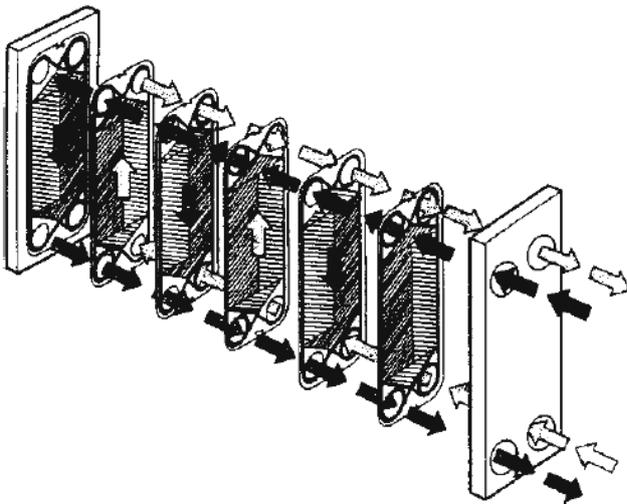


Abbildung 1-9 Beispiel Plattenwärmeübertrager mit Gegenstromführung [89]

Für die Integration der örtlichen Wärmestromdichte gilt [89]:

$$\dot{Q} = A \cdot k \cdot \Delta\vartheta_m \quad (1.38)$$

- $\Delta\vartheta_m$ mittlere Temperaturdifferenz zwischen wärmeabgebenden und wärmeaufnehmendem Fluid
 A Wärmeübertragungsfläche
 k Wärmedurchgangskoeffizient
 \dot{Q} übertragener Wärmestrom

Die mittlere Temperaturdifferenz ergibt sich aus den Temperaturdifferenzen an den Enden der Wärmeübertrager [8]:

$$\Delta\vartheta_m = \frac{\Delta\vartheta_{gr} - \Delta\vartheta_{kl}}{\ln \frac{\Delta\vartheta_{gr}}{\Delta\vartheta_{kl}}} \quad (1.39)$$

$\Delta\vartheta_{gr}$ *größere Temperaturdifferenz zwischen den zu-/ablaufenden Fluiden*

$\Delta\vartheta_{kl}$ *kleinere Temperaturdifferenz zwischen den zu-/ablaufenden Fluiden*

Der Wärmestrom der Konvektion eines einphasig strömenden Fluids folgt aus der Energiebilanzgleichung unter der Voraussetzung, dass kein Verlustwärmestrom an die Umgebung abgegeben wird [8]:

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{ab} = \dot{Q}_{zu} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta\vartheta \quad (1.40)$$

\dot{m} *Massestrom*

c_p *isobare spezifische Wärmekapazität*

Mit den folgenden Berechnungen soll im Modell eine Anpassung des Wärmeübertragungsverhaltens an die vom Auslegungspunkt abweichenden Bedingungen gewährleistet werden. Sowohl Wärmedurchgangskoeffizient als auch Druckverlust werden in ihrer Abhängigkeit vom Betriebspunkt dargestellt.

Bei der Übertragung von Wärmeströmen durch eine ebene Wand/Rohrwand entspricht die Summe der Kehrwerte der Wärmeübergangszahlen dem Kehrwert der Wärmedurchgangskoeffizienten. Die Wärmeübergangszahl der Wand folgt gemäß Gleichung (1.41) den geometrischen Bedingungen und den Materialeigenschaften. [8]

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{s}{\lambda_w} + \frac{1}{\alpha_2} \quad (1.41)$$

k *Wärmedurchgangskoeffizient*

α_1 *Wärmeübergangszahl Fluid 1*

α_2 *Wärmeübergangszahl Fluid 2*

λ_w *Wärmeleitfähigkeit*

s *Dicke der Rohrwand*

Die Wärmeübergangszahlen der Fluide können mit Hilfe der dimensionslosen Nußeltzahl Nu über die Gleichung (1.42) bestimmt werden. Die Reynolds- und die Prandtlzahl sind dimensionslose Kennzahlen zur Charakterisierung einer Strömung und determinieren die Nußeltzahl neben der durchströmten Geometrie. [8]

$$\alpha = \text{Nu} \left(\text{Re}, \text{Pr}, \text{Geometrie}, \frac{\vartheta}{\vartheta_w} \right) \cdot \frac{\lambda_w}{L'} \quad (1.42)$$

L' *charakteristische Überstromlänge*
 Nu *Nußeltzahl*
 Re *Reynoldszahl*
 Pr *Prandtlzahl*

Für die Intervalle $[0,5 < \text{Pr} < 1,5]$ und $[2300 < \text{Re} < 10^4]$ gilt z.B. näherungsweise für eine Wärmeübertragung durch die Wand eines Rohrbündels die Gleichung (1.43) [89]:

$$\text{Nu} = 0,0214 \cdot (\text{Re}^{0,8} - 100) \cdot \text{Pr}^{0,4} \left[1 + \left(\frac{d_i}{l} \right)^{1/3} \right] \quad (1.43)$$

d_i *Durchmesser des Rohres*
 l *Länge des Rohres*

Aus dem Verhältnis der Wärmeübergangszahl im Auslegungspunkt α_0 und der Wärmeübergangszahl im Betriebspunkt α ergibt sich mit den Gleichungen (1.42) und (1.43) bei Temperaturabhängigkeit der Stoffdaten:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \left(\frac{\text{Re}}{\text{Re}_0} \right)^{0,8} \quad (1.44)$$

Mit der Prämisse, dass bei geringen Temperaturgradienten die kinematische Viskosität ν als konstant angenommen werden kann, folgt mit dem Zusammenführen der Gleichungen (1.44) und (1.45) die Gleichung (1.46). Dabei gilt die Annahme, dass die Geometrie des Wärmeübertragers und folglich L' und A unverändert bleiben. Die Gleichung (1.45) zeigt, dass die Wärmeübergangszahlen und mithin der Wärmedurchgangskoeffizient lediglich vom Durchflussvolumen \dot{V} determiniert werden. [21]

$$\text{Re} = \frac{u \cdot L'}{\nu} = \frac{\dot{V} \cdot L'}{A \cdot \nu} \quad (1.45)$$

ν *kinematische Viskosität*
 u *Strömungsgeschwindigkeit*
 \dot{V} *Volumenstrom*
 A *Fläche*

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \left(\frac{\dot{V}}{\dot{V}_0} \right)^{0,8} \quad (1.46)$$

Schlussendlich folgt mit Gleichung (1.47) die Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten von der Durchflussänderung beider Fluide im Mittel bei turbulenter Strömung. [21]

$$k = k_0 \cdot \frac{1}{2} \cdot \left[\left(\frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_{1,0}} \right)^{0,8} + \left(\frac{\dot{V}_2}{\dot{V}_{2,0}} \right)^{0,8} \right] \quad (1.47)$$

Für die Druckverluste im Rahmen der Wärmeübertragung gilt eine ähnliche Abhängigkeit von der Durchflussänderung wie für den Wärmedurchgangskoeffizienten. [21]

$$\text{Für die Druckdifferenz gilt [89]: } \Delta p = \zeta \cdot a \cdot \frac{\rho \cdot u^2}{2} \quad (1.48)$$

ζ Widerstandsbeiwert
 a Faktor für den Strömungsmodus
 u Strömungsgeschwindigkeit
 ρ Dichte

$$\text{Mit der Strömungsgeschwindigkeit [80]: } u = \frac{4 \cdot \dot{V}}{\pi \cdot d_i^2} \quad (1.49)$$

Es wird vereinfachend eine turbulente Rohrströmung angenommen. Daraus folgt für den Faktor des Strömungsmodus [89]:

$$a = f \left(\frac{l}{d_i} \right) \quad (1.50)$$

Im Bereich der dimensionslosen Reynoldszahlen $3000 < Re < 10^5$ gilt nach Blasius für turbulente Rohrströmungen die Gleichung (1.51) als Annäherung für den Widerstandswert ζ : [89]

$$\zeta = \frac{0,3164}{Re_i^{1/4}} \quad (1.51)$$

$$\text{Mit der Reynoldszahl [80]} \quad Re = \frac{4 \cdot \dot{V}}{\pi \cdot \nu \cdot d_i} \quad (1.52)$$

Das Verhältnis zwischen Druckverlust im Auslegungspunkt und Druckdifferenz unter aktuellen Betriebsbedingungen kann mit den Gleichungen (1.48) bis (1.52) bestimmt werden. Es folgt mit Gleichung (1.53), dass die Druckänderung lediglich von der Durchflussänderung abhängig ist. [21]

$$\Delta p = \Delta p_0 \cdot \left(\frac{\dot{V}}{\dot{V}_0} \right)^{1,75} \quad (1.53)$$

Die im Modell integrierte Berechnung der Wärmeübertrager beruht auf den hergeleiteten Gleichungen (1.47) und (1.53). Es wird damit eine Anpassung an den jeweiligen Betriebspunkt zwischen Teillast und Nennlast gewährleistet, wobei eine turbulente Strömung vorausgesetzt wird.

1.5 Stand der Technik und des Wissens

Im maritimen Sektor beherrschen die immer strengeren Emissionsgrenzen in Häfen und im Seebetrieb die Forschung nach alternativen Antrieben. Dabei nehmen Wasserstoff und damit die Brennstoffzelle einen immer größeren Stellenwert ein. Dieses Kapitel soll darstellen, inwiefern die Industrie und Forschungseinrichtungen die Marktaktivierung verfolgen und wie ausgeprägt der wissenschaftliche Diskurs zur Erzeugung eines technologischen Fortschritts ist. Dabei soll ein Kontext zwischen der Forschungsthematik dieser Arbeit und den bereits existierenden Arbeiten und Projekten hergestellt werden.

Neben diversen industrienahen Forschungsvorhaben (vgl. Abbildung 1-10) existieren zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiet der Reformierung höherer Kohlenwasserstoffe in ein wasserstoffreiches Synthesegas sowie Modellierung von SOFC-Systemen und einhergehenden Degradationsmechanismen. Die Tabelle 1-3 gibt eine Übersicht über existierende Literatur im Bereich der Fachgebiete Dieselreformierung und Modellierung von SOFC-Systemen sowie über die Betrachtungen einer Kopplung von Reformier und Brennstoffzelle.

Tabelle 1-3 Übersicht wissenschaftlicher Arbeiten im Bereich SOFC

Stationäre Komponentenmodelle von SOFC und Hybridsystemen	[10, 12, 31, 53, 69]
Simulation und Modellierung von SOFC	[9, 16, 19, 22, 29, 44, 61, 71, 93]
Reformierung von Diesel	[11, 46, 56, 58]
Kopplung Reformier mit Brennstoffzelle	[34, 35, 45, 50, 73, 92]
Degradationsmechanismen	[18, 20, 59, 71, 82–84]

Während zahlreiche Modellierungen im Bereich tubularer SOFC vorliegen, beschäftigen sich weniger Arbeiten mit der planaren Ausführung. Höber et. al. [35] verfolgen den Ansatz einer ganzheitlichen Betrachtung eines SOFC-Systems mit Reformier, allerdings ohne Anodengaszirkulation und mit LNG als Treibstoff. Finkenrath [19] führt eine systematische modellbasierte Analyse des dynamischen Verhaltens eines SOFC-Systems mit Kraftwerkskopplung durch. Dabei handelt es sich jedoch um einen theoretischen Ansatz. Experimentelle Werte werden lediglich auf Komponentenebene zur Validierung herangezogen. Die Brenngasaufbereitung in dieser Arbeit ist bezogen auf Erdgas. Heschl et. al. [34] beschreiben Anlagenkonzepte der Gebäudestromversorgung. Es handelt sich primär um eine konzeptionelle Arbeit, die die Grundprinzipien von SOFC-Systemen und deren Vor-/Nachteile beschreibt. Ein dieser Arbeit ähnliches System betrachten Lee et. al. [50], sie beziehen sich dabei primär auf stationäre Punkte des Systems. Weiterhin wird die Betrachtung durch Annahmen stark vereinfacht. Die Kathode wird mit reinem Sauerstoff betrieben und die elektrochemische Reaktion beschränkt sich auf Wasserstoff. Die Druckverluste im System

werden vernachlässigt. Colombo et. al. [16] haben sich mit der modellbasierten Effektanalyse von Fehlern und Degradation im transienten Betrieb von tubularen Brennstoffzellen befasst. Das System wird mit reinem Wasserstoff betrieben. Die Systematik der Fehlerbetrachtung ähnelt dem Ansatz dieser Arbeit. Frank [22] untersucht in seiner Arbeit unterschiedliche Betriebsstrategien eines reversiblen Systems mit Festoxidzelle, das zwischen Elektrolyse und Brennstoffzellenbetrieb umschalten kann. Vordergründig entwickelt er technisch und ökonomisch effiziente Betriebsstrategien, um sichere und schnelle Betriebspunktwechsel zu erlauben.

Die Degradationsmechanismen sind bis heute nicht vollständig erfasst worden. Es existieren jedoch zahlreiche theoretische und experimentelle Untersuchungen, die zu unterschiedlichen Erkenntnissen kommen. Sreedhar et. al. [83] und Stehlik [84] geben einen umfassenden Überblick über vorherrschende Mechanismen. Naeini et.al. [59] haben ein mathematisches Modell erzeugt, das die zurzeit bekannten Degradationsmechanismen berücksichtigt. Das Modell versucht dabei, Vereinfachungen aus anderen Modellen wie die Berücksichtigung von unumgänglichen Überspannungen durch Aktivierungspolarisation und Diffusion zu ersetzen. Experimentelle Untersuchungen zur Degradation in Anode sind von Song et. al. [82] und zu Kathoden von Finsterbusch [20] und Endler-Schuck [18] durchgeführt worden.

Wesentliche Hemmnisse bei der Realisierung von Wasserstoffantrieben sind neben der ausbaufähigen Infrastruktur die komplexe, sicherheitskritische Handhabung des Wasserstoffs sowie die hohen Materialkosten (z.B. für Katalysatoren aus Platin für die PEMFC). Gleichwohl hat die Brennstoffzelle in den letzten Jahren bereits vermehrt Einzug in die Schifffahrt gefunden. Die Abbildung 1-10 zeigt einen Auszug aus einer Studie zu strombasierten Kraftstoffen von der Nationalen Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie GmbH (NOW) [97] mit einer Übersicht diverser Schiffe mit Brennstoffzellenantrieb. Das in dieser Arbeit als Referenz betrachtete Projekt „SchIBZ“ ist dort ebenfalls erwähnt, wobei anzumerken ist, dass das System für Frachtschiffe konzeptioniert ist und der Schiffstyp Yacht nur ergänzend berücksichtigt wird. Es handelt sich größtenteils um industriennahe Forschungsvorhaben und Studien, die ähnlich wie das Projekt „SchIBZ“ in Forschungskonsortien durchgeführt werden.

Mobile Anwendungen favorisieren derzeit die PEMFC mit niedrigeren Temperaturbereichen, wodurch im Bereich der PEMFC deutlich mehr Erkenntnisse über das Betriebsverhalten existieren. Die Abbildung 1-10 veranschaulicht dies für den maritimen Sektor. In der Aufzählung der Schiffe mit Brennstoffzellenantrieb finden sich lediglich zwei Vorhaben, die eine SOFC verwenden. Ein wesentlicher Grund dafür sind die hohen Betriebstemperaturen der Festoxidbrennstoffzellen und vergleichsweise hohe Degradationsraten [26], aufgrund

Grundlagen der SOFC-Technologie

derer sie sich bisher nicht in einem mobilen Sektor haben etablieren können. Die Betrachtung von Degradationsmechanismen und Leistungsfähigkeit eines SOFC-Systems im Rahmen dieser Forschungsarbeit soll mithin helfen, diese Hemmnisse besser zu verstehen und Lösungsmöglichkeiten für einen optimierten Betrieb aufzuzeigen, welche durch die bisherigen wissenschaftlichen Arbeiten nicht abgedeckt werden. Durch die genannten Vorteile der SOFC (s. Kapitel 1) offenbart sich ein breites Einsatzspektrum; insbesondere, wenn im Betrieb mit einem Synthesegas auf umfangreiche Gasreinigung verzichtet werden soll.

Projekt/ Schiffsname	Typ	Land	Jahr	Brennstoff- zelle	Leistung [kW]	Typ des Projekt
FCShip case 1	RoRo	Deutschland	2002–2004	MCFC/ SOFC	2.000	Studie
FCShip case 2	Fähre	Deutschland	2002–2004	PEMFC	400	Studie
Wallenius/ „Orcelle“	Autotransporter	Schweden	2004		10.000	Studie
Felicitas	Luxus Yacht	Deutschland	2005–2008	PEMFC/ SOFC	200	Studie
MC WAP	RoRo	Italien	2005–2011	MCFC	150	Studie
Methapu/ „Undine“	Autotransporter	Finnland	2006–2009	SOFC	20	Prototyp
FellowShip/ „Viking Lady“	Versorgungsschiff	Norwegen	2007–2010	MCFC	320	Prototyp
SMART H ₂ / „Elding“	Walbeobachtung	Island	2007–2010	PEMFC	10	Prototyp
PaXell	Kreuzfahrtschiff	Deutschland	2009– heute	HT-PEMFC	120	Prototyp
SchIBZ	Yacht	Deutschland	2009– heute	SOFC	100	Prototyp
Germanischer Lloyd	Feeder Schiff	Deutschland	2012		5.000	Studie
Scandlines	Personen/ Autofähre	Deutschland	2012		8.300	Studie
Fincantieri	Range Extender	Italien	2013	PEMFC	260	Liefer-vertrag
CMR Prototech/MF „Die Bull“	Autofähre	Norwegen	2016	PEMFC	200	Demonstration
SF-BREEZE	Personenschnell- fähre	USA	2016	PEMFC	4.920	Studie
MS „Innogy“	Tagesausflugsschiff	Deutschland	2017	HT-PEMFC	35	Demonstration
Viking Cruises	Kreuzfahrtschiff	Norwegen	2017			Studie
Royal Caribbean	Kreuzfahrtschiff	Norwegen	2017	PEMFC	100	Planung
RiverCell	Flusskreuzfahrtschiff	Deutschland	2017/2021	HT-PEMFC		Planung
Elektra	Schubschiff	Deutschland	2017/2021	PEMFC	2 x 200	kommerziell
Urban Water Shuttle	Personenschnell- fähre	Norwegen	2017/2019			Projekt
Brødrene Aa	Personenschnell- fähre	Norwegen	2017/2021		8 x 200	Planung
Fiskerstrand/ HYBRIDShips	Fähre	Norwegen	2017/2020			Pilot Projekt
MARANDA/ „Aranda“	Forschungsschiff	Finnland	2017/2021	PEMFC	165	Projekt
FELMAR	Binnenschiffe	Niederlande	2018/2019	PEMFC		Entwicklung
HYSEAS III	Hochseefähre	Schottland	2018/2021	PEMFC		
Norled	Personen/ Autofähre	Norwegen	2019/2021	PEMFC	2 x 200	kommerziell
„Water-go-round“	Personenfähre	USA	2019	PEMFC	2 x 300	Demonstration
Barillec Marine/ „Nao“	Fähre	Frankreich	2020	PEMFC	2 x 1.000	Pilot Projekt

Abbildung 1-10 Ausgewählte Beispiele Schiffe mit Brennstoffzellenantrieb, Quelle: [97]

Die folgenden Beispiele von Forschungsprojekten und industriellen Anwendungen im Bereich der SOFC- und Reformertechnologie sollen helfen, den Kontext der industrienahen Forschung zu dem in dieser Arbeit betrachteten System zu erfassen.

Naval Group S.A. – Diesel-Reformer mit PEMFC für Uboote

Das französische Unternehmen Naval Group S.A. hat in den letzten Jahren einen Dieselreformer mit PEMFC als Antriebstechnologie für Uboote im Bereich der „Air Independent Propulsion“, d.h. der luftunabhängigen Antriebe, entwickelt. Das System hat gemäß Groizeleau [27] bereits mehrere tausend Stunden im Betrieb absolviert. Im Gegenteil zu dem in dieser Arbeit beschriebenen Systemdesign ist bei einer Kopplung mit PEMFC eine

umfassende Gasreinigung inklusive eines Shift-Reaktors notwendig. Der Sauerstoffverbrauch für die gewählten Verfahren ist im Vergleich deutlich höher. Es ist weiterhin davon auszugehen, dass keine Vorreformierung des Diesels stattfindet, da das entstehende Methan ein Toxin für die PEMFC darstellt. Es sind damit im Vergleich zum Systemkonzept im Rahmen dieser Arbeit deutlich höhere Temperaturen bei der Dieselreformierung notwendig, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Kohlenstoffbildung begünstigt wird. Die Verwendung einer PEMFC mit Betriebstemperaturen zwischen 60-80 °C verhindert die Bereitstellung der latenten Wärme für den Reformierungsprozess. Eine elektrische Beheizung des Reformersystems ist erforderlich, wodurch der Wirkungsgrad sinkt. Die veröffentlichten Anlagenschemen lassen vermuten, dass keine Rezirkulation eingesetzt wird; weder auf Kathodenseite noch auf Anodenseite.

SET RI – Diesel Reformer mit SOFC für Uboote

Bei einer Präsentation auf der Hannover Messe im Jahr 2013 hat die Firma SET RI aus Russland ihre Forschungen an einem Dieselreformer mit SOFC für Uboote vorgestellt. Bis heute ist kein Markterfolg publik geworden. Das Konzept basiert wie das in dieser Arbeit betrachtete auf der Kopplung eines Dieselreformers mit SOFC mit der Ausnahme, dass für die Verwendung im Uboot Sauerstoff statt Luft als Betriebsmedium der Kathoden vorgesehen ist. Technische Details und Betriebsparameter des Systems sind öffentlich nicht bekannt. [43]

Felicitas, FellowShip und Alsterwasser

Die Projekte Felicitas-Studie zu Antriebseinheiten für Straße, Schiene, Seefahrt (6. EU-Rahmenprogramm) und FellowShip (Offshore-Versorger mit LNG-BZ für Bordstrom) sind bislang nur in der Theorie betrachtet worden. Als Basis wird ein Treibstoff vorausgesetzt, dessen Infrastruktur im Schifffahrtssektor nicht ausgebaut ist. Das Hamburger Projekt Alsterwasser erfüllt nicht die Anforderungen an Hochseetauglichkeit, da die Speicherung von Wasserstoff nicht auf lange Einsatzzeiten ausgelegt ist.

Projekt Nautilus

Das Projekt Nautical Integrated Hybrid Energy System for Long-haul Cruise Ships "Nautilus" im Rahmen des EU-Programms Horizon 2020 hat zum Ziel, ein hocheffizientes LNG-betriebenes Energiesystems für Passagierschiffe zu entwickeln. Dabei wird auf ein Hybridsystem aus SOFC und Lithium-Ionen-Batterie gesetzt. Das System soll die bereits existierenden Generatoren unterstützen. Als Ergebnis des Projekts wird ein komplettes Prozessdesign und ein digitaler Demonstrator erwartet. Dabei werden in einem breiten Industriekonsortium bereits Fragen der Energieträgerflexibilität, der Einhaltung von Emissionsgrenzwerten und Lebenszyklusverhalten berücksichtigt. [60]

Projekt ShipFC

Das Projekt ShipFC zielt auf die Demonstration emissionsfreier Technologie auf Langzeitreisen mit großen Schiffen ab. Es soll bis 2023 auf dem Offshore Versorgungsschiff ein Brennstoffzellensystem mit 2 MW Leistung installiert werden. Dabei ist die Verwendung einer Ammoniak Brennstoffzelle vorgesehen. Im Jahr werden Betriebszeiten von bis zu 3000 h erwartet. Eine Elektrolyseanlage soll den Energieträger Ammoniak nachhaltig bereitstellen. Das Projekt beinhaltet die Hochskalierung einer 100 kW Brennstoffzelle hin zu 2 MW geforderter Leistung.

Neben der Installation des ersten schiffahrtstauglichen NH_3 -Brennstoffzellensystems auf dem Versorger werden drei weitere Schiffstypen im Zuge des Projekts analysiert werden, um die Möglichkeit des Technologietransfers beurteilen zu können. [78]

Südkoreanischer Markt

ABS und Daewoo Shipbuilding & Marine Engineering (DSME) wollen in einem gemeinsamen Projekt die Anzahl der Dieselgeneratoren auf Schiffen der Klasse „Very Large Crude Carrier“ (VLCC) durch SOFC-Systeme reduzieren. [90] Für die gleiche Schiffsklasse entwickelt Korea Shipbuilding & Offshore Engineering (KSOE) ein auf LNG-basierendes System. Dafür haben sie 2020 ein Zertifikat „Approval in Principle“ vom DNV GL erhalten. [68] Eine Marktreife beider Systeme wird in den nächsten Jahren erwartet.

Trotz diverser industrieller und wissenschaftlicher Forschungsaktivitäten gibt es derzeit keine schiffsbezogenen Projekte, deren Status die Verfügbarkeit einer SOFC-Anlage in einer geforderten Größe von mehreren 100 kW und mit den Eigenschaften für Hochseetauglichkeit in absehbarer Zeit erwarten lässt.

Mit der transienten Simulation einer Kopplung von Dieselreformer mit SOFC und Anodengasrezirkulation ergänzt diese Arbeit die zuvor genannten wissenschaftlichen Untersuchungen und Forschungsvorhaben. Die theoretischen Erkenntnisse der Simulation werden durch experimentelle Daten gestützt. Das modellierte System sowie der zugehörige Versuchsträger unterscheiden sich durch die Kombination von Energieträgerreformierung und Kreislaufbetrieb deutlich von den bisher in der Realisierung stehenden Industrieanlagen sowie den theoretisch untersuchten Systemen. Durch die experimentell-theoretische Analyse mit den aufgezeigten Optimierungsmöglichkeiten wird ein weiterer technologischer Fortschritt erreicht.

2. Modellierung

Im folgenden Kapitel wird dargestellt, wie das in Kapitel 1.4 erläuterte System mit Hilfe von CHEMCAD (CC) modelliert wurde. Die Modellierung orientiert sich an dem für das Projekt SCHIBZ entwickeltem Versuchsträger und den in der Konstruktion verwendeten Komponenten. In der Betrachtung verschiedener Betriebskonzepte sowie der Analyse von Leistung und Lebensdauer im Verlauf dieser Arbeit wird teilweise von der Demonstratoronstruktion abgewichen, um Optimierungsmöglichkeiten zu identifizieren. Daraus resultieren die Empfehlungen für ein verbessertes Systemdesign in der Leistungsfähigkeitsanalyse in Kapitel 4. Abgeschlossen wird dieses Kapitel mit der Modellvalidierung auf Basis experimenteller Versuchsdaten sowie einer Sensitivitätsanalyse bezogen auf die thermischen Massen von Rohrleitungen im System. Die Sensitivitätsanalyse stellt dar, welchen quantitativen Einfluss die Veränderungen einzelner Parameter auf die Ausgangsgrößen ausüben.

2.1 Das Modell in CHEMCAD

Bei der Modellierung von Brennstoffzellensystemen ist eine Abwägung zwischen Genauigkeit der Abbildung, der zur Verfügung stehenden Rechenleistung und Softwarefähigkeiten zu finden. Die Genauigkeit des Modells kann über die Variation der Tiefe diverser Betrachtungsaspekte beeinflusst werden, wobei die Grenzen der Software individuell zu berücksichtigen sind. Die folgenden Absätze sollen einen Eindruck vermitteln, welche Aspekte berücksichtigt wurden und inwieweit Limitationen wirkten. Bei der dynamischen Modellierung mit CC handelt es sich um die Abbildung von Prozessgrößen im Zeitverlauf. Durch die Möglichkeit Zeitverzögerungen und individuelle Zeitrampen (Zeitverlauf von Eingabewerten) zu implementieren, wird das transiente Verhalten abgebildet. Die Konvergenz wird über die Direct-Eigenvalue-Method (DEM) von CC berechnet.

Elektrochemische Reaktionen

Die Modellierung der elektrochemischen Reaktionen erfolgt in Berechnungseinheiten auf Basis von Reaktoren. CC bietet drei unterschiedliche Reaktoren, die für eine Modellierung eines Reaktionsraums wie der Brennstoffzelle und dem Reformer in Frage kommen.

1. Gibbs Reaktor
2. Stöchiometrischer Reaktor
3. Gleichgewichtsreaktor

Der Gibbs-Reaktor beruht auf der Annahme, dass das Minimum der freien Gibbs-Energie im chemischen Reaktionsgleichgewicht erreicht wird. Mit der Gibbsschen Fundamentalgleichung (2.1), die Stoffumwandlungen mit Varianz der Stoffzusammensetzung berücksichtigt [54],

Modellierung

kann ein Gleichungssystem für die Bedingung des Entropiemaximums im thermodynamischen Gleichgewicht formuliert werden.

$$dU = TdS - pdV + \sum_j \mu_j dn_j \quad (2.1)$$

μ_j Chemisches Potential der Komponente j

n_j Stoffmenge der Komponente j

Das chemische Potential μ_j ist ein Maß der Intensität der Änderung der inneren Energie bei Variation der Stoffmenge der Komponente j unter der Voraussetzung, dass Entropie, Volumen und alle weiteren Stoffmengen konstant bleiben.

Mit dem totalen Differential der freien Enthalpie, Gleichung (2.2), kann eine Definition für das chemische Potential der Komponenten j hergeleitet werden, Gleichung (2.3):

$$\begin{aligned} dG &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= TdS - pdV + \sum_j \mu_j dn_j + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dn_j \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,p,n_j^*} = g_j = h_j - Ts_j \quad (2.3)$$

Damit wurde das chemische Potential als partielle molare Zustandsgröße, in diesem Fall die partielle molare freie Enthalpie, identifiziert. Diese kann über die bereits bekannten Zustandsgrößen der partiellen molaren Enthalpie und Entropie bestimmt werden. Beide Größen sind über Stoffmodelle in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung kalkulierbar. [54]

Der Gibbs-Reaktor in CC berücksichtigt alle teilhabenden Reaktanden und errechnet mathematisch die Verteilung, die zu einem Minimum der Gibbs-Energie führt. Die Erreichung des chemischen Gleichgewichts wird mithin in den Grenzen der in der Datenbank vorgegebenen thermodynamischen Daten erreicht.

Der stöchiometrische Reaktor löst für eine einzelne ausgewählte Reaktion die Energie- und Massebilanz. Als Beispiel sei hier die Knallgasreaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff angeführt wie sie auch in der Brennstoffzelle abläuft (vgl. Kapitel 1.3):



Die Energiebilanz des stöchiometrischen Reaktors bei konstantem Volumen und Druck kann über die Reaktionsenthalpie ΔH_r bestimmt werden:

$$\dot{Q} + P = \Delta H_r = h_{H_2O} - (h_{O_2} + h_{H_2}) \quad (2.5)$$

h_i partielle molare Enthalpie des Stoffes i

Die bei der Reaktion abgegebene oder aufgenommene Arbeit und Wärme entspricht der Differenz der Enthalpie von Produkten und Edukten. Für die stationäre Massebilanz gilt gemäß Gleichung (2.6), dass die Produktmasse des Wassers der Summe der Massen der Edukte Wasserstoff und Sauerstoff entspricht.

$$\dot{m}_{H_2} + \dot{m}_{O_2} = \dot{m}_{H_2O} \quad (2.6)$$

Im Gleichgewichtsreaktor wird das chemische Gleichgewicht nach Gleichung (2.7) auf Basis einer beliebigen Anzahl von Reaktionen gebildet. Im Unterschied zum Gibbs-Reaktor kann mit Eingabe der Reaktionsgleichungen eine definierte Reaktionsabfolge abgebildet werden. Während der Gibbs-Reaktor alle mit den verfügbaren Edukten möglichen Reaktionen berücksichtigt, um ein Minimum der Gibbs-Energie zu berechnen, können im Gleichgewichtsreaktor Angaben zu Umsatzraten sowie Reihenfolge der Reaktionen gemacht werden. Aufgrund der Tatsache, dass die in der Brennstoffzelle primär ablaufenden Reaktionen bekannt sind (vgl. Kapitel 1.3), wurde zur Abbildung des elektrochemischen Reaktionsraums in der Brennstoffzelle der Gleichgewichtsreaktor ausgewählt. Die Berechnung des Gleichgewichts erfolgt durch CC über die analytische Funktion in Gleichung (2.7):

$$\ln k_{eq} = \ln \frac{P_1^{x_1} * P_2^{x_2} * \dots * P_i^{x_i}}{R_1^{y_1} * R_2^{y_2} * \dots * R_j^{y_j}} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT + ET^2 \quad (2.7)$$

k_{eq} Gleichgewichtskonstante

P_i Partialdruck der Produktkomponente i

R_j Partialdruck der Komponente j

x_i Stöchiometrischer Koeffizient der Produktkomponente i

y_j Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente j

A, B, C, D, E Koeffizienten der Gleichgewichtsreaktionsgleichung

T Temperatur in K

Mit den Reaktionsgleichungen (1.1-1.3) aus Kapitel 1.3 folgt für das Gleichgewicht der elektrochemischen Reaktionen:

$$\ln k_{eq,H_2} = \ln \frac{P_{H_2O}^1}{P_{O_2}^{0,5} * R_2^1} = A_1 + \frac{B_1}{T} + C_1 \ln T + D_1 T + E_1 T^2 \quad (2.8)$$

$$\ln k_{eq,CO} = \ln \frac{P_{CO_2}^1}{R_{O_2}^{0,5} * R_{CO}^1} = A_2 + \frac{B_2}{T} + C_2 \ln T + D_2 T + E_2 T^2 \quad (2.9)$$

$$\ln k_{eq,CH_4} = \ln \frac{P_{CO_2}^1 * P_{H_2O}^2}{R_{O_2}^2 * R_{CH_4}^1} = A_3 + \frac{B_3}{T} + C_3 \ln T + D_3 T + E_3 T^2 \quad (2.10)$$

Die analytische Beschreibung der Gleichgewichtsberechnung gemäß Gleichung (2.7) wurde ursprünglich von Klotz [47] in einer theoretischen Studie hergeleitet. Unter der Verwendung der analytischen Funktion haben Olikara und Borman [66] die Konstanten A,B,C,D,E für diverse Reaktionen im Bereich von 600-4000 K zur computergestützten Berechnung von Eigenschaften der Gleichgewichtsverbrennung evaluiert. Die Reaktionstemperaturen der SOFC liegen innerhalb dieses Intervalls, sodass die ermittelten Konstanten in Tabelle 2-1 zur Modellierung in dieser Arbeit verwendet werden. Für die elektrochemische Reaktion des Methans können in der Literatur keine Werte für den analytischen Ansatz gefunden werden, sodass in diesem Fall die Minimierung der Gibbs-Energie zur Berechnung des Gleichgewichts im Reaktor durchgeführt wird.

Tabelle 2-1 Konstanten zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts [66]

Gl.	A	B	C	D	E
2.8	$-0.260286 * 10^1$	$0.124210 * 10^2$	-0.752364	0.259556	$-0.162687 * 10^{-1}$
2.9	$-0.475746 * 10^1$	$0.148627 * 10^2$	$-0.415302 * 10^{-2}$	0.124699	$-0.900227 * 10^{-2}$

Die aus den Gleichungen in Kapitel 1.3 resultierende Leistung wird zum Ausgleich der Energiebilanzen aus dem Reaktor abgeführt. Basis für die Berechnung der Leistung ist die Stromvorgabe des DC/DC-Wandlers.

Wärme- und Massentransfermechanismen

Wärmetransfermechanismen werden durch Wärmeübertrager abgebildet. Die Parameter für die Berechnung werden aus den Auslegungsdaten der Hersteller entnommen und gemäß Kapitel 1.4.1.4 an die jeweiligen Betriebszustände angepasst. Im Falle der Optimierungsrechnungen wurde von den tatsächlichen Auslegungsdaten abgewichen. Hintergrund ist, dass möglicherweise in einer optimierten Auslegung eine abweichende Konstruktion der Wärmeübertrager notwendig wird. Maßgeblich im Modell war in diesem Fall die geforderte Temperaturdifferenz. CC errechnet daraus einen notwendigen Wärmestrom, der in einer Auslegung der Wärmeübertrager berücksichtigt werden kann. Der Wärmeübergang an die Umgebung wird durch Verluste der Rohrleitungen und Komponenten an die Umgebung abgebildet.

Massentransfermechanismen sind in CC nur begrenzt darstellbar. Im Gleichgewichtsreaktor der Brennstoffzelle werden Kathoden- und Anodengasströme zusammengeführt und die Anteile der Luft werden am Austritt des Reaktors wieder separiert. Der Massentransfer innerhalb der einzelnen Brennstoffzelle, insbesondere an der Dreiphasengrenze, kann mit CC nicht abgebildet werden, sodass die Module als Blackbox betrachtet werden. Gleiches gilt für Wärmetransfermechanismen innerhalb der Brennstoffzelle und von der Brennstoffzelle nach außen. Hier ergänzen die Berechnungen eines Kalkulators, der mit einem C-Parser (Übersetzungseinheit für die Programmiersprache C in ein von CC verwendbares Format) von CC in das Modell integriert wird sowie die vorhandenen Versuchsdaten das Modell in CC. Durch die Analyse der Temperaturmessstellen in den Stacks können ergänzend Aussagen zu den thermischen Effekten gemacht werden.

Energiebilanzen

CC berechnet Energiebilanzen, d.h. die Enthalpiedifferenzen aller zugeführten und abgeführten Medienflüsse in stationären Punkten. Im Rahmen der dynamischen Modellierung können die Energiebilanzen zu verschiedenen Zeitpunkten zwischen Start und Ende ausgelesen werden. Die Energiebilanzen unterschiedlicher Zeitpunkte können in der Analyse der Simulationsergebnisse angewendet werden. Dadurch werden Rückschlüsse auf den Gesamtwirkungsgrad der Anlage möglich. Die Annahmen über Wärmeverluste wurden aus dem Versuchsbetrieb abgeleitet und über die Rohrleitungsmodellierung zusätzlich theoretisch berechnet.

Druckniveau

Das Druckniveau wird in CC maßgeblich durch die Kennlinien der Gebläse vorgegeben. Die Druckverluste in den Wärmeübertragern werden entsprechend Kapitel 1.4.1.4 an die Betriebszustände angepasst. Das Rohrleitungsmodell gibt ergänzend dazu Auskunft über die Druckverluste in den Rohrleitungen. Die Druckverluste an Reformier und Brennstoffzelle sind durch experimentelle Versuche bestimmt worden und liegen bei 20-40 mbar.

Elektrische Widerstände

Das Modell berücksichtigt die vom Brennstoffzellenhersteller vorliegende ASR-Kennlinie. Diese ist maßgeblich für die errechnete Zellspannung und die vom Reaktor der Brennstoffzellenmodule abgeführte Leistung. Der ASR hängt wesentlich von der Temperatur ab und kann für die betrachtete SOFC über Gleichung (2.11) bestimmt werden. Die Innenwiderstände der Elektroden haben bei niedrigeren Betriebstemperaturen einen stärkeren Einfluss. Die Referenztemperatur beträgt 850°C, der temperaturunabhängige Widerstand liegt bei $ASR_{MEA} = 0,19 \Omega/cm^2$ und die Referenzspannung bei 1,09 V.

$$ASR(T) = ASR_{MEA}(T_{ref}) * \exp\left(\frac{E_a * F}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) + R_{contact} \quad (2.11)$$

ASR	Area specific Resistance – Flächenspezifischer Widerstand
T	Temperatur in K
T _{ref}	Referenztemperatur
E _a	Referenzspannung
R _{contact}	Widerstand
F	Farradayzahl

Regelkreisläufe

Regelungseinheiten werden sofern notwendig durch Controller abgebildet. Diese können entweder vorwärtsrechnerisch Werte setzen (z.B. Leistungsvorgabe für den BZ-Reaktor) oder rückwärtsrechnerisch auf einen Zielwert optimieren (z.B. Temperaturregelungen von BZ und Oxidationseinheit). Es handelt sich bei den Regelkreisläufen mit Controllern nicht um eine PID-Regelstruktur, sondern um Berechnungseinheiten, die in einem begrenzten Intervall Werte variieren, um Konvergenz im Modell zu erzeugen. Eine spätere Automation kann mit den ermittelten Simulationsergebnissen aus den Controllern bedient werden und PID-Anteile in der Regelung berücksichtigen.

Sensorik und Messstellen

Die Sensorik wird im Rahmen des Modells nicht abgebildet, da diese keinen Einfluss auf den Prozess nimmt und lediglich Messwerte zur Prozessauswertung liefert. Beispielhaft wird in der Analyse auf sinnvolle Messstellen verwiesen, die sich im Modell als relevant für eine Automation mit Fehlermanagement erwiesen haben. Insbesondere werden bei der Validierung Werte der theoretischen Berechnungen mit realen Messstellen verglichen.

Rohrleitungen

Die Wärmeverluste über die Rohrleitungen wurden mit CC durch Vorgabe der Geometrien und der Isolierung ermittelt. Das Rohrleitungssystem wurde in einem gesonderten Modell berechnet und die resultierenden Ergebnisse für Wärmeverluste, Fließgeschwindigkeiten und Verzögerungen wurden in den Optimierungsmodellierungen eingearbeitet.

Zur Abbildung des zeitlichen Versatzes durch Rohrleitungen wurde eine Verzögerung über die mittlere Strömungsgeschwindigkeit errechnet. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit ist von der Rohrgeometrie und dem Volumenstrom abhängig, s. Gleichung (2.12). [4]

$$u = \frac{\dot{V}}{A} = \frac{\dot{V}}{3600 * \pi * r^2} \quad (2.12)$$

u Mittelwert der Strömungsgeschwindigkeit

r Rohrradius
 \dot{V} Volumenstrom

Die Druckverluste werden nach Darcy-Weisbach über Gleichung (2.13) von CC berechnet:

$$\Delta p = \frac{\rho f L u^2}{144 D (2g_c)} \quad (2.13)$$

D Rohrdurchmesser
 L Rohrlänge
 ρ Dichte
 Δp Druckverlust
 f Moody/Darcy Reibungsfaktor
 g_c Gravitationskonstante

Nachdem die Grundprinzipien der Modellierung aufgezeigt wurden, folgt ein Blick in die Details der einzelnen Modellierungssektoren. Das Modell kann in Anlehnung an das Schema der Anlage in Abbildung 1-5 in sechs Sektoren unterteilt werden:

1. Brennstoffzufuhr
2. Reformierung
3. Brennstoffzelle
4. Rezirkulation
5. Wasserzufuhr
6. Oxidationseinheit

Die Abbildung 2-1 zeigt die Sektoreneinteilung graphisch. Der Wärmeübertrager hinter der Oxidationseinheit wird dem Sektor Rezirkulation zugeteilt, da er wesentlichen Einfluss auf die Reformierung ausübt.

