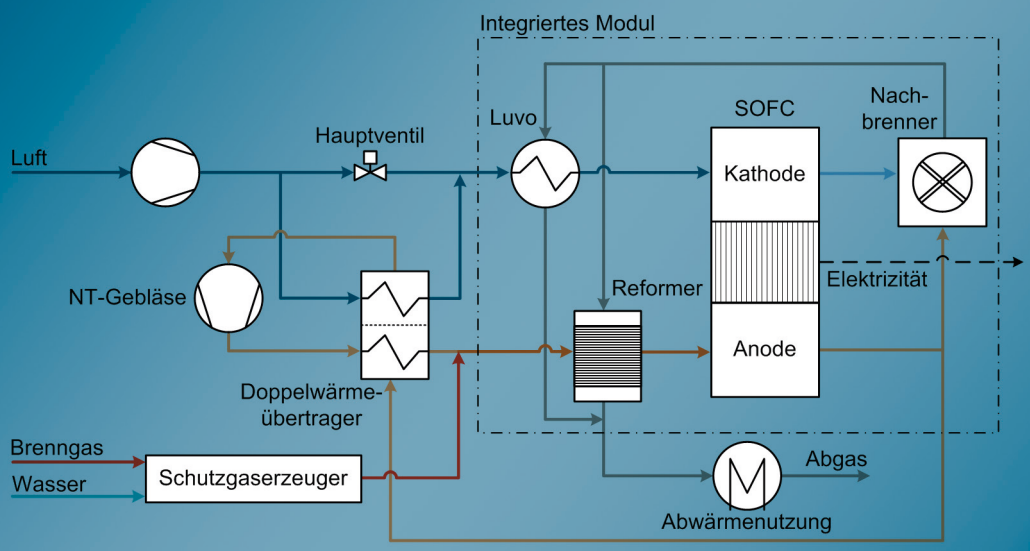
Design eines hocheffizienten Festoxid-Brennstoffzellen-systems mit integrierter Schutzgaserzeugung

Maximilian Florian Alexander Engelbracht



Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 346
ISBN 978-3-95806-189-7

JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 346

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Design eines hocheffizienten Festoxid-Brennstoffzellensystems mit integrierter Schutzgaserzeugung

Maximilian Florian Alexander Engelbracht

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 346

ISSN 1866-1793 ISBN 978-3-95806-189-7

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb:	Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag 52425 Jülich Tel.: +49 2461 61-5368 Fax: +49 2461 61-6103 E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de www.fz-juelich.de/zb
Umschlaggestaltung:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Druck:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Copyright: Forschungszentrum Jülich 2016

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 346

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2016)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-189-7

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

This is an Open Access publication distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License 4.0,
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Design eines hocheffizienten Festoxid-Brennstoffzellensystems mit integrierter Schutzgaserzeugung

Kurzfassung

Der Beschluss auf der UN-Klimakonferenz in Paris sieht eine Begrenzung der Erderwärmung von unter 1,5 °C vor, was die Auswirkungen des Klimawandels beschränken soll. Um dies zu erreichen, müssen insbesondere im Energiesektor neue emissionsarme und effiziente Energiewandlungssysteme bereitgestellt werden. Die neuen Systeme müssen darüber hinaus eine flexible Teillast besitzen, damit sie die fluktuierende Beeinflussung der erneuerbaren Energien auf die Stromnetze ausgleichen können. Festoxid-Brennstoffzellensysteme weisen gleichzeitig eine hohe Teillastflexibilität gekoppelt mit einer hohen Effizienz auf und erfüllen somit bereits heute die Anforderungen an zukünftige Energiewandlungssysteme.

Das Forschungsziel dieser Arbeit ist die Effizienzsteigerung eines am Forschungszentrum Jülich entwickelten Festoxid-Brennstoffzellensystems, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf der Erarbeitung einer innovativen Schutzgaserzeugungskomponente für die Aufheiz- und Abkühlphase liegt. Diese ermöglicht insbesondere den Verzicht auf in Druckgasflaschen gelagertes Schutzgas, was aktuell die Alltagstauglichkeit der Festoxid-Brennstoffzellensysteme verschlechtert.

Um das Ziel zu erreichen, wurden dynamische Komponentensimulationsmodelle auf Basis einer Rührkesselreaktorkaskade erstellt und zur Anlagenkonzeptbewertung hinsichtlich Realisierbarkeit und Effizienz genutzt. Das unter den gewählten Kriterien am besten geeignete Konzept ist ein Festoxid-Brennstoffzellensystem mit einer Anodenabgasrezyklierung in Kombination mit einem Niedertemperaturgebläse. Mit diesem Anlagenkonzept konnte der elektrische Wirkungsgrad von 41 % auf 60 % gesteigert werden. Um den Verzicht auf Schutzgas zu ermöglichen, wurde eine neuartige Schutzgasvermeidungsstrategie erarbeitet. Diese beinhaltet eine Komponente, welche in den schutzgasbedürftigen Betriebsphasen eine wasserstoffreiche Atmosphäre mit den von der Infrastruktur zur Verfügung gestellten Mitteln erzeugt. Die Funktionsfähigkeit sowohl des erarbeiteten Anodenabgasrezyklierungskonzepts als auch der entwickelten Schutzgasstrategie wurde experimentell nachgewiesen.

Durch die Kombination der dynamischen Simulationsmodelle mit den durchgeführten Experimenten konnte ein hocheffizientes Gesamtsystem bestehend aus Anodenabgasrezyklierung und eigener Schutzgaserzeugung entwickelt werden. Dabei wurden die Herausforderungen des Systembetriebs durch die Erarbeitung eines Rezyklierratenmessverfahrens, einer Handlungsanweisung zur Erreichung des maximalen elektrischen Wirkungsgrads, einer Analyse des kohlenstoffbildungsfreien Betriebsfensters sowie einer innovativen Betriebsstrategie innerhalb der schutzgasbedürftigen Betriebsphasen gelöst.

Design of a Highly Efficient Solid Oxide Fuel Cell System with Integrated Safety Gas Generation

Abstract

The decision reached at the UN Climate Change Conference in Paris provides to keep global warming temperature increase below 1.5 °C, which should limit the impact of climate change. To achieve this, especially within the energy sector, new low emission and efficient energy conversion systems must be provided. The new systems must have a flexible part load capacity in order to compensate for the fluctuating influence of renewable energy sources on the power grid. Solid oxide fuel cell systems achieve a high partial load flexibility, and at the same time, a high electrical efficiency and thus fulfill today already the requirements for future energy conversion systems.

The research objective of this work is an efficiency increase of a solid oxide fuel cell system developed at the Forschungszentrum Jülich, with a particular focus on the development of an innovative safety gas generator for the heating and cooling phases. In particular this means the removal of premixed safety gas compressed in gas cylinders, which currently limits the system's suitability for everyday use.

To achieve these objectives, dynamic component simulation models were developed on the basis of a stirred tank reactor cascade. With these models different system concepts were then investigated to ensure their feasibility and efficiency. Of the chosen criteria, the most suitable concept is a solid oxide fuel cell system with an anode off-gas recirculation, in combination with a low temperature blower. With this concept, electrical efficiency could be increased from 41% to 60%. In order to enable the release of premixed safety gas, a new safety gas release strategy was developed. This includes a component that uses the resources provided by the infrastructure to generate a hydrogen-rich atmosphere within the safety gas requiring operating phases. The functionality of the developed anode off-gas recirculation concept, as well as of the protection gas strategy, has been experimentally demonstrated.