Modellierung

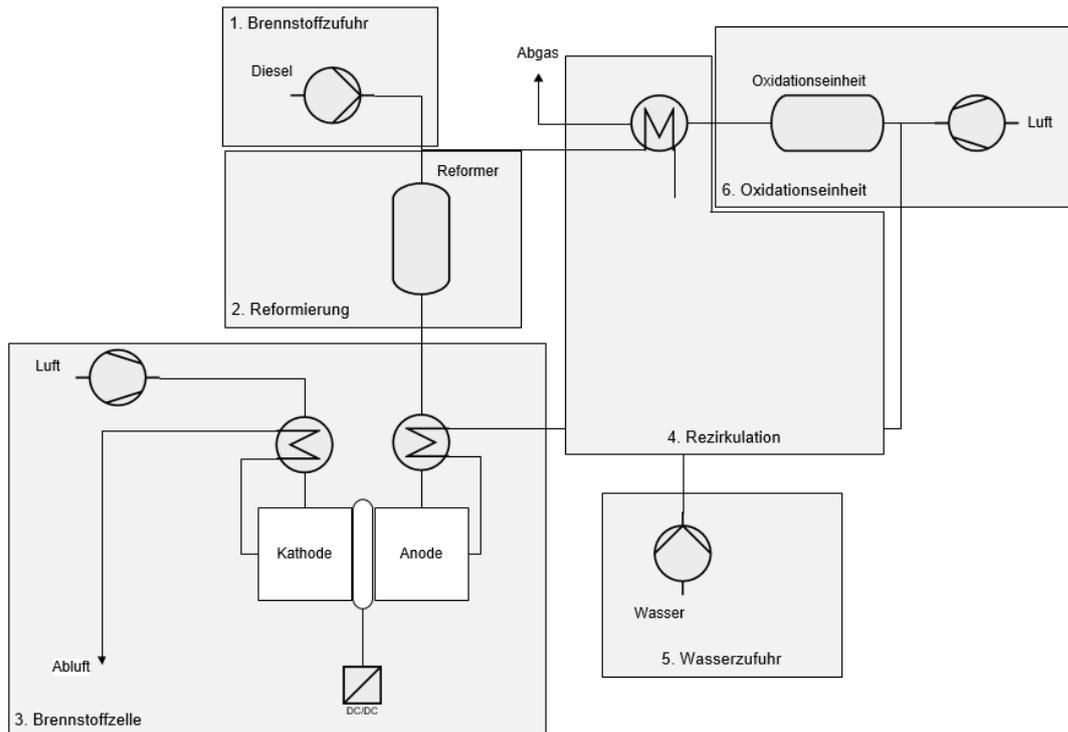


Abbildung 2-1 Anlagenschema und Modellierungssektoren

1. Die Brennstoffzufuhr wird im Modell durch eine Kolbenmembranpumpe der Firma Verder vom Typ P200 mit entsprechender Kennlinie simuliert, s.
2. Abbildung 2-2. Im Versuchsträger sind in diesem Sektor neben Pumpe und Kraftstofffilter auch zwei manuell bedienbare Ventile zur Absperrung der Leitung, ein Magnetventil, ein Thermoelement, zwei Drucksensoren und ein Durchflussmesser in einer am Tank allokierten Brennstoffzufuhreinheit verbaut. Die Brennstoffzufuhr ist mit einem Sicherheitsventil und einem Bypass zurück zum Tank sicher ausgeführt. Es wird für diese Komponenten ein Druckverlust von $\Delta p = 0,0124$ bar entsprechend der Rohrleitungsberechnung in CC inklusive aller Ventile und Fittings berücksichtigt. Auf eine Einzelmodellierung wurde aufgrund des geringen Einflusses von Ventilen und Sensorik auf die im System nachfolgende Verfahrenstechnik verzichtet.

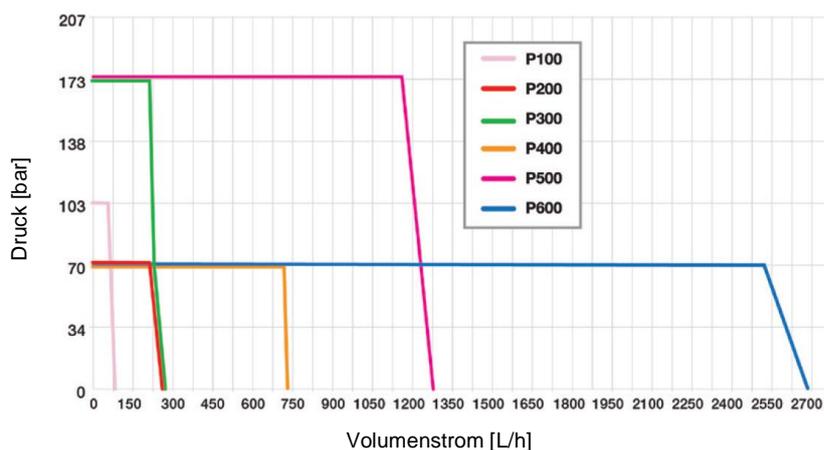


Abbildung 2-2 Pumpenkennlinie P200, Quelle: Datenblatt Verderbar P200

3. Für den Reformier wurde ein Gibbs-Reaktor gewählt, in dem die freie Reaktionsenthalpie minimiert wird. Der Reaktor wird grundsätzlich als adiabatisch erachtet. Sofern die Betriebstemperatur die untere Betriebsgrenze erreicht ($\approx 470\text{ °C}$ am Reformieraustritt) wird eine Beheizung über einen Wärmestrom vorgesehen. In Kapitel 1.4.1.1 wird erläutert, dass die Stoffverhältnisse am Reformiereintritt maßgeblich für die Leistungsfähigkeit sind. Das O/C-Verhältnis vom Reformier wird mit einer individuell programmierten Berechnungseinheit in CC bestimmt. Entscheidend dafür ist auch die Auswahl des Modell-Diesels. Es liegen Dieselanalysen des experimentell genutzten schwefelarmen Diesels vor. Der in CC simulierte Diesel entspricht in den Eigenschaften, insbesondere Dichte und Massenstrom, der Dieselanalytik. Die Abbildung 2-3 zeigt einen Auszug aus dem analytischen Vergleich von realem und simuliertem Diesel.

		Nm ³ /h	mol/h	kg/h	ρ [kg/m ³]	l/min
Modelldiesel	62 % C₁₄H₃₀ 38 % C₁₀H₈	1,0246000	45,7125011	8,0417432	837,5	0,16003469
Dieselanalytik vom 10.03.2014				8,0417432	837,5	0,1600347

		C [mass%]	H [mass%]	O [mass%]	C [kg/h]	H [kg/h]	O [kg/h]
Modelldiesel	62 % C₁₄H₃₀ 38 % C₁₀H₈	86,7667121	13,0513870	0	6,97755617	1,04955903	0
Dieselanalytik vom 10.03.2014		86,19	13,4	0,41	6,93117846	1,0770594	0,0329712

Abbildung 2-3 Auszug analytischer Vergleich Dieselmotorkraftstoff real vs. Modellierung

4. Die Brennstoffzellenmodule werden mit einem Gleichgewichtsreaktor simuliert. Die in Kapitel 1.3 erläuterten elektrochemischen Reaktionen in der Brennstoffzelle werden durch den Reaktor ins Gleichgewicht gebracht. Über einen Controller wird die Umwandlungsrate der Edukte vorgegeben, welche den berechneten Brennstoffnutzungsgrad im konkreten Lastpunkt widerspiegelt. Die Temperaturgrenzwerte für den Betrieb der Brennstoffzelle zeigt Tabelle 2-2.

Tabelle 2-2 Grenzwerte Stacktemperatur gemäß Herstellerspezifikation

	Eintritt		Austritt	
Kathode	730 °C	+ 20 °C	830 °C	+ 10 °C
		- 60 °C		
Anode	650 °C	- 50 °C	800 °C	+ 50 °C
		+ 50 °C		

Die Austrittstemperatur der Brennstoffzelle – Kathode und Anode – wird über die Luftzufuhr der Kathode auf 840 °C geregelt. Die Wärmeverluste über die Rohrleitungen beider Elektrodenausgänge sind ebenfalls berücksichtigt.

Ein in CC integrierter Parser (Übersetzungseinheit in der Informatik) ermöglicht es, eigene Berechnungseinheiten, sogenannte Operatoren, zu erstellen. Der Operator „SOFC-Calculator“ ermöglicht die Definition von Betriebsparametern und Berechnung von Eingabegrößen für den Gleichgewichtsreaktor auf dieser Basis. Die errechnete elektrische Leistung sowie der Brennstoffnutzungsgrad werden über einen Controller in CC an den Reaktor übermittelt. Berücksichtigt werden die in Kapitel 1.3 erläuterten Spannungsverluste und die ASR-Kennlinie der Brennstoffzelle. Die Modellierung der Brennstoffzelle erfolgt als Blackbox-Modell mit den Ein- und Ausgangsströmen eines Moduls, das bedeutet die Fluidströme der einzelnen Stacks und Zellen werden nicht betrachtet. Die Abbildung 2-4 veranschaulicht das Schema des Black-Box-Modells. Die Zellspannung und Leistung werden auf Basis der gemittelten Werte der Gasströme zwischen Ein- und Austritt des Gleichgewichtsreaktors bestimmt. Die Anzahl von Zellen (1680 Stück) und Stacks (7 Stück) wird zur Kalkulation einzelner Betriebsgrößen im SOFC-Calculator berücksichtigt. Die vom Modell errechneten Werte können als Input für Detailmodelle auf Zellebene genutzt werden. Die Energiebilanz wird durch den Gleichgewichtsreaktor der SOFC über die Reaktionsenthalpie wie folgt berechnet:

$$\Delta H = \left((\dot{m}_{kathode} + \dot{m}_{anode}) * \int_{T_{in}}^{T_{ref}} c_{p,edukte} dT \right) + \left(\dot{m}_{ges} * \int_{T_{in}}^{T_{ref}} c_{p,produkte} dT \right) + \Delta H(T_{ref}) \quad (2.14)$$

mit der Reaktionsenthalpie bei Referenztemperatur:

$$\Delta H(T_{ref}) = \sum_{j=1}^S \nu_j * H_j^0 \quad (2.15)$$

H	Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion in SOFC-Reaktor
\dot{Q}	Reaktionswärme der SOFC
P	Leistung der SOFC
c_p	Spezifische Wärmekapazität des Gasgemischs
\dot{m}	Massenstrom
T_{ref}	Referenztemperatur der Reaktion
T_{in}	Eintrittstemperatur des Reaktors
$\Delta H(T_{ref})$	Reaktionsenthalpie bei Referenztemperatur
j	Chemisches Element j der Reaktion
S	Anzahl der an der Reaktion beteiligten chemischen Elemente
H_j^0	Enthalpie des Elements j unter Standardbedingungen

Zur Erhaltung der Energie im Modell gilt folgender Zusammenhang zwischen Reaktionsenthalpie und errechneten Werten Leistung P und Wärme \dot{Q} des SOFC-Calculators unter Vernachlässigung der kinetischen und potentiellen Energien:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{m}_e \left(h_e + \frac{c_e^2}{2} + g * z_e \right) d\tau - \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{m}_a \left(h_a + \frac{c_a^2}{2} + g * z_a \right) d\tau = \\ &= \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{m}_e h_e d\tau - \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{m}_a h_a d\tau = \dot{Q} + P \end{aligned} \quad (2.16)$$

Die Reaktionsenthalpie des Gleichgewichtsreaktors muss der aus der Brennstoffzelle abgeführten elektrischen Leistung P und der Reaktionswärme \dot{Q} entsprechen.

Für die instationäre Massenerhaltung an Kathode und Anode gelten die Gleichungen (2.17) und (2.18):

$$\int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{m}_{kathode,1}(\tau) d\tau - \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{m}_{kathode,2}(\tau) d\tau = m_{kathode,1} - m_{kathode,2} \quad (2.17)$$

$$\int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{m}_{anode,1}(\tau) d\tau - \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{m}_{anode,2}(\tau) d\tau = m_{anode,1} - m_{anode,2} \quad (2.18)$$

Die Energie- und Massenerhaltung wird gemeinsam mit der Kalkulation des Reaktionsgleichgewichts im Reaktor „SOFC“ von CC sichergestellt, vgl. Gleichung (2.7). Die Stoffdaten werden der Datenbank von CC entnommen. Der Separator trennt die Massenströme von Sauerstoff, Stickstoff und Argon von den Produkten der elektrochemischen Reaktion der Anodenseite ohne zusätzliche Massenänderungen, sodass der Massenerhalt gewährleistet ist.

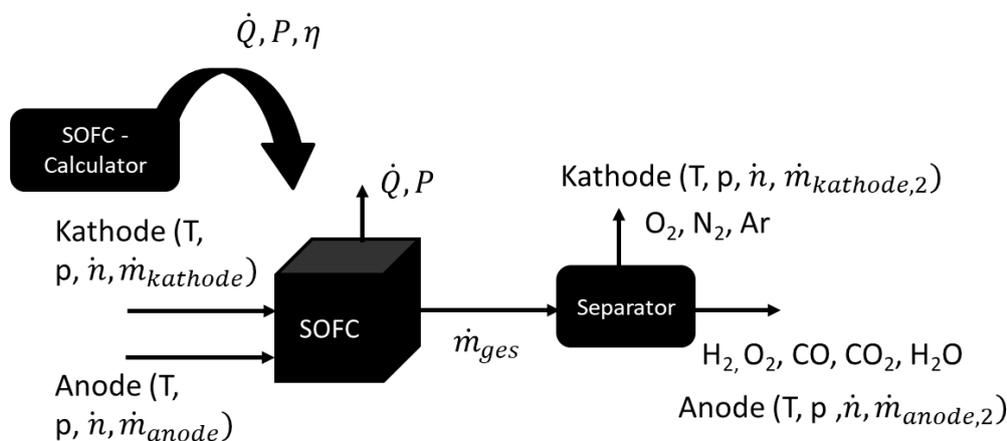


Abbildung 2-4 Schema Black-Box-Modell der Brennstoffzelle

5. Der Rezirkulationskreislauf beinhaltet neben den Gebläsen zur Fluidförderung und zahlreichen Wärmeübertragern ebenfalls die externe Wasserzufuhr sowie die

Modellierung

Oxidationseinheit. Die Gebläse zur Regulation von Druck und Rezirkulationsmenge folgen den Kennlinien in Abbildung 2-5. Aufgrund des Betriebsgeheimnisses wird in dieser Arbeit auf eine detaillierte Darstellung der Gestaltung des Rezirkulationkreislaufs verzichtet. Die Wasserzufuhr und die Oxidationseinheit, werden als einzelne Subsysteme betrachtet und unter Punkt 5. und 6. erläutert.

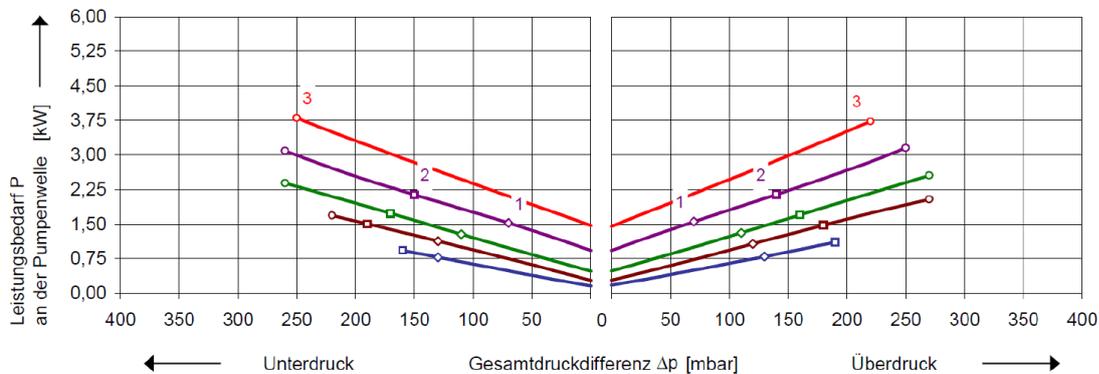


Abbildung 2-5 Gebläsekennlinien Rezirkulation – Motorleistung in Abhängigkeit der Gesamtdruckdifferenz, Quelle: Datenblatt Airtech Europe Seitenkanalverdichter - ASC-Series

6. Die Wasserzufuhr erfolgt im Versuchsträger mit einer Pumpe-Düse-Einheit. Das Modell berücksichtigt dies über Implementierung einer Pumpenkennlinie, s.

7. Abbildung 2-2 und eines Mixers, in dem das Wasser dem Rezirkulat beigefügt wird. Es wird für Diesel und Wasser eine Pumpe der gleichen Bauweise eingesetzt. Die Beheizung der Verdampfungsstrecke wird durch Zufuhr eines Wärmestroms dargestellt. Die zugeführte Wassermenge wird entsprechend vorgegeben, um das O/C-Verhältnis im Reformierungsprozess einzuhalten.

8. Die Oxidationseinheit wird wie der Reformier durch einen Gibbs-Reaktor abgebildet. Dabei regelt ein nachgeschalteter Controller das Drei-Wege-Ventil im Luftzulauf gemäß der geforderten Temperatur von 750 °C am Austritt. Es besteht die Möglichkeit der elektrischen Beheizung des zugeführten Luftstroms sofern notwendig, um das Temperaturniveau z.B. in niedrigen Lastpunkten aufrechtzuerhalten.

Der Schwerpunkt der dynamischen Betrachtung liegt insbesondere auf den Lastwechseln von Teillast in Volllast nach dem Anfahren des Systems in den heißen Zustand (> 500 °C Reformertemperatur, > 650 °C Brennstoffzellentemperatur). Thermische Anfahrzyklen für SOFC-Systeme sind als kritisch zu erachten, deswegen sollten sie in der Praxis möglichst vermieden werden. Mit dem Fokus auf der Betriebsoptimierung wurde dementsprechend die Betrachtung auf die Lastwechsel begrenzt. Diese müssen abhängig vom Lastprofil der Verbraucher häufiger durchgeführt werden und eine Optimierung dessen stellt einen deutlichen Mehrwert dar. Die Brennstoffzelle gibt eine Limitierung der Lastrampe von 2 A/min vor, sodass unter Berücksichtigung der Zeit für Erhöhung der Medienzufuhr jeweils 10 oder

mehr Minuten notwendig sind, um von 50 % Teillast auf Vollast bei einer Stromvorgabe von 22 A zu kommen. Die stationären Zustände zwischen den Lastwechseln können beliebig lange gehalten werden. Die verkürzte Darstellung in der Simulation stellt damit die minimal notwendige Zeit für einen Lastwechsel dar. Die maximale Nennleistung orientiert sich an den verwendeten Brennstoffzellen des Versuchsträgers und kann bei Bedarf zukünftig hochskaliert werden, um eine Leistung von mehreren hundert Kilowattstunden zu generieren. Die maximale Stromvorgabe des DC/DC-Wandlers wird dabei durch das Design der verwendeten Brennstoffzelle determiniert. Die Teillast ist der aufgrund der Auslegung des Systems minimal mögliche Lastpunkt und richtet sich insbesondere nach den Designparametern von BoP-Komponenten; bspw. der Förderleistung von Pumpen.

Die Schrittgröße der Berechnung wurde bei 3 Sekunden festgelegt. CC bietet die Möglichkeit, die Steuerungsgrößen mittels eines Rampenoperators zu festgelegten Zeitpunkten zu variieren. Die Varianz erfolgt im Modell jeweils im 30 Sekunden Intervall. Für die folgenden Größen wurde eine Rampenkontrolle eingeführt:

- Stromvorgabe DC/DC
- Dieselmenge
- Rezirkulationsrate
- Wassermenge
- Heizleistungen Oxidationseinheit, Reformer und Kathodenluft

Die Rezirkulationsrate bezieht sich auf die Wiederverwendung der anodenseitigen Abgase beider Brennstoffzellenmodule im Kreislauf. Dabei ist die Rezirkulationsrate wie folgt definiert:

$$RR = \frac{\dot{n}_{rez}}{\dot{n}_{abgas}} \quad (2.19)$$

RR *Rezirkulationsrate*

\dot{n}_{rez} *Stoffmengenfluss Rezirkulationskreislauf in Richtung Reformer*

\dot{n}_{abgas} *Stoffmengenfluss am Anodenaustritt*

Im Wesentlichen folgen bei einer Automatisierung der Anlage alle Größen der Stromvorgabe über den DC/DC-Wandler. Zur Identifikation optimaler Betriebsparameter in der Simulation wird die Zeitrampenvariation einzelner Parameter gleichzeitig genutzt, um vom Berechnungspunkt abweichende Bedingungen zu bestimmen und zu bewerten. Beispielsweise kann eine über den Zeitverlauf verschlechterte Wärmeübertragungsleistung über die Variation des Wärmedurchgangskoeffizienten im Zeitverlauf abgebildet werden. Diese Anwendung des Modells findet in der Konzeptionierung des holistischen Fehlermanagements Verwendung.

Bei der Erhöhung des Lastwechsels wurden Zeitverzögerungen in Abhängigkeit der im Rohrleitungsmodell kalkulierten Fließgeschwindigkeit berücksichtigt, um sicherzustellen, dass für die Reformierung ausreichende Diesel- und Wassermengen entsprechend des höheren Lastpunkts bereitgestellt werden und der Brennstoffnutzungsgrad nur geringfügig beeinflusst wird. Die gewählten Rampengrößen können im experimentellen Betrieb manuell in der Anlagensteuerung gesetzt werden. Umgekehrt lassen sich experimentelle Versuche leicht über die Integration von Sensor- und/oder Vorgabewerten der Anlagensteuerung im Modell nachbilden.

2.2 Experimentelle Validierung

Die Nachbildung des Demonstrators aus dem Projekt SchIBZ als Basismodell für die theoretische Analyse garantiert realitätsnahe Berechnungen. Zur Validierung des Modells stehen Versuchsdaten des 50 kW Versuchsträgers zur Verfügung. Die Validierung beruht auf dem Abgleich prozessentscheidender Größen. Dazu wurden Messwerte verschiedener Sensoren mit den Ergebnissen der Simulation abgeglichen. Eine Beschreibung der Messstellen erfolgt in Tabelle 2-3.

Aufgrund der limitierten Möglichkeiten, Reaktoren und die einzelnen Temperaturen im Katalysatorbett abzubilden, wird zunächst geprüft, ob Misch- und Austrittstemperatur vom Reformier hinreichend genau abgebildet werden können. Das Thermoelement TRAHT-163 ist im oberen Teil des Reaktors mittig über dem Katalysatorbett und zeichnet die Mischtemperatur auf. Das Thermoelement TRAHLT-135 ist direkt hinter dem Katalysatorbett am Ausgang des Reaktors positioniert und dient als Referenz für die Austrittstemperatur. Die Positionierung der Thermoelemente ist in Abbildung 2-6 dargestellt.

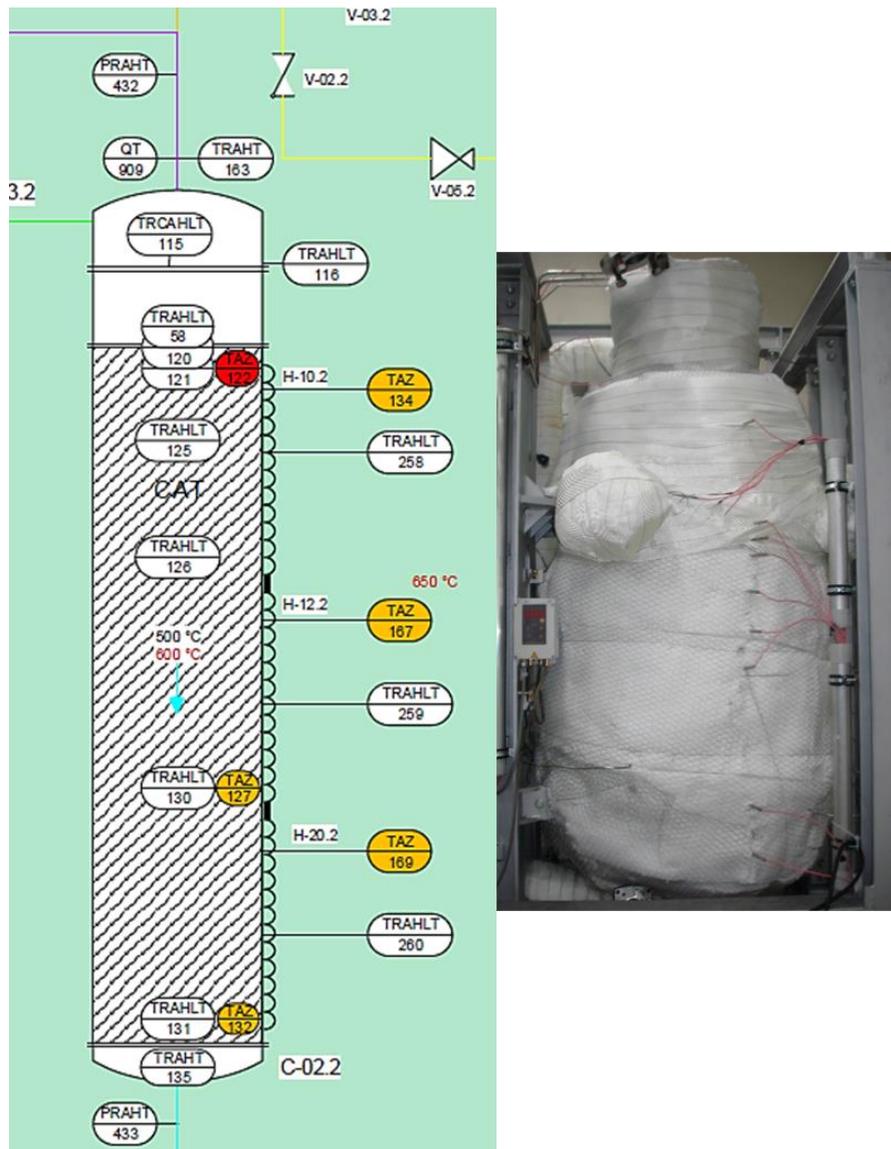


Abbildung 2-6 Positionierung der Thermoelemente am Reformer

Die Abbildung 2-7 a) zeigt den Verlauf der Temperaturen am Reformer im Rahmen eines 24-stündigen Versuchsbetriebs. Mischtemperatur von Diesel und Reformat liegt bei 560-590 °C. Die Reaktoraustrittstemperatur liegt bei 480-500 °C. Im Betrieb mit der Brennstoffzelle gilt es, den Temperaturverlauf am Reformer möglichst stabil zu halten, um die Zusammensetzung des Synthesegases nicht negativ zu beeinflussen oder eine Vergiftung des Katalysators durch z.B. Kohlenstoff zu verhindern. Unabhängig vom Lastpunkt und dem zugeführten Diesel sollten Misch- und Austrittstemperatur demnach konstant bleiben. Die im Versuchsbetrieb zugeführte Dieselmenge kann Abbildung 2-7 b) entnommen werden. Dabei wird deutlich, dass trotz Erhöhung der Dieselmenge kaum Einfluss auf die Temperaturen am Reformer genommen wird. Vergleichend dazu sind in Abbildung 2-7 c) und d) die simulierten Werte aufgeführt. Die Simulation stellt den Lastwechsel verkürzt auf 10 Minuten ohne längeren stationären Betrieb dar. Es lässt sich anhand der Graphen schlussfolgern, dass ebenso wie im Experiment die Temperaturen vom Reformer nahezu unbeeinflusst vom Lastwechsel sind.

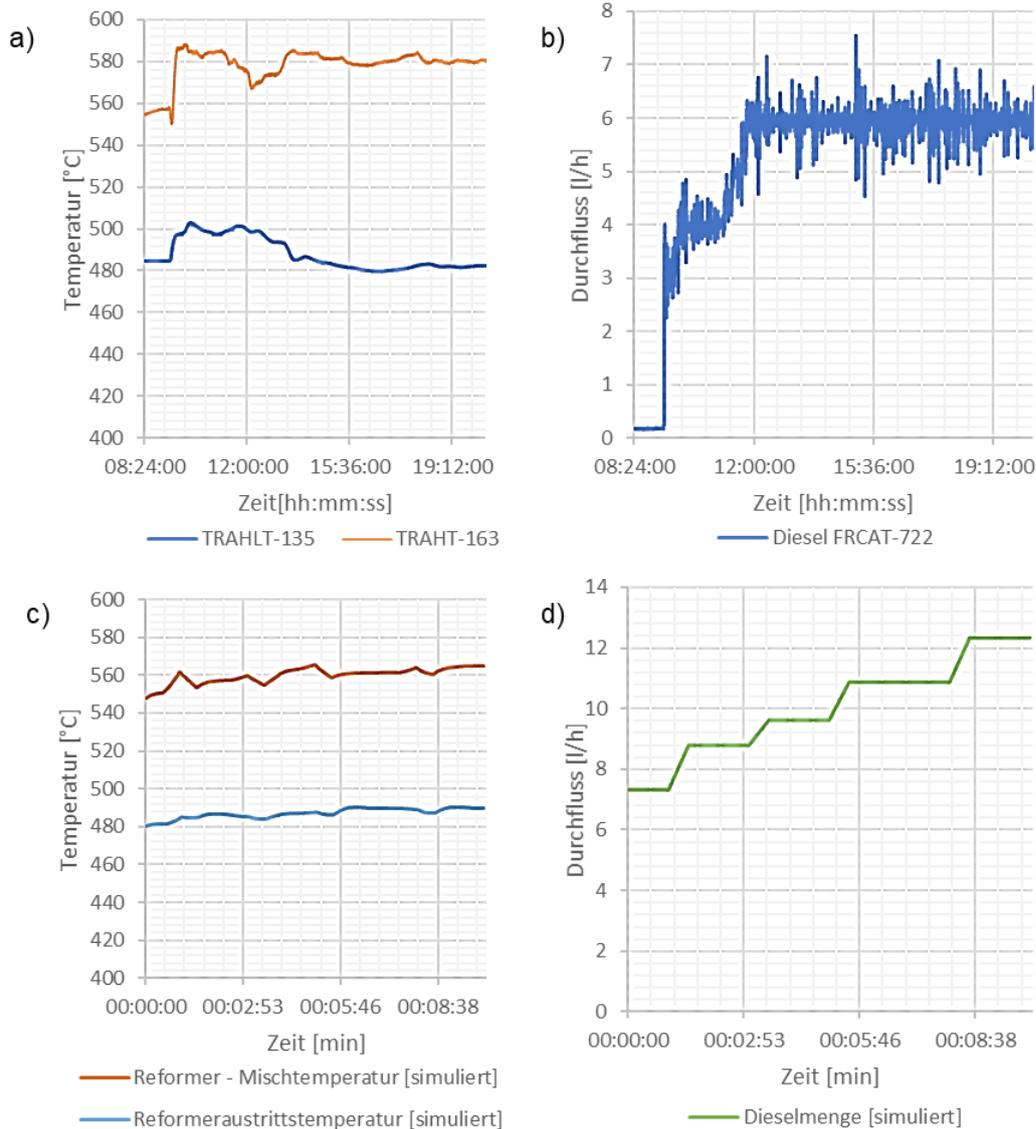


Abbildung 2-7 Verlauf Reformertemperaturen und Dieseldurchfluss

In Abbildung 2-8 b) wird beispielhaft eine Betriebszeit von 10 Minuten bei 6 l/h Dieselfzufuhr mit den simulierten Werten verglichen. Die Simulation bildet die Reaktormischtemperatur mit einer Abweichung von max. 8 % ab. Die Reaktoraustrittstemperatur wird mit höherer Genauigkeit abgebildet und weicht max. 2 % von den experimentellen Werten ab. Die höhere prozentuale Abweichung in der Mischtemperatur lässt sich auf das relativ simple Mischmodell ohne Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse und Gasverteilungen im Reaktorraum zurückführen. Zusätzlich befindet sich im Mischbereich lediglich ein Thermoelement als Referenz, sodass die reale Temperaturverteilung im Mischbereich nicht dargestellt werden kann. Trotz der Tatsache, dass CC keine Möglichkeit bietet, Katalysatororttemperaturen einzeln abzubilden, sind Mischtemperatur und Austrittstemperatur in dem erwarteten Temperaturbereich, der während der Inbetriebnahme des Reformers gemessen wurde und

durch die Prozessrandbedingungen erfordert wird. Das Modell wird somit als hinreichend genau angesehen.

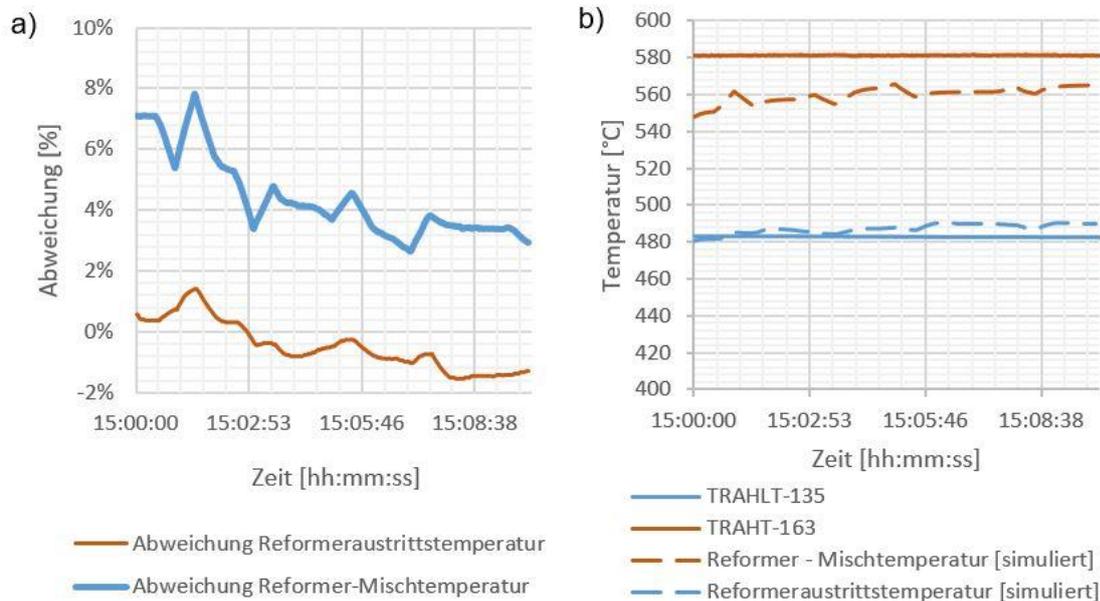


Abbildung 2-8 Abweichung Reformermisch- und -austrittstemperaturen real vs. Simulation a) Prozentuale Abweichung b) Temperaturverlauf im direkten Vergleich

Die für die Validierung gewählten Messstellen werden in Tabelle 2-3 beschrieben. Verwendet wurden einheitlich Thermoelemente (TE) vom Typ N. Diese wurden in den Rohrleitungen mittig positioniert. In den Wärmeübertragern vor Kathode und Anode sind die Thermoelemente direkt an den Wärmeübertragerein- und -ausgängen mittig installiert.

Tabelle 2-3 Messstellenbeschreibung der Validierung

Messstelle	Messwert	Lokalisation	Rohr-Ø	Messinstrument
1	\dot{m}	Dieselleitung	DN6	Digitaler Durchflussmesser CORI-FLOW
2	T	Wasserleitung	D8x1,5	TE Typ N
3	T	Mischbereich Reformer	/	TE Typ N
4	T	Vor W-14 hinter Verdampfungsstrecke in Rohrleitung	DN100	TE Typ N
5	T	Wärmeübertrageraustritt W-14 Richtung Reformer	DN100	TE Typ N
6	T	Hinter Austritt Oxidationsreaktor	DN65	TE Typ N
7	T	Wärmeübertrageraustritt W-09 vor Anode	DN65	TE Typ N
8	T	Wärmeübertragereintritt W-09 hinter Anode	DN65	TE Typ N
9	T	Lufterwärmeraustritt vor Kathode	DN100	TE Typ N

Modellierung

10	T	Wärmeübertrageraustritt vor Luftherhitzer Kathode	DN100	TE Typ N
11	T	Wärmeübertragereintritt hinter Kathode	DN100	TE Typ N
12	\dot{n}	Luftzufuhr Kathode	DN65	Heißfilm-Luftmassenmesser
13	T	Wärmeübertragereintritt Kathode Kaltseite	DN65	TE Typ N
14	T	Wärmeübertragereintritt W-13 von Anode kommend	DN100	TE Typ N
15	T	Wärmeübertrageraustritt W-03 Gasseite vor Rezirkulationsgebläse	DN100	TE Typ N
16	T	Wärmeübertrageraustritt W-03 Luftseite	D18x1,5	TE Typ N
17	T	Hinter Luftherhitzer Oxidationseinheit	D18x1,5	TE Typ N
18	T	Eintritt Oxidationseinheit	D18x1,5	TE Typ N
19	T	Zwischen Wärmeübertrager W-03 und W-13	DN100	TE Typ N
20	\dot{n}	Rezirkulation hinter Gebläse vor W-13	DN100	MFM-Flügelrad-Strömungssensor
21	\dot{n}	Luftzufuhr zur Kühlung des Rezirkulats hinter BL-05	D18x1,5	Heißfilm-Luftmassenmesser
22	\dot{n}	Luftzufuhr der Oxidationseinheit hinter BL-06	D18x1,5	Heißfilm-Luftmassenmesser
23	\dot{n}	Wasserzufuhr hinter Pumpe H18	D8x1,5	Zahnradzähler
24	T	Von H18 zu Wasserdüse	D8x1,5	TE Typ N
25	T	Rezirkulation hinter Gebläse	DN100	TE Typ N
26	T	Rezirkulation vor W-13	DN100	TE Typ N
27	T	Hinter W-13 vor Verdampfer	DN100	TE Typ N
28	T	Refomeraustrittstemperatur am Reaktorende unter Katalysatorbett	/	TE Typ N
29	T	Mittlere Brennstoffzellentemperatur	/	TE Typ N
30	T	Luftzufuhr Oxidationseinheit hinter BL-06	D18x1,5	TE Typ N

Die Abbildung 2-9 zeigt die Auswertung der Messstellen eines stationären Lastpunkts am Versuchsträger im Vergleich zu den CC simulierten Werten. Der reale Messwert steht dabei jeweils links, der simulierte Wert rechts des Trennzeichens. In Abbildung 2-10 werden die Abweichungen von Simulation zu Realwert zusammenfassend dargestellt. Es gibt lediglich eine höhere Abweichung an der Messstelle 15, die auf Unterschiede bei der Wärmeübertragung in W-03 zwischen Modell und Realität zurückzuführen ist. Es kann mithin angenommen werden, dass das Verhalten des Versuchsträgers hinreichend genau im Modell dargestellt werden kann.

I_SOFC = 5.3 [A]
P_brutto=7.4 [kW]

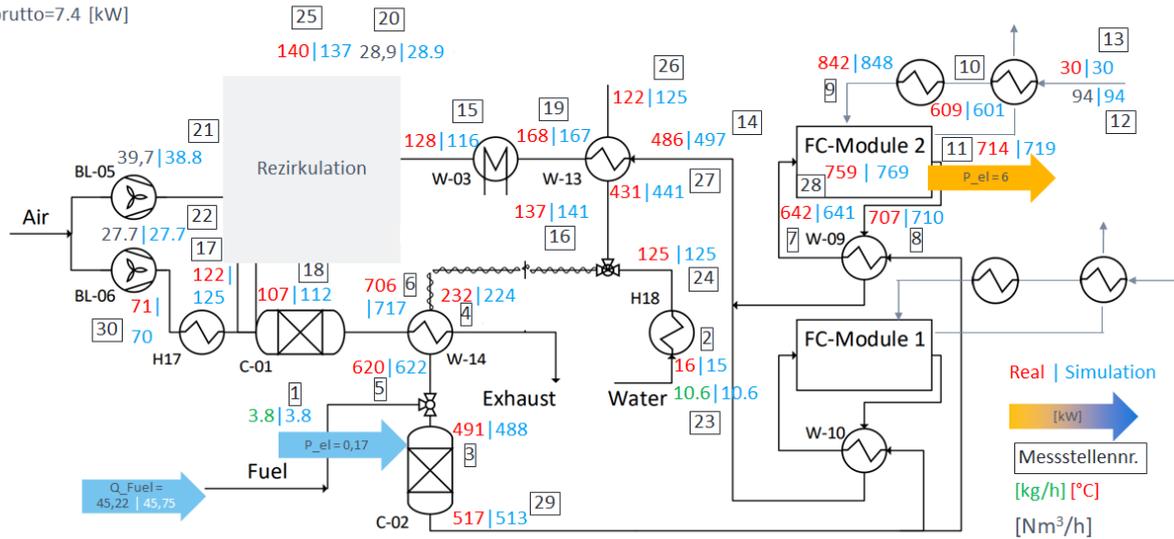


Abbildung 2-9 Validierung Simulationsergebnisse gegen stationären Lastpunkt des Versuchsträgers (zur Wahrung des Industriegeheimnisses wird Rezirkulationseinheit ausgeblendet)

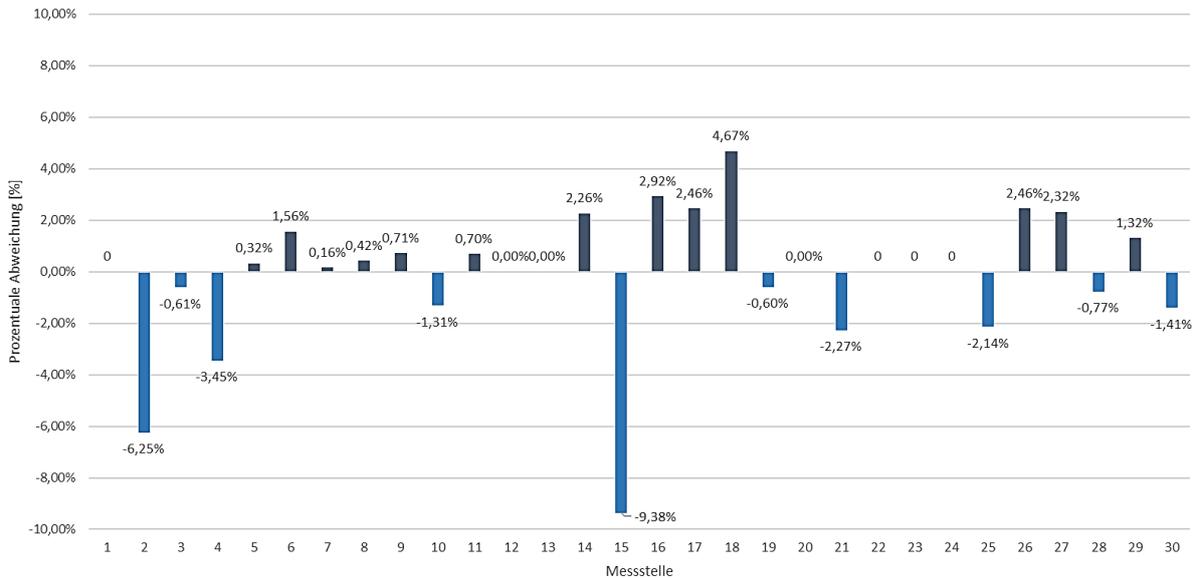


Abbildung 2-10 Prozentuale Abweichung real vs. simuliert

Die Tabelle 2-4 zeigt ergänzend weitere Berechnungsergebnisse des Modells in diesem Referenzpunkt. Dabei fällt insbesondere die Abweichung bei der errechneten Leistung der BZ auf. Diese lässt sich dadurch begründen, dass bereits einige Zellen im betriebenen Modul Schädigungen aufweisen. Da hierfür keine detaillierten Realwerte vorlagen, ist die Abweichung von 1,5 kW zu erklären. Die Funktionalität des Modells ist damit nicht beeinträchtigt.