Through the combination of dynamic simulation models and experiments, a highly efficient system, consisting of anode off-gas recirculation and own safety gas generation, was achieved. Thereby, the challenges of operating the system could be resolved by developing a recirculation measuring method, an operation strategy to achieve maximum electrical efficiency, an analysis of the carbon-free operation window, as well as an innovative operating strategy within the safety gas requiring operating phases.

Impressum

Teile dieser Arbeit wurden in den folgenden Publikationen bereits veröffentlicht:

- Engelbracht, M.; Peters, R.; Blum, L.; Stolten, D.: Comparison of a fuel-driven and steam-driven ejector in solid oxide fuel cell systems with anode off-gas recirculation: Part-load behavior. Journal of Power Sources, vol. 277, S. 251-260, 2015.
- Engelbracht, M.; Peters, R.; Blum, L.; Stolten, D.: Analysis of a Solid Oxide Fuel Cell System with Low Temperature Anode Off-Gas Recirculation. Journal of The Electrochemical Society, 162 (9) F982-F987, 2015.
- Engelbracht, M.; Peters, R.; Tiedemann, W.; Hoven, I.; Blum, L.; Stolten, D.: An On-Demand Safety Gas Generator for Solid Oxide Fuel Cell and Electrolyser Systems. Eingereicht, 2016.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

1.1 Motivation 2

1.2 Zielsetzung 3

1.3 Methodik der Arbeit 3

2 Stand von Wissenschaft und Technik 7

2.1 Grundlagen der SOFC 7

2.2 Brenngasaufbereitung 12

2.3 Kohlenstoffbildungsproblematik 14

2.4 Reoxidationsproblematik 17

2.5 Stationäre SOFC-Systeme 20

2.5.1 Grundsätzlicher Anlagenaufbau und Charakterisierung 20

2.5.2 Anlagenkonzept – 20 kW_{el} System 22

2.6 Anodenabgasrezyklierung 24

2.6.1 Druckerhöhungseinheit 27

2.6.1.1 Gebläse 28

2.6.1.2 Ejektoren 30

2.7 Schutzgaseinsatz 32

2.7.1 Schutzgaserfordernde Betriebsphasen 32

2.7.2 Vermeidungsstrategien 33

2.8 Abgeleitete Arbeitsschwerpunkte 39

3 Dynamische Modellierung und Simulation der Anlagenkomponenten 41

3.1 Simulationsansatz 41

3.1.1 Stoffbilanz 44

3.1.2 Energiebilanz 45

3.2 Wärmeübertrager 45

3.2.1 Modellbildung 46

3.2.2 Validierung 49

3.3 Reformer 51

3.3.1 Modellbildung 52

3.3.2 Validierung 53

3.4 Festoxid-Brennstoffzelle 55

3.4.1 Modellbildung 56

3.4.2 Validierung 58

3.5 Nachbrenner 60
3.5.1 Modellbildung 60
3.5.2 Validierung 61
3.6 Gebläse 62
3.6.1 Modellbildung 63
3.6.2 Validierung 63
3.7 Ejektor 65
3.7.1 Modellbildung 66
3.7.2 Validierung 68
3.8 Zusammenfassung 70

4 Anlagenkonzeptanalyse mit Anodenabgasrezyklierung 71
4.1 Festlegung notwendiger Randbedingungen 72
4.2 Anlagenkonzepte mit Gebläsen 73
4.2.1 Niedertemperaturkonzept 74
4.2.2 Hochtemperaturkonzept 77
4.3 Anlagenkonzepte mit Ejektoren 79
4.3.1 Brenngas als Treibmedium 79
4.3.2 Wasserdampf als Treibmedium 83
4.4 Vergleich und Beurteilung der erarbeiteten Konzepte 88
4.5 Zusammenfassung 91

5 Experimentelle Validierung des Gesamtmodells 93
5.1 Experimenteller Aufbau 93
5.2 Versuchsergebnisse und simulative Rückschlüsse 97
5.3 Zusammenfassung 109

6 Analyse des Systems 111
6.1 Simulation 111
6.1.1 Elektrisches Wirkungsgradverhalten 112
6.1.2 Teillastverhalten 118
6.1.3 Lasterhöhungsstrategie 121
6.2 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung 124
6.3 Zusammenfassung 129

7 Schutzgasvermeidungsstrategie 131
7.1 Experimentelle Validierung der Vermeidungsstrategie 132
7.1.1 Charakterisierungstests des Schutzgaserzeugers 133
7.1.2 Stackversuch mit Schutzgaserzeuger 134

7.2 Simulative Analyse der Vermeidungsstrategie 138
7.2.1 Aufheizphase 138
7.2.2 Anfahrphase 142
7.2.3 Abfahrphase 142
7.2.4 Abkühlphase 143
7.2.5 Notfallphase 146
7.3 Zusammenfassung 147

8 Diskussion 149

9 Zusammenfassung 155

Anhang 159
A – Modellierung der Saugkammer des Ejektors 159
B – Rezyklierratenbestimmung 162
C – Grundlagen der Wirtschaftlichkeitsanalyse 164

Nomenklatur 167

Abbildungsverzeichnis 171

Tabellenverzeichnis 177

Literaturverzeichnis 179

Danksagung 191

1 Einleitung

Der Klimawandel stellt die Weltbevölkerung vor neue Herausforderungen. Als Klimawandel werden Klimaveränderungen auf der Erde bezeichnet, unabhängig davon, ob sie natürlichen oder anthropogenen Ursprungs sind. Heutige Generationen verstehen unter dem Klimawandel den anthropogen Treibhausgaseffekt, welcher durch Klimagase wie Kohlendioxid oder Methan verursacht wird. Dabei absorbieren und emittieren Klimagase einen Teil der Erdwärmestrahlung. Die Folge ist ein Anstieg der durchschnittlichen Erdoberflächentemperatur. Bis zu einer Erderwärmung von 1 °C im Vergleich zur vorindustriellen Erdmitteltemperatur sind die ökologischen Auswirkungen gering. Ein Temperaturanstieg größer 1 °C, insbesondere von mehr als 2 °C, hat schwerwiegende Folgen für das Ökosystem. Dazu zählen unter anderem Gletscherschmelzen, Überschwemmungen, Ernteausfälle und Artensterben [1].

Vor diesem Hintergrund hat die Weltgemeinschaft Maßnahmen zur Begrenzung der Erderwärmung beschlossen. Dafür verpflichteten sich bereits 1997 die Industriestaaten im Kyoto-Protokoll den Temperaturanstieg auf maximal 2 °C zu begrenzen. Dieser Wert wurde 2015 im Pariser-Klimaabkommen auf 1,5 °C verschärft und von der Weltgemeinschaft völkerrechtlich bindend akzeptiert [2].