Tabelle 2-4 Simulationsergebnisse Referenz bei 5,3 A

	Simulation	Realwert	Abweichung
Anzahl Zellen (Gesamt)	1680	1680	/
Zellfläche [cm ²]	127,8	127,8	/
Stromvorgabe DC/DC [A]	5,3	5,3	/
Stromdichte [A/cm ²]	0,0425977	0,0425977	/
Leistung Modul 2 [V]	7,4	6	-18,92%
Zellspannung [V]	0,8409	/	/
Stackspannung [V]	201	190	-5,47%
Nernstspannung [V]	0,953362	/	/
Spannungsverlust Zelle [V]	0,0979746	/	/
Brennstoffnutzung	28,52%	/	/
Q_Verlust [kW]	35,97	38	5,64%

2.2.1 Sensitivitätsanalyse

Unter Sensitivitätsanalyse werden hier Verfahren verstanden, bei denen ein Zusammenhang zwischen Varianz der Eingangs- und Ausgangsgrößen hergestellt wird. [79] Im experimentellen Betrieb konnten insbesondere Schwächen bei der Auslegung der Wärmeübertrager sowie eine massive Abweichung der zuvor kalkulierten Wärmeverluste über Rohrstrecken identifiziert werden. Die Sensitivitätsanalyse soll helfen, hier in Zukunft eine bessere Einschätzung der Verluste im Realsystem zu erlangen und zu einem optimierten Wärmekonzept zu finden.

Ein entscheidender Faktor der Prozessführung im System sind die thermischen Massen sowie die spezifische Wärmekapazität der Isolierung. Eine Veränderung dieser kann Auswirkungen von kleineren Temperaturschwankungen bis hin zur Schädigung von Komponenten (z.B. durch Kohlenstoffbildung bei Missachtung der Temperaturgrenzen) haben. Die relevantesten Rohrleitungen und Fittings wurden mit CC modelliert sowie die Wärmeverluste durch freie Konvektion über die Rohrstrecken nach Gleichung (2.20) [8] berechnet. Ein 3D-Modell der Konstruktion des Versuchsträgers wurde für die Festlegung der Rohrleitungsgeometrien im Modell verwendet.

$$Q_v = A * \alpha_i * (T_{Rohr} - T_{Umgebung}) \quad (2.20)$$

T Temperatur

α_i Wärmeübergangszahl des Materials *i*

Q_v Verlustwärmestrom durch freie Konvektion

A Rohrfläche

Im validierten Betriebspunkt mit 5,3 A Stromvorgabe wurde zunächst eine Sensitivitätsanalyse der spezifischen Wärmekapazität mit der klassischen Einparametervariation durchgeführt. Betrachtet werden 10 Faktoren in 20 Stufen und das Qualitätsmerkmal Wärmeverluste. Die

Übersicht der Faktoren und Stufen ist Tabelle 2-5 zu entnehmen. Dabei wird die Stufe 10 die Referenz bilden, d.h. das System im Normzustand. Die Referenz ist eine spezifische Wärmekapazität der Isolierung von 0,2 W/m*K. Die restlichen Stufen stellen Abweichungen vom Nennzustand dar.

Tabelle 2-5 Faktoren und Stufen für Sensitivitätsanalyse Wärmeverluste⁴

Faktor	Beschreibung	Stufe 1	Stufe 2	...	Stufe 20
		[W/m*K]	[W/m*K]		[W/m*K]
A	Rohrleitungen Kathodenaustritt				
B	Rohrleitungen Kathodeneintritt				
C	Rohrleitungen auf der Anodenseite				
D	Rohrleitungen vor dem Reformier				
E	Rohrleitungen hinter dem Reformier				
F	Rohrleitungen W-13 zu Verdampfer	0,05	0,075	...	0,55
G	Verdampfeinheit				
H	W-13 zu W-03 in Rezirkulation				
I	hinter der Verdampfeinheit zu W-14				
J	Gasverteiler hinter BZ				

Die Abbildung 2-11 zeigt die Auswirkungen der Faktorvarianz A bis J auf das Qualitätsmerkmal Wärmeverluste über den Rohrleitungen. Es zeigt sich erwartungsgemäß ein linearer Zusammenhang bei dem mit der Zunahme der spezifischen Wärmekapazität die Wärmeverluste steigen. Die essentielle Bedeutung einer adäquaten Isolierung wird damit deutlich. Wobei insbesondere die Wärmeverluste am Kathodeneintritt beherrscht werden müssen. Hier gilt es, zukünftig ein verbessertes Wärmekonzept zu erarbeiten.

⁴ Die Bezeichnung der Wärmeübertrager ist dem Fließbild in Abbildung 2-10 zu entnehmen.

Modellierung

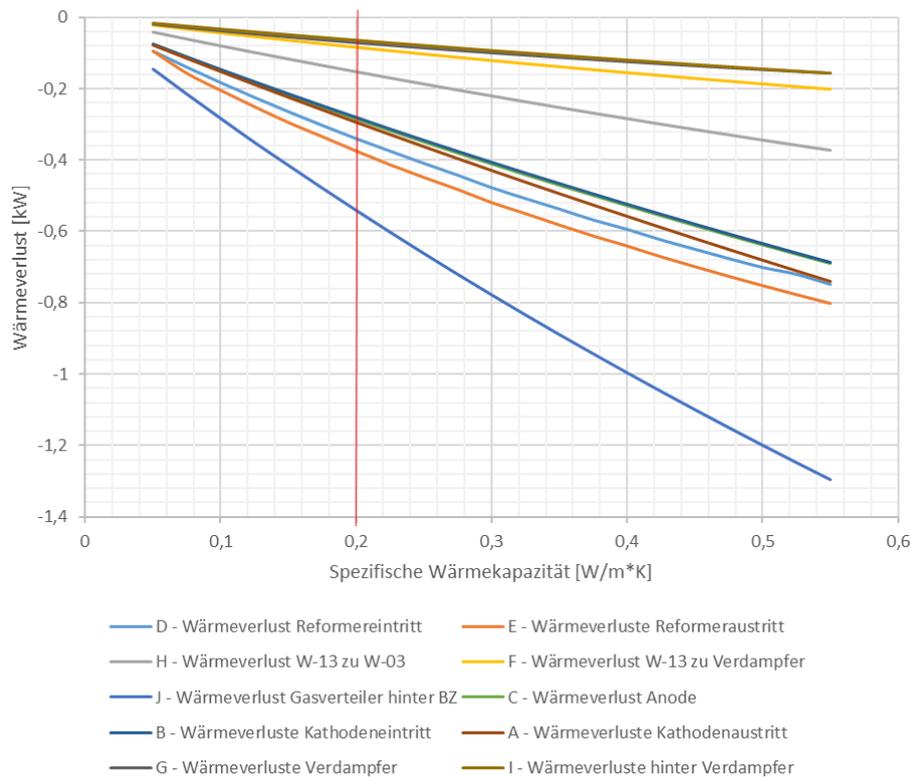


Abbildung 2-11 Wärmeverluste in Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität der Rohrleitungsisolierung

Es folgt ein kurzer Exkurs in die physikalischen Zusammenhänge bei der instationären Wärmeleitung als Folge eines Temperaturgefälles. Instationäre Wärmeleitung liegt vor, sofern Temperaturverläufe in kontaktierenden Körpern sowohl örtlicher als auch zeitlicher Abhängigkeit unterliegen. Aus der allgemein gültigen dreidimensionalen Differentialgleichung instationärer Wärmeleitung, Gleichung (2.21) folgt, dass diese lediglich von der Temperaturleitfähigkeit des Mediums sowie der Temperaturdifferenz abhängig ist. Aufgrund der ähnlichen Größenordnung der Temperaturleitfähigkeit findet der Temperaturengleich in Metallen und Gasen mit ungefähr gleicher Geschwindigkeit statt.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a * \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = a * \nabla^2 T \quad (2.21)$$

$$\text{mit } a = \frac{\lambda_W}{c_p * \rho} \quad (2.22)$$

T Temperatur

a Temperaturleitfähigkeit [m²/s]

r Plattendicke, Radius, örtliche Angabe in Abhängigkeit der Geometrie

λ_W Wärmeleitfähigkeit

c_p Spezifische Wärmekapazität

ρ Dichte

Bei eindimensionalen Temperaturfeldern einfacher Geometrien kann die Differentialgleichung mit Hilfe von Fourierreihen gelöst werden. In allen anderen Fällen müssen aufwendigere

numerische Verfahren herangezogen werden. Die dimensionslose Zeit, die das Verhältnis des Wärmestroms im Körper zur zeitlichen Änderung des Wärmeinhalts beschreibt, wird Fourierzahl genannt, s. Gleichung (2.23). Mit ihr lassen sich die thermischen Zeitkonstanten bestimmen, die notwendig sind, um einen definierten Temperaturgradienten zu durchlaufen. Das Verhältnis der Wärmeübergangszahlen an der Außen- und Innenseite einer festen Geometrie wird über die dimensionslose Biot-Zahl, Gleichung (2.24), bestimmt. Die dimensionslose Biot-Zahl unterscheidet sich von der dimensionslosen Nußelt-Zahl lediglich dadurch, dass die Wärmeleitfähigkeit λ_W auf den festen Körper bezogen wird und nicht auf ein Fluid. [5, 8]

$$Fo = \frac{\alpha * t}{r^2} \quad (2.23)$$

$$Bi = \frac{\alpha * r}{\lambda_W} \quad (2.24)$$

In einer zukünftigen Erweiterung des erstellten transienten Modells lassen sich über die beschriebenen Zusammenhänge Aufheizvorgänge präzise darstellen. Eine Implementierung kann aufgrund der beschränkten Funktionen des C-Parser in CC jedoch nur durch separate Berechnungseinheiten erfolgen. Die separat kalkulierten Kennzahlen der instationären Wärmeleitung in den Reaktoren können wiederum als Eingangsgrößen in das CC-Modell eingebracht werden, z.B. über einen zeitlich gesteuerten Input der Temperaturverläufe an den jeweiligen Komponenten.

Aus der Energiebilanzgleichung für ruhende Körper (2.25) mit der inneren Energie nach Gleichung (2.26) folgt die direkte Abhängigkeit des transienten thermischen Verhaltens des Systems von den Massen. [4] Mit einer Variation der Massen von Rohrleitungen und Fittings im Zuge einer Sensitivitätsanalyse kann ein Indikator für das Systemdesign und eine Empfehlung für die Auslegung der Rohrweigerung gegeben werden.

$$\dot{Q}(\tau) + \dot{P}(\tau) = \frac{dU}{d\tau} \quad (2.25)$$

$$\text{mit } U = m * u(T) \quad (2.26)$$

$\dot{Q}(\tau)$ *Wärmestrom in zeitlicher (τ) Abhängigkeit*
 $\dot{P}(\tau)$ *Leistung in zeitlicher (τ) Abhängigkeit*
 U *Innere Energie*

Das Ziel der folgenden Sensitivitätsanalyse der thermischen Massen ist es, individuelle Modellparameter zu identifizieren, die relevanten Einfluss auf die errechneten Ergebnisse haben. Dabei werden die thermischen Massen als Parameter mit sensiblem Einfluss auf die

Berechnungsergebnisse um 20 % variiert. Die folgenden Standardbedingungen eines stationären Ausgangszustands werden vorausgesetzt.

Tabelle 2-6 Standardbedingungen für Sensitivitätsanalyse der thermischen Massen

Parameter	Standardwert
Stromvorgabe	22 A
Rezirkulationsrate	58 %
Diesel	17,9 l/h
Wasser	30,1 l/h
Partialdruck Wasserstoff am Eintritt Brennstoffzelle	0,2134 bar
Partialdruck Sauerstoff am Eintritt der Brennstoffzelle	0,2114 bar
Temperatur Brennstoffzelle	840 °C

Die Versuchsplanung der Sensitivitätsanalyse sieht die folgenden Faktoren in einer Variation von drei Stufen [-20 %, 0 %, +20 %] vor:

Tabelle 2-7 Faktoren Sensitivitätsanalyse Rohrleitungen und Reaktoren

Faktor	Beschreibung
A	Gasverteiler Anodenaustritt zu W-13
B	Rohrleitungen Kathode I
C	Rohrleitungen Kathode II
D	Rohrleitung W-13 zu W-03
E	Rohrleitung vor Verdampfer
F	Gasverteiler Reformier zu Anode I
G	Gasverteiler Reformier zu Anode II
H	Masse BZ-Modul II
I	Masse BZ-Modul I
J	Rohrleitung vor Oxidationseinheit
K	Rohrleitung hinter Oxidationseinheit
L	Rohrleitung Anodenaustritt
M	Verdampfeinheit
N	Rohrleitung hinter Verdampfer
O	Reformierreaktor
P	Rohrleitung vor Reformier

Das Qualitätsmerkmal ist die jeweilige Endtemperatur der Rohrleitung und damit die Abweichung in der nachgeschalteten Prozesskomponente (Brennstoffzelle, Reformier, Verdampfer oder Oxidationseinheit). In Abbildung 2-12 ist ersichtlich, dass eine Variation der Rohr-/Reaktormassen einen Einfluss von weniger als einem Prozent auf die nachgeschalteten Temperaturen hat. Es ist zu beachten, dass sämtliche Regelkreisläufe aktiv sind. Der größte Einfluss geht von einer Variation der Massen des BZ-Moduls aus.

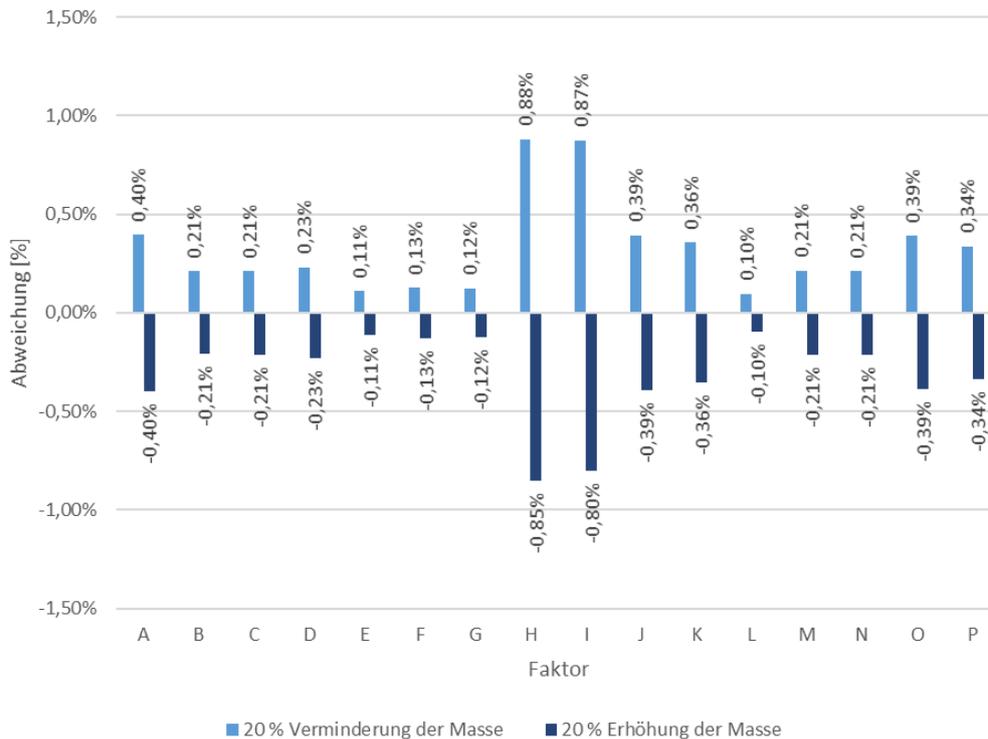


Abbildung 2-12 Sensitivitätsanalyse Variation Rohr-/Reaktormassen

Es wird empfohlen im Zuge weiterer Forschungsarbeit eine Sensitivitätsanalyse der thermischen Massen mit einer Versuchsplanung gemäß der Methode der statistischen Versuchsplanung (Design of Experiments) durchzuführen. Die Methode eignet sich insbesondere zur Erstellung von Versuchsreihen mit komplexen Systemen. Dabei werden die Nachteile der klassischen sukzessiven Parametervariation durch eine Versuchsplanung unter Berücksichtigung statistischer Grundlagen ausgeglichen. Bei der sukzessiven Einparametervariation wird grundsätzlich von einem Ausgangszustand ausgegangen. Andere Ausgangszustände werden vernachlässigt und damit wird suggeriert, dass die Wirkung eines Faktors nicht in kausalem Zusammenhang zu anderen Parametern steht. Das Verhalten realer Systeme weicht jedoch davon ab. Die statistische Versuchsplanung berücksichtigt hingegen den gesamten Faktorraum. Standardisierte Versuchspläne sind orthogonal und ausgewogen. Kleine Wirkungen eines Faktors können damit identifiziert werden. [79] Die Erstellung eines vollständigen Versuchsplans sowie die Durchführung der Analyse bei einer derart hohen Systemkomplexität bietet sich für eine eigenständige Untersuchung an. Als Beispiel für eine derartige Versuchsplanung wurde eine Zwei-Faktor-Variation einzelner Faktoren der obigen Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Ausgewählt wurde dafür eine Abweichung der Masse des Reformierreaktors mit gleichzeitiger Variation der Masse des Brennstoffzellenmoduls, welche bereits oben als sensibler Faktor für das Modell identifiziert wurde. Die durch die Zwei-Faktor-Variation verursachte Abweichung in der Zellspannung von Modul 1 ist Abbildung 2-13 zu entnehmen. Deutlich zu erkennen ist bei veränderten Ausgangsbedingungen beider Faktoren eine Steigerung des Einflusses auf die Zellspannung. Diese Wirkung ist zurückzuführen auf

Modellierung

veränderte Temperaturen am Eintritt der Anode durch differente Wärmeverluste am Reformer sowie gleichzeitig abweichende Wärmeverluste am BZ-Modul, wodurch das Betriebstemperaturfeld und mithin im Reformer das Reaktionsgleichgewicht beeinflusst wird.

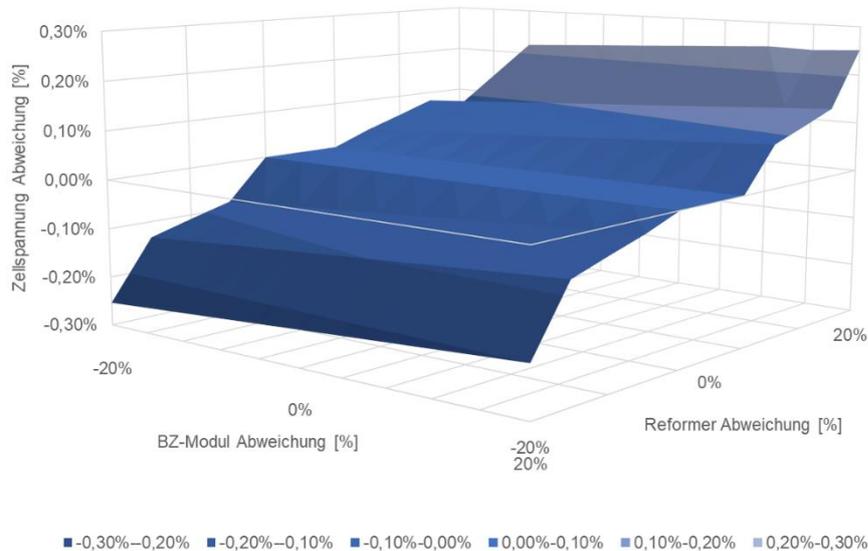


Abbildung 2-13 Zwei-Faktoren-Variation Reformer und Brennstoffzellenmodul

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Erhöhung der Genauigkeit des Modells mit Hilfe der Detailmodellierung von Rohrweigerungen und Reaktoren essentiell für die Darstellung der Wärmeverluste ist.

Wesentliche Betriebsgrößen werden durch das vorherrschende Temperaturfeld bestimmt, sodass die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle nur mit einer detaillierten Abbildung sinnvoll bewertet werden kann. Der größte Einfluss auf die Temperatur des Systems geht vom Brennstoffzellenmodul aus, wohingegen alle anderen Massen zu einem ähnlichen Anteil das Temperaturfeld beeinflussen. Zur Beurteilung der zeitlichen Abhängigkeit der Aufheizvorgänge ist die Implementierung externer Berechnungseinheiten notwendig.

3. Analyse verschiedener Betriebskonzepte

Die Flexibilität in der Gestaltung von SOFC-Systemen mit Anodengasrezirkulation ermöglicht die Berücksichtigung unterschiedlicher Anforderungen von Nutzern und Betreibern. Neben den technischen Anforderungen gibt es auch ökonomische Randbedingungen. Beispielsweise ist bei einer Anhebung der Betriebstemperatur von gesteigerten Komponentenkosten auszugehen, da Hochtemperaturbeständige Materialien häufig Mehrkosten verursachen. Gleichzeitig zwingen technische Herausforderungen im Hochtemperaturbereich sowie die Verfügbarkeit bestimmter Komponenten zu einem Umdenken bei der Konzeption und Realisierung von Anlagen. Die Erfahrungen im Zuge der Versuchsträgererprobung haben zur Auswahl der zwei Attribute „Betriebstemperatur in der Rezirkulation“ und „alternative Energieträger“ geführt. Die Betriebstemperatur ist durch die eingeschränkte Verfügbarkeit von Hochtemperaturgebläsen von Bedeutung und die Auswahl des Energieträgers verspricht im Wesentlichen zusätzliche Vorteile bei der Dekarbonisierung und infrastrukturellen Verfügbarkeit. Die theoretische Analyse von Betriebskonzepten als Teil dieser Arbeit unterstützt die Identifikation von Optimierungsmöglichkeiten hinsichtlich Lebensdauer und Leistung einer Anlage.

3.1 Varianten der Anodengasrezirkulation in Abhängigkeit vom Temperaturniveau

In der Realisierung einer Rezirkulation der Anodengase werden zwei Vorteile gesehen – die Erhöhung des Wirkungsgrads und die Nutzung der reversiblen Wärme der Brennstoffzelle für die Reformierung. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die theoretischen Möglichkeiten der Gestaltung eines Rezirkulationskonzepts in Abhängigkeit des gewählten Temperaturniveaus. Die Ausgangsbasis bildet dabei die Konzeptionierung des Versuchsträgers. Zahlreiche Einflussgrößen müssen bei der Ausgestaltung der Rezirkulationseinheit berücksichtigt werden, um einen optimalen Betrieb zu erreichen. Der experimentelle Betrieb des Versuchsträgers hat gezeigt, dass ein entscheidender Leistungsparameter das Temperaturniveau ist. Je niedriger das Temperaturniveau umso anspruchsvoller wird die Prozessführung, um die notwendigen Wärmeströme optimal zu nutzen. Gasführende Komponenten, insbesondere Gebläse, in einem Temperaturbereich von über 150 °C im Betrieb sind auf dem Markt nicht als Standard verfügbar. Um eine Betriebsführung bei höheren Temperaturen zu ermöglichen, sind Entwicklungsleistungen notwendig. Alternativen zum bisherigen Konzept werden am Ende des Kapitels aufgezeigt, um einen Ausblick auf zukünftige Gestaltungsmöglichkeiten zu geben.

Der Einfluss des Temperaturniveaus auf die folgenden Designparameter steht im Fokus der Betrachtung:

- Wärmeübertragungskonzept
- Rezirkulationsmenge
- Brennstoffnutzungsgrad
- Gesamtwirkungsgrad

Hinsichtlich der Rezirkulationsmenge ist ein Kompromiss zwischen technischer Machbarkeit und Wirtschaftlichkeit zu finden. Mit steigender Rezirkulationsrate erhöht sich der Gesamtwirkungsgrad der Anlage, gleichzeitig erlaubt die Verfahrenstechnik keine vollständige Rezirkulation. Zum einen müssen die Stoffverhältnisse am Reformier im definierten Betriebsintervall gehalten werden, zum anderen garantiert die Nachverbrennung der Abgase das Temperaturniveau für die Reformierung. Mit einer Steigerung der Rezirkulationsrate steht im Nachbrenner weniger brennbares Abgas zur Verfügung, wodurch die Temperatur am Austritt sinkt. Der notwendige Wärmestrom für die Wärmeübertragung an das Rezirkulat kann unter Umständen somit nicht mehr gewährleistet werden. Eine Beeinträchtigung der Reformierung mit jeder Variation der Rezirkulationstemperatur ist somit wahrscheinlich.

Das Temperaturniveau in der Rezirkulationseinheit kann von Abgastemperatur der Brennstoffzelle bis zu Raumtemperatur ausgelegt werden. Sinnvollerweise sollte gleichwohl eine Temperatur über 100 °C gewählt werden, um Kondensation auszuschließen. Alle Temperaturen unter Abgastemperatur erfordern eine Kühlung und somit eine komplexere Verfahrenstechnik. Der vollständige Verzicht auf die Kühlung des Abgases aus der BZ in der Rezirkulation macht die Verwendung eines Wärmeübertragers obsolet. Das hohe Temperaturniveau von 650 °C resultiert in weiteren technischen Herausforderungen. Der Markt bietet derzeit keine Lösungen für Hochtemperaturgebläse zur Förderung eines Gasgemisches bei Temperaturen über 150 °C. Diese Marktlücke und Budgetbeschränkungen, die einer Neuentwicklung von Gebläsen entgegenstanden, führten bezogen auf den Versuchsträger zu der Designentscheidung, dass das Abgas des Anodenkreislaufs auf 100-120 °C luftgekühlt wird. Ein durchdachtes Wärmekonzept kann helfen, den Gesamtwirkungsgrad zu steigern und die Verluste der zusätzlichen Kühlung im Anodenkreislauf zu kompensieren. Detaillierte Betrachtungen weiterer Leistungsparameter einer Anlage erfolgen in Kapitel 4.2.

Für die theoretische Analyse der Rezirkulationskonzepte wurden folgende Betriebspunkte gewählt:

- I. 120 °C
- II. 250 °C
- III. 350 °C
- IV. 450 °C

Dabei bezieht sich die Temperaturangabe jeweils auf einen Messpunkt vor dem Rezirkulationsgebläse (vgl. Abbildung 2-9 Messstelle 26). Die Varianten I-IV. erfordern eine Kühlung des Gases hinter der Brennstoffzelle. Aufgrund der derzeit verfügbaren Technologie erscheint ein Temperaturniveau bei 600 °C ohne Kühlung derzeit nicht realistisch umsetzbar, weswegen auf eine Simulation verzichtet wird. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass zunächst eine moderate Steigerung der Temperaturbeständigkeit der Komponenten zu erwarten ist, sodass eine Betrachtung einer maximalen Steigerung von ca. 300 °C in der Rezirkulation erfolgt. Es wird jeweils ein Lastwechsel von einer Teillast mit etwa 50 % Last bis zur Nennlast von $I_{\text{SOFC}} = 22 \text{ A}$ simuliert, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Fall I. - 120 °C

Dieser Fall orientiert sich an der Betriebstemperatur in der Rezirkulation des realisierten Versuchsträgers. Die Simulation kompensiert bereits im Versuchsbetrieb offenbar gewordene Schwächen. Die Daten der Peripheriekomponenten sind dementsprechend nur teilweise aus dem Versuchsträger adaptiert worden. Da insbesondere Schwächen in der Auslegung der Wärmeübertrager auftraten, wird in der Modellierung eine Auslegungsberechnung durchgeführt. Die Leistung sowie der zugehörige Wärmedurchgangskoeffizient zur Erreichung der geforderten Temperaturdifferenz werden kalkuliert und stehen damit für die zukünftige Beschaffung von Wärmeübertragern als Referenz zur Verfügung.

Der Lastwechsel von $I_{\text{SOFC}} = 8 \text{ A}$ auf $I_{\text{SOFC}} = 22 \text{ A}$ erfolgt innerhalb von $\Delta t = 12 \text{ Minuten}$. Das Maximum des Brennstoffnutzungsgrad liegt bei 36,11 % mit einer Rezirkulationsrate $RR = 60 \%$. Die Reduzierung von Brennstoffnutzung und Rezirkulationsrate in niedrigen Lastpunkten ist auf die Regulation des Temperaturniveaus der Reformierung zurückzuführen. Der niedrige Brennstoffnutzungsgrad resultiert aus den hohen Wärmeverlusten, wodurch ein hoher Anteil der unverbrannten Brennstoffe im Nachbrenner erforderlich ist, um eine Vorwärmung des Rezirkulats vor der Reformierung zu gewährleisten. Mit zunehmender Last kann das Temperaturniveau nur über eine Steigerung der Rezirkulationsrate gehalten werden. Das gesteigerte Gasvolumen und die resultierende turbulente Strömung ermöglichen einen Betrieb der Wärmeübertrager nah am

Analyse verschiedener Betriebskonzepte

Auslegungspunkt mit optimaler Wärmeübertragungsleistung. Die Wärmeverluste machen ebenfalls eine zusätzliche elektrische Beheizung der Kathodenseite in der BZ erforderlich. Abschätzungen aus den Erfahrungen mit dem Versuchsträger führten zur Annahme, dass ab einer Last von 18 A keine zusätzliche Beheizung der Kathodenseite notwendig ist. Die elektrische Heizleistung für den Reformer liegt im Modell bei 1,5-2 kW. Der Kathodenluftvorheizer wird in Teillast mit 4 kW gespeist und dann mit steigender Last auf 1 kW reduziert. Die Beheizung der Wasserzufuhr erfolgt dauerhaft bei 4 kW. Es werden als Richtwert aus der praktischen Erfahrung mit dem Versuchsträger 10 % der elektrischen Leistung als Wärmeverluste der Brennstoffzellenmodule berücksichtigt und weitere 5,57 kW Verluste in den Rohrleitungen angenommen. Die Werte für die Rohrleitungswärmeverluste wurden im Rohrleitungsmodell von CC kalkuliert. Im Versuchsbetrieb wurden teilweise deutlich höhere Wärmeverluste festgestellt. Die modellierte Reduktion gegenüber der im Versuchsträger gemessenen Werte rechtfertigt sich durch eine optimalere Auslegung der Isolation und der Wärmeübertrager, von der in zukünftigen Konzepten ausgegangen werden kann. Die zuvor beschriebenen Vorgabewerte der Simulation können Tabelle 3-1 entnommen werden.

Tabelle 3-1 Parametervorgaben Betrieb bei 120 °C

Zeit [min]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5
Diesel [kg/h]	7	7	7	8,75	8,75	8,75	8,75	10,5	10,5	10,5	10,5	11,5
Wasser [kg/h]	0,97	0,97	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,4	1,4
Strom M1 + M2 [A]	8	8	8	9	10	11	11	12	13	14	14	14
Reformerheizung [kW]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Kathodenheizung [kW]	4	4	4	4	4	4	3	3	3	3	3	3
Rezirkulationsrate [%]	45%	45%	45%	45%	50%	50%	55%	55%	55%	55%	55%	55%

Zeit [min]	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11	11,5	12
Diesel [kg/h]	11,5	11,5	13	13	13	13	13	13	14,75	14,75	14,75	14,75
Wasser [kg/h]	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65
Strom M1 + M2 [A]	16	16	16	17	18	19	19	19	20	21	22	22
Reformerheizung [kW]	1,5	1,5	1,5	1,5	2	2	2	2	2	2	2	2
Kathodenheizung [kW]	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Rezirkulationsrate [%]	58%	58%	58%	58%	58%	58%	58%	58%	60%	60%	60%	60%

Die Reformeraustrittstemperatur liegt in niedrigen Lastpunkten bei ca. 480 °C und steigt bei höheren Lasten auf 490 °C, vgl. Abbildung 3-1 links, wobei die Betriebstemperatur des Katalysators über die elektrische Beheizung von bis zu 2 kW bei ca. 500-520 °C gehalten wird.

Damit befinden sich die Werte im definierten Betriebsintervall der Reformierung. Bei einer Erhöhung der Wasserzufuhr erreicht das O/C-Verhältnis innerhalb von einer Minute ein Maximum bis es wieder zum optimalen Betriebsbereich zurückfindet, s. Abbildung 3-1 rechts. Dies resultiert aus dem Erfordernis, zunächst ausreichend Wasser zur Reformierung bereitzustellen bevor die Brennstoffzufuhr in den Reformier erhöht werden sollte, um unerwünschte Nebenreaktionen wie die Kohlenstoffbildung bei der Reformierung zu verhindern. Der Tabelle 3-1 kann entnommen werden, dass jeweils eine Zeit $\Delta t = 30$ Sekunden vor Erhöhung der Dieselmenge die Wasserzufuhr angepasst wird. Nach der Erhöhung der Dieselmenge vergehen weitere $\Delta t_s = 30$ Sekunden bis das O/C-Verhältnis wieder im anvisierten Bereich liegt. Wird parallel die Rezirkulationsrate angepasst, um im nach dem Lastsprung angestrebten stationären Betriebspunkt die Effizienz zu erhöhen und das O/C-Verhältnis ohne zusätzliche externe Wasserzufuhr stabil zu halten, verlängert sich die Zeit zu einem stabilen O/C-Verhältnis darüber hinaus, was in Abbildung 3-1 rechts in den Zeitintervallen $t_1 = [2,5 \text{ min}, \dots, 4 \text{ min}]$ und $t_2 = [6 \text{ min}, \dots, 8 \text{ min}]$ ersichtlich ist. Die Zeit bis zur Rückkehr zum Nennwert verlängert sich auf bis zu $\Delta t = 2$ Minuten. Auf die quantifizierte Darstellung des O/C-Verhältnisses wird aus Gründen der Wahrung des Betriebsgeheimnisses verzichtet. Das O/C-Verhältnis wird im Modell nicht aktiv geregelt, es erfolgt vielmehr eine manuelle Abstimmung der Diesel- und Wasserzuführung im Modell und die Überwachung des Verhältnisses in allen Betriebspunkten über eine O/C-Berechnungseinheit. Bei Über- oder Unterschreiten des Betriebsintervalls müssen die im Modell zugeführten Medienströme angepasst werden. Die Schwankungen sind innerhalb des tolerierten Betriebsintervalls für das O/C-Verhältnis, sodass eine Korrektur nicht notwendig erscheint.

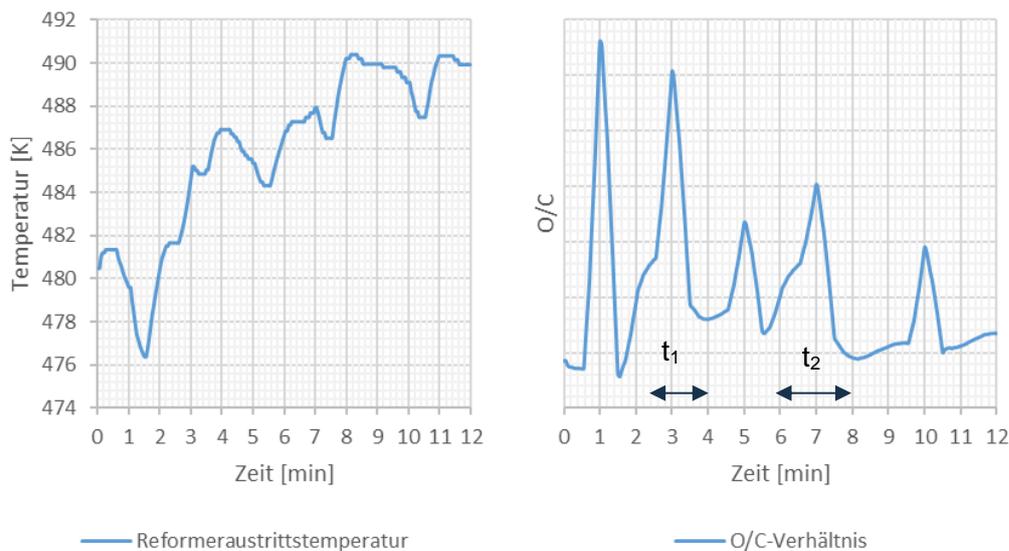


Abbildung 3-1 Reformeraustrittstemperatur Fall I

Nicht nur am Beispiel des O/C-Verhältnisses zeigen die Simulationsergebnisse anschaulich die temporären Schwankungen während eines Lastwechsels. Die Austrittstemperatur der

Oxidationseinheit wird auf 750 °C geregelt. Die Abbildung 3-2 zeigt, dass das Luftverhältnis an der Oxidationseinheit λ_{ox} dabei zwischen 1,8 und 2,4 variiert. Es werden der Oxidationseinheit permanent 20 Nm³/h Frischluft aus der Umgebung zugeführt, während der restliche Luftbedarf über das Drei-Wege-Ventil aus der Kühlung des Rezirkulats beigemischt wird. Dabei ermittelt ein rückwärtsgerichteter Controller den Öffnungsgrad des Mischventils vor der Oxidationseinheit. Der Regelkreis ist in Abbildung 3-3 dargestellt. Als Führungsgröße $T_x(t)$ wird die gewünschte Austrittstemperatur der Oxidationseinheit von 750 °C vorgegeben. Der Controller bestimmt die Differenz $T_d(t)$ zur Temperatur des Fluidstroms am Austritt der Oxidationseinheit. Symbolisch steht für die Übergabe der Temperatur des Fluidstroms an den Controller das Messglied im Regelkreis. Aus der Differenz ermittelt der Controller die Steuergröße $\varphi(t)$, die an das Stellglied übergeben wird. Das Stellglied ist das Drei-Wege-Ventil vor der Oxidationseinheit. Die Steuergröße $\varphi(t)$ entspricht einer prozentualen Angabe von 0-100 % des Öffnungswinkels des Ventils. Der Öffnungswinkel des Ventils als Steuergröße nimmt dann Werte im Intervall $\phi(t) = [0^\circ, \dots, 120^\circ]$ an, wobei ein Öffnungswinkel von $\phi(t) = 120^\circ$ (Steuergröße $\varphi(t) = 100\%$) einer vollständigen Öffnung in Richtung der Oxidationseinheit entspricht. Die Oxidationseinheit stellt die Regelstrecke dar, die von der Störgröße $z(t)$ beeinflusst wird. Als Störgrößen treten hier Varianzen in der Gasmenge, insbesondere der Menge brennbarer Gase sowie Wärmeverluste auf. Die relative Fehlertoleranz des Controllers liegt bei 0,05 %. Der Abbildung 3-2 ist zu entnehmen, dass jeweils etwa $t = 30$ Sekunden nach Erhöhung der Dieselizehung das Luftverhältnis in der Oxidationseinheit ein Maximum erreicht, bevor es wieder auf das Niveau vor der Lasterhöhung zurückfällt. Die kurzzeitige Minderung der Brenngasausnutzung führt zu einem erhöhten Luftbedarf bei der Nachverbrennung. Die Modellierung hat gezeigt, dass bereits kleine Abweichungen ($< 10\%$) in der Luftversorgung der Oxidationseinheit zu einem suboptimalen Betrieb führen. Die Simulation bestätigt mithin das Phänomen, dass im experimentellen Betrieb das Temperaturniveau für Reformierung und BZ-Betrieb schwierig aufrechtzuerhalten waren. Die Regelungseinheiten einer Automation müssen präzise eingestellt sein, um die beschriebenen Schwankungen im laufenden Betrieb zu minimieren.

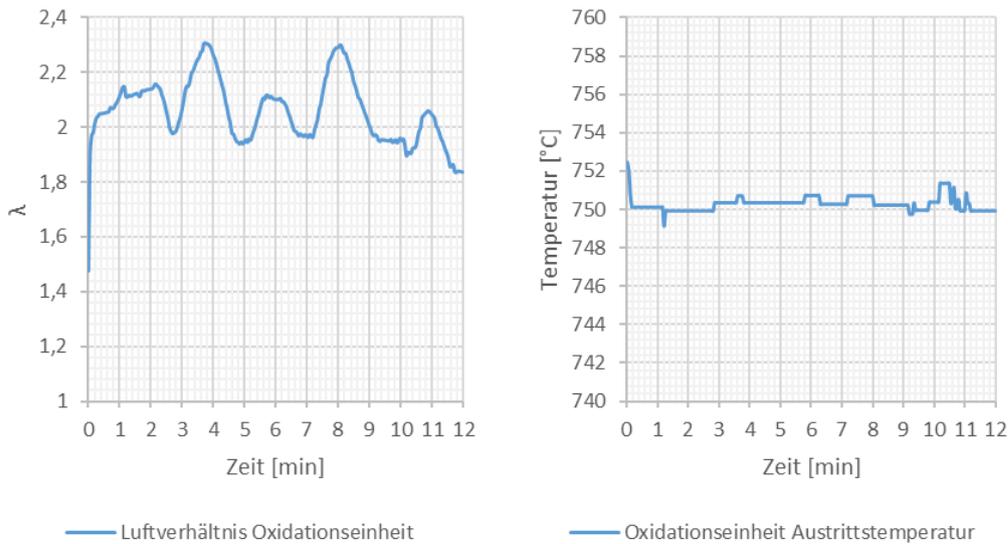


Abbildung 3-2 Oxidationseinheit Fall I - Luftverhältnis und Austrittstemperatur

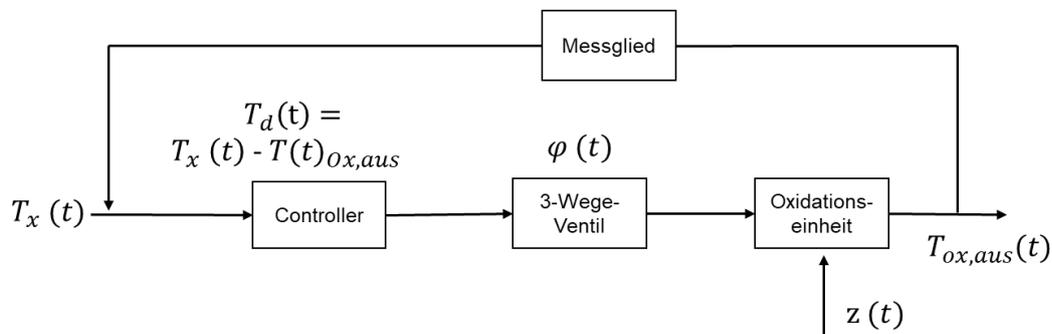


Abbildung 3-3 Regelkreis Austrittstemperatur Oxidationseinheit

Die Abbildung 3-4 fasst die Wirkungsgrade im Verlauf des Lastwechsels zusammen. Der elektrische Wirkungsgrad bezieht sich dabei auf die elektrochemische Umsetzung in der Zelle und ist ein Produkt aus thermodynamischem Wirkungsgrad und Spannungswirkungsgrad (s. Kapitel 1.3.1). Die Brennstoffnutzung bleibt dabei unberücksichtigt. Der Brennstoffnutzungsgrad ist gesondert der Abbildung 3-4 zu entnehmen. Die Korrelation zum Gesamtwirkungsgrad ist offensichtlich. Die Gesamteffizienz bestimmt sich aus der elektrischen Leistung der BZ-Module bezogen auf den Heizwert des zugeführten Diesels, vgl. Systemwirkungsgrad in Kapitel 1.3.1.. Beabsichtigte Wirkungsgrade von über 50 % zu erreichen, ist mit diesem Anlagenkonzept unwahrscheinlich. Die elektrische Beheizung des Systems bis zu hohen Lastpunkten sowie die hohen Wärmeverluste machen das System energetisch ineffizient. Es wird in diesem Fall eine maximale Gesamteffizienz von 29,02 % bezogen auf die zugeführte Menge Diesel erreicht. Weitere Ergebnisse der Simulation wie z.B. Leistungsprofil der Brennstoffzelle sowie Polarisationskennlinie und Partialdrücke können dem Anhang entnommen werden.

Analyse verschiedener Betriebskonzepte

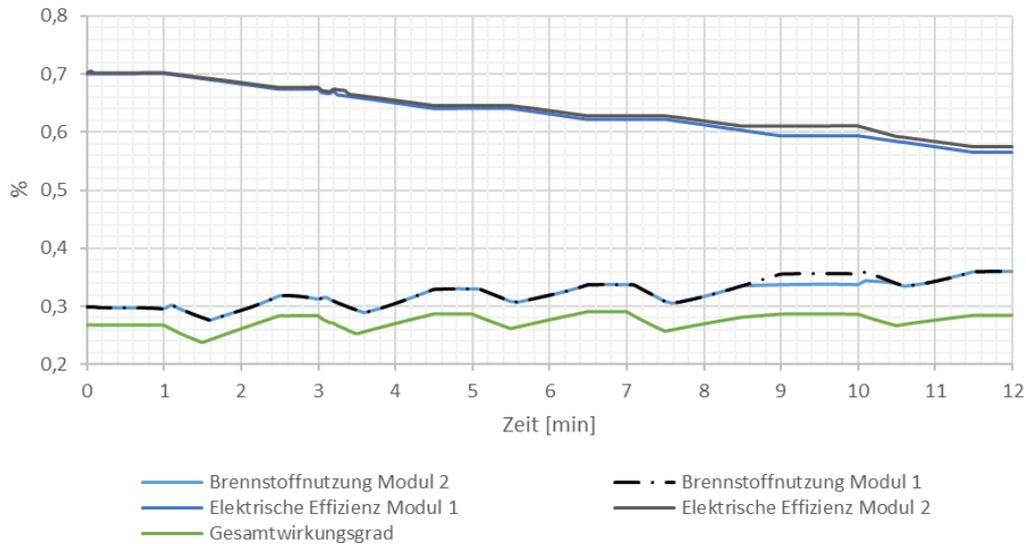


Abbildung 3-4 Effizienzen in Fall I

Fall II. – 250 °C

Bei einer Rezirkulationstemperatur von 250 °C wird der maximale Lastpunkt nach $\Delta t = 12$ Minuten bei $I_{\text{SOFC}} = 22$ A mit einem Brennstoffnutzungsgrad von ca. 44,46 % und einer Rezirkulationsrate von 65 % erreicht. Die elektrische Beheizung von dem Reformer liegt bei kontinuierlich 1 kW, während die Kathodenluft bis zu einem Lastpunkt von $I_{\text{SOFC}} = 18$ A mit bis zu 4 kW beheizt wird. Im Gegensatz zu Fall I resultiert aus der höheren Brennstoffnutzung sowie Rezirkulationsrate ein deutlich geringerer Verbrauch an Diesel und Wasser. Die Parametervorgaben für Fall II sind in Tabelle 3-2 dargestellt. Die Modellierung der Wärmeverluste ist aus Fall I übernommen worden. Das Rohrleitungsmodell ist maßgeblich, während die Wärmeverluste der BZ an die Umgebung bei 10 % der elektrischen Leistung angenommen werden.

Tabelle 3-2 Parametervorgaben Betrieb bei 250 °C

Zeit [min]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6
Diesel [kg/h]	7	7	7	8	8	8	8	9,5	9,5	9,5	9,5	10,25	10,25
Wasser [kg/h]	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15
Strom Modul 1+2 [A]	9	9	9	10	11	12	12	13	14	15	15	15	16
Reformerheizung [kW]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Kathodenheizung [kW]	4	4	4	4	4	4	3	3	3	3	3	3	2
Rezirkulationsrate [%]	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	55%	55%	55%	55%	58%

Zeit [min]	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11	11,5	12
Diesel [kg/h]	10,25	10,25	11,25	11,25	11,25	11,25	11,25	12	12	12	12	12
Wasser [kg/h]	1,15	1,25	1,25	1,25	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15
Strom Modul 1+2 [A]	17	17	17	18	19	20	20	20	21	22	22	22
Reformerheizung [kW]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Kathodenheizung [kW]	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Rezirkulationsrate [%]	58%	58%	58%	58%	65%	65%	65%	65%	65%	65%	65%	65%

Das Luftverhältnis an der Oxidationseinheit ist mit Werten $\lambda_{ox} \approx 3$ in Teillast deutlich höher. In den oberen Lastbereichen sinkt es auf bis zu $\lambda_{ox} = 2$ ab. Das erhöhte Luftverhältnis im Teillastbereich ist auf die niedrigere Brennstoffumsetzung in der Brennstoffzelle zurückzuführen, wodurch mehr Gas zur Oxidation zur Verfügung steht. In höheren Lastpunkten werden die Rezirkulationsrate und der Brennstoffnutzungsgrad gesteigert, wodurch weniger Reaktanden exotherm im Nachbrenner reagieren und der Kühlbedarf gemindert ist. Die Regelung auf eine Austrittstemperatur von 750 °C erfolgt wie in Fall I beschrieben über das Drei-Wege-Ventil und 20 Nm³/h Frischluftzufuhr. Die Abbildung 3-5 zeigt diese zeitlichen Zusammenhänge von Austrittstemperatur und Luftverhältnis an der Oxidationseinheit graphisch.

Analyse verschiedener Betriebskonzepte

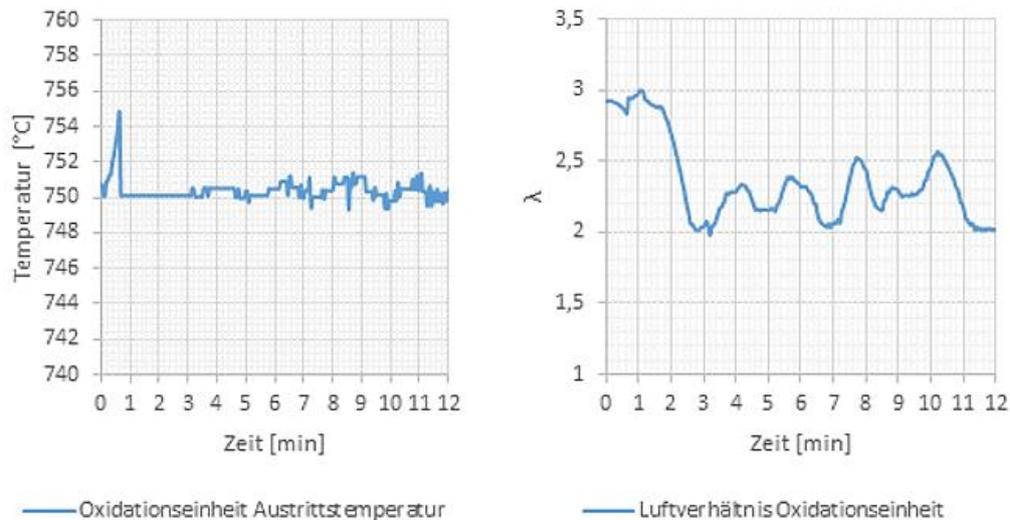


Abbildung 3-5 Oxidationseinheit in Fall II - Austrittstemperatur und Luftverhältnis

Wie Abbildung 3-6 rechts illustriert, sind ähnlich zu Fall I Schwankungen der Stoffverhältnisse O/C am Reformier in Korrelation mit der Variation des Lastpunkts zu beobachten. Der Reformier wird im anvisierten Temperaturbereich betrieben. Die Austrittstemperatur liegt im Intervall von 475-490 °C, vgl. Abbildung 3-6 links. Die Ähnlichkeit zu den Ergebnissen in Fall I zeigt, dass unabhängig von der Temperatur im Rezirkulationskreislauf die Reformierungsbedingungen konstant gehalten werden können.

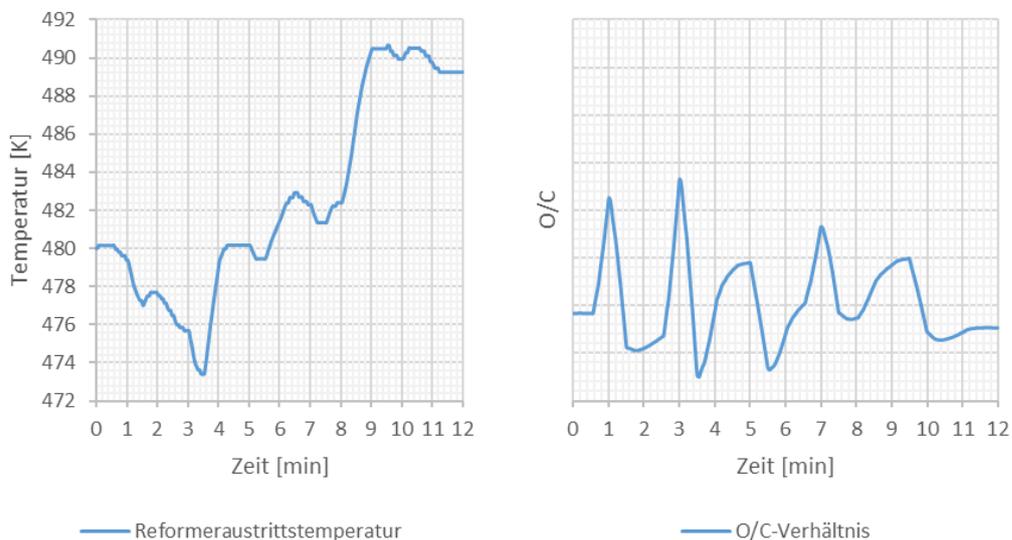


Abbildung 3-6 Reformeraustrittstemperatur und O/C-Verhältnis in Fall II

Es wird eine Steigerung der Gesamteffizienz um 6 % gegenüber Fall I auf 35,01 % erreicht. Der elektrische Wirkungsgrad bleibt auf ähnlichem Level wie bei Fall I. Das resultiert aus der Tatsache, dass die Brennstoffzusammensetzung durch gleiche Reformierungsbedingungen nahezu konstant gehalten wird sowie der Temperaturbereich in der Brennstoffzelle auf konstantem Niveau gehalten wird. Der thermodynamische Wirkungsgrad und der Spannungswirkungsgrad bleiben damit nahezu unbeeinflusst. Weitere Ergebnisse der

Simulation wie z.B. Leistungsprofil sowie Polarisationskennlinie und Partialdrücke können dem Anhang entnommen werden.

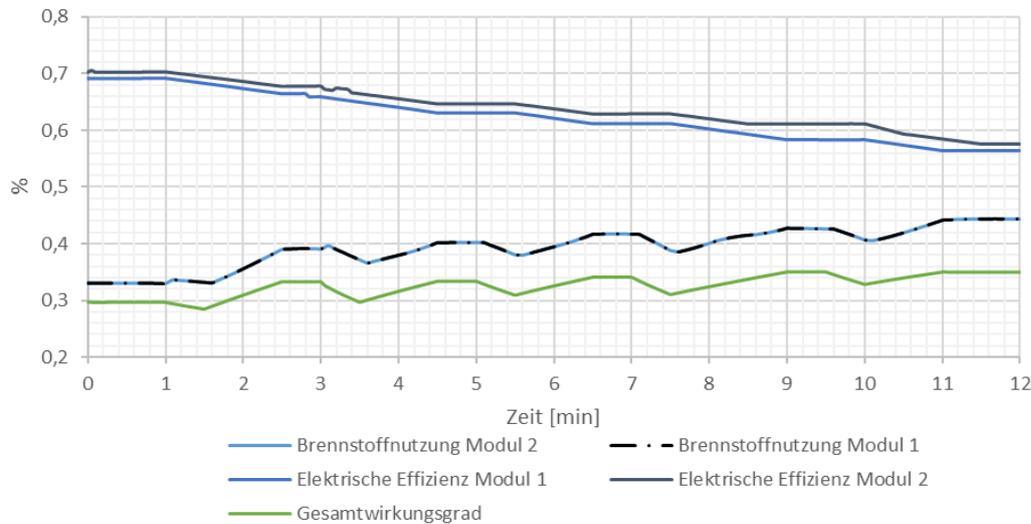


Abbildung 3-7 Effizienzen in Fall II

Fall III. – 350 °C

Der Brennstoffnutzungsgrad kann in Fall III bereits auf 52,04 % gesteigert werden bei einer Rezirkulationsrate von 75 % im maximalen Lastpunkt. Die Nennlast bei $I_{SOFC} = 22$ A wird nach 10 Minuten erreicht. Die dafür verwendeten Parametervorgaben sind Tabelle 3-3 zu entnehmen. Das Modell der Wärmeverluste wird beibehalten. Die Rezirkulationsrate steigt wie bereits in den vorherigen Fällen mit höheren Lastpunkten. Die Kathodenheizung kann bei einer Last von 18 A ausgeschaltet werden. Der Dieselverbrauch sowie die externe Wasserzufuhr werden im Vergleich zu Fall I und II deutlich reduziert. Der Grund dafür liegt in der gesteigerten Rezirkulationsrate, wodurch bereits vor der Reformierung mehr Brenngas zur späteren Umsetzung in der Brennstoffzelle zur Verfügung steht. Gleichzeitig ermöglichen die angehobenen Brennstoffnutzungsgrade in der Brennstoffzelle mit geringerer Treibstoffzufuhr höhere Lastpunkte. Durch die gestiegene Rezirkulationsrate kann die externe Wasserzufuhr in höheren Lastpunkten deutlich gesenkt werden.

Tabelle 3-3 Parametervorgaben Betrieb bei 350 °C

Zeit [min]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Diesel [kg/h]	6,5	6,5	6,5	7,75	7,75	7,75	7,75	8,75	8,75	8,75	8,75
Wasser [kg/h]	0,7	0,7	0,85	0,85	0,85	0,85	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
Strom M1 + M2 [A]	12	12	12	12	13	14	14	15	16	17	17
Reformerheizung [kW]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Kathodenheizung [kW]	4	4	4	4	4	4	2	2	2	2	2
Rezirkulationsrate [%]	58%	58%	58%	58%	58%	58%	58%	58%	58%	58%	58%

Zeit [min]	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10
Diesel [kg/h]	9,25	9,25	9,25	9,25	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7
Wasser [kg/h]	0,95	0,85	0,8	0,8	0,8	0,77	0,75	0,75	0,75	0,75
Strom M1 + M2 [A]	17	18	19	20	20	20	21	22	22	22
Reformerheizung [kW]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Kathodenheizung [kW]	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Rezirkulationsrate [%]	58%	70%	70%	70%	70%	70%	75%	75%	75%	75%

Die Temperatur am Austritt des Reformers liegt bei einem Lastwechsel auf $I_{SOFC} = 22$ A zwischen 480 °C und 500 °C. Damit liegt auch das Temperaturniveau leicht höher als in den vorher betrachteten Fällen I und II, aber immer noch im angestrebten Betriebsbereich. Die Variation des O/C-Verhältnis am Reformer fällt deutlich geringer aus. Die geringere Wassermenge, die in ein größeres Gasvolumen eingebracht wird, resultiert in geringfügig niedrigeren Erhöhungen des Stoffverhältnisses am Reformer. Die Abbildung 3-8 zeigt beide Effekte.

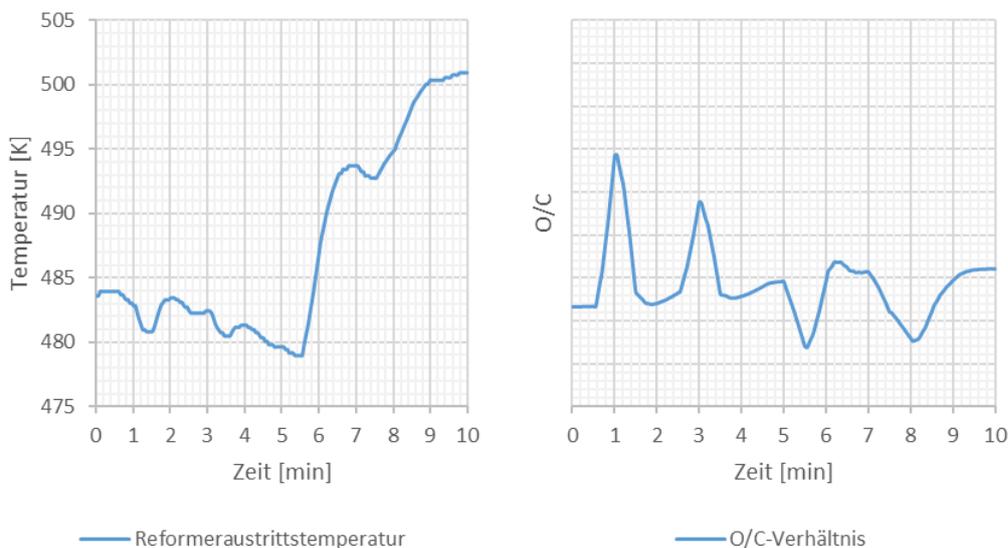


Abbildung 3-8 Reformeraustrittstemperatur und O/C-Verhältnis in Fall III

Die Abbildung 3-9 zeigt die Verhältnisse an der Oxidationseinheit in Fall III. Der kurzzeitige Ausschlag der Austrittstemperatur ist auf die erste Erhöhung der Dieselmenge und damit des Lastpunkts zurückzuführen. Die Regelungsgrenze liegt bei 800 °C Austrittstemperatur, sodass der Ausschlag tolerierbar ist. In kleinerer Ausprägung ist dieser Effekt ebenfalls in Fall II zu beobachten. Diese Auswirkung lässt sich in der Realität mit einer präzisen Einstellung eines PID-Reglers der Luftzufuhr verhindern. Das Luftverhältnis λ_{ox} liegt im Intervall zwischen 2,9 und 3,7 und damit aufgrund der höheren Eingangstemperatur in den Nachbrenner erwartungsgemäß höher als in Fall I-II.

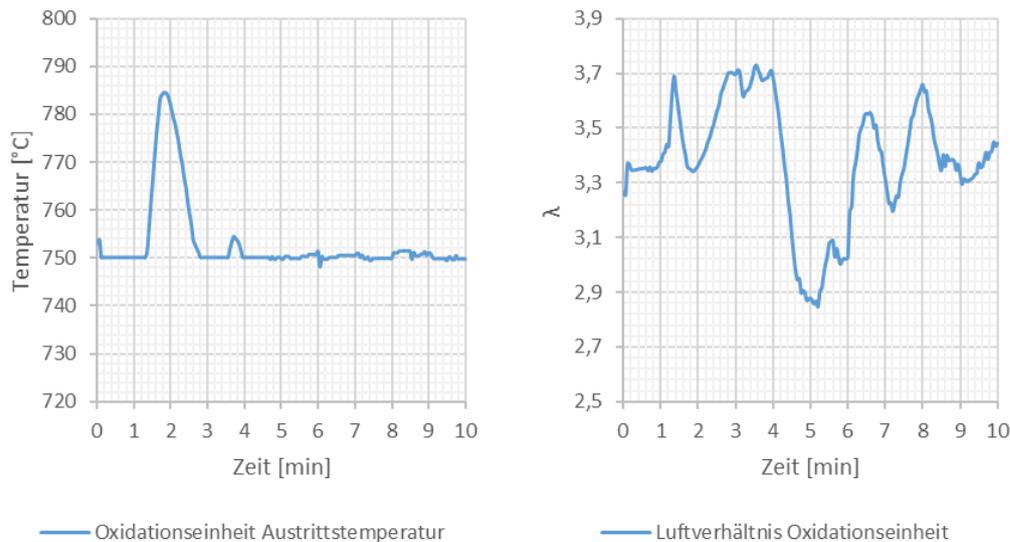


Abbildung 3-9 Oxidationseinheit Fall III - Austrittstemperatur und Luftverhältnis

In Fall III wird eine Gesamteffizienz von 43,26 % erreicht, vgl. Abbildung 3-10. Die Effizienz kann damit im Vergleich zum Referenzfall bei 120 °C um 14,24 % gesteigert werden. Die Brennstoffnutzung erreicht in diesen Fall erstmals über 50 %. Es ist trotz höherer Brenngasausnutzung genügend Energie im Abgas vorhanden, um das gewünschte Temperaturniveau in der Oxidationseinheit zu erreichen, sodass die Gesamteffizienz der Anlage über eine höhere Rezirkulationsrate gesteigert werden kann. Weitere Ergebnisse der Simulation wie z.B. Leistungsprofil sowie Polarisationskennlinie und Partialdrücke können dem Anhang entnommen werden.

Analyse verschiedener Betriebskonzepte

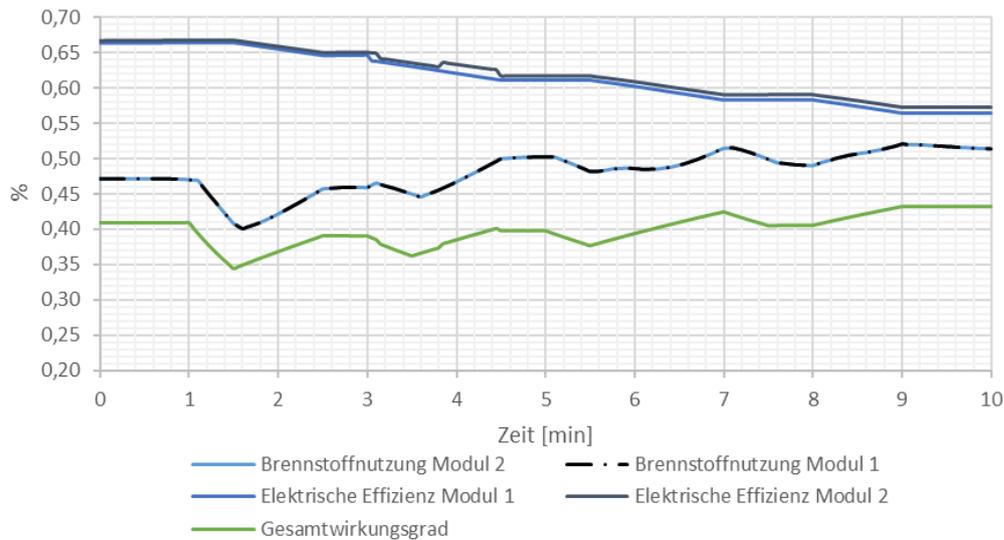


Abbildung 3-10 Effizienzen in Fall III

Fall IV. – 450°C

Bei einer Rezirkulationstemperatur von 450 °C sind keine deutlichen Unterschiede zur Temperatur von 350 °C festzustellen. Es wird ein Brennstoffnutzungsgrad von 52,05 % bei einer Rezirkulationsrate von bis 75 % erreicht. Wobei die Rezirkulationsrate mit steigender Last ähnlich wie in Fall I-III gesteigert wird. Diesel- und Wassermenge verhalten sich ähnlich wie in Fall III. Das Modell der Wärmeverluste wurde ebenfalls übernommen.

Tabelle 3-4 Parametervorgaben Betrieb bei 450 °C

Zeit [min]	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Diesel [kg/h]	6,5	6,5	6,5	8	8	8	8	9	9	9	9
Wasser [kg/h]	0,7	0,7	0,85	0,85	0,85	0,85	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
Strom M1 + M2 [A]	12	12	12	12	13	14	14	15	16	17	17
Reformerheizung [kW]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Kathodenheizung [kW]	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2
Rezirkulationsrate [%]	58%	58%	58%	58%	58%	58%	58%	58%	58%	58%	58%

Zeit [min]	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10
Diesel [kg/h]	9,25	9,25	9,25	9,25	9,75	9,75	9,75	9,75	9,75	9,75
Wasser [kg/h]	0,9	0,9	0,9	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Strom M1 + M2 [A]	17	18	19	20	20	20	21	22	22	22
Reformerheizung [kW]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Kathodenheizung [kW]	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Rezirkulationsrate [%]	58%	70%	70%	70%	70%	70%	75%	75%	75%	75%

Die Reformierheizung wird weiterhin bei 1 kW gehalten, um Wärmeverluste des Reaktors nach außen zu kompensieren. Die Kathodenheizung wird abermals bei einer Lastvorgabe von 18 A deaktiviert. Die Parametervorgaben sind in Tabelle 3-4 dargestellt.

Die Verhältnisse an der Oxidationseinheit sind in Abbildung 3-11 dargestellt. Es ist aufgrund der bereits hohen Eintrittstemperatur in den Reaktor eine höhere Luftzufuhr an der Oxidationseinheit notwendig, um die Temperatur auf dem gewünschten Austrittsniveau von 750 °C zu halten. Neben der Zufuhr über das Drei-Wege-Ventil werden 25 Nm³/h (statt bisher 20 Nm³/h) Frischluft eingeleitet, während das Luftverhältnis λ_{ox} zwischen 2,8 und 4,5 variiert. Es ist bei der ersten Lastpunkterhöhung erneut ein geringfügiger Ausschlag der Austrittstemperatur festzustellen, der in einer zukünftigen Regelung ausgeglichen werden kann.

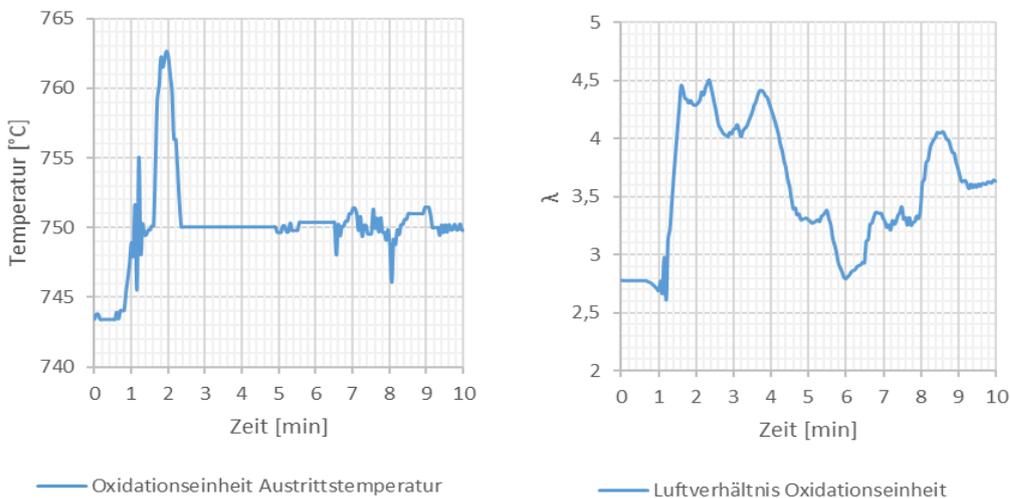


Abbildung 3-11 Oxidationseinheit in Fall IV - Austrittstemperatur und Luftverhältnis

Die Verhältnisse am Reformier bleiben nahezu unverändert, s. Abbildung 3-12. Die Austrittstemperatur liegt zwischen 480-500 °C und das O/C-Verhältnis zeigt ähnliche geringfügige Reaktionen auf den Lastwechsel wie in Fall III.

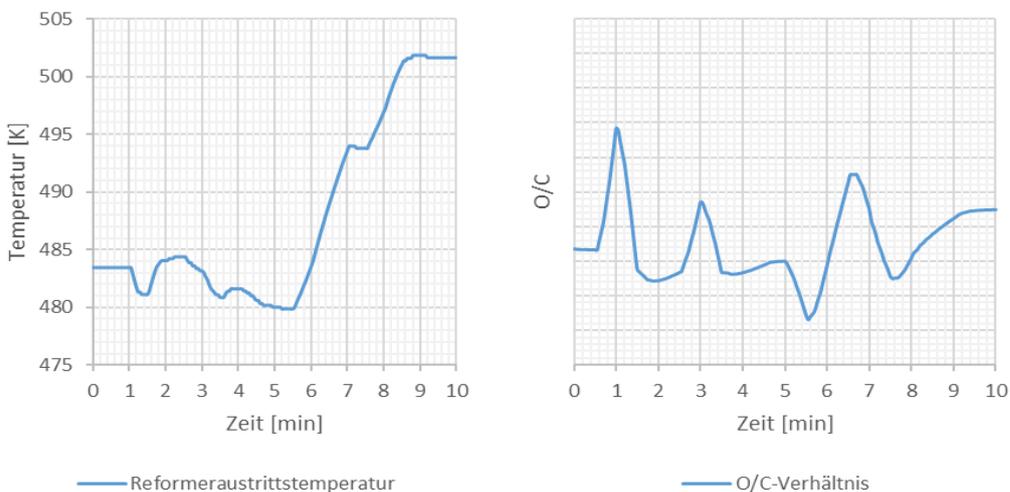


Abbildung 3-12 Reformieraustrittstemperatur und O/C-Verhältnis in Fall IV

Analyse verschiedener Betriebskonzepte

Der Gesamtwirkungsgrad beträgt in diesem Fall 43,73 % und liegt dabei auf ähnlichem Niveau wie Fall III. Der Brennstoffnutzungsgrad liegt bei 52 %. Die Abbildung 3-13 zeigt eine Übersicht der Wirkungsgrade. Insgesamt sind keine deutlichen Vorteile gegenüber Fall III ersichtlich. Wenn man bedenkt, dass die Komponenten in der Rezirkulation in diesem Fall höhere Temperaturen ertragen müssen, ist die Wahl der niedrigeren Temperatur zu empfehlen. Weitere Ergebnisse der Simulation wie z.B. Leistungsprofil sowie Polarisationskennlinie und Partialdrücke können dem Anhang entnommen werden.

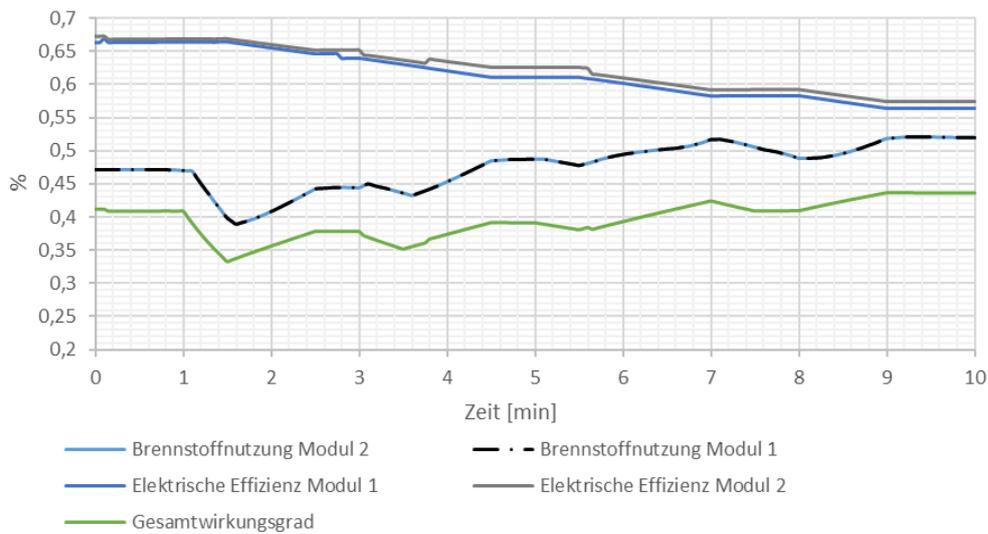


Abbildung 3-13 Wirkungsgrade in Fall IV

Durch die Analyse verschiedener Betriebspunkte konnten die Auswirkungen auf die zuvor definierten Designparameter – Wärmeübertragungskonzept, Rezirkulationsmenge, Brennstoffnutzungsgrad, Gesamtwirkungsgrad – identifiziert werden.

Der Abbildung 3-14 ist zu entnehmen, dass die Gesamteffizienz im Zuge der Temperaturerhöhung in der Rezirkulation von 29 % auf 43 % gesteigert werden kann. Es ist ersichtlich, dass ein höheres Temperaturniveau gewählt werden sollte, um diese Effizienzvorteile auszuschöpfen. Wobei auf Basis der theoretischen Analysen zu empfehlen ist, ein Temperaturniveau von 350°C zu wählen. Eine weitere Steigerung der Temperatur verspricht keine größeren Effizienzsteigerungen und die Materialbeständigkeit und damit die Lebensdauer lässt mit höheren Temperaturen nach.

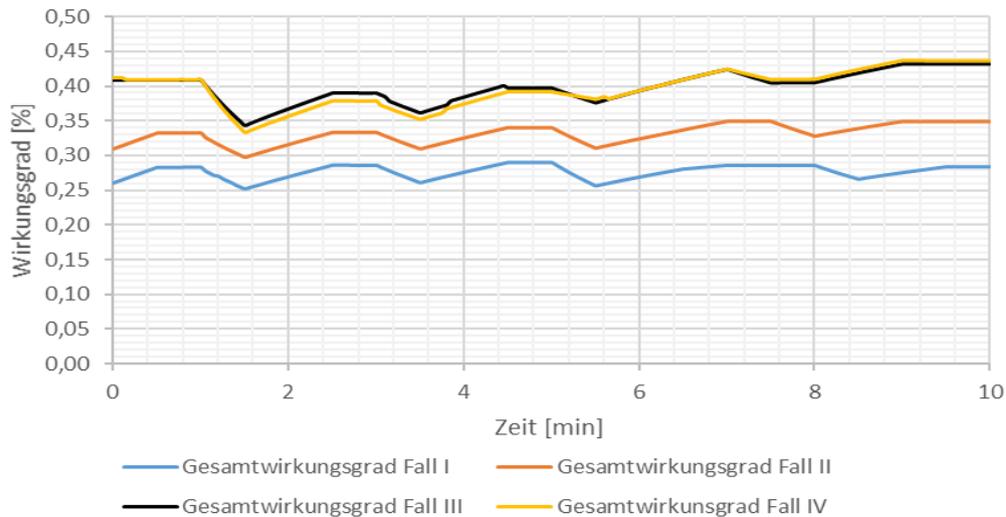


Abbildung 3-14 Wirkungsgrade Fall I-IV

Die Abbildung 3-15 zeigt den zeitlichen Verlauf der Brennstoffnutzungsgrade. Es gibt erneut keine erwähnenswerten Unterschiede zwischen Fall III und Fall IV. Gleiches gilt für die Rezirkulationsrate, die in Abbildung 3-16 graphisch dargestellt wird. Im Gegensatz zu den anderen Größen handelt es sich bei der Rezirkulationsrate um einen Vorgabewert, der im Betrieb über die Leistung des Rezirkulationsgebläses eingestellt werden kann. Brennstoffzellennutzungsgrade von 50 % sind im Vergleich zu den im experimentellen Versuch erreichten Brennstoffnutzungsgraden von 20-30 % als hoch zu erachten, im Allgemeinen ist der Betrieb der SOFC mit über 70 % Brennstoffnutzungsgrad möglich. Dies gilt insbesondere für den Betrieb mit reinem Wasserstoff. Die Limitierung der Brennstoffnutzungsgrade im betrachteten System resultiert aus dem gewählten Anlagenkonzept mit Zwischenkühlung des Rezirkulats. Um ausreichend Exergie in der Nachverbrennung zu Verfügung zu haben, wurde ein niedriger Brennstoffnutzungsgrad in Kombination mit einer niedrigen Rezirkulationsrate gewählt, wodurch die nutzbare Gasmenge im Nachbrenner erhöht wird. Dies war unter anderem auch aufgrund der hohen realen Wärmeverluste erforderlich, die in vorhergehenden Simulationen mit höheren Brenngasnutzungsgraden deutlich geringer geschätzt wurden. Die Abwärme der Oxidationseinheit wird eingesetzt, um das Rezirkulat vor dem Reformier zu erwärmen und damit die hohen Wärmeverluste im Rezirkulationskreislauf auszugleichen. Durch eine Abwandlung der Zwischenkühlung in der Rezirkulation kann der Brennstoffnutzungsgrad gesteigert werden, wobei die modellierten Werte ein Maximum darstellen, bei dessen Überschreitung in der Simulation keine Konvergenz mehr erreicht werden konnte. Das Abgas wird an die Umgebung mit einer Temperatur von $T_{\text{Abgas}} = 200-300 \text{ °C}$ abgegeben. Diverse wissenschaftliche Arbeiten [55, 62, 92, 94–96] beschäftigen sich mit der Kopplung einer Brennstoffzelle mit einer Gasturbine, um über die Verwertung der Austrittsgase der Brennstoffzelle eine Effizienzsteigerung zu erreichen. Diese Hybridsysteme versprechen Wirkungsgrade von 60-75 %. Auch wenn das konzipierte und modellierte System mit 43 %

Analyse verschiedener Betriebskonzepte

Gesamteffizienz bereits die Werte von herkömmlichen Dieselgeneratoren überschreitet, ist es anzustreben, die meist theoretischen Ansätze zur Maximierung der Leistungsfähigkeit durch Abwärmenutzung oder Kopplung mit Gasturbinen in der Praxis umzusetzen.

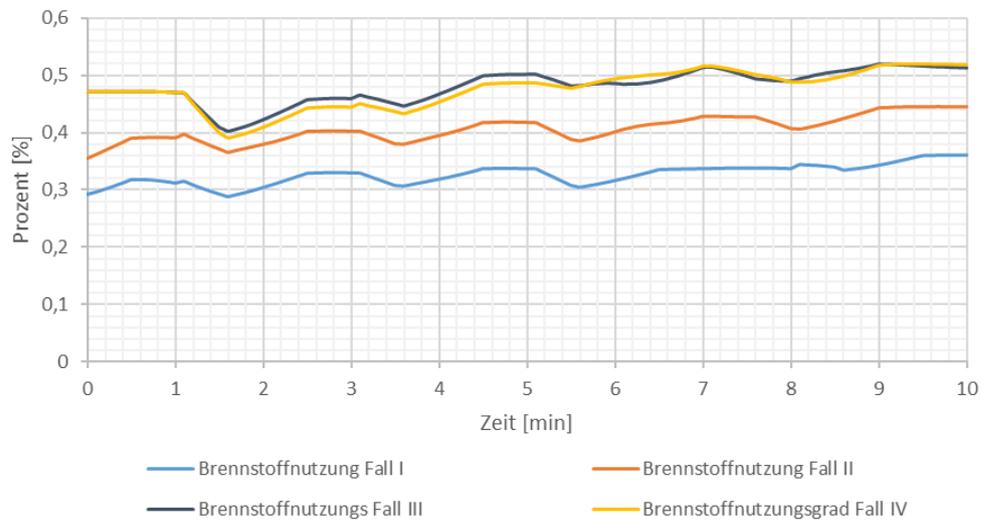


Abbildung 3-15 Brennstoffnutzungsgrad Fall I-IV

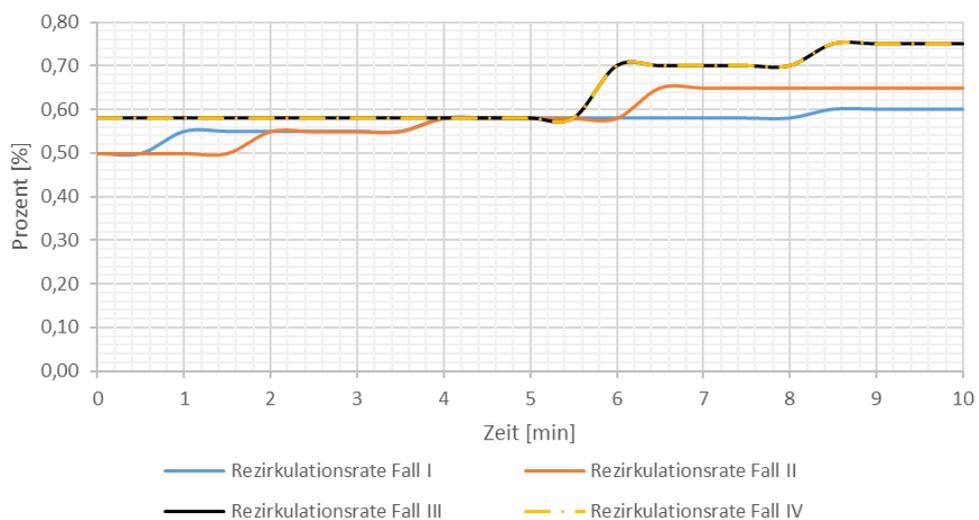


Abbildung 3-16 Rezirkulationsrate Fall I-IV

Bezogen auf das Wärmeübertragungskonzept steht insbesondere der Wärmeübertrager W-14 hinter der Oxidationseinheit im Fokus. Dieser ist maßgeblich für die Bereitstellung des Temperaturniveaus in der Reformierung verantwortlich. Sofern die Austrittstemperatur der Oxidationseinheit einer Temperaturregelung unterliegt, kann davon ausgegangen werden, dass sich das Temperaturniveau in der Reformierung nicht ändert. Die Auslegung des Wärmeübertragers W-14 hinter dem Nachbrenner muss jedoch an die unterschiedlichen Temperaturen in der Rezirkulation angepasst werden, um am Reformier eine optimale Eintrittstemperatur zu gewährleisten. Die Abbildung 3-17 zeigt die unterschiedlichen Wärmeübertragungsleistungen in den verschiedenen Temperaturbereichen. Während in niedrigeren Lastpunkten bei Rezirkulationstemperaturen von über 350 °C etwa 2,5-5 kW weniger Wärmeleistung erforderlich ist, steigt die Leistungsdifferenz in höheren Lastpunkten

auf mehr als 10 kW an. Die unterschiedlichen Auslegungstemperaturen müssen ebenfalls in allen anderen Wärmeübertragern der Rezirkulationseinheit berücksichtigt werden. Ein geringerer Leistungsbedarf der Wärmeübertrager ermöglicht eine kompaktere Bauweise. Durch die Volumeneinsparung erhöht sich die volumetrische Energiedichte des Systems.