Um die Erderwärmung zu begrenzen, müssen die Treibhausgasemissionen reduziert werden. Die größte Quelle anthropogener Treibhausgase stellt der Energiesektor dar [3]. Diesem Sektor wird jegliche Form der Nutzenergieerzeugung, wie beispielsweise von Elektrizität und Wärme, zugeordnet. 80 % des weltweiten Energiebedarfs werden zurzeit über fossile Brennstoffe gedeckt, was insbesondere den Treibhausgasanteil von Kohlendioxid steigert [4, S. 25]. Im Jahr 2014 kamen in Deutschland 84,5 % der anthropogenen Treibhausgase aus dem Energiesektor [5]. Deutschland begegnet dem Klimawandel deshalb mit einem Aktionsplan, der allgemein unter dem Begriff „Energiewende“ bekannt ist. Der Aktionsplan beinhaltet eine Treibhausgasemissionsreduktion bis zum Jahr 2050 um 80 bis 95 % gegenüber dem Jahr 1990 [6]. Damit dieses ambitionierte Klimaziel erreicht wird, werden Effizienzsteigerungsmaßnahmen und der Einsatz erneuerbarer Energien fokussiert.

Der Ausbau erneuerbarer Energien führt bereits heute dazu, dass fluktuierende Erzeuger, wie Windkraft und Solarenergie, einen zunehmend steigenden Anteil am Energieangebot übernehmen. Der bestehende konventionelle Kraftwerkspark muss diese Fluktuationen ausgleichen können, um die Energieversorgung sicherzustellen und somit die Grundvoraussetzung für wirtschaftliches Wachstum als Basis einer modernen Gesellschaft zu gewährleisten [7]. Insbesondere die bestehenden Kohlekraftwerke sind jedoch nicht für die fluktuierende Energieerzeugung ausgelegt. In den entstehenden Teillastphasen sinkt der Wirkungs-

grad, was zu steigenden Treibhausgasemissionen führt. Wünschenswert wäre deshalb eine Technologie, welche eine hohe Flexibilität im Lastgang aufweist und bei Teillast fossile Brennstoffe hocheffizient und somit emissionsarm in elektrische Energie wandelt.

1.1 Motivation

Brennstoffzellen erfüllen diese Anforderungen bezüglich Effizienz und Flexibilität. Sie nutzen im Allgemeinen Wasserstoff und wandeln diesen kontinuierlich mit Luftsauerstoff zu Wasser um. Dabei wird der chemisch gebundene Heizwert (Enthalpie) in elektrischen Strom gewandelt. Wasserstoff lässt sich über eine Wasserelektrolyse oder über Reformierungsprozesse aus Kohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel Erdgas, gewinnen. Der Brennstoffzellenbetrieb ist somit bereits heute ohne eine spezielle Wasserstoffinfrastruktur umsetzbar. Brennstoffzellen ermöglichen auch in kleinen Leistungsgrößen elektrische Wirkungsgrade von über 40 %. Im Gegensatz zur konventionellen Energieerzeugung arbeiten Brennstoffzellen auch im Teillastbereich äußerst effizient. Sie bieten sich somit sowohl zur dezentralen als auch zur zentralen Stromerzeugung an.

Die Festoxid-Hochtemperaturbrennstoffzelle, welche als SOFC (englisch: Solid Oxide Fuel Cell) bezeichnet wird, eignet sich besonders für die dezentrale Stromproduktion. Im Vergleich zu andern Brennstoffzellentypen kann die Anlagentechnik vergleichsweise einfach an diverse kohlenwasserstoffhaltige Brenngase angepasst werden. Zudem kommt die SOFC ohne Edelmetallkatalysatoren aus, was die Abhängigkeit von seltenen und teuren Rohstoffen reduziert. Ebenso lässt sich das partikelfreie Abgas mit einer Temperatur von über 300 °C vorteilhaft zur Wärmeauskopplung nutzen, was zusätzliche Treibhausgasemissionen einspart. Das Anwendungsgebiet der SOFC erstreckt sich von kleineren stationären Hausenergieanlagen der Kilowattklasse über die Versorgung auf Schiffen bis hin zu Kraftwerken der Megawattklasse.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die SOFC durch verfahrenstechnische Analysen in der Prozessführung innovativ weiterentwickelt werden. Dadurch soll zum einen der elektrische Wirkungsgrad gesteigert und zum anderen die Technologie alltagstauglicher werden. Die Folgen sind eine effizientere Nutzung fossiler Brennstoffe und somit eine Reduktion der Treibhausgasemissionen, was die Energiewende unterstützt und den Klimawandel begrenzt.

1.2 Zielsetzung

Am Forschungszentrum Jülich wurde ein 20 kW_{el} SOFC-System entwickelt und getestet. Um die Isolierungs- und Verrohrungsarbeiten sowie die entstehenden Wärmeverluste im Betrieb möglichst gering zu halten, wurde das Konzept des „Integrierten Moduls“ erarbeitet. Dieses vereint die Hochtemperaturkomponenten des SOFC-Systems innerhalb einer Einheit [8]. Das entwickelte System besteht aus insgesamt vier solcher Integrierten Module und erreichte im Testbetrieb einen elektrischen Systemwirkungsgrad größer 40 % [9].
In einem nächsten Schritt soll zum einen der elektrische Wirkungsgrad weiter gesteigert und zum anderen die Verfahrenstechnik insbesondere in der Aufheiz- und Abkühlphase vereinfacht werden. Beide Schritte umfassen Forschungsschwerpunkte, die im Rahmen der vorliegenden Dissertation bearbeitet werden:

1. Eine effektive Wirkungsgradsteigerung innerhalb eines Brennstoffzellensystems ist durch eine höhere Brenngasnutzung möglich. Um diese zu erreichen, muss das Integrierte Modul verfahrenstechnisch erweitert werden. Hierfür müssen Konzeptanalysen erstellt werden. Die Funktionsfähigkeit der vielversprechendsten Lösung soll anhand eines SOFC-Systems der Kilowattklasse nachgewiesen werden. Aus den experimentellen Erfahrungen muss, zusammen mit dynamischen Simulationen, eine effiziente und sichere Betriebsstrategie für das erstellte SOFC-System erforscht werden.

2. Aktuell benötigen SOFC-Systeme Schutzgas, um das Aufheizen und Abkühlen des Systems sowie kritische Betriebszustände ohne eine Beschädigung der Zelle überstehen zu können. Schutzgas ist eine Mischung aus einem Inertgas und Wasserstoff. Es wird industriell hergestellt und in Druckgasflaschen gelagert. Damit SOFC-Systeme in Haushalt und Industrie eine verbreitete Anwendung finden können, soll eine Lösung erarbeitet werden, die auf in Gasflaschen gelagertes Schutzgas verzichten kann. Hierfür müssen verfahrenstechnische Ansätze erforscht, analysiert und validiert werden.

1.3 Methodik der Arbeit

Die Grundlage der Arbeit bildet die Literaturrecherche in **Kapitel 2**, die den aktuellen Stand von Wissenschaft und Technik bezüglich einer Wirkungsgradsteigerungsmaßnahme und bekannten Schutzgasvermeidungsstrategien darstellt. Ebenfalls in Kapitel 2 werden die physikalischen Grundlagen einer SOFC, die potenziellen Herausforderungen während des Systembetriebs, verschiedene System-Konzepte und die Notwendigkeit des Schutzgaseinsatzes

erläutert. Am Ende des Kapitels werden die Literaturerkenntnisse ausgewertet und Arbeitsschwerpunkte zur Lösung der in Kapitel 1.2 definierten Ziele abgeleitet.

In Abb. 1.1 ist das Vorgehen innerhalb der Arbeit übersichtlich zusammengefasst. Insgesamt werden vier verschiedene Arbeitsschwerpunkte betrachtet. Dazu gehören die Modellierung, Aspekte aus der Technik wie beispielsweise Konzeptanalysen und experimentelle Validierungen, die Betriebsweise und die Kostenbetrachtung. Die Vernetzung der Schwerpunkte mündet in einem hocheffizienten SOFC-System mit integrierter Schutzgaserzeugung.