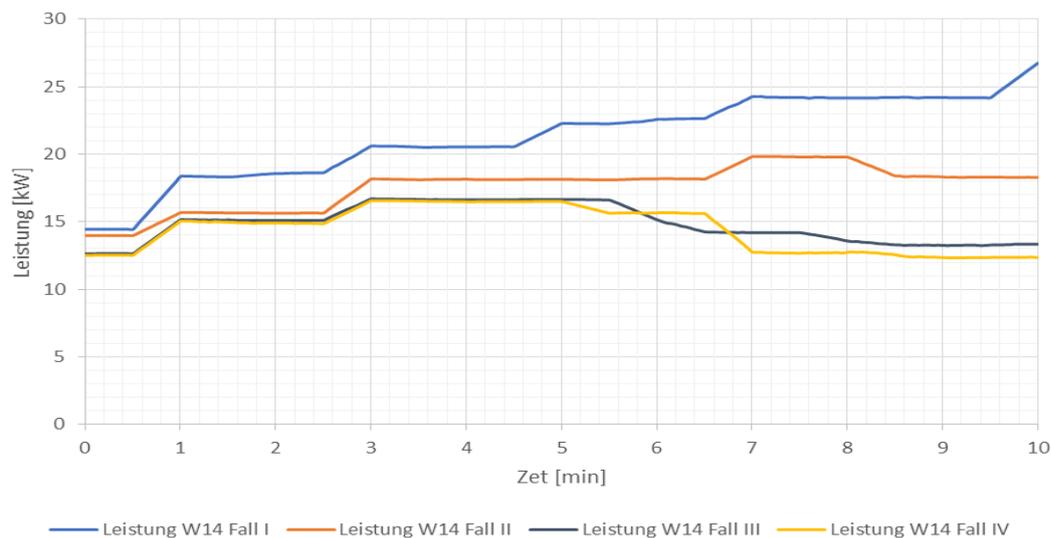


Abbildung 3-17 Leistung Wärmeübertrager W-14 Fall I-IV

Ein weiterer positiver Effekt der gesteigerten Rezirkulationstemperatur sind die verbesserten Bedingungen für eine Wasserverdampfung. Das Risiko einer unvollständigen Verdampfung wird reduziert und die Wahrscheinlichkeit der Verdampfung von flüssigen Residuen im nachgelagerten Wärmeübertrager wird reduziert. Während hinsichtlich der Verdampfung ein positiver Einfluss vorliegt, ist der Einsatz von Gebläsen zur Fluidförderung und Regulation des Druckniveaus im Anodenkreislauf mit deutlichen betrieblichen Einschränkungen aufgrund der geringen Temperaturstabilität der Gebläse verbunden. Es sind zukünftig andere Komponenten für den Einsatz in SOFC-Systemen mit Anodengasrezirkulation zu prüfen. Neben der Fluidförderung durch Verdrängung oder Arbeitsübertragung besteht auch die Möglichkeit die Impulswirkung einzusetzen. Die Strahlpumpe ist eine Pumpe, in der die Pumpwirkung durch einen Fluidstrahl erzeugt wird, der durch Impulsaustausch ein anderes Medium ansaugt, beschleunigt und verdichtet/fördert, sofern es unter ausreichendem Druck steht. [23] Ejektoren (Strahlpumpen) können zukünftig einen adäquaten Ersatz für die Gasförderung in der Rezirkulation darstellen. Bezogen auf Erdgas schlägt Finkenrath vor, dass Brenngas vor dem Reformier als Treibmedium zu nutzen. [19] Für Anwendungen mit flüssigen Energieträgern wie Diesel bleibt die Frage des Treibmediums zu klären. Eine ausführliche Betrachtung des Einsatzes von Ejektoren in einem SOFC-System ist zum Beispiel in der Arbeit von Frank [22] zu finden.

3.1.1 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Betriebskonzepte der Rezirkulation in Abhängigkeit des Temperaturniveaus auf Basis eines validierten Simulationsmodells betrachtet. Die Temperatur in der Rezirkulation ist maßgeblich bestimmend für die thermodynamischen Prozesse bei der Verdampfung und gewährleistet die Einhaltung der Reformierungsbedingungen. Die Hochtemperaturbeständigkeit von Gebläsen in der Rezirkulation ist eine technische Herausforderung und kann von derzeit verfügbaren Technologien nicht gelöst werden. Konzepte bei höheren Temperaturen ($> 350\text{ °C}$) versprechen jedoch zahlreiche Vorteile, die im Zuge dieser theoretischen Analyse bestätigt werden. Die theoretische Analyse hat bewiesen, dass die Effizienz mit steigender Rezirkulationstemperatur deutlich verbessert werden kann. Das höhere Temperaturniveau ermöglicht einen höheren Brennstoffnutzungsgrad ($> 50\%$) gekoppelt mit einer Rezirkulationsrate von bis zu 75% . Dadurch sinkt der Bedarf an zugeführtem Wasser und Diesel und der Systemwirkungsgrad steigt. Effizienzsteigerungen von bis zu 15% in Bezug auf die Konfiguration des Versuchsträgers sind möglich.

Die Notwendigkeit von hochtemperaturbeständigen Gebläsen zur Förderung des Rezirkulationsgases kann durch Einsatz von Ejektoren zukünftig umgangen werden. [19, 22] Dabei sind einige technische Herausforderungen, insbesondere die Verfügbarkeit eines Treibmediums zu lösen. Es muss bei höheren Rezirkulationstemperaturen weiterhin beachtet werden, dass im Rezirkulationskreislauf ein erhöhter Kühlbedarf der exothermen Reaktion in der Oxidationseinheit notwendig ist. Das Drei-Wege-Ventil zur Luftzufuhr der Oxidationseinheit wird aktiv zur Reduzierung der Temperaturen in der Oxidationseinheit eingesetzt werden. Luftverhältnisse von $\lambda \geq 2$ sind erforderlich, um die Temperatur am Austritt auf 750 °C zu halten. Weiterhin ist eine Anpassung der Wärmeübertrager im Kreislauf notwendig, um die Reformierungsbedingungen einhalten zu können. Insbesondere der Wärmeübertrager W-14 hinter der Oxidationseinheit kann mit einer um bis zu 10 kW reduzierten Wärmeübertragungsleistung deutlich kompakter gestaltet werden.

Obgleich es energetisch zunächst vorteilhaft erscheint auf eine Wärmeübertragung zu verzichten, ist eine Rezirkulation bei Temperaturen auf Abgasniveau der Brennstoffzelle ohne zusätzliche Kühlung nicht empfehlenswert. Die gesteigerten Kosten für hochtemperaturbeständige Materialien im Vergleich lassen ein Temperaturniveau zwischen $350\text{-}450\text{ °C}$ optimal erscheinen. Mit einem Systemwirkungsgrad von 45% ist das System damit bereits konkurrenzfähig zu derzeitigen Dieselgeneratoren. Unter Berücksichtigung der praktischen Limitierungen durch Rezirkulationsgebläse und Wärmeverluste erscheinen weitere Optimierungen des Wirkungsgrads umsetzbar. Im Zuge der Systemauslegung

durchgeführte Modellierungen ohne Zwischenkühlung haben gezeigt, dass in der Theorie der Spielraum besteht, einen Wirkungsgrad $\eta > 50 \%$ zu erreichen. Diese gilt es zukünftig experimentell nachzuweisen.

3.2 Verwendung alternativer Energieträger

Im Zuge der voranschreitenden Entwicklung regenerativer Energieerzeuger steigt die Anzahl verfügbarer Treibstoffe zusehends. Diese Energieträger für eine hocheffiziente Stromerzeugung durch eine Brennstoffzelle nutzbar zu machen, kann zukünftig von entscheidender Bedeutung sein, um Emissionen zu senken und die Energiewandlung nachhaltiger zu gestalten. Im Rahmen dieses Kapitels wird erläutert, welche Energieträger grundzusätzlich zum Betrieb eines SOFC-Systems geeignet sind. Die Tabelle 3-5 gibt eine Übersicht über die derzeit diskutierten Brennstoffe für eine alternative Energiebereitstellung.

Tabelle 3-5 Übersicht diskutierter Energieträger

Treibstoff	Molgewicht [g/mol]	H/C Ratio	LHV [MJ/kg]
Wasserstoff	2,33	-	119,96
LNG (CH ₄ : 85,4 %, C ₂ H ₆ : 11,7 %, C ₃ H ₈ : 2 %, C ₄ H ₁₀ : 0,5 %)	18,556	4,45	49,28
Diesel (C ₁₄ H ₃₀ : 68 %, C ₁₀ H ₈ : 32 %)	175,92	1,8	42,85
Methanol	32,04	4	19,90
Ammoniak	17,031	-	18,60
Isopropanol	60,1	2,66	33,40
Biogas (CH ₄ : 65 %, CO ₂ : 34 %, N ₂ : 1 %)	25,67	2,62	20,03
LPG (C ₃ H ₈ : 45 %, C ₄ H ₁₀ : 55 %)	51,81	2,56	46,00

Ausgewählt für die Betrachtung wurden insbesondere LNG, Isopropanol (C₃H₈O) und Ammoniak (NH₃). LNG ermöglicht ein ähnliches Anlagendesign wie bei der Verwendung von Diesel und kann mit den bereits eingesetzten Katalysatoren für die Dieselreformierung umgesetzt werden. Grund dafür ist die Zusammensetzung des LNG aus höheren Kohlenwasserstoffen mit einem hohen Anteil an Methan, das ebenfalls mit nickelbasierten Katalysatoren in ein wasserstoffreiches Gas reformiert werden kann. Ammoniak zeichnet sich durch eine hohe Wasserstoffverfügbarkeit aus und ist leicht zu handhaben. Weiterhin entstehen bei der Verwendung von Ammoniak keinerlei Kohlenstoffemissionen. Isopropanol kann im Vergleich zu LNG und Diesel nachhaltig aus Biomasse gewonnen werden. Die Auswahl der betrachteten Energieträger orientiert sich an maritimen Trends gemäß Lloyd's Register Ltd [52], Shell International B.V. [77] und Zerta et.al. [97]. Die Abbildung 3-18 zeigt den antizipierten Energiebedarf im Transportsektor in den kommenden Jahrzehnten. Es wird deutlich, dass der Bedarf an alternativen Kraftstoffen wie Wasserstoff, LNG und Biomasse steigen wird. In Abbildung 3-19 wird die Bedeutung des Wasserstoffs für den maritimen

Transportsektor hervorgehoben. Die Abbildung zeigt eine Prognose des Wasserstoffverbrauchs verschiedener Industriesektoren bis 2050. Der Bedarf an Wasserstoff wird nahezu mit einer exponentiellen Steigerung prognostiziert.

FIGURE 1.2

World transport sector energy demand by carrier

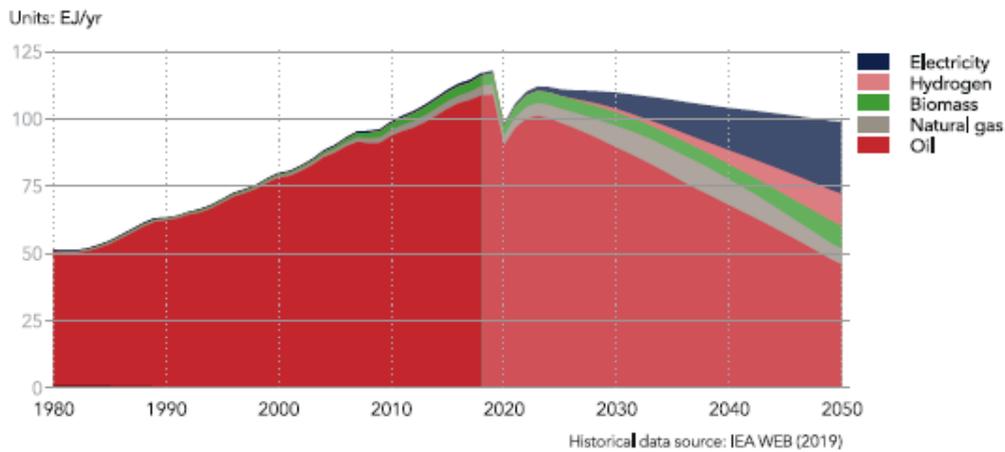


Abbildung 3-18 Energiebedarf im Transportsektor, Quelle: [14]

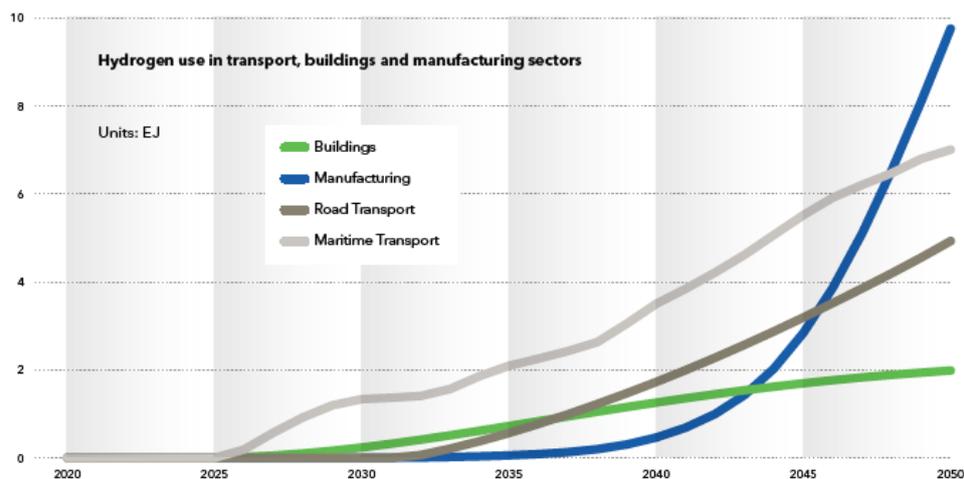


Abbildung 3-19 Wasserstoffbedarf verschiedener Sektoren bis 2050, Quelle: [14]

Das Konzept für die in dieser Arbeit analysierte Demonstratoranlage wurde bereits 2009 festgelegt. Der damalige Trend Diesel in der Schifffahrt als Treibstoff zu verwenden, wurde in den vergangenen Jahren durch die Verwendung von alternativen Substanzen, die nachhaltig gewonnen werden können, ergänzt. Nichtsdestotrotz kann in vielen Anwendungen, insbesondere bei der Nachrüstung älterer Schiffe, der Einsatz von Diesel einen deutlichen Vorteil bedeuten. Die Umrüstung auf eine im Vergleich zu herkömmlichen Dieselmotoren emissionsfreie Antriebsanlage oder Stromquelle kann kostengünstig ohne Ersatz der Kraftstoffspeicherung erfolgen. Ebenfalls werden durch die Verwendung von Diesel infrastrukturelle Hemmnisse vermieden. Neuartige, nachhaltige Energieträger bedürfen einer eigens etablierten Infrastruktur, die lokal in abgelegenen oder ärmeren Regionen der Welt nicht immer gegeben ist. Insbesondere für Reedereien, die in solchen Regionen aktiv sind,

kann der Betrieb einer BZ-Anlage mit Diesel bei gleichzeitiger Emissionsenkung einen einzigartigen Vorteil schaffen. Ebenfalls wird im militärischen Bereich der Diesel weiterhin als nicht zu vernachlässigender Energieträger betrachtet und in technologischen Trendanalysen stetig diskutiert.

Es folgt in Tabelle 3-6 ein Überblick der Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Energieträger im Vergleich zu dem in der experimentell-theoretischen Analyse betrachteten Diesel:

Tabelle 3-6 Vergleich alternativer Energieträger [63, 97]

Energieträger	Vorteile	Nachteile
Wasserstoff	<ul style="list-style-type: none"> + Keine Brenngasaufbereitung + Keine Emissionen + Hohe Reinheit 	<ul style="list-style-type: none"> - Komplexe Handhabung - Geringe volumetrische Energiedichte
LNG	<ul style="list-style-type: none"> + Gute Verfügbarkeit + Prozessführung ohne externe Wasserzufuhr möglich 	<ul style="list-style-type: none"> - Hoher Methananteil eine Herausforderung bei der Reformierung - kein regenerativer Energieträger - CO₂-Emissionen - Niedriger volumetrischer Energiegehalt
Diesel	<ul style="list-style-type: none"> + Gute Verfügbarkeit + Bestehende Energiespeichertanks können genutzt werden 	<ul style="list-style-type: none"> - kein regenerativer Energieträger - Schwefel enthalten - CO₂-Emissionen
Methanol	<ul style="list-style-type: none"> + Gute Verfügbarkeit und Einsatz in Schifffahrt bereits üblich 	<ul style="list-style-type: none"> - Toxisch - Niedrigere Energiedichte - Kann Zusätze, wie z. B. Schwefel enthalten
Ammoniak	<ul style="list-style-type: none"> + Keine Carbon-Emissionen + Leicht zu transportieren + Hohe H₂-Verfügbarkeit + Niedrige Kosten 	<ul style="list-style-type: none"> - Hohe Prozesstemperaturen - Toxische Eigenschaften
Isopropanol	<ul style="list-style-type: none"> + Aus Biomasse zu gewinnen + Höherer Heizwert als Methanol 	<ul style="list-style-type: none"> - Komplexer Reformierungsprozess mit Zwischenprodukt Aceton bei der Reformierung - Hohe Reformierungstemperaturen

Die Abbildung 3-20 zeigt einen ökonomischen Vergleich der bereits am Markt verfügbaren alternativen Energieträger. Ammoniak erweist sich als besonders günstiger Energieträger sowohl bei der H₂-Gewinnung als auch bei der Speicherung. Der Trend hinsichtlich der Nutzung von Ammoniak in Brennstoffzellen lässt sich damit ebenfalls auf die ökonomischen

Analyse verschiedener Betriebskonzepte

Vorteile zurückführen. Methanol und LNG erreichen bei der H₂-Extraktion ein ähnliches Preisniveau, sodass keine deutlichen ökonomischen Vorteile zu erwarten sind.

Table 1: The Energy Storage Abilities of selected Fuels

Storage method of fuel	Pressure (bar)	Energy Density (GJ/m ³)	Specific Volumetric cost (US\$/m ³)	Specific Energy Cost (US\$/GJ)
Ammonia gas / pressurized tank	10	13.6	181	13.3
Hydrogen / metal hydride	14	3.6	125	35.2
Gasoline (C ₈ H ₁₈) / liquid tank	1	34.4	1000	29.1
LPG (C ₃ H ₈) / pressurized tank	14	19.0	542	28.5
CNG (CH ₄) / integrated storage	250	10.4	400	38.3
Methanol (CH ₃ OH) / liquid	1	1	11.4	693

Table 2: Economic comparison of hydrogen extraction through different systems

The scale of H ₂ making [m ³ /hour]	Cost of H ₂ production, US\$ / (m ³ /hour)			
	Water	Natural Gas	Methanol	Ammonia
10	0.943	0.390	0.380	0.343
100	0.814	0.261	0.285	0.279
1000	0.739	0.186	0.226	0.241

Abbildung 3-20 Ökonomischer Vergleich verschiedener Energieträger auf den US-Markt bezogen; Quelle: [1]

Die Abbildung 3-21 zeigt die Zusammenhänge von Sauerstoffbedarf, Gewicht, Volumen sowie den CO₂-Emissionen am Beispiel von Methanol, Diesel, Ethanol und Wasserstoff in Hydridspeichern. Die Berechnungen sind auf Basis von Erfahrungswerten bei thyssenkrupp Marine Systems durchgeführt worden.

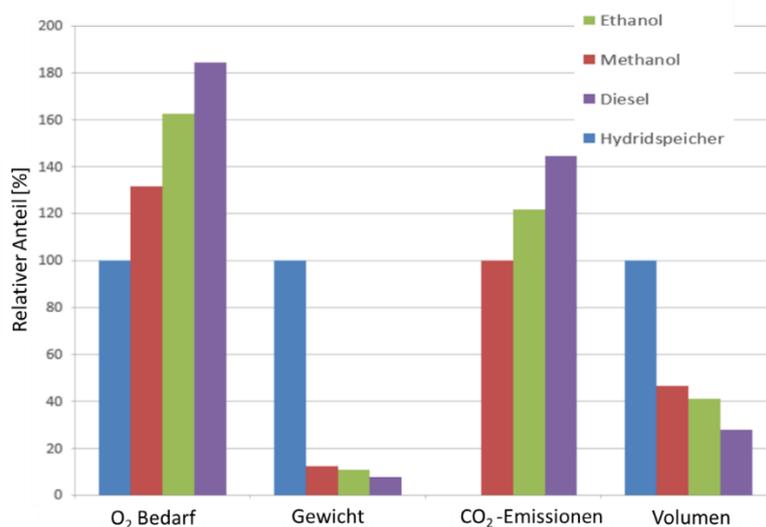


Abbildung 3-21 Vergleich verschiedener Energieträger für BZ-Systeme

Ein höherer Sauerstoffbedarf hat zur Folge, dass größere Mengen Wasser zu Reformierung bereitgestellt werden müssen oder je nach Reformierungsverfahren Sauerstoff zusätzlich dosiert werden muss.

Während LNG als Kombination von höheren Kohlenwasserstoffen unter ähnlichen Reformierungsbedingungen und Katalysatoren wie Diesel zersetzt werden kann, unterscheiden sich Ammoniak und 2-Propanol wesentlich. Diese Unterschiede sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

Ammoniak verfügt über keinerlei Kohlenstoffbindung und verspricht daher deutliche Vorteile hinsichtlich der Dekarbonisierung. An der nickelbasierten Anode kann es wie bei Methan zur internen Reformierung kommen, sodass Ammoniak auch als direkter Energieträger für die SOFC in Frage kommt. [65] Eine Art Vorreformierung mit weniger als 100 % Umsatz im Reformier ist somit realisierbar.

Ein wesentliches Hemmnis beim Einsatz von Ammoniak sind bisher die hohen Reformierungstemperaturen von über 700 °C. [65] Zahlreiche Forschungseinrichtungen sind bemüht Niedertemperaturkatalysatoren zu entwickeln, um die Umwandlung von Ammoniak wirtschaftlicher zu machen. Im stationären Betrieb gibt es bereits Anwendungen von Ammoniak-Cracker kombiniert mit DAFC (Direct-Alkaline-Fuel-Cells). Die Firma GenCell bietet hier Produkte mit einer Leistung von 4 kW an. [25] Das Fraunhofer IMM arbeitet im Vergleich dazu bereits an einer ersten Generation einer NH₃-betriebenen Hochtemperaturbrennstoffzelle für Schiffe im Projekt ShipFC (s. Kapitel 1.5). [78]

Organische Verbindungen wie Methanol, Isopropanol und Dimethylether unterscheiden sich vom Diesel insbesondere durch das zusätzliche Sauerstoffmolekül. Der Sauerstoffbedarf in der Reformierung sinkt. Ein besonderer Nachteil bei der Reformierung von 2-propanol ist jedoch die Entstehung von Aceton und Propen als Zwischenprodukt. Die Dampfreformierung von 2-propanol ist bei Temperaturen ab 850 °C vollständig, allerdings mit einer maximalen H₂-Ausbeute von 10 % im Synthesegas, während vorherrschend Propen produziert wird. Aufgrund dieser geringen Selektivität und der hohen Reaktivität gegenüber ungewünschten Nebenreaktionen, ist ein im Vergleich zu Diesel höherer Massenstrom an Brennstoff notwendig. [72]

Das Modell wurde derart variiert, dass die alternativen Energieträger Isopropanol, LNG und NH₃ anstelle des Diesels zugeführt werden. Es wurden als Referenz stationäre Zustände mit einer Nennlast bei 22 A simuliert. Bei der Modellierung eines NH₃-Systems wurde das Synthesegas erst hinter dem NH₃-Cracker mit der Anodengasrezirkulation zusammengeführt. Der NH₃-Cracker wird damit losgelöst von der Rezirkulation betrieben. Die Ammoniakspaltung findet am Katalysator ohne Wasser statt. Die externe Wasserzufuhr wird aus dem Modell dafür entfernt. Ebenfalls ausgeschaltet bleibt die Wasserzufuhr im Falle der Modellierung mit LNG.

Hohe Rezirkulationsraten im stationären Nennlastpunkt liefern ausreichend Wasser zur Aufrechterhaltung des S/C-Verhältnis am Reformier. Wie weiter oben beschrieben, benötigen die Aufspaltung von NH_3 sowie Dampfreformierung von Isopropanol deutlich höhere Temperaturen. Die Reaktion im adiabaten Gibbsreaktor im Modell wurde dementsprechend bei 800 °C berechnet. Die Anlagenkonfiguration bleibt ansonsten erhalten. Ein Vergleich der Simulationsergebnisse ist in Tabelle 3-7 dargestellt. In der stationären Simulation zeigen sich sowohl Isopropanol und NH_3 mit Berücksichtigung des Gesamtwirkungsgrads am vielversprechendsten. Beide Energieträger erreichen hier Werte größer 50 %, wobei die Zellspannung und damit die Leistungsabgabe der Brennstoffzelle durch eine geringfügig höhere Betriebstemperatur gesteigert sind. Die höhere Betriebstemperatur resultiert aus den erhöhten Temperaturen in der Reformierung. Die Wirkungsgrade bei der Verwendung von LNG sind mit 38,27 % erwartungsgemäß ähnlich zu Diesel als Referenz. Bezüglich der Langlebigkeit der Systeme im Betrieb mit NH_3 und Isopropanol muss beachtet werden, dass die Temperatur einen negativen Einfluss auf die Degradationsrate haben kann. In zukünftigen Forschungsvorhaben sollte eine Verwendung der nachhaltigen Energieträger erwogen werden, um eine langfristige Unabhängigkeit von fossilen Rohstoffen zu gewährleisten und die Dekarbonisierung (im Falle von Ammoniakverwendung) weiter voranzutreiben.

Tabelle 3-7 Modellbasierter Vergleich alternativer Energieträger

	LNG	NH_3	Isopropanol
Zellspannung [V]	0,68	0,83	0,77
Strom [A]	22	22	22
Leistung pro Modul [kW]	25,28	30,95	28,51
Elektrischer Wirkungsgrad [%]	57,51 %	63,59 %	63,12 %
Gesamteffizienz [%]	38,27 %	59,85 %	51,45 %
Rezirkulationsrate [%]	70 %	50 %	58 %
Brennstoffnutzungsgrad [%]	41,68 %	66,56 %	44 %

3.2.1 Zusammenfassung

Das vorherige Kapitel greift den Trend zur zunehmenden Dekarbonisierung auf und gibt eine Übersicht über alternative Energieträger für die Verwendung in einem Brennstoffzellensystem. Die Verwendung einer SOFC und etablierter Reformierungstechnologie lassen die Nutzung diverser Energieträger zu, sodass eine nachhaltige Nutzung von LNG, Ammoniak oder Isopropanol denkbar sind. Je nach Anwendungsprofil lassen sich mit der SOFC mit Anodengaszirkulation mit verschiedenen Rohstoffen hohe Wirkungsgrade erreichen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Aufspaltung von NH_3 sowie die Dampfreformierung mit bisher verfügbaren Katalysatoren erst hohe Wirkungsgrade bei Temperaturen über 800 °C erreicht. Die Dampfreformierung von Isopropanol ist zusätzlich mit einem hohen Risiko von

Nebenreaktionen verbunden, bei denen ungewünschte Zwischenprodukte wie Aceton und Propen entstehen. Unter Berücksichtigung der erhöhten Temperaturen in der Reformierung konnten mit Isopropanol und Ammoniak Systemwirkungsgrade von 51,45 % und 59,85 % erreicht werden. Im stationären Nennlastpunkt mit LNG werden vergleichbar mit den Simulationsergebnissen im Bereich Diesel noch 38,27 % erreicht.

Die Auswahl des Energieträgers kann sich weiterhin auf die Degradationsmechanismen auswirken. Neben unterschiedlichen Verunreinigungen der Energieträger, die zur Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit führen können, variiert das Risiko für Nebenprodukte je nach Reformierungsart des Energieträgers. Gleichzeitig haben höhere Betriebstemperaturen im Falle einer Verwendung von Ammoniak oder Isopropanol eine erhöhte Degradationsrate zur Folge. Es gilt in zukünftigen experimentellen Detailuntersuchungen zur Verwendung alternativer Energieträger die Auswirkungen auf die langfristige Zuverlässigkeit von Systemen mit unterschiedlichen Energieträgern zu analysieren.

4. Experimentelle und theoretische Leistungsfähigkeitsanalyse

Mit der Analyse in diesem Kapitel werden Degradationsmechanismen und technische Limitierungen aufgezeigt und Perspektiven entwickelt, sowohl Lebensdauer als auch Leistung einer Anlage zu optimieren. Die Versuchsdaten des im Projekt entwickelten Versuchsträgers stützen die Analyse der theoretischen Simulationsergebnisse. Im Fokus stehen die Betrachtung von Degradationsfaktoren, die die Lebensdauer des Systems begrenzen sowie die Leistungslimitierungen, beispielsweise durch technische Beschränkungen. Ein wesentlicher Faktor, der derzeit eine Etablierung am Markt hemmt, ist die vergleichsweise hohe Degradation der SOFC. [26] Zusammenfassend wird dargestellt, wie unter anderem ein Betriebskonzept gefunden werden kann, bei dem ein Kompromiss zwischen Lebensdauer und Leistung erreicht wird. Ein Konzept für ein ganzheitliches (holistisches) Fehlermanagement im Betrieb einer SOFC-Anlage wird mit dieser Grundlage erstellt. Die experimentellen Daten liegen für ein dieselbetriebenes System vor. Um eine aussagekräftige Analyse zu liefern, wird sich in diesem Kapitel auf diesen Energieträger konzentriert und höchstens rudimentäre Vergleiche zu alternativen Energieträgern, sofern sinnvoll, herangezogen. Jedes Medium würde durch seine inhärenten Eigenschaften andere Limitierungen in Lebensdauer und Leistung hervorbringen, sodass sich eine gesonderte Betrachtung empfiehlt.

Der experimentelle Aufbau entspricht dem im Kapitel 1.4 dargestellten Systemdesign. Die Abbildung 4-1 links zeigt den realisierten 50 kW Versuchsträger. Im oberen Container sind die Nebenaggregate wie Lüftung, Wasserversorgung und Feuerlöscheinrichtung untergebracht. Die Brennstoffversorgung inklusive des Tanks steht seitlich neben dem Container. Im unteren 40' Container befinden sich mit gasdichter Raumtrennung die elektrischen Schaltanlagen und die Prozesseinheit mit Brennstoffzelle und Prozessgasmodul. Die Abbildung 4-1 rechts zeigt das Prozessgasmodul mit Reformer und Oxidationseinheit. Die Abbildung 4-2 wiederum zeigt die vollständige Innenansicht im 3D-Modell inklusive Brennstoffzellenmodule.



Abbildung 4-1 Versuchsträger Außenansicht und Prozessgasmodul

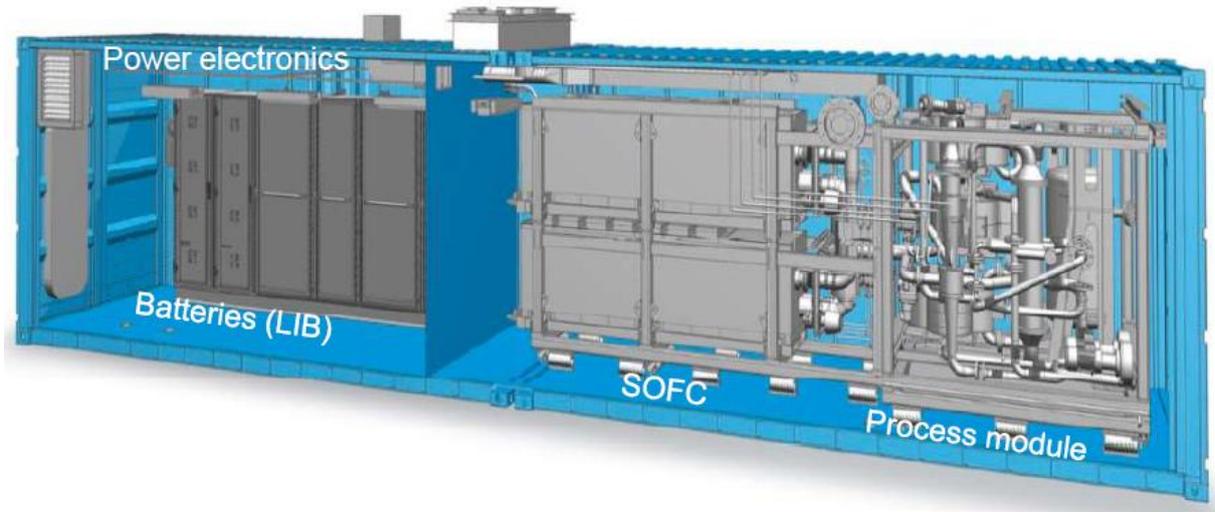


Abbildung 4-2 Innenansicht des Versuchsträgers [63]

4.1 Analyse der Lebensdauerbegrenzung

Die Lebensdauer eines SOFC-Systems ist durch zahlreiche degradationsfördernde Mechanismen beschränkt. Wobei unter Degradation eine Regredienz der Leistung der Brennstoffzelle aufgrund steigender innerer Zell- und Übergangswiderstände verstanden wird. [83] Degradation ist im Allgemeinen bestimmt durch einzelne Komponenten oder Interaktion differenter Bauteile. [45] Die Degradationsfaktoren lassen sich in drei Hauptgruppen unterteilen – elektrochemische Degradation, strukturelle Degradation und mechanisches Versagen. [64] Mechanisches Versagen kann im Wesentlichen auf die hohe Beanspruchung der Materialien im Zuge der thermischen Zyklisierung zurückgeführt werden. Zumeist wird von Herstellern auf eine maximale Anzahl an thermischen Zyklen verwiesen bis zu der die irreversiblen Schäden mit einer tolerablen Degradation einhergehen. Elektrochemische Degradation beschreibt die Blockade aktiver Reaktionsflächen wie der Dreiphasengrenze oder der Katalysatoroberfläche an der Kathode. Verursacht wird die Deaktivierung der Flächen durch Ablagerungen von Schadstoffen aus dem Synthesegas sowie Nebenprodukten der Reaktionen in Reformier und Brennstoffzelle. Zu den Nebenprodukten zählen vor allem Kohlenstoffe in festem Aggregatzustand. Weitere Ursache elektrochemischer Degradation kann die Wiederablagerung von bei hohen Temperaturen in die Gasphase übergangenen Stoffen (z.B. Chrom) sein. Unter struktureller Degradation versteht sich die Veränderung der Zelle in ihrem Aufbau z. B. durch Sinterung oder Agglomeration an der Nickelanode. Die strukturellen Veränderungen resultieren in Kontaktierungsverlusten, Veränderungen der Porosität und Separation der Phasen, wodurch die Performance der Zelle beeinträchtigt wird. [71]

Materialwissenschaftliche Aspekte stehen in dieser Arbeit nicht im Fokus, sollen aufgrund des gravierenden Einflusses auf die Degradation der Vollständigkeit halber jedoch erwähnt werden. Die Degradation von SOFCs wird weiterhin in zwei Klassen unterschieden. Die intrinsische Degradation berücksichtigt mikrostrukturelle Veränderungen, Brüche oder Ablösungen. Die zweite Klasse, die extrinsische Degradation, wiederum betrachtet Reaktionen mit Komponenten im Brenngas oder der Atmosphäre. [83]

Jedes Bauteil hat aufgrund seines Materials und der inhärenten Merkmale ein unterschiedliches Degradationsverhalten. Es folgt eine Übersicht der elektrochemischen und strukturellen Degradationsmechanismen auf Bauteilebene. In Kapitel 4.1.6 wird von der Bauteilebene abstrahiert und es werden Rückschlüsse auf betriebliche Einflussfaktoren gezogen. Im Versuchsträger eingesetzt wurde eine ESC2-Zelle mit einem 90 µm 3YSZ-Elektrolyt, einer Ni-GDC-H₂-Elektrode (Anode) und einer LSM-O₂-Elektrode (Kathode).

4.1.1 Degradation an der Kathode

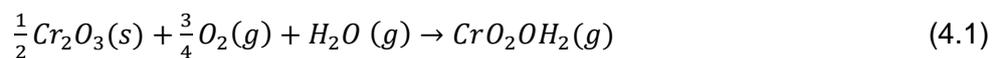
Die Degradation an der Kathode unterliegt maßgeblich Phänomenen der Kathodenzersetzung/-delamination und mikrostrukturellen Veränderungen unter anderem ausgelöst durch Vergiftungen, also ausgelöst von chemischen Reaktionen mit Materialien anliegender Bauteile wie Strontium oder Chrom. Alle diese Mechanismen stehen in kausaler Abhängigkeit zu Temperatur, Stromdichte, Überspannung, Sauerstoff und Wasserdampfpartialdruck in der Luft. [18] Betrachtet werden hier die Effekte auf eine Lanthanum-basierte Kathode. Während im Versuchsträger eine LSM-Kathode (Lanthan-Strontium-Manganit) eingesetzt ist, wird am Markt bereits eine neue Generation von Brennstoffzellen des Herstellers mit einer LSCF-Kathode (Lanthan-Strontium-Cobalt-Ferrit) angeboten.

Die intrinsische Degradation äußert sich in einer Kornvergrößerung sowie der Segregation von Strontium. Neben den inneren Effekten sind mikrostrukturelle Beeinträchtigung durch folgende Stoffe bekannt: Kohlendioxid in feuchter Luft, Silizium, Schwefel, Chrom, Strontium, Bor. Diese Stoffe kommen in anliegenden Bauteilen vor (z.B. Korrosionsbeschichtung der Interkonnektoren) und werden durch Ablösungseffekte an Kontaktflächen insbesondere bei hohen Temperaturen zum Schadstoff an der Kathode. Ebenfalls kann es zu Phasenübergängen einzelner Bestandteile der Kathode kommen, wodurch z.B. bei einer LSM-Kathode Strontium und Mangan die reaktive Fläche blockieren können.

Adsorbiertes Kohlendioxid in feuchter Umgebung formt an der Kathode Carbonate. Gleichzeitig wird SrO auf dem LSM isoliert und Sr angereichert. In der Folge steigt der Polarisationswiderstand sowie die nicht-ohmschen Widerstände durch C- und Sr-Vergiftung.

Silizium reagiert mit Keimbildungsstellen und es entstehen Silikatschichten, die den Sauerstofftransport verschlechtern. Die Oberfläche der Kathode wird mit Strontium angereichert. [83]

Üblicherweise verwendete Interkonnektoren aus Edelstahl werden zum Korrosionsschutz mit Chrom beschichtet. In oxidierender Umgebung kommt es bei hohen Temperaturen zur Verdampfung des oxidierten Chroms gemäß der Gleichungen (4.1) und (4.2), wobei der vorherrschende Wassergehalt den Partialdruck der Komponenten und somit die Reaktionskinetik bestimmt.



Das hexavalente Chrom gelangt mit dem Gasstrom zur Kathode und diffundiert dort. In gasförmigem Zustand beeinträchtigt das Chrom die Kathode nicht. Bei Konvertierung in $Cr_2O_3(s)$ blockiert es jedoch die Sauerstoffreduktion und den Transport durch den Elektrolyten. Das Phänomen der Cr-Verdampfung als extrinsischer Degradationsmechanismen ist einschlägig bekannt, wohingegen die Ursache der Wiederablagerung kontrovers diskutiert wird. [20]

In maritimer Umgebung mit salzhaltiger Atmosphäre zeigen Langzeitversuche von Thambiraj, dass es zu einer Delamination an der Kathoden/Elektrolyt-Oberfläche kommen kann. Es wird empfohlen, Luftfilter zur Verhinderung einer Salzkontaminierung einzusetzen. [83]

Der steigende Polarisationswiderstand an der Kathode mit zunehmender Lebensdauer ist stark von der Materialauswahl und der Kombination von Materialien abhängig. Über die Regulierung der Betriebsparameter Wassergehalt, Partialdrücke und Temperatur kann die Degradation jedoch reduziert werden.

4.1.2 Degradation am Elektrolyten

Bei Betriebstemperaturen unter 900 °C sind die Degradationsmechanismen am Elektrolyten als vernachlässigbar anzusehen. Als Bindeglied zwischen den Elektroden können die Materialeigenschaften an den Kontaktflächen sowie Ausgasung vom Elektrolyten jedoch zur Beeinträchtigung der anliegenden Elektroden sowie einer Verschlechterung der Leistungsfähigkeit führen. [83]

4.1.3 Degradation an Interkonnektoren

Interkonnektoren sind das Bindeglied zwischen zwei benachbarten Elektroden und müssen eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Die Funktion als Schnittstelle impliziert bereits, dass mehrere Materialien in Kontakt miteinander kommen. Dies kann dazu führen, dass insbesondere bei Phasenübergängen durch die hohen Temperaturen an der SOFC, funktionsbeeinträchtigende strukturelle Veränderungen eintreten. Korrosionsbedingte Materialveränderungen wie Diffusion von Chrom nach außen und Sauerstoff nach innen sowie Chromverdampfung sind vorherrschende Effekte [20, 83, 98]. Gemäß Oum [67] verstärken sich diese Effekte ebenfalls in feuchter Umgebung. Verschiedene Maßnahmen wurden nach Sreedhar [83] eingeführt, um die Korrosion zu verhindern. Zunächst wurde eine Abkehr von der Verwendung keramischer Interkonnektoren beobachtet. Die Reduzierung der Betriebstemperaturen ermöglichte den Einsatz von metallischen Interkonnektoren. Dadurch zeigte sich ein neues Phänomen, das beherrscht werden musste – das „Metal Dusting“. Eine Form der Hochtemperaturkorrosion, bei der durch extrem hohe Temperaturen bei gleichzeitig hohen Kohlenstoffgehalten, Kohlenstoffablagerungen entstehen. Als besonders geeignet erwiesen haben sich ferritische Stähle, bei denen dieses Phänomen beherrschbar schien. Die diffusionsbedingten (Chrom, Sauerstoff) ausgelösten Degradationsmechanismen werden mit verschiedenen Beschichtungsmaterialien eingedämmt. Da es sich hierbei im Wesentlichen um Materialoptimierungen handelt, wird die Betrachtung in dieser Arbeit nicht tiefer ausgedehnt, da Betriebsoptimierungen in diesem Fall keinerlei vermindernde Wirkung auf die Degradation zeigen können. [83]

4.1.4 Degradation in Abhängigkeit der Dichtungen

Das wesentliche Risiko, das von Dichtungen ausgeht, liegt in der Materialauswahl. Eine hohe Anzahl von thermischen Zyklen führt langfristig zum Versagen des Materials. Gleichzeitig können eingesetzte Materialien an den Kontakten zu Anode und Kathode zu Vergiftung der Elektroden beitragen. Je länger Materialien den hohen Betriebstemperaturen ausgesetzt sind, umso höher ist die Wahrscheinlichkeit für Phasenübergänge. Hier kann ebenfalls eine langfristige Senkung der Betriebstemperaturbereiche zu einer Optimierung beitragen. [20, 83]

4.1.5 Degradation an der Anode

Der Anteil der Anode an der Gesamtdegradation wird gleich durch mehrere Mechanismen, die die Leistung der Brennstoffzelle massiv beeinträchtigen, getrieben. Neben der Ablagerung von Kohlenstoff sind auch Nickeloxidation, -austrag und -sinterung sowie die Schwefelintoxikation bekannte Phänomene. Einige der erwähnten Mechanismen führen zu reversiblen Schäden, die durch geeignete Betriebsführung wieder rückgängig gemacht werden können. [84]

Der Vollständigkeit halber soll erwähnt werden, dass im Betrieb mit Nickelanoden die Schwefelintoxikation lediglich in Abhängigkeit der Treibstoffwahl und der Verunreinigung des Energieträgers mit Schwefel ein zu berücksichtigender Faktor ist. Adsorbierter Schwefel an der Anode verringert die aktive Fläche, so dass die elektrochemischen Reaktionen behindert werden. Die Schwefelintoxikation wird in dieser Arbeit als vernachlässigbar erachtet, da sich der Katalysator der Dieselreformierung als zuverlässiger Schwefeladsorber erwiesen hat. Experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab mit dem Dieselreformer im Rahmen des Projekts SchIBZ konnten belegen, dass weder Schwefel noch höhere Kohlenwasserstoffe im Synthesegas vorhanden sind. [63]

Bei der Ausprägung des Nickelaustrags sind mehrere physikalische Zusammenhänge zu berücksichtigen. Die sogenannte Ostwald-Reifung ist kausal für Vergrößerungsprozesse in der Nickelphase, die zur mikrostrukturellen Leistungseinschränkungen an der Anode führen. Dem Phänomen können zwei Mechanismen zugeordnet werden. Der Transport von Nickel in der Gasphase (selektive Verdampfung) durch lokale Schwankungen des Partialdrucks im Gasgemisch verursachen lokale Anreicherungen oder Rückgänge der Nickelphase in der Anode, wodurch die Reaktivität an den beeinträchtigten Stellen verschlechtert wird. Besonders in feuchter Umgebung ist der Einfluss auf den $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partialdruck entscheidend. Dabei zeigten Untersuchungen, dass dieses Verhalten regressiv ist. Höhere Mengen von Wasser haben weniger Einfluss, während bei geringen Mengen oben erwähnte selektive Verdampfung vermehrt auftritt. Ein weiterer Mechanismus ist die Leerstellendiffusion. [36, 82] Das 2-Partikel-Modell von Vaßen et. al. [88] beschreibt das Nickelkornwachstums unter Berücksichtigung von zwei Annahmen über die Beeinflussung zweier benachbarter Moleküle unterschiedlicher Partikelform. Die erste Annahme ist, dass die Oberflächendiffusion metallischer Atome an der Partikeloberfläche als dominanter Diffusionsmechanismus vorherrscht. Als Zweites wird als treibende Kraft des beobachteten Nickelkornwachstums die Differenz der Partikelgröße angenommen. Die inverse Korrelation des Gasdrucks zu den Partikelradien (4.5) hergeleitet aus der allgemeinen Kelvin-Gleichung (4.3) und dem Laplace-Druck (4.4) [38] lässt die Schlussfolgerung eines höheren Aufkommens von Leerstellen in Ansammlungen kleinerer Partikel zu. Ein resultierendes Konzentrationsgefälle benachbarter Partikel unterschiedlicher

Experimentelle und theoretische Leistungsfähigkeitsanalyse

Durchmesser ist ursächlich für eine Leerstellendiffusion. Es folgt gemäß Vaßen et. al. [88], dass das Nickelkornwachstum wesentlich von den Partikelradien und dem Koeffizienten der Leerstellendiffusion abhängt, vgl. Gleichung (4.6). Entsprechend tritt in Mikrostrukturen mit breiterer Nickelpartikelgrößenverteilung ein höheres Nickelkornwachstum auf. Mit Fortschreiten der Vergrößerung verlangsamt sich das Kornwachstum.

Kelvin-Gleichung:

$$P(D) = -\left(\frac{RT}{V_m}\right) * \log\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (4.3)$$

Laplace-Druck:

$$P_L = \gamma * \left(\frac{1}{r_1+r_2}\right) \quad (4.4)$$

Korrelation des Gasdrucks zu den Partikelradien:

$$R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_k}{p_0}\right) = \gamma \cdot V_m \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (4.5)$$

p_v	<i>Dampfdruck, gesättigt, über einer nicht gekrümmten Oberfläche</i>
p_k	<i>Dampfdruck an einer gekrümmten Fläche mit Radius r, Kelvin-Druck</i>
P_L	<i>Laplace-Druck</i>
$P(D)$	<i>Abstoßdruck zwischen zwei Oberflächen</i>
R	<i>Gaskonstante</i>
T	<i>Temperatur</i>
γ	<i>Grenzflächenspannung</i>
V_m	<i>molares Volumen des Fluids</i>
r_x	<i>Krümmungsradien der Oberfläche, auf zwei zueinander senkrechten Trajektorien</i>

$$\frac{dr_m}{dt} = \frac{\pi * \delta_s * \varrho * D_s * \gamma_s}{2 * k * T * r_m^3} * \frac{\beta}{(1-\beta^2) * (1+\beta)^3 * \sqrt{1+\beta}} \quad (4.6)$$

$$\text{mit } D_s = D_{v,s} * C_0 * \varrho \quad (4.7)$$

D_s	<i>Atomarer Diffusionskoeffizient der Oberflächendiffusion</i>
C_0	<i>Leerstellenkonzentration an einer glatten Oberfläche</i>
$D_{v,s}$	<i>Diffusionskoeffizient der Leerstellendiffusion</i>
β	<i>Proportionalitätskonstante zwischen der Differenz der Partikeldurchmesser und dem mittleren Partikelradius</i>
r_m	<i>Mittlerer Partikelradius</i>
δ_s	<i>Oberflächendicke</i>
γ_s	<i>Oberflächenenergie an der Partikelfläche</i>
ϱ	<i>Volumen einer Leerstelle</i>

Während der Transport von Nickel in der Gasphase im gewählten Anlagenkonzept durch die Feuchtigkeit des Synthesegases beeinflusst wird, hängt die Leerstellendiffusion primär von den Ausgangsmaterialien und der vorherrschenden Partikelgrößenverteilung ab.

Die Nickeloxidation beschreibt die Reaktion von Nickel zu Nickeloxid (NiO). Die aktive Nickelfläche wird reduziert und die Anode ist weniger leitfähig. Maßgeblich für die Reaktion sind die Sauerstoffkonzentration und der Sauerstoffpartialdruck. Erreicht das Anodenpotential im Betrieb das Potential der Nickeloxidation wird die Reaktion möglich. Dabei können bereits lokale Schwankungen entscheidend sein. Wenn Reduktion und Oxidation im Wechsel auftreten, spricht man von Redoxzyklen. Diese weisen aufgrund unterschiedlicher Dichten von Nickel und Nickeloxid besondere Kritikalität für den Betrieb auf. [84] Über eine Regulation der Partialdrücke kann der Nickeloxidation Einhalt geboten werden.

Die Ablagerung von Kohlenstoff beruht auf der in Kapitel 1.4.1.1 erläuterten Boudouard-Reaktion sowie der Spaltung von Kohlenwasserstoffen. Dabei sind die folgenden drei Reaktionen, Gleichung (4.8) - (4.10), maßgeblich. [3, 6]



Die unterschiedlichen Ausprägungen des Kohlenstoffs können an der Anode Gaswege blockieren, die aktive Fläche des Nickels deaktivieren oder durch Anlagerung an Nickel zu strukturellen Veränderungen führen, die in Spannungsrissen münden. [45] Rostrup-Nielsen [3] beschreibt mehrere Ansätze zur Vermeidung von Kohlenstoffbildung bei der Dampfreformierung an Nickelkatalysatoren; bezogen auf die Anode der Brennstoffzelle ist damit insbesondere die interne Reformierung von Methan zu betrachten. Er differenziert zwischen reversiblen und irreversiblen Reaktionsabläufen. Reversibel bezieht sich in diesem Fall auf die Umkehrbarkeit der chemischen Reaktionen. Im Falle der oben beschriebenen als reversibel erachteter Reaktionen (4.8) - (4.10) folgt aus dem Prinzip von Gasen im Gleichgewicht die Existenz zweier Temperaturlimitierungen bei konstanter Gaszusammensetzung. Das Prinzip von Gasen im Gleichgewicht besagt, dass Kohlenstoffbildung wahrscheinlich wird, wenn nach Einstellung des Reaktionsgleichgewichts zwischen interner Reformierung und die Wassergas-Shift-Reaktion (vgl. Gleichung (1.30) und (1.32)) eine Affinität des Gases zu Kohlenstoff vorliegt. Eine Temperatur T_u dient als Untergrenze unter der ein thermodynamisches Potential für die Boudouard-Reaktion gegeben ist, während die Temperatur T_o als obere Grenze für die Kohlenstoffbildung durch die endotherme Methanspaltung definiert werden kann. Über die

Ermittlung des Potentials der Kohlenstoffbildung nach Erreichung des Gleichgewichts von Reformierungs- und Shift-Reaktion nach Gleichung (4.11) erhält man beide Grenztemperaturen. Die Temperaturen T_u und T_o sind lediglich durch die Stoffverhältnisse des Gases (O/C, H/C) und den Gasdruck determiniert. [3]

$$-\Delta G_e = R * T * \ln\left(\frac{K_p}{Q_{r,e}}\right) \quad (4.11)$$

Mit der Definition von K_p als Verhältnis der Partialdrücke (4.13) [48] bei einem Gasgemisch im Gleichgewicht (4.12) folgt damit für die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (4.8-4.10). Die Berechnung der heterogenen Phase wird in diesem Fall durch die Vernachlässigung des festen Kohlenstoffs bei der Berechnung der Partialdrücke vereinfacht.



$$K_p = \frac{p_C^{y_1} * p_D^{y_2}}{p_A^{x_1} * p_B^{x_2}} \quad (4.13)$$

$$K_{p,1} = \frac{p_{H_2O}^1}{p_{CO}^1 * p_{H_2}^1} \quad (4.14)$$

$$K_{p,2} = \frac{p_{CO_2}^1}{p_{CO}^1} \quad (4.15)$$

$$K_{p,3} = \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}^1} \quad (4.16)$$

ΔG_e	<i>Potential der Kohlenstoffformierung</i>
K_p	<i>Gleichgewichtskonstante (1,01325 bar, 298 K)</i>
$Q_{r,e}$	<i>Reaktionskoeffizient</i>
A, B, C, D	<i>Reaktand/Chemisches Element</i>

Der Reaktionskoeffizient $Q_{r,e}$ beschreibt das Verhältnis der Drücke auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung (4.12) bei Abweichungen vom Gleichgewicht. [6, 48]

Die Abbildung 4-3 veranschaulicht den hergeleiteten Zusammenhang für die Grenzen der Kohlenstoffbildung aus dem Prinzip der Gase im Gleichgewicht. Wobei die Verhältnisse von H/C und O/C übereinander aufgetragen sind und die Gleichung (4.11) für verschiedene Temperaturen gelöst wurden. Beispielsweise bei einem Verhältnis O/C = 1,3 und H/C = 2 ist als ein Betriebsintervall zwischen einer Temperatur $T_u = 573$ K und einer Temperatur $T_o = 1173$ K möglich. Es handelt sich bei dieser Kalkulation lediglich um eine Handlungsempfehlung und kein Naturgesetz, sodass ein Ausbleiben von Kohlenstoffbildung nicht vollständig garantiert werden kann. Das Prinzip des Gleichgewichts versagt gemäß

Bartholomew [6] mindestens in zwei Fällen: (1) Bei Temperaturgradienten an den Reaktorwänden und (2) bei niedriger Katalysatoraktivität.

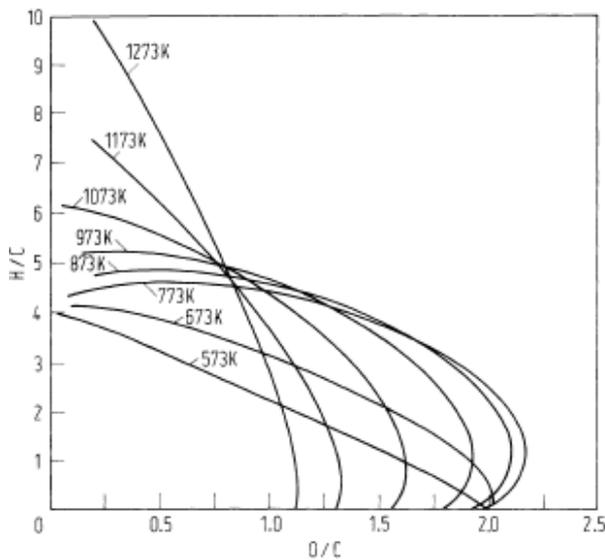


Abbildung 4-3 Grenzen der Kohlenstoffbildung hergeleitet aus dem Prinzip der Gase im Gleichgewicht, Quelle: [3]

Nach Bartholomew [6] ist es mit den oben beschriebenen Gleichgewichtsberechnungen möglich, eine graphische Darstellung der Zonen mit Kohlenstoffbildung in C-H-O-Diagrammen abzuleiten. Ein Beispiel dafür findet sich in Abbildung 4-4 bei einer Temperatur von 450 °C und 1,42 bar. Sofern keine höheren Kohlenwasserstoffverbindungen im Synthesegas vorhanden sind, kann diese Darstellung als hinreichend für die Definition eines Betriebsbereichs erachtet werden. [6]

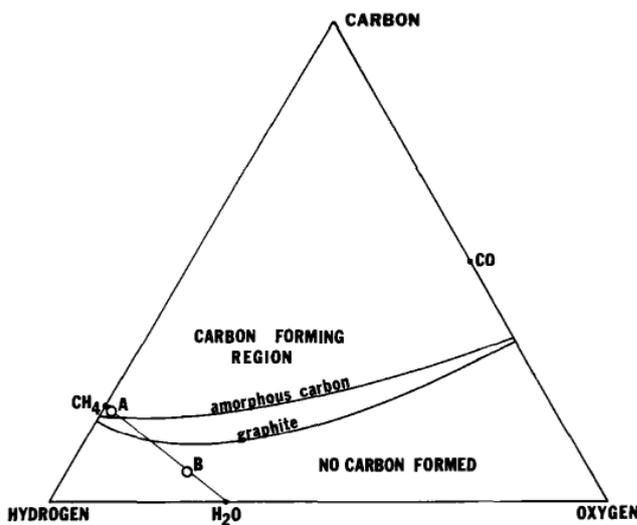


Abbildung 4-4 Gleichgewichtsdigramm C-H-O mit Kohlenstoffisothermen bei 450°C und 1,42 bar [6]

Die zahlreichen degradationsfördernden Mechanismen an der Anode sowie die Ursachen sind bis heute nicht vollständig verstanden, was die teilweise widersprüchlichen experimentellen Erkenntnisse in der Literatur zeigen. [30, 36, 45, 83, 84] Die Auswirkungen der bekannten

Zusammenhänge können jedoch durch gezielte Steuerung betrieblicher Einflussfaktoren zur Erhöhung der Lebensdauer begrenzt werden.

4.1.6 Betriebliche Einflussfaktoren

Während in den vorangehenden Kapiteln die Degradationsmechanismen dediziert bezogen auf die Bauteile der Brennstoffzelle erläutert wurden, soll nun eine Gesamtsicht auf betriebliche Einflussfaktoren auf die Degradation hergestellt werden. Die Tabelle 4-1 zeigt eine Übersicht einer Zusammenfassung von Parametern aus in der Literatur erwähnten Zelluntersuchungen und Auslagerungsexperimenten. Das Thema Degradation zeigt sich als besonders komplex, insofern, dass die bisher in der Forschung identifizierten Einflussgrößen aufeinander einwirken und eine Gesamtbetrachtung der Interferenzen der Einzelgrößen gerecht werden muss. [57, 84]

Tabelle 4-1 Degradationsparameter in der Literatur [20, 26, 57, 83, 84]

Parameter
Stromdichte
Wasserpartialdruck
Brennstoffnutzungsgrad
Interne Reformierung
Brennstoffzusammensetzung
Temperatur
Temperaturzyklen
Redoxzyklen
Stromzyklen

Der Wasserpartialdruck wurde bereits im vorangegangenen Kapitel als Einflussgröße auf die Chromvergiftung der Zelle erwähnt. Weiterhin zeigten experimentelle Untersuchungen der Mikrostrukturen von Nickel an einer Anode nach Langzeitbetrieb eine verringerte Länge der Dreiphasengrenze in der Nähe zur Schnittstelle Elektrolyt/Anode durch Nickelaustrag. Die Ursachenanalyse führte einen Verlust des Nickels auf die Nickeloxidation bei hohen Wasserstoffpartialdrücken und Polarisation zurück; dies gilt insbesondere für die aktive Zone am Austritt des Brenngases. Es folgt die Indikation, dass diesen aktiven Flächen besondere Beachtung geschenkt werden muss, wenn hocheffiziente Systeme entwickelt werden. [37] Die Brennstoffzusammensetzung korreliert maßgeblich mit den Partialdrücken. Umso wichtiger erscheint die Regulierung der Reformierungsbedingungen, um eine möglichst konstante Gaszusammensetzung zu gewährleisten.

Interne Reformierung beeinflusst die Gaszusammensetzung in den vorderen Bereichen eines Brennstoffzellenstacks und wirkt somit auf die oben beschriebenen Degradationsmechanismen ein. Durch die endotherme interne Methanreformierung in den

ersten Zellen eines Stacks werden sowohl die Temperaturverteilung als auch die Partialdrücke und damit die Zellspannung wesentlich beeinflusst.

Der Einfluss der Temperaturzyklen geht bereits aus der Betrachtung der Degradationsmechanismen auf Bauteilebene hervor. Hohe Temperaturgradienten sorgen für mechanisch induzierten Stress und können zu Schäden führen, die die Leistungsfähigkeit langfristig beeinträchtigen. Ein optimiertes Betriebskonzept mit wenigen Thermozyklen und einem sogenannten Inselbetrieb, in dem sich die Brennstoffzelle in einem Zustand selber versorgt, wie auch die Nebensysteme, sollte hier im Vordergrund stehen. Ebenso ist zu berücksichtigen, dass in Abhängigkeit der Temperatur im Zuge der Thermozyklen Phasenübergänge in Materialien auftreten können. Zuvor beschrieben wurden bereits diverse Vergiftungsreaktionen der Elektroden mit Chrom, Strontium oder auch Nickel.

Materialanalysen am FZJ Jülich zeigen, dass bei gleichbleibender Stromdichte die Widerstände an der Kathode bei einer Temperatur von 800 °C degressiv verlaufen, während bei 700 °C ein linearer Verlauf zu beobachten ist. Es lässt sich schlussfolgern, dass eine niedrige Temperatur die Leistungsfähigkeit über ein längeres Intervall erhalten kann. [18] Bestätigt werden niedrigere Degradationsraten bei gemäßigten Betriebstemperaturen ebenfalls von Hagen et. al. [30], wobei selbst bei höheren Stromdichten die Degradationsrate gering ausfällt. Bei 850 °C werden über 2000 h Betriebszeit max. 3 % Degradation gemessen. Bei Stromdichten unter 1 A/cm² fällt die Degradationsrate mit 1 %/2000 h sogar noch geringer aus. Die experimentellen Untersuchungen von Hagen et. al. [30] zeigen weiterhin bei niedrigen Stromdichten einen nahezu linearen Verlauf der Degradation, während bei höheren Stromdichten der Verlauf nahezu exponentiell verläuft. [30] Hohe Stromdichten sind folglich im Betrieb zu vermeiden, um eine lange Lebensdauer zu gewährleisten.

Über die aktive Fläche der Zelle können durch unterschiedliche Gasverteilung variierende Stromdichten anliegen. Der Brennstoffnutzungsgrad variiert zusätzlich bei Serienschaltung der Stacks von vorne nach hinten. Ziel einer optimalen Betriebsführung sollte es sein, die Variation des Brennstoffnutzungsgrads sowohl in der Kaskade, als auch auf Zellniveau möglichst ausgeglichen zu halten. Dadurch können degradierende Effekte wie thermo-mechanische Spannungen bei Unterversorgung oder eine negative Beeinflussung der Partialdrücke bei Überversorgung vermieden werden.

Der Einfluss von Stromzyklen wurde experimentell von Heneka et. al. [32] untersucht. Im Zuge des zyklischen Lastprofils mit max. 1,1 A/cm² wurden bei über 2000 Lastzyklen im Durchschnitt 50 % Degradation festgestellt. In Vergleichsexperimenten unter galvanostatischen

Bedingungen bei 6 mA/cm^2 wurde eine Degradation von 15 % über 420 h festgestellt. Damit können die Lastzyklen als Ursache für die erhöhte Degradation verifiziert werden. Es wurden insbesondere Delaminationseffekte an der Kathoden-Elektrolyte-Verbindung beobachtet, wodurch der ohmsche Widerstand erhöht wurde. Eine wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDS) zeigte deutliche Diffusionsvorgänge von Mangan der Kathode in den Elektrolyten.

Redoxzyklen können im Betrieb mit hohen Brennstoffnutzungsgraden sowie bei Notabschaltungen auftreten. Es bildet sich dabei eine oxidierende Atmosphäre auf die besonders der Nickel in der Elektrode sensitiv reagiert, [82]. Müller [57] hat den Einfluss der Redoxzyklen auf Mehrschicht-Anoden experimentell untersucht und nachgewiesen, dass bei zunehmenden Redoxzyklen die Zellspannung bei höheren Stromdichten deutlich sinkt. Ein Redoxzyklus wurde durch einen spontanen Abbruch der Brennstoffzufuhr und Sauerstoffdiffusion an die Anode abgebildet. Die ermittelten U-I-Kennlinien beginnen erst ab dem fünften Redoxzyklus abzuweichen. Nach 20 Redoxzyklen ist eine Leistungsabnahme von 15 % festgestellt worden. [57]

Ein positiver Effekt auf die Lebensdauer durch Redox-, Strom- und Temperaturzyklen lässt sich nur erreichen, in dem diese Zustände im Betrieb möglichst vermieden werden. Aufgrund der geringen Anzahl an Systemen am Markt sind allgemeine quantitative Aussagen zurzeit nicht möglich. Die Hersteller von Brennstoffzellensystemen geben zumeist Grenzwerte aus eigenen experimentellen Langzeitversuchen an, die bei der Verwendung dringend zu beachten sind. Die statistische Genauigkeit quantitativer Kennzahlen bezogen auf die Zyklenzahl wird sich zukünftig durch die steigende Verwendung von Systemen erhöhen. Es gilt dabei jedoch ebenfalls, die individuellen inhärenten Merkmale der Brennstoffzellen zu beachten.

4.2 Analyse der Leistungsbegrenzung

Um gegenüber anderen Energiewandlungssystemen (z.B. Dieselgeneratoren) auf dem Markt bestehen zu können, gilt es die Leistungsfähigkeit eines Brennstoffzellensystems zu maximieren. Vordergründig sind dabei sicherlich die Ressourcenschonung und Emissionssenkung bei der Energiewandlung; ein wirtschaftlicher Faktor ist gleichwohl nicht zu vernachlässigen. Derzeit ist der hohe Preis für die Anschaffung eine der wesentlichen Hemmschwellen für den Einsatz von Brennstoffzellensystemen. Mit einer Maximierung der Leistung wird ein Beitrag geleistet, die Attraktivität der Technologie zu steigern.

Unterschiedliche Betriebskonzepte sowie temporäre Betriebszustände des peripheren Systems können dazu führen, dass die erreichte Leistung der Brennstoffzelle nicht in ihrem Optimum liegt. In diesem Kapitel werden die Begrenzungen der Leistung durch externe und interne Faktoren identifiziert und bewertet. Externe Faktoren beziehen sich dabei auf die vorhandene Infrastruktur in der Umgebung der Anlage, z.B. Grundvoraussetzungen auf einem Schiff, die bestimmte Betriebsmodi nicht zulassen. Die internen Faktoren beziehen sich auf technische Designmöglichkeiten im System. Die experimentellen Ergebnisse können die Hypothesen der theoretischen Analyse stützen und liefern einen deutlichen Mehrwert gegenüber rein theoretischen Betrachtungen. Dabei werden zusätzlich potentielle Fehlerzustände der Nebensysteme berücksichtigt, woraus Empfehlungen für ein automatisiertes Fehlermanagement abgeleitet werden. Zusammenhänge zwischen Lebensdauerbegrenzung und Leistungseinschränkung werden aufgezeigt.

Bereits während der Konzeptionierung eines Systems werden die Grundsteine für eine potentielle Leistungslimitierung gelegt. Maßgeblich für die Leistungsfähigkeit des Systems ist die Teillastfähigkeit sowie die Fähigkeit bei Ausfall einzelner Komponenten in eingeschränktem Zustand weiter betrieben zu werden. Wird in der Auslegung der Teillastfähigkeit ein prozentual vom Nennlastpunkt ausgehender Betriebspunkt gewählt, muss das für einen modularen Betrieb berücksichtigt werden. Der Reformer, der mehrere Brennstoffzellenmodule versorgt, sollte beim Ausfall einzelner Brennstoffzellenmodule ein verwertbares Brenngas produzieren ohne massiv an Wirkungsgrad zu verlieren.

Folgende Komponenten konnten im Versuchsbetrieb der Versuchsanlage als kritische Einflussgrößen auf die Leistungsfähigkeit identifiziert werden:

- Rezirkulationsgebläse mit Einfluss auf Druck- und Temperaturniveau
- Wärmeübertrager
- Gasverteilung vor der Brennstoffzelle
- Wasserzufuhr durch Pumpe und Düse

Bei der Reformierung eines Energieträgers ist die externe Medienzufuhr penibel zu kontrollieren, um bei Unter- oder Überdosierung unerwünschte Nebenreaktionen wie beispielsweise die Kohlenstoffbildung zu verhindern. Ein Automatisierungskonzept muss diese Medienregulation berücksichtigen. In dem betrachteten Fall bedeutet das, dass bei einem Konzept mit externer Wasserzufuhr die Wassermenge und erst nachfolgend die Dieselmenge erhöht werden. Durch eine zeitlich vorgelagerte Erhöhung der Wasserzufuhr wird gewährleistet, dass die Stoffverhältnisse am Reformereingang bei einem Lastwechsel eingehalten werden können. Dabei ist bei einer gleichzeitigen Anpassung der

Rezirkulationsrate zu berücksichtigen, dass der Bedarf des extern zugeführten Wassers beeinflusst wird. Eine betriebsseitige Optimierung der Leistung kann weiterhin erfolgen, in dem die Strömungszeiten durch die Anlage berücksichtigt werden. Wie die Simulationsergebnisse in Abbildung 4-5 zeigen, sinkt im Moment der Änderung des Lastpunkts temporär der Brenngasnutzungsgrad und dadurch der Wirkungsgrad der Anlage. Es steht für eine kurze Zeit nach der Erhöhung der Medienzufuhr mehr Brenngas zur Verfügung als für die aktuelle Stromvorgabe notwendig wäre, wodurch der Brennstoffnutzungsgrad kurzzeitig sinkt. Bei einer Reduktion der Last gilt es, eine möglichst baldige Reduktion der Medienzufuhr zu bewirken, um ebenfalls die Effizienz maximal zu halten. Die Verzögerungen durch Rohrleitungen zwischen Reformer und Brennstoffzelle sind vom Anlagendesign abhängig und in experimentellen Versuchen zu quantifizieren, um ein Automationskonzept entsprechend anzupassen.

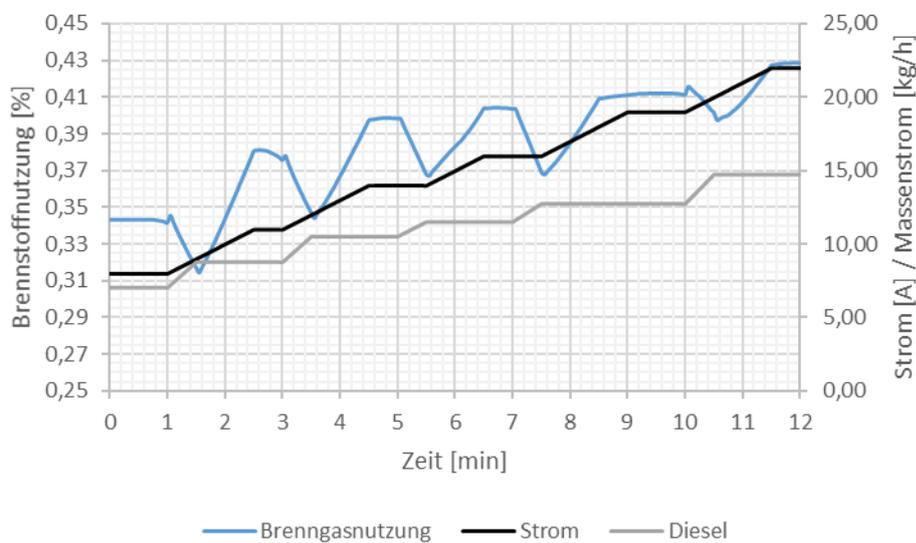


Abbildung 4-5 Brenngasnutzung, Strom und Dieselmenge

Ein Wärmekonzept ist essentiell für die Maximierung der Leistungsabgabe der Anlage. Im besten Fall werden die Wärmeströme derart kompensiert, dass ein Minimum an Abwärme nach außen abgegeben wird. Die optimale Auslegung der Wärmeübertrager auf ein möglichst breites Betriebsintervall hat sich im experimentellen Versuchsbetrieb als kritisch erwiesen. Nur wenn die Wärmeübertragung im kalkulierten Bereich liegt, können die Hauptsysteme Reformer und Brennstoffzelle in gefordertem Maße funktionieren. Dabei sind die Wärmeverluste über längere Rohrstrecken einzubeziehen. Die Wärmeverluste über die Rohrleitungen im Brennstoffzellenmodul in Teillast zeigen sich mit einer resultierenden Temperaturdifferenz von bis zu 50 K am Anodenrohr und 25 K am Kathodenrohr deutlich höher als im Systemdesign angenommen. Vermutet werden ursächlich dafür ein höherer Methananteil im Reformat, eine Ungleichverteilung des Brenngases oder eine Querbeeinflussung benachbarter kalter Rohrstrecken. Die starke Durchlüftung des Prozesscontainers, die notwendig ist um

Explosionsschutzzonen zu vermeiden, in Kombination mit einer unzureichenden Isolierung, kann ebenfalls für gesteigerte Wärmeverluste verantwortlich sein.

Die Höhe der Wärmeverluste (ca. 35 kW) führten zu einem schwer beherrschbaren Versuchsbetrieb. Im manuellen Betrieb mussten Annahmen getroffen werden, um die Abweichungen zu den zuvor simulierten Werten aufzufangen. Die Betriebskonzepte wurden entsprechend angepasst.

Im Versuchsbetrieb hat sich ergeben, dass ein Betrieb bis $I_{SOFC}=16$ A eine zusätzliche Beheizung der Kathodenzuluft erfordert. Theoretische Kalkulationen auf Basis der Versuchsauswertungen lassen die Annahme zu, dass ab $I_{SOFC}=18$ A Leistung die Anlage ohne zusätzliche Heizung betrieben werden kann. Die Simulationsergebnisse bestätigen dieses Verhalten für eine Rezirkulationstemperatur von 120°C . Die Simulation zeigt weiterhin, dass das erforderliche Temperaturniveau im System bei Rezirkulationstemperaturen unterhalb von 250°C bei höheren Brennstoffnutzungsgraden nicht bereitgestellt werden kann. Im Versuchsbetrieb wurde diesen Schwierigkeiten durch eine Kombination von Maßnahmen entgegengesteuert. Der Stromsollwert wurde angepasst, um den Brennstoffnutzungsgrad zu senken. Gleichzeitig wurde das Rezirkulationsgebläse in anderen Betriebspunkten betrieben, um über eine Variation der Rezirkulationsrate die Temperatur vor dem Reformier zu erhöhen. Dabei muss der Druckausgleich im Anodenkreislauf berücksichtigt werden, um die Druckdifferenz stabil zu halten. Diese Maßnahmen führten zwar zu der Möglichkeit, einen stationären Betriebspunkt zu halten, dennoch wird ein hocheffizienter Betrieb damit unmöglich.

Bei der Wasserzufuhr sind im experimentellen Betrieb Leistungshemmnisse festgestellt worden. Es ist zu beachten, dass die Dosierung über Pumpe und MFC (Mass-Flow-Controller) durch nachgeschaltete lange Rohrleitungen fehleranfällig werden kann. Die entstehenden Druckschwankungen in der Leitung haben wesentlichen Einfluss auf das Sprühbild bei Verwendung einer Düse. Bei der Verwendung von Düsen zur Dosierung des Wassers ist ein Nennintervall hinterlegt, das den Zusammenhang zwischen Druck und Durchflussmenge für ein optimales Sprühbild beschreibt. Die Sprühbildung bei Unter- oder Überschreitung dieses Intervalls ist schlechter bis untauglich für den Betrieb der Anlage. Die Tröpfchen können eine Größe erreichen, die bei vorliegenden Temperaturen nicht mehr vollständig verdampfen. Im Betrieb des Versuchsträgers führte dies zu temporären Ablagerungen von Wasser in der Anlage, die durch Spülung mit Formiergas (95 % N_2 , 5 % H_2) ausgelesen werden mussten. Das Rezirkulat konnte durch die von der Auslegung abweichenden Wärmeverluste kein Temperaturniveau ($> 600^{\circ}\text{C}$) erreichen, das eine vollständige Sprühverdampfung ermöglicht. Eine Vorwärmung des Wassers sowie eine Begleitheizung (max. 4 kW Leistung) der

Rohrleitung hinter der Wasserdüse wurden eingebaut, um die Verdampfungsstrecke zu optimieren.

Die starken Schwankungen und schwierige Betriebsführung bei der Sprühverdampfung von Wasser führen zu der Empfehlung in vergleichbaren Anlagen ein anderes Konzept zur externen Zufuhr von Wasser zu finden. Folgende Konzepte werden neben der externen Wasserversorgung von Nehter [62] vorgeschlagen:

- Anodenrezirkulation
- Abgaskondensation
- Anodengaskondensation
- Kombination Anodenrezirkulation mit Reformatkondensation

Da nach der Brennstoffzelle das Anodenabgas für den Rezirkulationskreislauf gekühlt werden muss, wäre auch eine Verdampfung von Wasser zur Kühlung an dieser Stelle denkbar. Nachteilig wäre, dass das extern zugeführte Wasser zum Teil mit dem Abgas wieder ausgeschieden wird, da die Auftrennung in den Rezirkulationskreislauf erst nach Eindampfung erfolgen würde. Das mit dem Abgas abgeführte Wasser könnte zum Ausgleich dieses Nachteils durch Abgaskondensation zurückgewonnen und wieder in den Kreislauf eingebracht werden. Eine detaillierte Untersuchung dieses Anlagenkonzepts wäre zukünftig durchzuführen.

Die Gasverteilung bei der Versorgung von mehreren Brennstoffzellenmodulen ist entscheidend für die Leistungsfähigkeit. Bei einer Ungleichverteilung werden die Module nicht in dem geforderten, potentiell optimalen Betriebspunkt betrieben. Bei einer Unterversorgung eines Moduls können gar Schädigungen auftreten. Ein Einsatz von Heißgasklappen im System zur dedizierten Absperrung eines Moduls ist empfohlen. Diese Maßnahme zeigte sich nach anfänglicher Einstellung der Hochtemperaturventile auf einen einheitlichen Öffnungswinkel als besonders wichtig. Bei der Beurteilung der Zellspannungen im Versuch offenbarte sich eine unerwartete Ungleichverteilung der Gase im Gasverteiler. Die Strömungsverhältnisse in der Gasverteilung vor der Brennstoffzelle müssen vor Betrieb der Anlage detailliert analysiert werden, um die Geometrie der Rohrleitungen zu optimieren. Alternativ dazu steht eine aktive Regelung der Absperrklappen, wodurch in Abhängigkeit von den Zellspannungen und Betriebsparametern der Zelle der Zufluss des Synthesegases geregelt werden kann. Die Notwendigkeit der Regulierung kann ebenfalls aus einem Fehlerzustand heraus auftreten, wenn nach diversen thermischen Zyklen erste Schäden an einem Modul entstehen und die Brennstoffnutzung in diesem reduziert werden muss. Für derlei Schädigungen im experimentellen Betrieb wurden vor allem Leckagen durch Druckschwankungen als Ursache im Langzeitbetrieb identifiziert.

Die Leistungsfähigkeit der einzelnen Zelle hängt wesentlich von der Nernstspannung ab. In Abhängigkeit des Betrachtungsspektrums kann eine als flächenkonstant angenommene Nernstspannung zu Fehlinterpretation führen. Gemäß Nehter [62] können drei unterschiedliche Verteilungen der Nernstspannung unter Berücksichtigung der integralen Funktionen der Zellfläche und der Brennstoffnutzung zur Bewertung der Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle herangezogen werden.

Von einer flächenkonstanten Nernstspannung kann für den Fall $I_{max} \gg I_{Sofc}$ ausgegangen werden, wobei I_{Sofc} der im Betriebspunkt durch den DC/DC-Wandler gesetzte Strom ist. Aus den Gleichungen (1.12, 1.13, 1.20) folgt mithin Gleichung (4.12):

$$E_N = E_{Zell} + \frac{I_{max} * u_f * ASR}{A_{Zell}} \quad (4.12)$$

Bei einem Brennstoffumsatz u_f in ähnlicher Ausprägung des Partialdruckverhältnisses $p_{H_2}/p_{H_2O} = 0,3-0,7$ kann ein linearer Zusammenhang zwischen der Nernstspannung und dem Brennstoffnutzungsgrad definiert werden. Für den flächenspezifischen Widerstand ergibt sich dann:

$$\int_{A=0}^{A=A_{total}} \frac{1}{ASR} dA = \int_{u_f=0}^{u_f=u_{f_{total}}} \frac{I_{max}}{E_N^0 + \frac{\Delta E_N}{\Delta u_f} * u_f - E_{Zell}} du_f \quad (4.13)$$

Das Nernstpotential kann bei hohen Brennstoffnutzungsgraden über die Zellfläche variieren. Diese Variation ist abhängig von den hohen Wasserstoffpartialdrücken am Eingang der Anode und den durch die hohen Brennstoffnutzung niedrigen Partialdruckverhältnissen von Wasserstoff zu Wasser am Austritt. Für diesen Zusammenhang ergibt sich der flächenspezifische Widerstand dann über Gleichung (4.14) [62]:

$$\int_{A=0}^{A=A_{total}} \frac{1}{ASR} dA = \int_{u_f=0}^{u_f=u_{f_{total}}} \frac{I_{max}}{-\frac{1}{2 * F} \left[\Delta G_{H_2(T)}^0 + T * R * \ln \left(\frac{p_{H_2O}(u_f)}{p_{H_2}(u_f) * \sqrt{p_{O_2}(u_f)}} * \sqrt{p_0} \right) \right] - E_{Zell}} du_f \quad (4.14)$$

Im Gegensatz zur Annahme einer linearen Verteilung des Nernstpotentials wird hier der Zusammenhang zwischen der lokalen Änderung des Brennstoffnutzungsgrad $\eta_{umsatz} = u_f$ (vgl. Gleichung (1.26)) und dem flächenspezifischen Widerstand ASR hergestellt. Ausgangspunkt ist die Gleichung (1.18) aus der hervorgeht, dass die Zellspannung von der lokalen Stromdichte und dem Nernstpotential abhängt. Unter Verwendung der Gleichungen

(1.11) und (1.12) für die Nernstspannung sowie der Gleichung (1.5) für die Leerlaufspannung folgt durch Integration der Gleichung (1.18) die Gleichung (4.14). In dieser Arbeit wurde der lineare Ansatz gewählt, aufgrund der Betrachtungsebene auf Systemlevel wurde eine flächenbezogene Darstellung der Zelle nicht berücksichtigt. Eine zukünftige Detailmodellierung durch die Berücksichtigung einer Verteilung der Partialdrücke über die Fläche der Zelle kann zusätzlich tiefere Erkenntnisse liefern und die Genauigkeit eines Echtzeit-Fehlerdiagnose-Tools erhöhen.