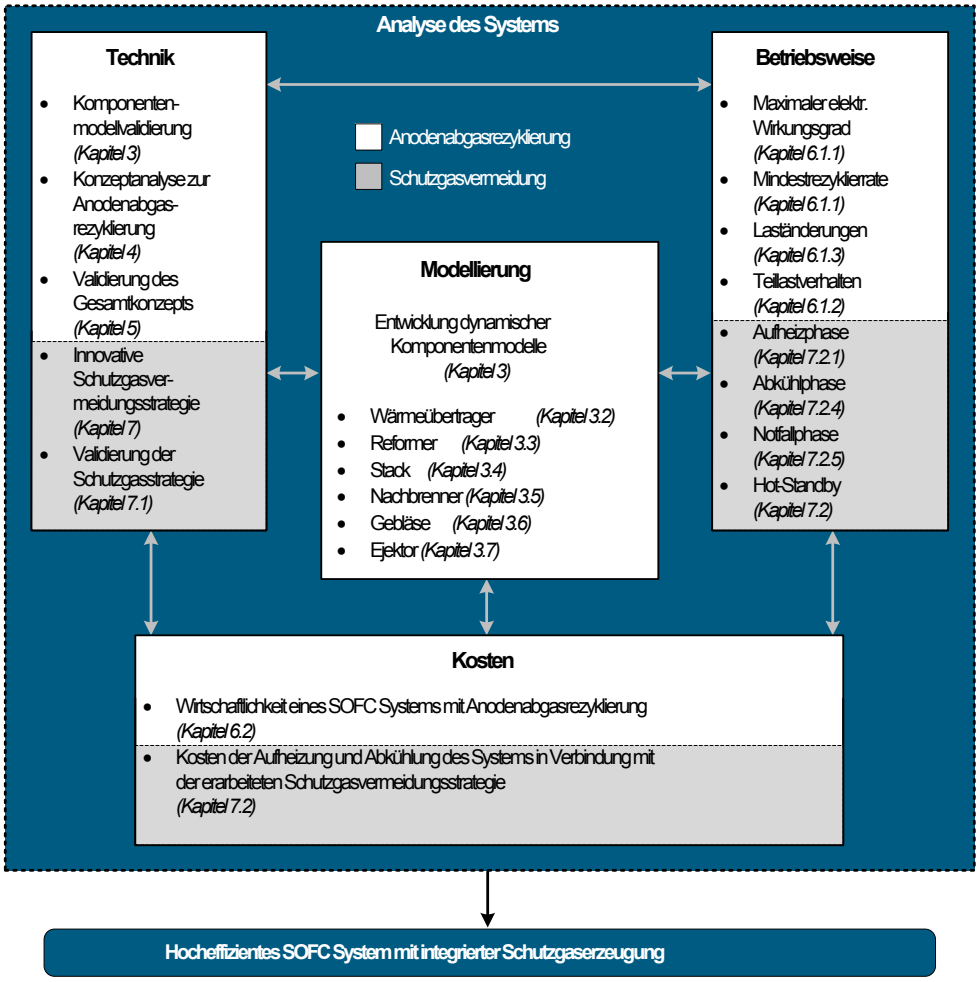


Abb. 1.1: Darstellung des Vorgehens und der Kapitelbeziehungen innerhalb der Arbeit

Als Basis der Arbeit wird in **Kapitel 3** die Entwicklung dynamischer Komponentenmodelle vorgestellt. Zunächst wird dazu der verwendete Simulationsansatz beschrieben. Anschlie-

ßend werden die einzelnen Simulationsmodelle physikalisch erläutert und anhand von Literaturdaten oder Experimenten validiert. Mit Hilfe dieser Modelle können komplexe Anlagenkonzepte realitätsnah analysiert und miteinander verglichen werden.
In den Bereichen der Zell- und Materialforschung wurden in den letzten Jahren eine Vielzahl an Verbesserungen und Analysen durchgeführt. Der verfahrenstechnische Bereich wurde weniger intensiv betrachtet, weshalb in dieser Arbeit die Rückführung von nicht genutztem Brenngas, eine sogenannte Anodenabgasrezyklierung, als verfahrenstechnische Wirkungsgradsteigerungsmaßnahme fokussiert und intensiv analysiert wird. In **Kapitel 4** werden deshalb mit Hilfe der Simulationsmodelle vier verschiedene Anodenabgasrezyklierkonzepte hinsichtlich ihres technischen Potentials untersucht. Anhand von vorher definierten Kriterien wird das geeignetste Konzept für eine detailliertere Analyse ausgewählt.
Kapitel 5 beschreibt den experimentellen Aufbau und die Versuchsergebnisse des ausgewählten Systems. Die experimentell ermittelten Daten werden mit den berechneten Daten verglichen und führen gegebenenfalls zu Erweiterungen der Simulationsmodelle. Das Ergebnis ist ein validiertes SOFC-Systemmodell.
Dieses Systemmodell wird in **Kapitel 6** genutzt, um eine effiziente Betriebsweise eines SOFC-Systems mit Anodenabgasrezyklierung zu erstellen. Dabei werden Handlungsanweisungen zur Maximierung des elektrischen Wirkungsgrads und Strategien für eine sichere Laständerung erarbeitet. Darüber hinaus wird das Teillastverhalten des in Kapitel 4 ausgewählten Systems untersucht. Sowohl die Betriebsweise als auch das favorisierte Anlagenkonzept beeinflussen die Gesamtkosten einer Rezykliereinheit. Aus diesem Grund erfolgt in Kapitel 6.2 eine wirtschaftliche Betrachtung der Anodenabgasrezyklierung.
In **Kapitel 7** wird, basierend auf der Literaturrecherche in Kapitel 2.7.2, eine innovative Schutzgasvermeidungsstrategie erarbeitet und experimentell untersucht. Anschließend wird die Kopplung der neuen Schutzgasvermeidungsstrategie mit dem erstellten Anodenabgasrezyklierkonzept simuliert. Das Ergebnis sind zum einen neuartige Systembetriebsstrategien während der schutzgasbedürftigen Betriebsphasen. Zum anderen lassen sich Aussagen zum kostenseitigen Einsparpotential der Schutzgasvermeidungsstrategie im Vergleich zur herkömmlichen Schutzgasbereitstellung treffen.

Innerhalb von **Kapitel 8** werden die gewonnenen Erkenntnisse der Arbeit in einen Kontext gestellt und im Zusammenhang mit der Literaturrecherche aus Kapitel 2 diskutiert. **Kapitel 9** fasst die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit zusammen.

2 Stand von Wissenschaft und Technik

Systeme auf Basis oxidkeramischer Brennstoffzellen ermöglichen die elektrochemische Umsetzung kohlenwasserstoffhaltiger Brenngase. Durch die direkte Umwandlung der Brenngase in Elektrizität können im Vergleich zur konventionellen Elektrizitätserzeugung, welche die Zwischenschritte der thermischen und mechanischen Energiewandlung beinhaltet, hohe Wirkungsgrade und geringe Emissionen erzielt werden. Aus diesem Grund sind SOFC-Systeme für die stationäre aber auch mobile Energiewandlung überaus interessant.

Die Verfahrenstechnik spielt dabei eine besondere Rolle, da sie zum einen die Brenngasaufbereitung und Gasversorgung übernimmt. Zum anderen beeinflusst sie den Wirkungsgrad, da beispielsweise durch das gewählte Verschaltungskonzept die elektrischen Eigenverbraucher festgelegt werden.

Nach einer Einführung in die Grundlagen und das Funktionsprinzip der SOFC werden in diesem Kapitel die Verfahrenstechnik und die Anforderungen an die Brenngasaufbereitung diskutiert. Dabei werden potenzielle Gefahren wie die Kohlenstoffbildung und die Reoxidation des anodenseitigen Nickelkatalysators betrachtet. Der Einfluss verschiedener Anlagenkonzepte, insbesondere mit Anodenabgasrezyklierung, auf den Wirkungsgrad wird herausgearbeitet. Die Untersuchungen beziehen sich dabei auf stationäre SOFC-Systeme, welche den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden. Auf die notwendigen Komponenten zum Betrieb einer Anodenabgasrezyklierung wird ebenfalls eingegangen.

Um die Thematik des Schutzgaseinsatzes und dessen Vermeidung darzustellen, werden die Betriebspunkte, welche einen Schutzgaseinsatz erfordern, betrachtet. Anschließend werden die aus der Literatur bekannten Vermeidungsstrategien diskutiert.

Am Kapitelende werden die Literaturerkenntnisse ausgewertet und Arbeitsschwerpunkte zur Lösung der in Kapitel 1.2 definierten Ziele abgeleitet.

2.1 Grundlagen der SOFC

Die direkte Umwandlung chemisch gebundener Energie in Elektrizität und somit die Grundidee der Brennstoffzelle wurde im Jahr 1839 von Sir William Grove erstmals realisiert. Durch Weiterentwicklungen und neue Erkenntnisse vor allem im Bereich der Werkstoffe konnten in den letzten Jahrzehnten verschiedene Brennstoffzellentypen entscheidend weiterentwickelt werden. Eine Einteilung der Typen ist durch die Betriebstemperatur möglich. Dem Niedertemperaturbereich (< 250 °C) werden die alkalischen, die Polymer-Elektrolyt-Membran und

die phosphorsauren Brennstoffzellen zugeteilt, während die Schmelzkarbonat- und die Festoxid-Brennstoffzelle dem Hochtemperaturbereich zuzuordnen sind. Eine genaue Erläuterung des Aufbaus und der Funktionsweise der einzelnen Brennstoffzellentypen kann der Literatur entnommen werden [10].

Das zentrale Element der SOFC ist ein ionenleitfähiger oxidkeramischer Elektrolyt, der meist aus yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) besteht. Die ionische Leitfähigkeit ist ab einer Betriebstemperatur von über 600 °C technisch nutzbar, was die Zuordnung der SOFC in den Hochtemperaturbereich erklärt. Der gasundurchlässige und elektronisch nicht leitende Elektrolyt ist mit zwei porösen Elektroden beschichtet. Wesentliche Anforderungen an diese sind, neben einer hohen elektrischen Leitfähigkeit, eine hohe katalytische Aktivität und eine hohe Gasdurchlässigkeit.
Auf der Anodenseite besteht die Elektrode aus einem Cermet, einer keramischen Matrix, in welche Nickel eingebettet ist. Im Übergangsbereich zwischen Elektrolyt und Anode, auch „Drei-Phasen-Grenze“ genannt, oxidieren Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid unter der Abgabe von Wärme (exotherm) zu Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid:

$$H_2 + O^{2-} \rightleftharpoons H_2O + 2e^- \qquad \text{(Anodenreaktion)} \qquad \text{(Gl. 2.1)}$$

$$CO + O^{2-} \rightleftharpoons CO_2 + 2e^- \qquad \text{(Anodenreaktion)} \qquad \text{(Gl. 2.2)}$$

Bei den Anodenreaktionen werden Elektronen frei, die unter der Annahme eines geschlossenen Stromkreises über einen elektrischen Verbraucher zur Kathode fließen (vgl. Abb. 2.1).

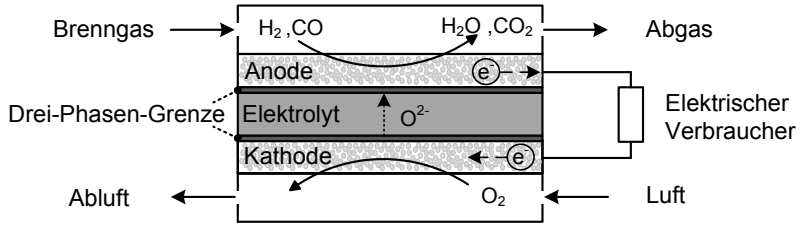


Abb. 2.1: Skizzenhafte Darstellung des Funktionsprinzips der SOFC

Die Kathode besteht aus Mischoxiden, meist einem dotierten Lanthan-Perowskiten, welcher den Sauerstoff in der überströmenden Luft katalytisch reduziert:

$$O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-} \qquad \text{(Kathodenreaktion)} \qquad \text{(Gl. 2.3)}$$

Dabei entstehen Sauerstoffionen, die bei Betriebstemperatur durch Fehlstellen im Elektrolytgitter zur Anode gelangen, wo die chemische Oxidation des Brenngases abläuft. Die elektrochemischen Kathoden- und Anodenreaktionen finden ausschließlich an den Drei-Phasen-

Grenzen statt. Nur dort stehen die notwendigen Reaktanden in direktem Kontakt. Die Vergrößerung der Drei-Phasen-Grenze führt folglich zu einer Leistungserhöhung der Brennstoffzelle [11]. Die Teilreaktionen auf Anoden- und Kathodenseite ergeben die folgenden Bruttoreaktionen:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O \qquad \text{(Gl. 2.4)}$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2 \qquad \text{(Gl. 2.5)}$$

Ohne Stromfluss im äußeren Stromkreis baut sich bei ausreichender Brennstoff- und Luftversorgung ein messbares elektrisches Potential zwischen Anode und Kathode auf. Das Potential wird auch als Nernstspannung U_N bezeichnet und ist die Folge des Ladungstransports durch den Elektrolyten.

$$U_N = -\frac{\Delta_R G(T, p^0)}{z_e \cdot F} - \frac{R \cdot T}{z_e \cdot F} \ln \prod_i \left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{\nu_i} \qquad \text{(Gl. 2.6)}$$

Die Nernstspannung ist von der Freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ (bei Standarddruck), der Reaktionstemperatur T, der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen z_e, den Partialdrücken p_i der Reaktionspartner bezogen auf den Standarddruck p^0, der universellen Gaskonstante R und der Faradaykonstante F abhängig. Der stöchiometrische Koeffizient ν_i ergibt sich aus der Reaktionsgleichung und ist für Produkte positiv und für Edukte negativ. Die Nernstspannung beschreibt ausschließlich den stromlosen Betriebsfall (Leerlauf).