Neben den Partialdrücken sind die thermischen Verhältnisse im System und vom System zur Umgebung von großer Relevanz. Dabei sind insbesondere Wechselwirkungen zwischen benachbarten Komponenten im Versuchsträger deutlich geworden. Der thermische Einfluss der Peripherie auf den ersten und letzten Stacks ist am größten. Die Analyse der Stacktemperaturen zeigt, dass bei Teillast ein Temperaturabfall vom vorderen zum hinteren Stack in einem Modul von etwa $\Delta T = 40$ K erfolgt. Bei höheren Lasten verhalten sich die Temperaturen entsprechend der Erwartungen steigend von vorne nach hinten entlang der in Reihe geschalteten Stacks im Modul. Hier gilt es den thermischen Einfluss der Kathodenrohrführung zu beachten. Die niedrige Temperatur im letzten Stack führt dazu, dass dieser limitierend für den Betrieb der Anlage gesehen werden muss.

Ein essentieller Teil der Betriebsführung liegt in der adäquaten Regelung der Luftversorgung. Die Simulationsergebnisse haben verdeutlicht, dass sowohl die Kathodenluftmenge als auch die Versorgung der Oxidationseinheit entscheidend für das Temperaturniveau sind. Eine entsprechende Regulierung der Luftzufuhr und damit der Temperatur hat zur Folge, dass das Reformierungsgleichgewicht nur durch die Variation der zugeführten Stoffe beeinflusst werden kann.

Der Versuchsbetrieb hat zahlreiche Hinweise auf die optimale Betriebsführung geliefert. Es ist mithin gelungen, durch Anpassung von Betriebsparametern trotz Leckage in einzelnen Stacks weiterhin Strom zu erzeugen. Für den Betrieb auf einem Schiff ist eine ununterbrochene Stromerzeugung besonders entscheidend. Als Stellgrößen wurden insbesondere die Reduzierung der Brennstoffausnutzung sowie die Reduzierung der Rezirkulationsrate identifiziert. Gleichzeitig muss das Druckniveau verstärkt über die Rezirkulationsgebläse reguliert werden.

Steigende Temperaturen in der Brennstoffzelle können einen Hinweis auf Leckagen liefern. Ein Fehlermanagement muss diese Leckage erkennen. Langfristiges Ziel sollte sein, dass das Fehlermanagement in der Lage ist, verschiedene Kriterien zu prüfen, um eine Leckage von

anderen Fehlerzuständen, sofern möglich, unterscheiden zu können. Die Unterscheidungsmöglichkeit hängt davon ab, wie viele Parameter über den Fehlerzustand bekannt sind und in der Automation berücksichtigt werden können.

Die Analyse der Rezirkulationstemperaturen in Kapitel 3.1 führte zu der Erkenntnis, dass ein Betrieb bei 350 °C die einfachste und effizienteste (> 45 % Wirkungsgrad) Betriebsführung erlaubt. Bei dieser Temperatur im Anodenkreislauf kann auf diverse Begleitheizungen verzichtet werden. Die Wärmeübertrager können mit geringerer Größe auslegt werden. In Kombination mit den in diesem Kapitel erläuterten experimentellen Erkenntnissen kann ein neues Anlagendesign erstellt werden, das maximale Effizienz bei geringen Wärmeverlusten ermöglicht. Das im folgenden Kapitel konzipierte Fehlermanagement kann die Automation der Anlage derart gestalten, dass ebenfalls Lebensdauer und Zuverlässigkeit optimiert werden können.

4.3 Konzept eines holistischen Fehlermanagements

Der holistische Denkansatz gründet im Allgemeinen auf der Betrachtung von Systemen als Ganzes und nicht als Zusammenschluss von Teilsystemen. Das bedeutet die gegenseitige Beeinflussung von Teilsystemen wird berücksichtigt. Brennstoffzellensysteme mit Reformierung und Anodenkreislauf sind komplexe Systeme, wie die verfahrenstechnische Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit verdeutlicht. Ein ganzheitliches Fehlermanagement ist im Betrieb anzustreben, um dem Nutzer die maximale Sicherheit bei gleichzeitig vereinfachter Bedienung bieten zu können. Ein Fehlermanagement kann bei richtiger Parametrierung in der Lage sein, die Lebensdauer der Anlage in maximale Bereiche zu bringen. Dabei sollte ein Ziel sein, die Notwendigkeit manueller Eingriffe in den Betrieb zu minimieren.

Zahlreiche Ursachen können für Abweichungen von der optimalen Betriebsführung verantwortlich sein. Um ein Fehlermanagement softwaretechnisch realisieren zu können, sind umfangreiche Fehleranalysen notwendig. Insbesondere in frühen Entwicklungsphasen eignet sich die Fehlermöglichkeits- und -einflussanalyse (FMEA) zur strukturierten Erfassung von Fehlerzuständen. [42] Eine modellbasierte Darstellung bietet die Möglichkeit die erfassten Fehlerzustände in allen Betriebsbereichen zu analysieren und einen experimentellen Betrieb im Vorfeld abzusichern. Durch Parametervariation in der Simulation lassen sich Fehlerauswirkungen abschätzen. In der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Leistungsfähigkeitsanalyse wurden diverse Einflussfaktoren auf Degradation und Leistung auf Systemebene identifiziert. Davon sind einige sowohl degradationsfördernd als auch leistungshemmend. Die Abbildung 4-6 veranschaulicht diese Überschneidungen in einem

Venn-Diagramm. Weiterhin gibt es Korrelationen zwischen den Einzelfaktoren. Als Beispiel seien hier die Beeinflussung der Partialdrücke durch die Brenngaszusammensetzung und die Variation der Stromdichte mit dem Brennstoffnutzungsgrad angeführt. Diese zahlreichen Kausalitäten lassen die Komplexität der Entwicklung eines Fehlermanagements erahnen.

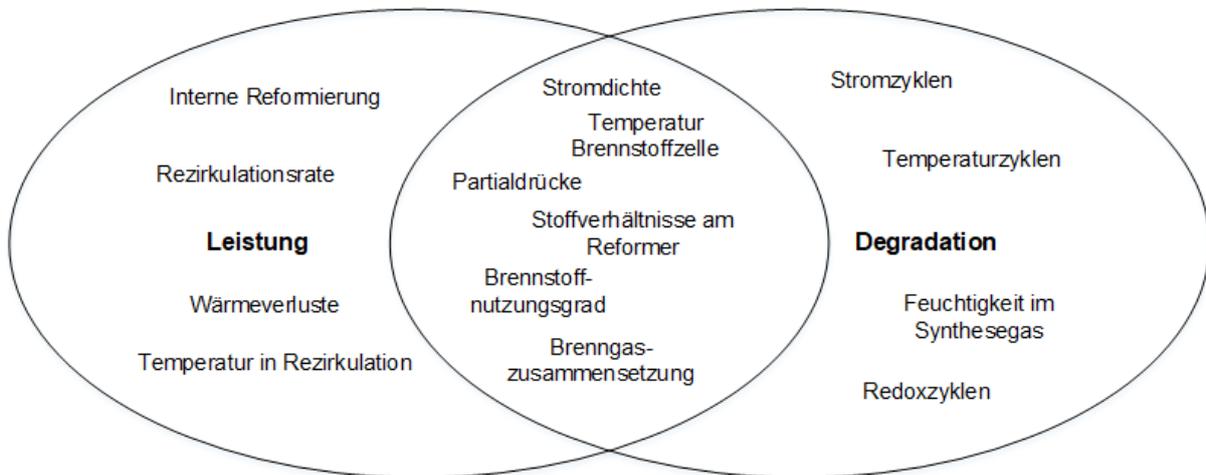


Abbildung 4-6 Venn-Diagramm der Einflussfaktoren auf Leistung und Degradation

Um die Automation der Anlage mit einer präemptiven Regelung versehen zu können, müssen neben den Regelgrößen (Einflussfaktoren) die Führungsgrößen bekannt sein. Um die Regeldifferenz ausgleichen zu können, müssen die kausalen Zusammenhänge verstanden worden sein. Die Identifikation von kleinen Abweichungen vom Auslegungsfall stellt eine besondere Schwierigkeit dar. Größere Abweichungen können bereits in der derzeitigen Konfiguration zuverlässig von der Steuerung erkannt werden. Die vorgesehene Sensorik detektiert Fehlerzustände bereits vor Erreichen eines stationären Zustandes und die Anlage wird im Bedarfsfall heruntergefahren. Zur Identifikation eines Fehlerzustands besteht die Notwendigkeit, die Randbedingungen des SOFC-Betriebs zu kennen. In Tabelle 4-2 werden die wesentlichen Betriebsgrößen und potentielle Fehlerzustände in Abhängigkeit der Abweichungsrichtung dargestellt. Unter Abweichungsrichtung ist eine Unter- bzw. Überschreitung des definierten Betriebsintervalls genannt. Dabei sind die definierten Betriebsintervalle vom Design und den implementierten Komponenten abhängig. Die Wirkung der resultierenden Fehlerzustände basiert jedoch unabhängig davon auf denselben physikalischen und elektrochemischen Zusammenhängen. In dieser allgemeinen Darstellung wird daher auf eine Bezeichnung der definierten Betriebsintervalle verzichtet. Gleichzeitig wird dadurch das Industriegeheimnis gewahrt. Eine umfassende systembezogene FMEA ist nicht im Rahmen dieser Arbeit vorgesehen, wird dennoch für die zukünftige Ausgestaltung des Fehlermanagements empfohlen.

Tabelle 4-2 Randbedingungen SOFC-Betrieb mit Reformier

Betriebsgröße sowie Abweichungsrichtung		Potentieller Fehlerzustand bei Abweichung
Leckrate zwischen Elektroden	↑	Erhöhte Degradation durch NiO
Temperatur SOFC	↓	Sinkender exergetischer Wirkungsgrad
	↑	Degradationssteigerung; Wirkungsgradverlust durch höhere Zellverluste
Temperatur Reformierung	↓	Höherer Methananteil, Kohlenstoffbildung, unvollständige Reformierung höherer Kohlenwasserstoffe
	↑	Gesteigerter Kühlbedarf BZ, Kohlenstoffbildung
Stoffverhältnisse Reformierung	↓↑	Deaktivierung der Katalysatorfläche durch Kohlenstoff, höhere Kohlenwasserstoffe im Synthesegas, höherer Methananteil
Druckgradienten ⁵ Anode – Kathode	↑	Erhöhte Degradation durch mechanischen Stress, Bildung von NiO, Wirkungsgradverlust
Temperatur Oxidationseinheit	↑	Erhöhter Kühlbedarf
	↓	Beeinträchtigung der Reformereintrittstemperatur und Reformierung
Brennstoffnutzungsgrad	↓	Wirkungsgradverlust
	↑	Thermo-mechanischer Stress, Unterversorgung von Zellen
Rezirkulationsrate	↓	Geringerer Wirkungsgrad, Reformierungsbedingungen beeinträchtigt, mehr externe Wasserzufuhr notwendig
	↑	Reformierungsbedingungen beeinträchtigt, Nachverbrennung in Oxidationseinheit beeinträchtigt

Die Betriebsgröße bzw. Regelgröße kann nicht immer direkt durch die verfügbaren Messgeräte überwacht werden, sodass indirekte Messgrößen gewählt werden müssen. Die Tabelle 4-3 gibt eine Übersicht über die identifizierten Regelgrößen sowie zugehörige Stell- und Messgrößen.

Tabelle 4-3 Übersicht relevanter Regelgrößen

Regelgröße	Stellgröße	Messgröße
Rezirkulationsmenge	Gebläseleistung	Volumenstrommessung
Temperaturniveau Rezirkulation	Gebläseleistung Kühlung	Thermoelement
Stoffverhältnisse am Reformier	Dosierung Diesel und Wasser	Gasanalytik
Partialdrücke in der BZ	Synthesegaszusammensetzung	Gasanalytik
Temperatur BZ	Gebläseleistung Kathode	Thermoelement

⁵ Das Druckniveau der Anode liegt dabei über dem der Kathode. Bei positiver Abweichungsrichtung steigt demnach der Druck an der Anode und damit die Partialdrücke von H₂ und H₂O.

Abweichungen der Regelgrößen können in schwerwiegenden Fehlerzuständen resultieren. Die naheliegendsten Fehler, die im Rahmen des Projekts identifiziert werden konnten, werden hier näher betrachtet und teilweise in der Simulation nachgebildet:

- Verunreinigung des Reformerkatalysators durch Nebenreaktionen bei suboptimalen Betriebsbedingungen (Temperatur und Stoffverhältnisse O/C, S/C, H₂/Diesel)
- Gesteigerte Degradationsraten durch Nickeloxidation/-austrag ausgelöst durch Variation in den Partialdrücken des Wassers an der Anode
- Durch hohe Feuchtigkeit des Synthesegases (hoher Wasserpartialdruck) gesteigerte Degradationsraten
- Ablagerung von Wasser hinter der Verdampfungsstrecke in Abhängigkeit der Rezirkulationstemperatur und Menge
- Fehlerhafter Betrieb des Rezirkulationsgebläses und Abweichungen bei der Rezirkulationsmenge

Zusätzlich dazu gibt es unabhängig von den Regelgrößen allgemeine Fehlerzustände:

- Lufteintritt durch Leckagen zwischen Kathode und Anode in Brennstoffzelle
- Beeinträchtigte Wärmeübertragung durch z.B. Verschmutzung der Wärmeübertrager
- Gesteigerte Wärmeverluste durch fehlerhafte oder beschädigte Isolierung
- Druckschwankungen oder erhöhte Druckgradienten zwischen den Elektroden im Brennstoffzellenmodul durch plötzlichen Lastabfall

In Kapitel 1.4.1.1 wurde das Prinzip der Dampfreformierung erläutert. Die festgelegten Stoffverhältnisse und Temperaturen am Reformereintritt gilt es nahezu konstant zu halten, um Verunreinigungen des Katalysators zu vermeiden. Das Risiko von Verunreinigungen im Reformerkatalysator wird durch eine manuelle Versuchsführung deutlich erhöht. Während Diesel und Wasser im Versuchsbetrieb nahezu linear in Abhängigkeit des Lastpunkts erhöht wurden, wurde gleichzeitig die Rezirkulationsrate variiert, um das Temperaturniveau aufrechtzuerhalten. Der Umstand, dass durch die Rezirkulation eine differente Menge an Wasser zur Aufrechterhaltung des S/C-Verhältnisses am Reformier notwendig wäre, wurde vernachlässigt. Die Simulationsergebnisse in Kapitel 3.1 zeigen dabei anschaulich, dass bei gesteigerter Rezirkulationsrate in höheren Betriebspunkten die externe Wasserversorgung reduziert werden kann und nicht linear mit dem Bedarf von Diesel ansteigt. Eine entsprechend automatisierte Anlage sollte selbstständig mit Hilfe simulierter oder empirischer Werte die Wasser- und Dieselfuhr anpassen und die Stoffverhältnisse am Reformereintritt und damit Langlebigkeit des Katalysators auch im Zuge eines Lastwechsels aufrechterhalten. Das Risiko von Kohlenstoffablagerungen im Katalysator wird reduziert und die Schwefeladsorption wird nicht beeinträchtigt.

Veränderungen im Partialdruck an der Brennstoffzelle führen unter anderem zu gesteigerter Degradation durch Nickeloxidation. Die Untersuchungen von Weber et. al [93] stützen diese Erkenntnis durch Interpretation umfangreicher Impedanzspektroskopien. Es resultiert eine Betriebsempfehlung bei der das Verhältnis von Kanallänge und Gasgeschwindigkeit auf die Periodendauer des Rippelstroms angepasst wird. Am Gasaustritt wird mit einem ganzzahligen Vielfachen der Periodendauer vermieden, dass Schwingungsknoten entstehen. Dadurch werden temporäre, lokale Erhöhungen des Wasserdampfpartialdrucks am Austritt verhindert und so wiederum eine gesteigerte Degradation der Zelle vermieden. Als Rippelstrom wird der vom Wechselrichter ausgehende überlagernde Strom betrachtet, der abgesehen von der elektrischen Last in Systemen mit Energieverteilung auf die Brennstoffzelle übertragen wird, [24]. Gemmen [24] gibt in seiner Arbeit eine Übersicht über die Bedeutung des Rippelstroms und untersucht die Auswirkungen des Rippelstroms auf die Betriebsbedingungen einer Brennstoffzelle. Letztendlich kommt er zu dem Fazit, dass derzeit zu wenig quantifizierte Werte vorliegen, um den Einfluss des Rippelstroms auf die Degradation zu validieren und gibt lediglich für sein modelliertes System Grenzwerte für die Inverterfrequenz und den Rippelwert vor.

Das Durchführen von Impedanzspektroskopien zur Fehleranalyse wird dringend empfohlen, um langfristig ein Fehlerdiagnose-Tool im Betrieb implementieren zu können. [37] Der Integration von elektrochemischer Impedanzspektroskopie in Industrieanlagen stehen eine komplexe Implementierung und potentielle hohe Kosten gegenüber. Es kann bereits durch einen hybriden Ansatz aus Mustererkennung und Klassifizierung eine effektive Fehleridentifizierung geschaffen werden. Nach Vijay et. al. [91] zeigen sich bereits einfache Algorithmen wie der k-Nearest-Neighbor-Algorithmus als geeignet für die Identifizierung von Einzel- und Mehrfachfehlern.

Durch hohe Feuchtigkeit des Synthesegases gesteigerte Degradationsraten lassen sich im Wesentlichen durch strikte Regulation der Reformierungsbedingungen verhindern. Dies lässt sich erreichen durch die weiter oben beschriebene Regulation der Stoffverhältnisse am Reformier im Lastwechsel sowie konstante Temperaturverläufe bei der Reformierung. Die Zusammensetzung des Reformats bleibt dann weitestgehend erhalten und eine Beeinflussung der Partialdrücke in der Brennstoffzelle erfolgt lediglich über das Gesamtdruckniveau sowie über die Brennstoffnutzung in der Kaskade.

Ablagerungen von Wasser hinter der Verdampfungsstrecke durch unvollständige Verdampfung können zu schwer beherrschbaren Zuständen führen. Um eine möglichst vollständige Verdampfung zu realisieren, müssen die Temperaturen am Anfang der Verdampfungsstrecke möglichst hochgehalten werden. Empirische Werte der Anbieter von

Einspritzsystemen geben mindestens 600 °C für das betrachtete Gasgemisch an. Es sind hohe Leistungen der Begleitheizung zu berücksichtigen, wenn das Temperaturniveau prozessseitig nicht erreicht werden kann. Temperaturmessstellen und Grenzwerte sind entsprechend zu implementieren. Um sicherzustellen, dass kein Kondensat in den Reformer getragen wird, kann eine geschickte Rohrleitungsführung mit Kondensatauslass vorgesehen werden. Mit einem Schwimmerschalter könnte ein automatischer Kondensatauslass realisiert werden. Die Erkenntnisse im Rahmen der theoretischen Analyse sowie die Versuchsergebnisse am Reformer lassen jedoch den Rückschluss zu, dass bei der Wahl einer Einspritzung von Wasser und Verdampfung in freier Rohrstrecke ein höheres Temperaturniveau als 120 °C im Anodenkreislauf gewählt werden sollte. Die Gesamteffizienz ist durch die elektrische Beheizung in Zuge der Wasserzufuhr zusätzlich deutlich gemindert.

Pumpen und Gebläse der Anlage sind im Betrieb mit Volumenstromsonden und Drucksensoren zu überwachen. Im Rezirkulationskreislauf sollten die Grenzen für die Gebläsefunktion nah an den jeweiligen Sollpunkt gesetzt werden. Die Simulation hat gezeigt, dass bereits 5 % Abweichung bei der Rezirkulationsmenge das Temperaturniveau, die Stoffverhältnisse am Reformer sowie die Leistung der Brennstoffzelle massiv beeinflussen können. Es wurde eine Analyse zum Verhalten bei Variation der Rezirkulationsmenge durchgeführt. Dabei wurden alle anderen Eingabewerte konstant gehalten, während die Rezirkulationsmenge jeweils ab 14 A Last um 5 % reduziert und um 5 % angehoben wurde. Bei der Reduktion der Rezirkulationsrate sinkt das O/C-Verhältnis ebenfalls um 5 %. Das Luftverhältnis an der Oxidationseinheit steigt, um die geforderte Austrittstemperatur von 750 °C zu halten. Der Einfluss auf die Reformierungstemperatur ist in Abbildung 4-7 dargestellt. Die Reformierungstemperatur variiert jeweils etwa 10 K nach oben oder unten. Das Druckniveau des Systems muss über das Rezirkulationsgebläse angepasst werden. Andernfalls würde bei der Steigerung der Rezirkulationsrate ein deutlicher Unterdruck im System entstehen. Bei einer Reduktion der Rezirkulationsmenge steigt der Gesamtdruck etwa 40 mbar an. Es folgt, dass durch die Beeinträchtigung von Brenngaszusammensetzung durch Reduktion der Reformierungstemperatur sowie Veränderung des Druckniveaus wesentliche Beeinträchtigungen durch gesteigerte Degradation entstehen können.

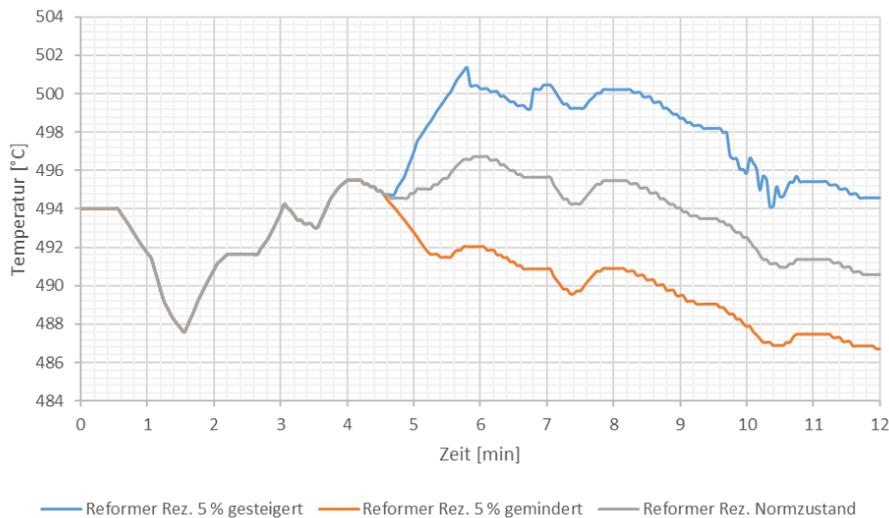


Abbildung 4-7 Analyse Einfluss Variation der Rezirkulationsmenge auf Reformertemperatur im Reaktor

Der Lufteintritt in den Anodenkreislauf ist für die Betriebsführung als besonders kritisch zu erachten. Bei einer unbeabsichtigten Nickeloxidation an der Anode können nicht nur Temperaturen von über 1000 °C erreicht werden, die aktive Reaktionsflächen in Reformer und Brennstoffzelle werden durch das Nickeloxid deaktiviert. Die Überwachung der Zellspannungen kann eine Indikation für Leckagen liefern. Über die Menge des dosierten Diesels können Rückschlüsse auf die mögliche elektrische Leistung der Zelle gezogen werden, wenn die elektrische Leistung nicht erreicht wird, sind Querleckagen in der Brennstoffzelle wahrscheinlich. Ebenfalls können lokal erhöhte Stacktemperaturen auf Oxidationsmechanismen hindeuten. Die Temperatur- und Spannungsverteilung über die unterschiedlichen Stacks ist maßgeblich, um Leckagen zu erkennen. Zur Überprüfung auf Querleckagen sollten vor jedem Betrieb elektrochemische Lecktests durchgeführt werden.

Die Wärmeübertragung im System kann im dauerhaften Betrieb durch Verschmutzung der Wärmeübertrager oder Phasenübergänge im Material durch thermische Zyklen beeinträchtigt werden. Eine regelmäßige Wartung der Wärmeübertrager sollte vorgesehen werden. Für eine beeinträchtigte Wärmeübertragerleistung wurden beispielhaft die Wärmeübertragungswerte (k-Werte) der Wärmeübertrager vor der Anode in der Simulation variiert und der Einfluss auf die jeweilige Austrittstemperatur wurde aufgezeichnet. Aufgrund seiner Relevanz für den optimalen Betrieb der Brennstoffzelle in Zusammenhang mit den temperaturabhängigen Degradationsmechanismen wurde dieser Wärmeübertrager als Beispiel ausgewählt. Der Wärmedurchgangskoeffizient k beträgt im Nennzustand (Volllast bei 22 A bei unbeeinträchtigter Wärmeübertragung) 25 W/m²*K und wird jeweils um 10 % und 20 % reduziert. Die Reduktion der Wärmeübertragungsleistung kann entweder durch Verschmutzung, durch Fehlverteilung oder höhere Verlustleistung nach Außen verursacht sein. Der Wärmedurchgangskoeffizient wird an die transienten Zustände in Abhängigkeit des Volumenstroms angepasst. Bereits bei 10 % Reduktion in der Wärmeübertragung können in

niedrigen Lastpunkten (bis Minute drei) die geforderten Eintrittstemperaturen an der Anode nicht mehr erreicht werden, vgl. Abbildung 4-8. Das Temperaturniveau an den Messstellen an Ein- und Austritt ist auf sinkende Temperaturen im Langzeitbetrieb zu beobachten, um Abweichungen frühzeitig zu erkennen. Die Teillastfähigkeit nimmt mit zunehmend verschlechterter Wärmeübertragung ab. Ebenfalls kann eine schlechte Wärmeübertragungsleistung aus einem geringeren Volumenstrom in Teillast resultieren, wenn die Reformierungsbedingungen nicht eingehalten werden und die Gaszusammensetzung variiert. Eine Messung der Volumenströme hinter dem Reformier, im Rezirkulationskreislauf und hinter der Brennstoffzelle kann weitere Indikationen für ein Fehlermanagement liefern.

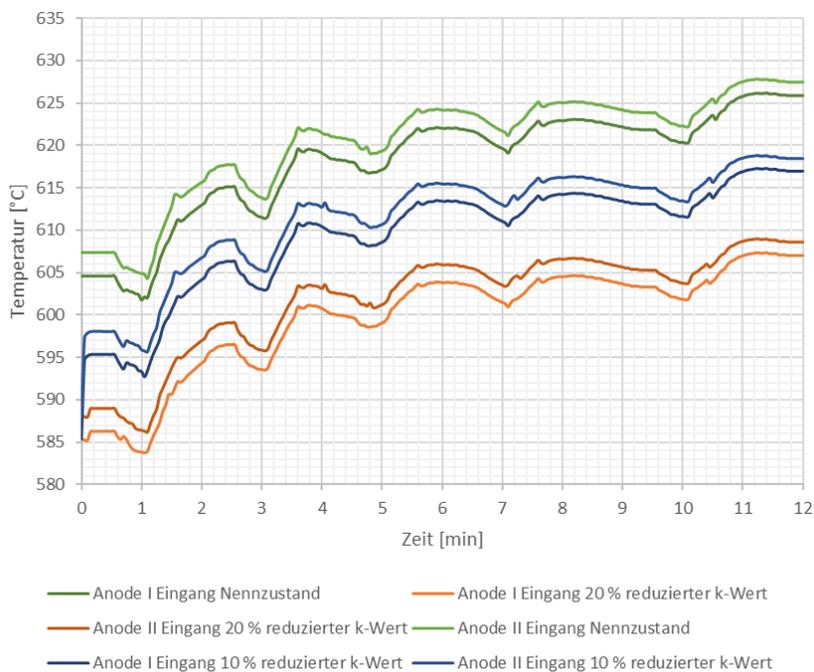


Abbildung 4-8 Einfluss der Variation des k-Wertes am Wärmeübertrager vor der Anode auf die Eintrittstemperatur der Anode

Eine wesentliche Erkenntnis aus dem Betrieb des Versuchsträgers ist, dass die Wärmeverluste über die Rohrleitungen trotz Isolierung deutlich höher als zuvor angenommen waren. Das resultierende Fehlerbild waren deutlich niedrigere Temperaturen, die durch elektrische Beheizung ausgeglichen werden mussten. Der Einfluss der Isolierung auf die Wärmeverluste wurde bereits in Kapitel 2.2.1 aufgezeigt. Die Hypothese, dass für die unerwartet hohen Wärmeverluste die starke Belüftung des Raumes aufgrund des Explosionsschutzes maßgeblich ist, sollte in Folgeprojekten nachgewiesen werden. Ein modellbasiertes Fehlermanagement kann bereits in der Designphase eines Systems herangezogen werden, um eine Abschätzung der vorherrschenden Verlustwärmen zu kalkulieren und eine Auslegung von Rohrleitungen und Isolierungen zu optimieren.

Im experimentellen Betrieb konnten bei plötzlichen Lastabfällen durch Netzausfälle Druckschwankungen beobachtet werden. Um Leckagen zu verhindern, müssen Maßnahmen zur Verhinderung dieser Druckerhöhung berücksichtigt werden bspw. durch Sicherheitsventile, die bei Drucküberschreitung einen Bypass der Brennstoffzellenmodule ermöglichen. Zwischen Kathode und Anode darf die Druckdifferenz von 40 mbar nicht überschritten werden, die Regelung begrenzt bereits bei 30 mbar. Das gilt auch für den Fall der Notspülung mit Formiergas während eines Lastabfalls. Die Limitierung des Druckgradienten der Brennstoffzelle nach außen liegt ebenfalls bei 30 mbar.

Zusammenfassend ist evident, dass bereits mit der Abstimmung der etablierten Messstellen ein hohes Maß an Sicherheit im Fehlerfall erlangt werden kann. Um Fehlererkennungsalgorithmen für den Betrieb zu ermitteln, sind weitere experimentelle Untersuchungen notwendig. Die in diesem Kapitel geschilderten Zusammenhänge müssen in eine Steuerungs- und Regelungslogik implementiert werden, um mit geeigneten Messinstrumenten im System eine Fehlerfrüherkennung zu ermöglichen. Dabei sind die Auswirkungen auf Degradation sowie Leistungshemmnisse durch die geschickte Abstimmung der oben beschriebenen Einflussparameter zu erreichen.

4.4 Zusammenfassung

Die als Degradation bezeichneten Leistungsverluste sind durch einzelne Bauteile und Interaktion dieser beeinflusst. Während die Formen der Degradation an einigen Bauteilen (Elektrolyt, Dichtungen) vernachlässigbar erscheinen, tritt ein großer Teil der Verluste an der Anode und der Kombination von Kathode und Interkonnektoren auf. Die theoretische Analyse hat deutlich veranschaulicht, dass die Materialauswahl entscheidend für die Maximierung der Lebensdauer sein kann. Betriebliche Einflussparameter sind in verschiedenen Werken diskutiert worden und experimentelle Nachweise existieren in überschaubarer Anzahl. [83, 84]

Neben der Wahl von möglichst niedrigen Betriebstemperaturen, um die Herausforderungen an das Material gering zu halten, kann über durchdachte Betriebszustände die Lebensdauer gesteigert werden. Es ist zu empfehlen, einen Betriebsmodus zu implementieren, bei dem die Brennstoffzelle im Inselbetrieb betrieben wird, um thermische Zyklen zu minimieren. Die Lebensdauer der Brennstoffzelle wird maßgeblich durch mechanischen Stress beeinflusst. Jeder thermische Zyklus induziert Stress in den Materialien, sodass ein Inselbetrieb, in dem sich die Brennstoffzelle das System inklusive der Peripherie mit Strom versorgt und damit auf Betriebstemperatur gehalten wird, die Lebensdauer deutlich steigern kann.

Die Degradationsmechanismen können weiterhin durch Regulation betrieblicher Einflussfaktoren minimiert werden. Dafür ist die tiefe theoretische Kenntnis der

Bauteilmaterialien und der Zusammenwirkung dieser im Heißgasbetrieb notwendig. Die wesentlichen Betriebsparameter wie Stromdichte, Wasserdampfpartialdrücke und Brennstoffnutzungsgrad müssen abgestimmt werden, um lokale Schwankungen bestmöglich auszugleichen. Ein optimiertes Anlagenkonzept muss diese Voraussetzungen durch Mess- und Regelungstechnik schaffen. Dabei sollten auch Abweichungen vom Normbetrieb berücksichtigt werden und die langfristigen Auswirkungen von Fehlerzuständen auf die Lebensdauer sind zu minimieren. Thermo-, Redox- und Lastzyklen sind weitestgehend zu vermeiden, sofern eine Maximierung der Lebensdauer im Fokus steht.

Die Analyse der leistungshemmenden Faktoren hat gezeigt, dass im Wesentlichen die Rezirkulationsgebläse mit Einfluss auf Druck- und Temperaturniveau, die Wärmeübertrager, die Gasverteilung vor der Brennstoffzelle sowie die Wasserzufuhr durch Pumpe und Düse als kritisch zu erachten sind. Um langfristig einen Betrieb im geforderten Leistungsspektrum zu erreichen, muss ein optimiertes Wärmekonzept mit geringen Wärmeverlusten und hocheffizienten Wärmeübertragern entwickelt werden. Dazu gehört unter anderem eine Anhebung der Rezirkulationstemperatur. Gleichzeitig ist ein alternatives Konzept für die externe Wasserzufuhr zu definieren, aufgrund der starken Abkühlung des Rezirkulats bei der Verdampfung. Es wäre experimentell zu prüfen, ob eine Kühlung des Abgases vor der Rezirkulation mit der Verdampfung von Wasser erfolgen kann. Weiterhin sind thermische Effekte auf die äußeren Stacks im Brennstoffzellenmodul zu minimieren, um die Limitierung der Leistung durch die kälteren Stacks am Rand zu vermeiden. Die Gasverteilung vor der Brennstoffzelle kann mit Ventilen reguliert werden, dabei gilt es eine passende Regelsystematik experimentell zu ermitteln.

Ein ganzheitliches Fehlermanagement kann dazu beitragen, dass die Anlage automatisiert mit hoher Zuverlässigkeit betrieben werden kann. Zahlreiche relevante Regelgrößen konnten im Rahmen der experimentell-theoretischen Leistungsfähigkeitsanalyse identifiziert werden. Daraus abgeleitet wurden einige wesentliche Fehlerzustände wie z.B. Abweichungen von Temperatur, Druck oder Gaszusammensetzung erläutert. Insbesondere im experimentellen Betrieb identifizierte Schwachstellen sind in diese beispielhafte Betrachtung von Fehlerzuständen eingeflossen. Es gilt zukünftig über angewandte Forschung, die Hypothesen dieser Fehlerzustandsdarstellung zu belegen und ein automatisiertes Fehlermanagement zu implementieren. Modellbasierte Fehleranalysen können unterstützen, um ein Betriebsintervall zu definieren und die Parametrierung der Automation zu ermöglichen.

5. Fazit und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war, einen umfassenden Überblick über die Degradationsmechanismen und Optimierungsmöglichkeiten an einem SOFC-System mit Anodengasrezirkulation und Brenngasreformierung zu geben. Dabei profitiert die Analyse neben den theoretischen Erkenntnissen durch Modellierung ebenfalls von experimentellen Versuchsdaten aus dem Projekt SchIBZ.

Es wurde gezeigt, dass eine Variation im Temperaturniveau in der Rezirkulation die Effizienz maßgeblich steigern kann. Dabei resultiert eine Anhebung der Temperatur im Rezirkulationskreislauf von 120 °C auf 350 °C in einer Effizienzsteigerung von bis zu 15 %. Dieser Effizienzvorteil resultiert insbesondere in der Erhöhung von Brennstoffnutzungsgrad und Rezirkulationsrate.

Die zusehends angestrebte Abkehr von fossilen Energieträgern in der Schifffahrt hat die Diskussion über einen potentiellen Ersatz des Diesels in der Systemkonfiguration ausgelöst. Basierend auf Trendanalysen [14, 77, 87] wurden LNG, Ammoniak und Isopropanol modellbasiert betrachtet. Nach geringfügigen Anpassungen der Reformierungsmodellierung konnten Wirkungsgrade von bis zu 55 % mit dem Betrieb von alternativen Energieträgern gezeigt werden. Dabei beziehen sich die Gesamtwirkungsgrade immer auf den unteren Heizwert des zugeführten Energieträgers und die abgegebene Leistung der Brennstoffzelle.

Das Kapitel 4 widmet sich den diversen degradationsfördernden und leistungshemmenden Mechanismen. Die Degradation der Brennstoffzelle hängt primär von materialwissenschaftlichen Fragen ab. Bei genauer Kenntnis der verwendeten Materialien und einem tiefen Verständnis der Degradationsfaktoren kann über eine geschickte Betriebsführung jedoch die Auswirkung der Mechanismen eingegrenzt werden. Hier sei insbesondere auf die Regulation der Betriebstemperatur, der Partialdrücke und der Stromdichten auf Zellebene sowie auf die Vermeidung von Temperatur-, Strom- und Redoxzyklen verwiesen.

Im Versuchsbetrieb haben sich zahlreiche leistungshemmende Faktoren identifizieren lassen, woraus Optimierungsmöglichkeiten hergeleitet werden konnten. Es gilt langfristig Wärmeverluste zu reduzieren und durch ein angepasstes Wärmekonzept höhere Brennstoffnutzungsgrade zu ermöglichen. Weiterhin sollte ein adäquater Ersatz für die Gebläse in der Rezirkulation gefunden werden, der eine Temperatursteigerung zulässt, sodass Brennstoffnutzungsgrad und Rezirkulationsrate erhöht werden können. Aufgrund der schwierigen Beherrschbarkeit der Verdampfung des Wassers im Rezirkulat, sind zukünftig andere Konzepte zur Bereitstellung des Wassers zu prüfen. Die hohe Temperaturabsenkung im Zuge der Verdampfung muss ansonsten durch hohe elektrische Heizleistungen

ausgeglichen werden, was zu Wirkungsgradverlusten führt. Ein weiterer entscheidender Parameter zur Leistungssteigerung und zur langfristigen Maximierung der Lebensdauer ist die kontrollierte Verteilung des Synthesegases auf die Brennstoffzellenmodule. Eine Gleichverteilung über eine Ventilsteuerung verhindert so eine potentielle Unter- oder Überversorgung.

Schlussendlich wurde auf Basis der experimentell-theoretischen Analyse ein Konzept für ein holistisches Fehlermanagement skizziert. Die identifizierten Regelgrößen können in zukünftigen Forschungsaktivitäten in einer Automation berücksichtigt werden und unterstützen den Schritt in Richtung präemptiver Regelung. Maßgeblich dafür sind strukturierte Fehleranalysen. Es hat sich gezeigt, dass die Brennstoffzelle mit den prozessabhängigen Betriebsparametern (Stromdichte, Spannung, Temperatur, Druck) bereits ein guter Indikator für Fehlerzustände ist. Eine Stacküberwachung kann mithin die Degradationsmechanismen eindämmen. Ebenfalls gilt es für Pumpen und Gebläse eine Überwachung zu etablieren, die bei kleineren Abweichungen bereits agiert und die Brennstoffzelle in einem optimalen Betriebspunkt hält. Insbesondere bereits kleinere Abweichungen in der Rezirkulationsrate zeigten einen elementaren Einfluss auf die vorherrschenden Prozessbedingungen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben geholfen, weitergehende Untersuchungspunkte zu identifizieren. Zur Bereitstellung hocheffizienter und langlebiger Systeme sollten die folgend dargestellten Themen berücksichtigt werden.

Modellierung der SOFC:

- Aufgrund der Wahl von CC als Simulationssoftware und dem Fokus auf der Analyse des Gesamtspektrums der Betriebsführung ist auf ein Detailmodell auf Stack- und Zellebene verzichtet worden. Die Erkenntnisse dieser Arbeit können als Input für eine detaillierte Modellierung von Stack und Zelle genutzt werden, um insbesondere die Degradationsmechanismen auf Zellebene weitergehend zu untersuchen.

Adaption des Betriebskonzepts mit weiteren Energieträgern:

- Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Möglichkeiten aufgezeigt, weitere Energieträger in einem SOFC-System einzusetzen. Ziel weiterer Forschungsaktivitäten könnte es sein, Demonstratoren dieser Konzepte zu realisieren und die theoretischen Ergebnisse zu verifizieren. Dadurch wäre eine Abkehr vom Diesel möglich und eine Befriedigung der Trendbewegung in Richtung nachhaltiger Energieträger möglich.

Softwareentwicklungsprojekt zur Integration eines Fehlermanagements in die Automation:

- Das dargelegte Konzept zur Berücksichtigung von Fehlerzuständen im Zuge der Automation kann in Softwarealgorithmen übersetzt werden. Die Funktionalität wäre in einem Demonstrationsprojekt zu prüfen. Dabei können Kausalitäten und Parametrierung bereits in Teilerperimenten nachgewiesen werden.

Diagnoseverfahren zur Überprüfung des Reformerkatalysators:

- Die Temperaturverläufe am Reformier lieferten in den bisherigen Experimenten keinen eindeutigen Hinweis auf die Deaktivierung des Katalysators. In weiteren wissenschaftlichen Untersuchungen ist zu zeigen, welcher Indikator die Lebensdauer des Katalysators bestimmen lässt, um unnötige Austauschintervalle zu reduzieren.

Einsatz alternativer Komponenten zur Medienförderung bei der Anodengaszirkulation:

- Um die Herausforderung der Hochtemperaturstabilität im Rezirkulationskreislauf zu beherrschen sind Untersuchungen mit alternativen Komponenten notwendig, um die bisher eingesetzten Gebläse langfristig ersetzen zu können. Denkbar sind neben der Entwicklung von hochtemperaturbeständigen Gebläsen aber auch Ejektoren.

Entwicklung einer fundierten Basis für ein Fehlermanagementtool

- Die stetige Aktualisierung einer Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse (FMEA) auf Basis von empirischen Werten aus Langzeitversuchen wird empfohlen. Im Zuge dessen sollte eine Quantifizierung für die Eintrittswahrscheinlichkeit von Fehlerzuständen verfolgt werden. Die Erkenntnisse führen zu der Möglichkeit der Konkretisierung von Steuerungs- und Überwachungsmaßnahmen sowie einer Präzisierung der Zuverlässigkeitsbewertung des Gesamtsystems. Die Ermittlung von Mean-Time-Between-Failures (MTBF) oder der Mean-Time-To-Failure (MTTF) von Komponenten kann die Aussagekraft der Zuverlässigkeitsanalyse deutlich steigern.