Mit dem Einsetzen eines Stromflusses verringert sich die messbare Spannung durch ohmsche Verluste ΔU_{ohm}. Zusätzlich treten, durch Transportprozess und Ladungsdurchtritt in Abhängigkeit vom Stromfluss, Überspannungen an Kathode ΔU_K und Anode ΔU_A auf. Die messbare Zellspannung U_Z lässt sich somit durch Gleichung 2.7 beschreiben:

$$U_Z = U_N - \Delta U_{ohm} - \Delta U_K - \Delta U_A \qquad \text{(Gl. 2.7)}$$

Wie in Abb. 2.2 zu erkennen ist, treten Aktivierungsüberspannungen bei kleinen Strömen mit einem exponentiellen Verlauf auf. Dieser Effekt ist auf die endliche Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts zwischen Elektronen- und Ionenleiter zurückzuführen. Der lineare Abfall der Kurve entsteht aufgrund ohmscher Verluste, welche proportional zur steigenden Stromstärke zunehmen. Bei hohen Strömen fällt die Zellspannung, bedingt durch eine Unterversorgung der an der Drei-Phasen-Grenze ablaufenden Reaktionen mit den jeweiligen Reaktanden, stark ab. Dies wird auch als Diffusionspolarisation oder Konzentrationsüberspannung bezeichnet.

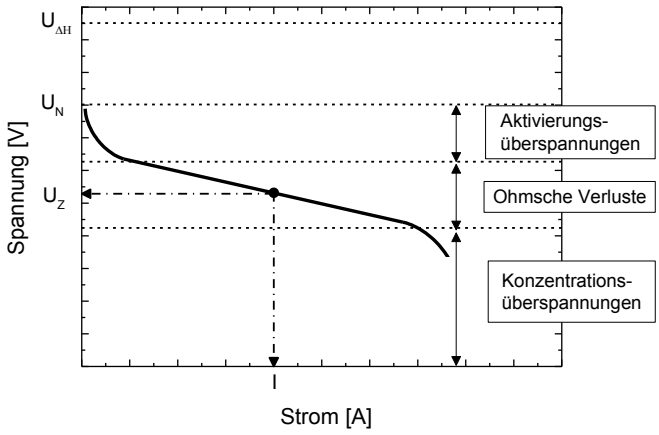


Abb. 2.2: Beispielhafte Darstellung einer typischen Strom-Spannungskennlinie einer SOFC

Die Spannungsverluste lassen sich über den flächenspezifischen Widerstandskoeffizienten (englisch: Area Specific Resistance, ASR) beschreiben. Über diesen für jeweils feste Betriebstemperaturen ermittelten Faktor lässt sich im linearen Bereich der Kennlinie die Zellspannung bestimmen. Dazu ist die flächenbezogene Stromdichte i notwendig.

$$U_Z = U_N - ASR \cdot i \qquad ASR = \ [\Omega \cdot m^2] \qquad \text{(Gl. 2.8)}$$

Mit Hilfe der Zellspannung kann der Zellwirkungsgrad η_{Zelle} berechnet werden. Er beschreibt das Verhältnis der Zellspannung in Bezug auf die Heizwertspannung und beinhaltet die Verluste der Elektroden und des Elektrolyten. Die Heizwertspannung $U_{\Delta H}$ bezieht den Energiegehalt des eingeströmten Brenngases auf die übertragenden Elektronen. Die Heizwertspannung für Wasserstoff beträgt 1,253 V und für Methan 1,04 V.

$$\eta_{Zelle} = \frac{U_Z}{U_{\Delta H}} \qquad \text{(Gl. 2.9)}$$

Für die SOFC existieren unterschiedliche Baukonzepte. Das tubulare Konzept, welches maßgeblich von der Firma Siemens-Westinghouse entwickelt wurde, besteht aus einer rohrförmigen Kathode [12; 13]. Darauf ist der Elektrolyt und im äußeren Bereich die Anode aufgetragen. Während des Zellbetriebs wird das Innenrohr mit Luft durchströmt und die äußere Umgebung mit Brenngas versorgt. Vorteilhafterweise erlaubt der rohrförmige Aufbau weitgehend den Verzicht auf Dichtungen im Hochtemperaturbereich.
Das planare Konzept basiert auf einer ebenen Zelle. Dieses Konzept wird trotz der Notwendigkeit von flächigen Hochtemperaturdichtungen aktuell vom Großteil der Hersteller verwendet [14]. Die Bevorzugung ist auf die einfachere und preisgünstigere Fertigung sowie die höhere Leistungsdichte der ebenen Zellen zurückzuführen. Um eine ausreichende mecha-

nische Stabilität der Brennstoffzelle zu gewährleisten, muss unabhängig vom Baukonzept entweder der Elektrolyt (englisch: Electrolyte Supported Cell, ESC), die Anode (englisch: Anode Supported Cell, ASC) oder die Kathode (englisch: Cathode Supported Cell, CSC) als tragendes Element verstärkt werden. Wie in Kapitel 2.4 gezeigt wird, sind dickere Elektrolyten aufgrund der höheren mechanischen Stabilität in Verbindung mit der dünnen Anode unempfindlicher gegenüber einer Reoxidation der Nickelanode. Demgegenüber ermöglicht ein dünnerer Elektrolyt die Verringerung des ohmschen Widerstands. Darüber hinaus lässt sich die Betriebstemperatur von über 900 °C auf bis zu 700 °C absenken [15; 16; 17]. Am Forschungszentrum Jülich wird deshalb die Entwicklung einer planaren anodengestützten Zelle verfolgt. Die Anodendicke liegt im Bereich von 500 bis 1500 µm, wohingegen der Elektrolyt ca. 10 µm dick ist. Elektrolyt-gestützte Zellen benötigen einen ca. 150 µm dicken Elektrolyten und sind somit um das 15-fache dicker [18, S. 19-20]. Die Bevorzugung der Anode gegenüber der Kathode als tragendes Bauteil ist auf das kostengünstigere Anodenmaterial und die bessere Elektronenleitfähigkeit zurückzuführen [18, S. 20].

Zur Leistungssteigerung werden mehrere Zellen über Interkonnektoren beziehungsweise Bipolarplatten, welche eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, zusammengeschlossen. Dabei verbindet ein Interkonnektor jeweils die Anodenseite einer Zelle mit der Kathodenseite der darauffolgenden Zelle sowie ein weiterer die Kathodenseite mit der Anodenseite der vorherigen Zelle. Die entstehende Reihenschaltung der Zellen, Stack genannt, bewirkt eine Addition der einzelnen Zellspannungen. Ab Betriebstemperaturen des Stacks von über 900 °C werden vorzugsweise keramische Interkonnektorplatten eingesetzt. Bei geringeren Temperaturen werden kostengünstigere metallische Werkstoffe verwendet [14].

Die Brenngasnutzung im Stack $u_{F_{Stack}}$ beschreibt das Verhältnis des elektrochemisch umgesetzten Brenngasmassenstroms $\dot{m}_{F,u}$ zu der in den Stack einströmenden Brenngasmenge $\dot{m}_{F,Stack}$. Die elektrochemisch umgesetzte Brenngasmenge wird mit Hilfe des Faraday-Gesetzes und der Molekularmasse des Brenngasstroms M_F ermittelt. I_{ges} bezeichnet dabei die Summation der Zellströme über die Anzahl der Zellebenen.

$$u_{F_{Stack}} = \frac{\dot{m}_{F,u}}{\dot{m}_{F,Stack}} = \frac{\frac{M_F}{z_e \cdot F} \cdot I_{ges}}{\dot{m}_{F,Stack}} \qquad \text{(Gl. 2.10)}$$

Mit zunehmendem elektrochemischem Brennstoffumsatz reduziert sich der Brenngasanteil am anodenseitigen Zellende. Gleichzeitig nehmen die Produktgase der elektrochemischen Reaktion, wie Wasserdampf und Kohlendioxid, zu. Der steigende Wasserdampfpartialdruck führt zu einer sinkenden Nernst- und somit Zellspannung mit der Folge einer Leistungsabnahme des Systems (vgl. Gl. 2.6, 2.7). Brenngaspartialdrücke nahe null führen darüber hinaus zu einer lokal oxidierenden Atmosphäre, was die Oxidation des Anodenmaterials fördert.

Neben diesen Punkten verbietet die Unterversorgung des Zellendes mit Brenngas den vollständigen Brenngasumsatz. Eine Brenngasnutzung über 95 % ist aufgrund des starken Spannungsabfalls nicht zu empfehlen [19]. Die durch Temperaturgradienten im Stack hervorgerufenen Dichteänderungen bewirken zudem eine ungleichmäßige Verteilung des Brenngases auf die jeweiligen Zellen. Brenngasnutzungen von über 85 % können dadurch bereits Konzentrationsüberspannungen bei einzelnen Zellen hervorrufen. Die Folge sind eine sinkende Zellspannung aufgrund einer unzureichenden Brenngasversorgung und eine gesteigerte Zellalterung [20; 21].

Die Multiplikation der Brennstoffnutzung mit dem Zellwirkungsgrad definiert den Stackwirkungsgrad, welcher eine weitere wichtige Charakterisierungsgröße für Brennstoffzellensysteme darstellt:

$$\eta_{\mathrm{Stack}} = \eta_{\mathrm{Zelle}} \cdot u_{\mathrm{F_{System}}} \qquad \text{(Gl. 2.11)}$$

2.2 Brenngasaufbereitung

Die SOFC setzt Wasserstoff und Kohlenmonoxid elektrochemisch um. Als Brenngas eignen sich somit besonders Gasgemische, die reich an Wasserstoff und Kohlenmonoxid sind. Diese Gase werden von der Infrastruktur aktuell nicht bereitgestellt, weshalb im Allgemeinen das weitverbreitete Erdgasnetz genutzt wird. Über chemische Prozesse wird Erdgas innerhalb des Brennstoffzellensystems in ein Gas mit einem hohen Wasserstoff- und Kohlenmonoxidanteil gewandelt. Erdgas enthält, in Abhängigkeit von der Lagerstätte, nur geringe Konzentrationen an Schwefelwasserstoffen. Aus sicherheitstechnischen Gründen fügt der Gasversorger dem Erdgas jedoch schwefelhaltige Odorierungsmittel, meist Mercaptane und Thiophene, zu. Diese müssen vor der Verwendung des Erdgases aus selbigem entfernt oder zumindest auf eine Konzentration unter 2 ppm reduziert werden. Höhere Konzentrationen führen zu einer gesteigerten Alterung der Zelle [22]. Für die Entschwefelung stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Mit Hilfe eines Aktivkohlebetts lassen sich Schwefelwasserstoffe und Mercaptane aus dem Brenngas entfernen. Für die Entfernung von Thiophen ist eine vorherige Hydrierung zu Schwefelwasserstoff erforderlich. [23, S. 138-139]

Erdgas besteht zu über 85 mol-% aus Methan, weshalb die direkte elektrochemische Umsetzung im Stack ohne vorherige chemische Umwandlung durch den Einsatz geeigneter Anodenmaterialien denkbar ist. Die entsprechende Bruttoreaktion hat folgende Form:

$$\mathrm{CH_4} + 2\mathrm{O_2} \rightleftharpoons \mathrm{CO_2} + 2\mathrm{H_2O} \qquad \text{(Gl. 2.12)}$$

Erste Entwicklungsansätze für solche Anodenmaterialien basieren auf keramischen Mischleitern, wie beispielsweise dotiertem Titanoxid oder cer-dotiertem Zirkonoxid [24; 25]. Aufgrund des relativ geringen Entwicklungsstands dieser Materialien ist eine weitere Betrachtung dieses Ansatzes zum jetzigen Zeitpunkt jedoch nicht zielführend. Daher erfolgt die Aufbereitung des Erdgases üblicherweise durch einen Reformierungsprozess. Die drei wesentlichen Prozesse heißen partielle Oxidation (englisch: Partial Oxidation, POX), Wasserdampf-Reformierung und autotherme Reformierung.

Bei der **partiellen Oxidation** werden die im Erdgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe unter der Anwesenheit von Sauerstoff exotherm zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid zerlegt:

$$\mathrm{C_nH_{2n+2}} + \frac{\mathrm{n}}{2}\mathrm{O_2} \rightleftharpoons (\mathrm{n}+1)\mathrm{H_2} + \mathrm{nCO} \qquad \text{(Gl. 2.13)}$$

Typische Reformierungstemperaturen liegen im Bereich von 800 bis 1.000 °C. Bei diesem Prozess muss der Sauerstoffanteil im Brenngas präzise eingestellt werden, um eine Totaloxidation des Brenngases zu Wasserdampf und Kohlendioxid zu vermeiden [26]. Die Reaktion ist exotherm, weshalb auf eine externe Wärmequelle verzichtet werden kann. Ein Teil der Wärme kann vorteilhaft zur Aufheizung des Systems von Umgebungstemperatur auf Betriebstemperatur genutzt werden. Als Katalysatormaterial kommen Edelmetalle zum Einsatz.

Die **Wasserdampf-Reformierung** ermöglicht die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid:

$$\mathrm{C_nH_{2n+2}} + \mathrm{nH_2O} \rightleftharpoons (2\mathrm{n}+1)\mathrm{H_2} + \mathrm{nCO} \qquad \text{(Gl. 2.14)}$$

Die Reformierung läuft dabei im Allgemeinen oberhalb von 300 °C ab. Wie anhand der Reaktionsgleichung ersichtlich ist, werden pro Mol umgesetztem Kohlenwasserstoff mehr Mole Wasserstoff erzeugt als bei der partiellen Oxidation. Die elektrochemisch nutzbare Energiemenge nach der Reformierung ist bei der Wasserdampf-Reformierung somit größer, was sich vorteilhaft auf den Systemwirkungsgrad auswirkt. Dies begründet auch den verbreiteten Einsatz dieser Reformierungsart in SOFC-Systemen. Zusätzlich kommt die Wasserdampf-Reformierung mit Nickel, einem vergleichsweise preisgünstigen Katalysatormaterial, aus.
Die Wasserdampf-Reformierung läuft insbesondere bei höheren Kohlenwasserstoffen überaus schnell und vollständig ab [27]. Nach dem Prinzip von *Le Chatelier* verschiebt sich dabei das Reaktionsgleichgewicht mit steigender Temperatur und sinkendem Druck zunehmend auf die Produktseite. Ein gesteigerter Wasserdampfanteil bewirkt denselben Effekt.

$$\mathrm{CO} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2} \qquad \text{(Gl. 2.15)}$$

Zusätzlich führt eine Wasserdampferhöhung zu einer gesteigerten Wasserstoffproduktion über die parallel ablaufende Wassergas-Shift-Reaktion (vgl. Gl. 2.15).