Dank

Dank

Mein außerordentlicher Dank gilt an erster Stelle Herrn Professor Kabelac für die Förderung dieser Forschungsarbeit und die hervorragende wissenschaftliche Betreuung. Unsere Gespräche waren stets wegweisend und herzlich. Besonderen Dank möchte ich auch Dr.-Ing. Pedro Nehter aussprechen. Sein fachlicher Input während unserer jahrelangen Zusammenarbeit hat diese Arbeit wesentlich unterstützt. Ihm ist es zu verdanken, dass ich mich bereits im Masterstudium für die Brennstoffzelle begeistern konnte.

Ich danke außerdem meiner Familie, die in jeder Phase unterstützende Worte gefunden hat und selbst nach monatelangen Phasen mit wenig Fortschritt mich wieder an den Schreibtisch motiviert hat. Gleichzeitig konnte ich mich auch in turbulenten Zeiten darauf verlassen, dass mir der Rücken freigehalten wird.

Ein großer Dank gilt auch den zahlreichen Freunden und Arbeitskollegen, die alle auf ihre Weise einen Beitrag zum Entstehen dieser Arbeit geleistet haben. Ohne diese wären die zahlreichen privaten und beruflichen Herausforderungen neben dem Anfertigen dieser Arbeit nicht zu bewältigen gewesen.

Literatur

1. **Alemu M. A., Ilbas M.** (2020) Direct Ammonia Powered Solid Oxide Fuel Cells: Challenges, Opportunities and Future Outlooks. *Journal of Engineering and Applied Sciences Technology* (2(3)):1–11
2. **Allied-Signal Aerospace Company** (1992) *Monolithic Solid Oxide Fuel Cell Technology Advancement for Coal-based Power Generation*, Los Angeles
3. **Anderson J. R., Boudart M. (Hrsg)** (1984) *Catalysis - Science and Technology // Catalysis. Science and Technology*, 5. Aufl. *Catalysis, Science and Technology*, Bd 5. Springer Verlag; Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo
4. **Baehr H. D., Kabelac S.** (2009) *Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen*, 14. Aufl. Springer-Lehrbuch. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
5. **Baehr H. D., Stephan K.** (2013) *Wärme- und Stoffübertragung*, 8. Aufl. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
6. **Bartholomew C. H.** (1982) Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation. *Catalysis Reviews Science and Engineering* (24:1):67–112. doi:10.1080/03602458208079650
7. **Becker D.-I. J.-U., Tamler D. H. W., Wischmann D.-I. S., Wunderlich D.-P. R., Steinhorst D.-I. M., Nikolov D.-I. K., Puls D. S. P., Schuhmacher D., Weiher D. N.** (2008) Bipolarplatte für eine Brennstoffzelle und Brennstoffzellen-Stack (DE 10 2007 032 116 A1). <https://patents.google.com/patent/DE102007032116A1/de>. Zugegriffen: 31. Juli 2021
8. **Böckh P. von, Wetzel T.** (2011) *Wärmeübertragung. Grundlagen und Praxis*, 4. Aufl. Springer-Lehrbuch. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
9. **Bove R., Ubertini S.** (2008) *Modeling Solid Oxide Fuel Cells. Methods, Procedures and Techniques. Fuel Cells and Hydrogen Energy*. Springer Science + Business Media B.V, Dordrecht
10. **Chan S., Ho H., Tian Y.** (2003) Modelling for part-load operation of solid oxide fuel cell-gas turbine hybrid power plant. *Journal of Power Sources* (114):213–227
11. **Christensen T. S.** (1996) Adiabatic prereforming of hydrocarbons - an important step in syngas production. *Applied catalysis A: General* (138):285–309
12. **Costamagna P., Magistri L., Massardo A. F.** (2001) Design and part-load performance of hybrid system based on a solid oxide fuel cell reactor and a micro gas turbine. *Journal of Power Sources* (96):352–368
13. **Dietrich R.-U.** *Aufbau und Erprobung eines propanbetriebenen SOFC-Systems*. Zugl.: Clausthal, Techn. Univ., Diss., 2013. Univ.-Bibliothek Clausthal, Clausthal-Zellerfeld
14. **DNV GL AS** (2020) *Energy Transition Outlook 2020*, Høvik, Norway
15. **EG&G Technical Services Inc** (2004) *Fuel Cell Handbook - 7th Edition*, 7. Aufl. U.S. Department of Energy, Morgantown, West Virginia
16. **Eichhorn Colombo K. W., Kharton V. V., Berto F., Paltrinieri N.** (2020) Mathematical modeling and simulation of hydrogen-fueled solid oxide fuel cell system for micro-grid applications - Effect of failure and degradation on transient performance. *Energy* 202:117752. doi:10.1016/j.energy.2020.117752
17. **Eifler W., Schlücker E., Spicher U., Will G.** (2009) *Küttner Kolbenmaschinen. Mit 40 Tabellen sowie zahlreichen Übungen und Beispielen mit Lösungen*, 7. Aufl. Vieweg + Teubner, Wiesbaden
18. **Endler-Schuck C.** (2010 // 2011) *Alterungsverhalten mischleitender LSCF Kathoden für Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen (SOFCs)*. Zugl.: Karlsruhe, Inst. für Technol., Diss., 2010. *Schriften des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik*, Karlsruher Institut für Technologie, Bd 19. Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Scientific Publishing; KIT Scientific Publishing, Karlsruhe
19. **Finkenrath M.** (2005) *Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens von Kraftwerken mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC)*. *Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energietechnik* Schriften des Forschungszentrums Jülich. *Energy technology*, v. 44. Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, Jülich

20. **Finsterbusch M., Schäfer J. A., Idzerda Y. U., Ahmed I.** Degradation mechanisms of solid oxide fuel cell cathodes. @Ilmenau, Techn. Univ., Diss., 2011
21. **Fischer M.** (2014) Optimierung eines Solide Oxid Fuel Cell - Systems. Masterthesis, RWTH Aachen
22. **Frank M. H.** (2019) Reversible wasserstoffbetriebene Festoxidzellensysteme. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie & Umwelt /Energy & Environment, Bd 475. Forschungszentrum Zentralbibliothek, Jülich
23. **Fuchslocher E. A., Schulz H.** (1967) Die Pumpen. Fuchslocher, ([Eugen A., u.] Hellmuth) Schulz ; Arbeitsweise, Berechnung, Konstruktion. Für Studierende d. Maschinenbaues u. zum Selbststudium. Mit 329 Abb, 12. Aufl. Springer, Berlin, Heidelberg, New York
24. **Gemmen R. S.** (2003) Analysis for the Effect of Inverter Ripple Current on Fuel Cell Operating Condition. *Journal of Fluids Engineering* 125(3):576–585. doi:10.1115/1.1567307
25. **GenCell Ltd.** A5 Off Grid Power Solution - GenCell. www.gencellenergy.com/our-products/gencell-a5/. Zugegriffen: 03. Mai 2021 (2021)
26. **Graves C., Ebbesen S. D., Jensen S. H., Simonsen S. B., Mogensen M. B.** (2015) Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation. *Nat Mater* 14(2):239–244. doi:10.1038/nmat4165
27. **Groizeleau V., Dyson S.** Mer et Marine - Maritime News. <http://en.meretmarine.com/submarines-dcns-unveils-fuel-cell-aip/154710>. Zugegriffen: 31. Juli 2021 (2021)
28. **Grüner H.** (2010) Brennstoffzellensystem auf Basis regenerativer Energieträger. Dissertation, Universität Stuttgart
29. **Gubner A., Froning D., Haart B. de, Stolten D.** (2003) Complete modeling of kW-range SOFC stacks. In: IOP Publishing (Hrsg) ECS Proceedings Volumes, S 1436–1441
30. **Hagen A., Barfod R., Hendriksen P. V., Liu Y.-L., Ramousse S.** (2006) Degradation of Anode Supported SOFCs as a Function of Temperature and Current Load. *Journal of the Electrochemical Society* (153):A1165-A1171
31. **Harnisch U., Roos M., Batawi E., Baumgartner T., Schuler A.** (2002) Numerical Simulation of HEXIS SOFC systems. In: Huijsmans J (Hrsg) Proceedings / Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum. 1 - 5 July 2002, Luzern/Switzerland. European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Switzerland, S 953–960
32. **Heneka M. J., Ivers-Tiffée E.** (2012) Influence of High Current Cycling on the Performance of SOFC Single Cells. *Journal of Fuel Cell Science and Technology* (9(1)). doi:10.1115/1.4004639
33. **Herwig H., Moschallski A.** (2009) Wärmeübertragung. Physikalische Grundlagen - Illustrierende Beispiele - Übungsaufgaben mit Musterlösungen ; mit 41 Tabellen, 2. Aufl. Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden
34. **Heschl C., Terkovic E., Peinsipp M., Zach F.** (2019) SOFC-Abwärmennutzung für Gebäude und Industrie. *Berichte aus Energie- und Umweltforschung*, Wien
35. **Höber M., Königshofer B., Wachter P., Nusev G., Boskoski P., Hochenauer C., Subotić V.** (2021) Holistic Approach to Design, Test, and Optimize Stand-Alone SOFC-Reformer Systems. *Processes* (9(2)):1–28. doi:10.3390/pr9020348
36. **Holzer L., Iwanschitz B., Hocker T., Münch B., Prestat M., Wiedenmann D., Vogt U., Holtappels P., Sfeir J., Mai A., Graule T.** (2011) Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres. *Journal of Power Sources* 196(3):1279–1294. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.08.017
37. **Horita T.** (2020) Current status of NEDO project on durability and reliability of SOFC cell-stacks. A0203 Proceedings of 14th European SOFC & SOE Forum - A Sessions. European Fuel Cell Forum AG, S 18–23
38. **Israelachvili J. N. 1.-** (2011) Intermolecular and surface forces, 3. Aufl. Elsevier AP, Amsterdam

39. **Jüttner K.** Elektrochemische Thermodynamik.
https://dechema.de/kwi_media/Downloads/ec/5++Elektrochemisch+Thermodynamik.pdf.
 Zugegriffen: 30. Juli 2021 (2008)
40. **Kabza A., Jörissen L.** (2001) Die Brennstoffzelle: Energiequelle der Zukunft?, Ulm
41. **Kameier F.** (1999) Strömungsmaschinen. FH Dortmund - Institut für Strömungsmaschinen, Düsseldorf
42. **Kamiske G. F.** (2012) Handbuch QM-Methoden. Die richtige Methode auswählen und erfolgreich umsetzen. Hanser, München
43. **Kasatkin M. A.** (2013) Introduction to Hydrogen and Fuel Cell Group Exhibit Hydrogen and Fuel Cell Hannover Messe, Hannover
44. **Khaleel M., Recknagle K., Lin Z., Deibler J., Chick L., Stevenson J.** (2001) Thermo-Mechanical and Electrochemistry Modeling of Planar SOFC Stacks. Proc. Vol. 2001-16(1):1032–1041. doi:10.1149/200116.1032PV
45. **Khan M. S., Lee S.-B., Song R.-H., Jong-Won L., Lim T.-H., Park S.-J.** (2016) Fundamental mechanisms involved in degradation of nickel-yttria-stabilized zirconia (Ni-YSZ) anode during solid oxide fuel cells operation: A review. *Ceramics International*
46. **Kleinohl N., Hansen J. B., Nehter P., Modarresi H., Bauschulte A., Schloß J. vom, Lucka K.** (2013) Pre-reforming of diesel fuel as fuel processing technology for high temperature fuel cells. In: European Institute For Energy Research, ICT Fraunhofer (Hrsg) 5th International Conference of the Fundamentals & Development of Fuel Cells
47. **Klotz I. M.** (1964) Introduction to chemical thermodynamics. Benjamin, New York
48. **Klotz I. M., Rosenberg R. M.** (2008) Chemical thermodynamics. Basic concepts and methods, 7. Aufl. Wiley, Hoboken, NJ
49. **Kurzweil P.** (2013) Brennstoffzellentechnik, 2. Aufl. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden
50. **Lee T. S., Chung J. N., Chen Y.-C.** (2011) Design and optimization of a combined fuel reforming and solid oxide fuel cell system with anode off-gas recycling. *Energy Conversion and Management*:3214–3226
51. **Leites K., Krummrich S., Nehter P., Bauschulte A., Kühnau W., Claussen S.** (2013) SchIBZ - Application of solid oxide fuel cells for oceangoing ships, Karlsruhe
52. **Lloyd's Register, QuinetiQ, University of Southampton** (2015) Global Marine Technology Trends 2030, Southampton
53. **Lokurlu A.** (1999) Simulation der Oxidkeramischen Brennstoffzellen "SOFC" mit nachgeschalteten Gas- und Dampfturbinen-Kombi-Anlagen für verschiedene Brenngase. *Fortschrittberichte VDI, Bd 425*. VDI Verlag, Düsseldorf
54. **Lucas K.** (2008) Thermodynamik. Die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen, 7. Aufl. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin, Heidelberg
55. **Lundberg W.** (1996) Solid oxide fuel cell/gas turbine power plant cycles and performance estimates. *Power-Gen International '96: 9. international conference and exhibition for the power generating industries*, Orlando
56. **Montel S.** (2003) Brenngaserzeugung aus Dieselkraftstoff für den Einsatz in Brennstoffzellenantrieben. *Berichte des Forschungszentrums Jülich, Bd 4051*. Forschungszentrum Jülich, Jülich
57. **Müller A.** (2004) Mehrschicht-Anode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Dissertation, Universität Fridericiana zu Karlsruhe
58. **Munch B., Elholm P., Stenseng M.** (2007) From Science to Proven Technology - Development of new Topsoe Prereforming Catalyst AR-401. In: Nitrogen + Syngas 2007 Conference (Hrsg) Proceedings, Bahrain
59. **Naeini M., Lai H., Cotton J. S., Adams T. A.** (2021) A Mathematical Model for Prediction of Long-Term Degradation Effects in Solid Oxide Fuel Cells. *Ind. Eng. Chem. Res.* 60(3):1326–1340. doi:10.1021/acs.iecr.0c05302
60. Nautilus. <https://www.isea.rwth-aachen.de/go/id/jrarg?#aaaaaaaaaajraru>. Zugegriffen: 30. Juli 2021 (2021)
61. **Nehter P.** (2007) Theoretical Analysis of High Fuel Utilizing Solide Oxid Fuel Cells. In: Alemo PV (Hrsg) Progress in fuel cell research. Nova Science; Nova Science Publ, New York, S 233–268

62. **Nehter P.** (2011) Solid oxide fuel cell cycles - a techno-economic focus on efficiency and power density. In: Johnson AE, Williams EC (Hrsg) Fuel Cell Efficiency. Nova Science Publishers, USA
63. **Nehter P., Wildrath B., Leites K.** (2019) SOFC APU for Maritime Applications. Fuel Cell Seminar & Energy Exposition 2019, Kiel
64. **Nerat M.** (2020) A Model of Solid Oxide Fuel Cell Degradation on Microstructural Level. Applied Sciences
65. **Okanishi T., Okura K., Srifa A., Muroyama H., Matsui T., Kishimoto M., Saito M., Iwai H., Yoshida H., Koide T., Suzuki S., Takahashi Y., Horiuchi T., Yamasaki H., Matsumoto S., Yumoto S., Kubo H., Kawahara J., Okabe A., Kikkawa Y., Isomura T., Eguchi K.** (2017) Comparative Study of Ammonia-fueled Solid Oxide Fuel Cell Systems. Fuel Cells 17(3):383–390. doi:10.1002/face.201600165
66. **Olikara C., Borman G. L.** (1975) A Computer Program for Calculating Properties of Equilibrium Combustion Products with Some Applications to I.C. Engines SAE Technical Paper Series. SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States
67. **Oum M., Andrews J., Steinberger-Wilckens R.** (2017) Modelling Microstructural and Chemical Degradation of Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnects. The Electrochemical Society
68. **Ovcina J.** (2020) KSOE wins DNV GL's AIP for Solid Oxide Fuel Cell
69. **Palsson J., Selimovic A.** (2001) Design and Off-Design Predictions of a Combined SOFC and Gas Turbine System Proceedings of ASME Turbo Expo 2001: Power for Land, Sea, and Air. Volume 2: Coal, Biomass and Alternative Fuels; Combustion and Fuels; Oil and Gas Applications; Cycle Innovations. American Society of Mechanical Engineers, 2001-GT-0379/V002T04A014
70. **Pischinger S.** (2012) Alternative und elektrifizierte Fahrzeugantriebe. Unkonventionelle Fahrzeugantriebe. Vorlesungsumdruck, 3. Aufl, Aachen
71. **Reichholf D.** (2017) Entwicklung und Validierung eines Grundmodells zur Degradation von Festoxidbrennstoffzellen (SOFC), Graz
72. **Resini C., Arrighi L., Delgado M. C. H., Vargas M. A. L., Alemany L. J., Riani P., Berardinelli S., Marazza R., Busca G.** (2005) Production of hydrogen by steam reforming of C3 organics over Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst. International Journal of Hydrogen Energy 31(1):13–19
73. **Schlitzberger C.** Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)-Systeme mit integrierter Reformierung bzw. Vergasung von Kohlenwasserstoffen
74. **Schmidt V. M.** (2003) Elektrochemische Verfahrenstechnik. Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung, 1. Aufl. Wiley, Weinheim
75. **Schreiter W.** (2018) Chemische Thermodynamik. Grundlagen, Übungen, Lösungen, 3. Aufl. De Gruyter Studium. De Gruyter, Berlin, Boston
76. **Schuler A.** (2007) Das Brennstoffzellen-Projekt Hexis - Geschichte und Zukunft. Gas Wasser Abwasser (GWA) (2):93–98
77. **Shell International B.V.** (2020) Decarbonising Shipping: All Hands on Deck
78. ShipFC - Green Ammonia Energy System: About. <https://shipfc.eu/about/>. Zugegriffen: 03. Mai 2021 (2020)
79. **Siebertz K., van Bebber D., Hochkirchen T.** (2010) Statistische Versuchsplanung. Design of Experiments (DoE). VDI-Buch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
80. **Siekmann H. E., Thamsen P. U.** (2009) Strömungslehre für den Maschinenbau. Technik und Beispiele, 2. Aufl. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
81. **Singhal S. C.** (2014) Solid oxide fuel cells for power generation. WIREs Energy and Environment (3):179–194
82. **Song B., Ruiz-Trejo E., Bertei A., Brandon N. P.** (2017) Quantification of the degradation of Ni-YSZ anodes upon redox cycling. Journal of Power Sources:61–68
83. **Sreedhar I., Agarwal B., Goyal P., Agarwal A.** (2020) An overview of degradation in solid oxide fuel cells-potential clean power sources. Journal of Solid State Electrochemistry (24):1239–1270

84. **Stehlík K. B.** (2010) Zur Degradation oxidkeramischer Brennstoffzellen. Dissertation, Technische Universität München
85. **Stolten D.** (2013) Grundlagen und Technik der Brennstoffzellen. Vorlesungsskript, Jülich
86. **Töpler J.** (2014) Wasserstoff und Brennstoffzelle. Technologien und Marktperspektiven. Springer Vieweg, Berlin u.a.
87. **UCL Energy Institute, Lloyd's Register Group Limited** (2014) Global Marine Fuel Trends 2030, London
88. **Vaßen R., Simwonis D., Stöver D.** (2001) Modelling of the agglomeration of Ni-particles in anodes of solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science* 36(1):147–151. doi:10.1023/A:1004849322160
89. **VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen** (2006) VDI-Wärmeatlas, 10. Aufl. Springer, Berlin
90. **Verdict Media Limited** Ship Technology. www.ship-technology.com/news/abs-dsme-solid-oxide-fuel-cell-technology-vlccs. Zugegriffen: 08. Juni 2021 (2021)
91. **Vijay P., Tade M. O., Shao Z.** (2020) Fault identification in the solid oxide fuel cell stack: Classification based and hybrid approaches. A1507 Proceedings of 14th European SOFC & SOE Forum - A Sessions. European Fuel Cell Forum AG, S 520
92. **Wächter C.** (2008) Modellierung, Regelung und Simulation des Betriebsverhaltes eines SOFC/GT-Hybridkraftwerks. Dissertation, Helmut-Schmidt-Universität - Universität der Bundeswehr
93. **Weber A., Rüger B., Klotz D., Korne M.** Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) unter transienten Lastbedingungen. Abschlussbericht Förderkennzeichen ZO4B 26019, Karlsruhe
94. **Williams G., Siddle A., Pointon K.** (2001) Design Optimisation of a Hybrid Solid Oxide Fuel Cell & Gas Turbine Power Generation System
95. **Winkler W., Lorenz H.** (2002) Design studies of mobile applications with SOFC–heat engine modules. *Journal of Power Sources* 106(1-2):338–343. doi:10.1016/S0378-7753(01)01065-5
96. **Winkler W., Nehter P.** (2005) Aspects of Process Design of SOFC Hybrid Systems for Aeronautic and Maritime Applications. Proc. Vol. (2005-07):229
97. **Zerta M., Bünger D. U., Scholz B., Giebel L.-V., Klemm P., Sattler G., Schmidt P., Weindorf W.** (2020) SHIPFUEL - Strombasierte Kraftstoffe für Brennstoffzellen in der Binnenschifffahrt, München/Hamburg/Berlin
98. **Zhou Z., Nadimpalli V. K., Pedersen D. B., Esposito V.** (2021) Degradation Mechanisms of Metal-Supported Solid Oxide Cells and Countermeasures: A Review. *Materials (Basel)* 14(11):3139. doi:10.3390/ma14113139

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1 Übersicht Zelldesign a) Tubuläres Design, Quelle: [15] b) Monolithkonzept, Quelle: [2] c) Planares Design, Quelle: [81] d) Sulzer Hexis, Quelle: [76]	4
Abbildung 1-2 Funktionsprinzip SOFC, Quelle: [62].....	4
Abbildung 1-3 Strom-Spannungs-Kennlinie, Quelle: [28].....	9
Abbildung 1-4 Wirkungsgrade	13
Abbildung 1-5 Schema der Gesamtanlage	14
Abbildung 1-6 Energiebilanz Reformierungsverfahren a) Partielle Oxidation b) Dampf-reformierung.....	16
Abbildung 1-7 Schema Sauerstoffmoleküle für Reformierungsreaktion	18
Abbildung 1-8 Zusammenhang Fördermenge und Drehzahl am Beispiel der Wasserpumpe; Quelle: Herstellerdatenblatt Verder.....	20
Abbildung 1-9 Beispiel Plattenwärmeübertrager mit Gegenstromführung [89]	21
Abbildung 1-10 Ausgewählte Beispiele Schiffe mit Brennstoffzellenantrieb, Quelle: [97]	27
Abbildung 2-1 Anlagenschema und Modellierungssektoren.....	37
Abbildung 2-2 Pumpenkennlinie P200, Quelle: Datenblatt Verderbar P200	38
Abbildung 2-3 Auszug analytischer Vergleich Dieselkraftstoff real vs. Modellierung	38
Abbildung 2-4 Schema Black-Box-Modell der Brennstoffzelle	40
Abbildung 2-5 Gebläsekennlinien Rezirkulation – Motorleistung in Abhängigkeit der Gesamtdruckdifferenz, Quelle: Datenblatt Airtech Europe Seitenkanalverdichter - ASC-Series.....	41
Abbildung 2-6 Positionierung der Thermoelemente am Reformer	44
Abbildung 2-7 Verlauf Reformertemperaturen und Dieseldurchfluss.....	45
Abbildung 2-8 Abweichung Reformermisch- und -austrittstemperaturen real vs. Simulation a) Prozentuale Abweichung b) Temperaturverlauf im direkten Vergleich	46
Abbildung 2-9 Validierung Simulationsergebnisse gegen stationären Lastpunkt des Versuchsträgers (zur Wahrung des Industriegeheimnisses wird Rezirkulationseinheit ausgeblendet).....	48
Abbildung 2-10 Prozentuale Abweichung real vs. simuliert.....	48
Abbildung 2-11 Wärmeverluste in Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität der Rohrleitungsisolierung	51
Abbildung 2-12 Sensitivitätsanalyse Variation Rohr-/Reaktormassen.....	54
Abbildung 2-13 Zwei-Faktoren-Variation Reformer und Brennstoffzellenmodul	55
Abbildung 3-1 Reformeraustrittstemperatur Fall I	60
Abbildung 3-2 Oxidationseinheit Fall I - Luftverhältnis und Austrittstemperatur.....	62
Abbildung 3-3 Regelkreis Austrittstemperatur Oxidationseinheit.....	62
Abbildung 3-4 Effizienzen in Fall I.....	63
Abbildung 3-5 Oxidationseinheit in Fall II - Austrittstemperatur und Luftverhältnis	65
Abbildung 3-6 Reformeraustrittstemperatur und O/C-Verhältnis in Fall II.....	65
Abbildung 3-7 Effizienzen in Fall II.....	66
Abbildung 3-8 Reformeraustrittstemperatur und O/C-Verhältnis in Fall III.....	67
Abbildung 3-9 Oxidationseinheit Fall III - Austrittstemperatur und Luftverhältnis.....	68
Abbildung 3-10 Effizienzen in Fall III.....	69
Abbildung 3-11 Oxidationseinheit in Fall IV - Austrittstemperatur und Luftverhältnis.....	70
Abbildung 3-12 Reformeraustrittstemperatur und O/C-Verhältnis in Fall IV	70
Abbildung 3-13 Wirkungsgrade in Fall IV.....	71

Abbildungsverzeichnis

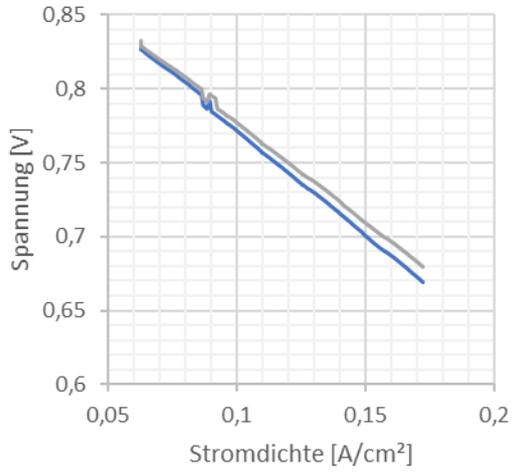
Abbildung 3-14 Wirkungsgrade Fall I-IV	72
Abbildung 3-15 Brennstoffnutzungsgrad Fall I-IV.....	73
Abbildung 3-16 Rezirkulationsrate Fall I-IV.....	73
Abbildung 3-17 Leistung Wärmeübertrager W-14 Fall I-IV.....	74
Abbildung 3-18 Energiebedarf im Transportsektor, Quelle: [14].....	77
Abbildung 3-19 Wasserstoffbedarf verschiedener Sektoren bis 2050, Quelle: [14].....	77
Abbildung 3-20 Ökonomischer Vergleich verschiedener Energieträger auf den US-Markt bezogen; Quelle: [1]	79
Abbildung 3-21 Vergleich verschiedener Energieträger für BZ-Systeme.....	79
Abbildung 4-1 Versuchsträger Außenansicht und Prozessgasmodul.....	83
Abbildung 4-2 Innenansicht des Versuchsträgers [63].....	84
Abbildung 4-3 Grenzen der Kohlenstoffbildung hergeleitet aus dem Prinzip der Gase im Gleichgewicht, Quelle: [3].....	92
Abbildung 4-4 Gleichgewichtsdiagramm C-H-O mit Kohlenstoffisothermen bei 450°C und 1,42 bar [6].....	92
Abbildung 4-5 Brenngasnutzung, Strom und Dieselmenge.....	97
Abbildung 4-6 Venn-Diagramm der Einflussfaktoren auf Leistung und Degradation	103
Abbildung 4-7 Analyse Einfluss Variation der Rezirkulationsmenge auf Reformertemperatur im Reaktor.....	108
Abbildung 4-8 Einfluss der Variation des k-Wertes am Wärmeübertrager vor der Anode auf die Eintrittstemperatur der Anode	109
Abbildung A-1 Polarisationskennlinie, Partialdrücke und Leistung in Fall I.....	XXI
Abbildung A-2 Polarisationskennlinie, Partialdrücke und Leistung in Fall II.....	XXII
Abbildung A-3 Polarisationskennlinie, Partialdrücke und Leistung in Fall III.....	XXIII
Abbildung A-4 Polarisationskennlinie, Partialdrücke und Leistung in Fall IV	XXIV

Tabellenverzeichnis

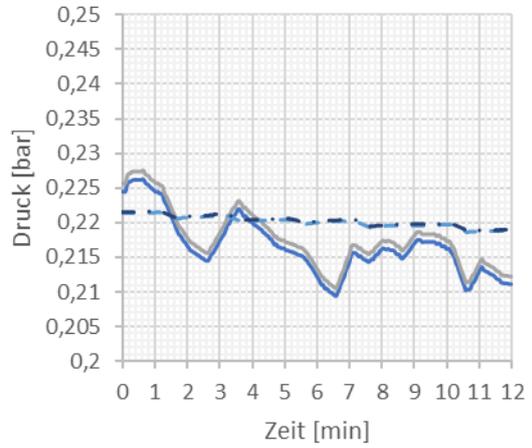
Tabelle 1-1 Vor- und Nachteile SOFC	3
Tabelle 1-2 Definierte Betriebsparameter des Reformers	17
Tabelle 1-3 Übersicht wissenschaftlicher Arbeiten im Bereich SOFC	25
Tabelle 2-1 Konstanten zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts [66].....	33
Tabelle 2-2 Grenzwerte Stacktemperatur gemäß Herstellerspezifikation	38
Tabelle 2-3 Messstellenbeschreibung der Validierung.....	46
Tabelle 2-4 Simulationsergebnisse Referenz bei 5,3 A.....	49
Tabelle 2-5 Faktoren und Stufen für Sensitivitätsanalyse Wärmeverluste.....	50
Tabelle 2-6 Standardbedingungen für Sensitivitätsanalyse der thermischen Massen	53
Tabelle 2-7 Faktoren Sensitivitätsanalyse Rohrleitungen und Reaktoren	53
Tabelle 3-1 Parametervorgaben Betrieb bei 120 °C	59
Tabelle 3-2 Parametervorgaben Betrieb bei 250 °C	64
Tabelle 3-3 Parametervorgaben Betrieb bei 350 °C	67
Tabelle 3-4 Parametervorgaben Betrieb bei 450 °C	69
Tabelle 3-5 Übersicht diskutierter Energieträger.....	76
Tabelle 3-6 Vergleich alternativer Energieträger [63, 97].....	78
Tabelle 3-7 Modellbasierter Vergleich alternativer Energieträger.....	81
Tabelle 4-1 Degradationsparameter in der Literatur [20, 26, 57, 83, 84]	93
Tabelle 4-2 Randbedingungen SOFC-Betrieb mit Reformers	104
Tabelle 4-3 Übersicht relevanter Regelgrößen	104

Anhang

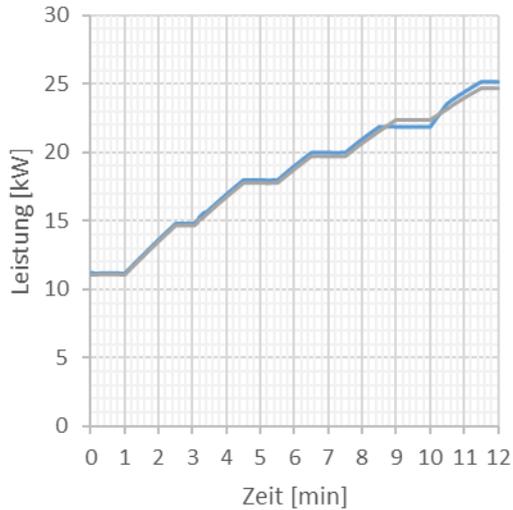
Fall I – 120 °C:



— Polarisationskennlinie Modul 1
— Polarisationskennlinie Modul 2



— Partialdruck H₂ Modul 1
— Partialdruck H₂ Modul 2
- - Partialdruck O₂ Modul 1
- · - Partialdruck O₂ Modul 2



— Leistung Modul 1 — Leistung Modul 2

Abbildung A-1 Polarisationskennlinie, Partialdrücke und Leistung in Fall I

Fall II – 250 °C:

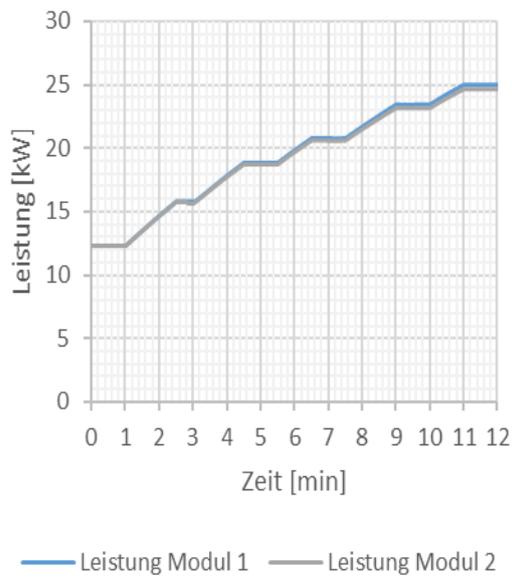
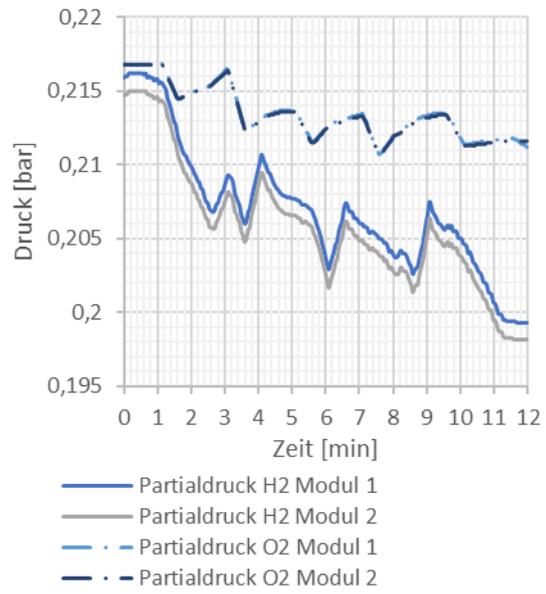
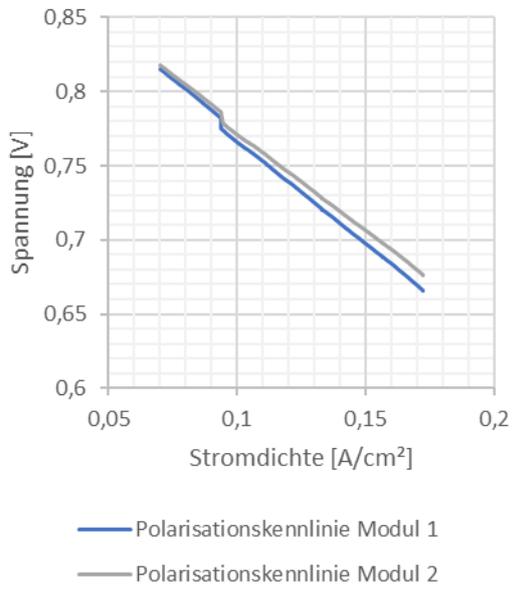


Abbildung A-2 Polarisationskennlinie, Partialdrücke und Leistung in Fall II

Anhang

Fall III – 350 °C:

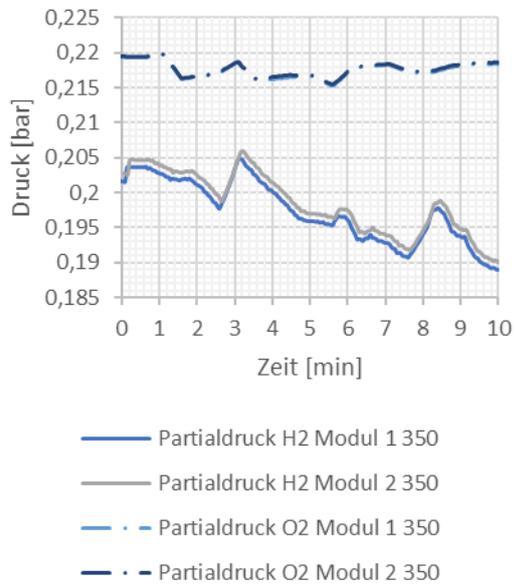
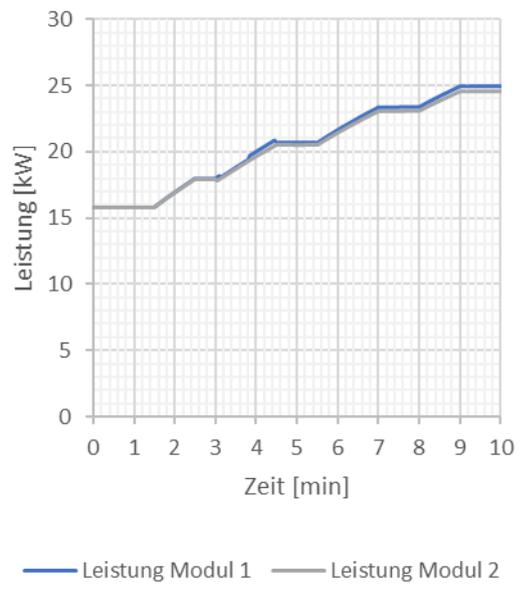
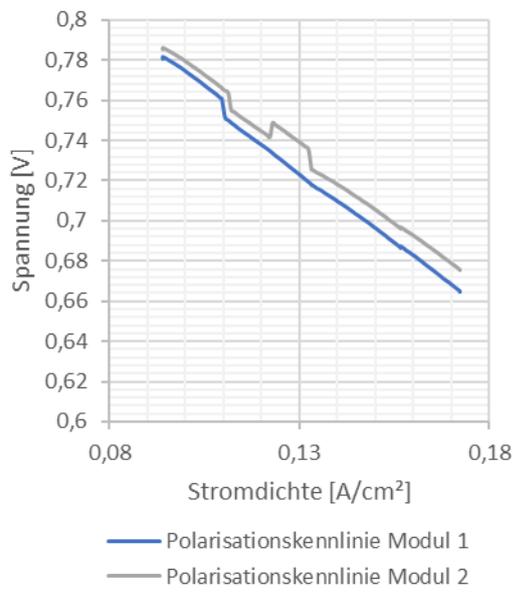


Abbildung A-3 Polarisationskennlinie, Partialdrücke und Leistung in Fall III

Fall IV – 450 °C:

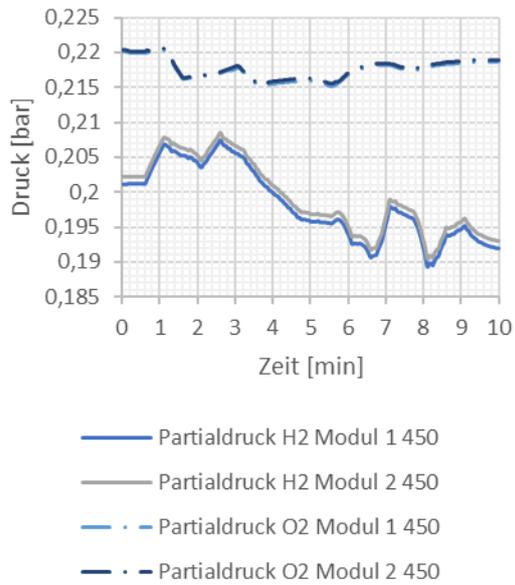
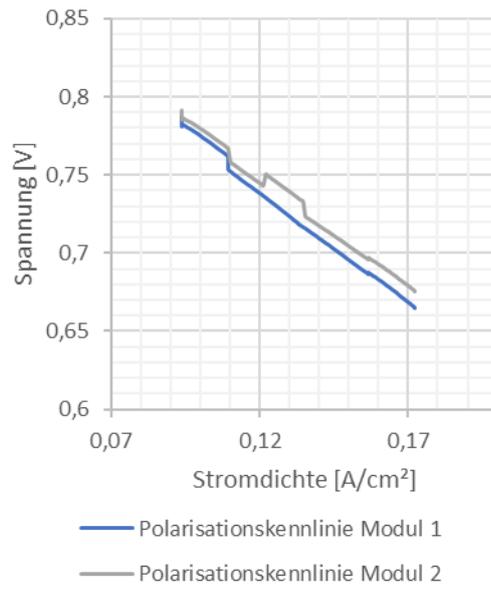
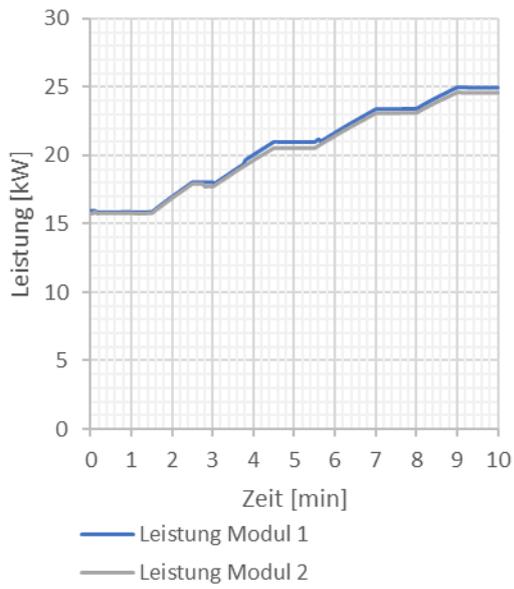


Abbildung A-4 Polarisationskennlinie, Partialdrücke und Leistung in Fall IV

Lebenslauf

Persönliches

Name: Marlene Johanna Fischer
Geboren am 19. Oktober 1989 in Hannover
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Berufserfahrung

05/2016 - 06/2022 Projektmanagerin Forschung & Entwicklung für Energiesysteme bei der thyssenkrupp Marine Systems GmbH

10/2014 - 04/2016 Projektingenieurin Forschung & Entwicklung für außenluftunabhängige Antriebe bei der thyssenkrupp Marine Systems GmbH (Arbeitgeber: Avidok Engineering Support GmbH)

Studium und Ausbildung

04/2013 - 09/2014 Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Masterstudiengang (M. Sc.) Wirtschaftsingenieurwesen Fachrichtung Maschinenbau

Vertiefung: Verkehrstechnik – Straßenfahrzeugtechnik

10/2009 - 03/2013 Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Bachelorstudiengang (B. Sc.) Wirtschaftsingenieurwesen Fachrichtung Maschinenbau

Vertiefung: Verkehrstechnik – Fahrzeugtechnik

09/2006 - 07/2009 Käthe - Kollwitz - Schule, Gymnasium, Hannover
Allgemeine Hochschulreife