Die **autotherme Reformierung** basiert auf einer Kopplung der partiellen Oxidation und der Wasserdampf-Reformierung. Die ablaufende exotherme partielle Oxidation versorgt dabei vorteilhaft die endotherme Wasserdampf-Reformierung mit der erforderlichen Wärmemenge. Der Reformer muss folglich nicht extern beheizt werden. Gleichzeitig steigt der Wasserstoffanteil im Austrittsgas im Vergleich zur partiellen Oxidation an, da die parallel ablaufende Wasserdampf-Reformierung zusätzlich Wasserstoff erzeugt. Die austretendende Energiemenge steigt im Vergleich zur allein ablaufenden partiellen Oxidation vorteilhaft an.

Für die Systemtechnik hat die Nutzung der partiellen Oxidation einen reduzierten Aufwand zur Folge, da auf eine energieintensive Wasserdampfbereitstellung und zusätzliche Komponenten, wie beispielsweise Verdampfer, verzichtet werden kann [26]. Der Einsatz der partiellen Oxidation ist folglich bei kleineren Systemen (< 1 kW_{el}) beliebt. Bei großen Systemen werden Wasserdampf-Reformer aufgrund der höheren bereitstellbaren Energiemenge bevorzugt.

2.3 Kohlenstoffbildungsproblematik

Die Reformierung des kohlenwasserstoffhaltigen Brenngases hat die Aufgabe, höhere Kohlenwasserstoffe zu zerlegen. Diese können bei hohen Temperaturen zerfallen und festen Kohlenstoff bilden. Die Problematiken bei der Entstehung von Kohlenstoffpartikeln sind zum einen die zunehmende Verstopfung von Zuleitungen und Brenngaskanälen, was den Druckverlust im System erhöht. Zum anderen löst sich der abgelagerte Kohlenstoff bei Temperaturen über 600 °C in der Nickelstruktur der Anode auf [28]. Dies bewirkt eine Ausdehnung der Nickelstruktur und einen Anstieg des elektrischen Widerstands der Brennstoffzelle [29; 30]. Die Folge ist eine Verschlechterung der Zellleistung und im schlimmsten Fall die Zerstörung der Nickelstruktur.

Die zwei bekanntesten Kohlenstoffbildungsreaktionen sind der spontane Zerfall von Kohlenwasserstoffen, im Folgenden am Beispiel des Methan-Zerfalls (Gl. 2.16) erläutert, und die Boudouard-Reaktion (Gl. 2.17) [31; 32]:

$$\mathrm{CH_4} \rightleftharpoons 2\mathrm{H_2} + \mathrm{C_{(s)}} \qquad \text{(Gl. 2.16)}$$

$$2\mathrm{CO} \rightleftharpoons \mathrm{CO_2} + \mathrm{C_{(s)}} \qquad \text{(Gl. 2.17)}$$

Das thermodynamische Gleichgewicht des Methan-Zerfalls verschiebt sich mit steigender Reaktionstemperatur auf die Produktseite. Der Ablauf ist jedoch kinetisch gehemmt, da die

Aktivierungsenergie dieses Prozesses groß ist. Temperaturen bis ca. 150 °C führen deshalb zu keinem Zerfall des Methans.
Das thermodynamische Gleichgewicht der Boudouard-Reaktion liegt bei Temperaturen unter 400 °C vollständig auf der Produktseite. Allerdings ist die Reaktion bei tiefen Temperaturen kinetisch gehemmt, was den Zerfall von Kohlenstoffmonoxid nur in Anwesenheit eines Katalysators ermöglicht [33, S. 322-327].

Um geeignete Maßnahmen zur Unterdrückung der Kohlenstoffbildung zu finden, ist es sinnvoll, sich zuerst mit dem thermodynamischen Gleichgewicht einer chemischen Reaktion auseinanderzusetzen. Chemische Reaktionen streben stets ein Minimum der Freien Enthalpie G aller beteiligten Reaktionspartner an. Die Änderung der Freien Enthalpie mit der Reaktionslaufzahl ξ_R, welche den Fortschritt einer Reaktion beschreibt, definiert die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$.

$$\Delta_R G = \left(\frac{dG}{d\xi_R}\right)_{p,T} = \sum_i \nu_i \mu_i^{ig}(T, p, x_i) = \sum_i \nu_i \left[\mu_{0i}^{ig}(T, p^0) + RT\ln\left(\frac{x_i p}{p^0}\right)\right] \qquad \text{(Gl. 2.18)}$$

Mit der Annahme eines idealen Gasgemischs ist die Freie Reaktionsenthalpie über das chemische Potential μ_i^{ig} ausdrückbar. Hierbei ist $\mu_{0i}^{ig}(T, p^0)$ das chemische Potential der Komponente i beim Standarddruck p^0. Für eine berechnete Freie Reaktionsenthalpie kleiner null läuft die Reaktion freiwillig in Richtung der Produkte ab. Eine Freie Reaktionsenthalpie größer null bewirkt das Gegenteil. Das chemische Gleichgewicht stellt sich für $\Delta_R G = 0$ ein, wodurch sich Gl. 2.18 zu

$$\ln \prod_i \left(\frac{x_i p}{p^0}\right)^{\nu_i} = \frac{-\sum_i \nu_i \mu_{0i}^{ig}(T, p^0)}{RT} \qquad \text{(Gl. 2.19)}$$

umstellen lässt [34, S. 469]. Mit der Definition der Gleichgewichtskonstante K

$$K = \prod_i \left(\frac{x_i p}{p^0}\right)^{\nu_i} \qquad \text{(Gl. 2.20)}$$

ist das chemische Gleichgewicht und somit die Gleichgewichtskonzentration aller Stoffe i bestimmbar. K wird dabei über

$$\mu_{0i}^{ig} = h_{0i}^{ig} - T \cdot s_{0i}^{ig} \qquad \text{(Gl. 2.21)}$$

und Gl. 2.19 aus Reinstoffdaten und der Reaktionstemperatur T bestimmt.

Da das thermodynamische Gleichgewicht innerhalb der SOFC durch verschiedene parallel ablaufende Reaktionen beeinflusst wird, muss für die genaue Betrachtung der Kohlenstoffbildung ein Simultangleichgewicht berücksichtigt werden. Dieses besteht aufgrund der An-

wesenheit von Methan, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff und Wasserdampf mindestens aus der Wasserdampf-Reformierung, der Wassergas-Shift-Reaktion und einer der beiden Kohlenstoffbildungsreaktionen. Die schrittweise Annäherung an die Kohlenstoffbildungsproblematik ist durch die Annahme eines idealen Gasgemischs bei der Gleichgewichtsberechnung sinnvoll. Zunächst ist dafür die Berechnung des Simultangleichgewichts bestehend aus der Wasserdampf-Reformierung und der Wassergas-Shift-Reaktion notwendig. Anschließend ist zu prüfen, ob thermodynamisch ein Potential für die Kohlenstoffbildung existiert. Dies ist der Fall, wenn die Freie Reaktionsenthalpie der Boudouard-Reaktion oder des spontanen Methanzerfalls einen negativen Wert annimmt. Für die betrachteten Kohlenstoffbildungsreaktionen sind deshalb die folgenden Bedingungen, welche zu festem Kohlenstoff führen, zu prüfen:

$$K_{\text{Boudouard}} > \frac{x_{CO_2} p^0}{x_{CO}^2 p} \qquad \text{(Gl. 2.22)}$$

$$K_{\text{Methan}} > \frac{x_{H_2}^2 p}{x_{CH_4} p^0} \qquad \text{(Gl. 2.23)}$$

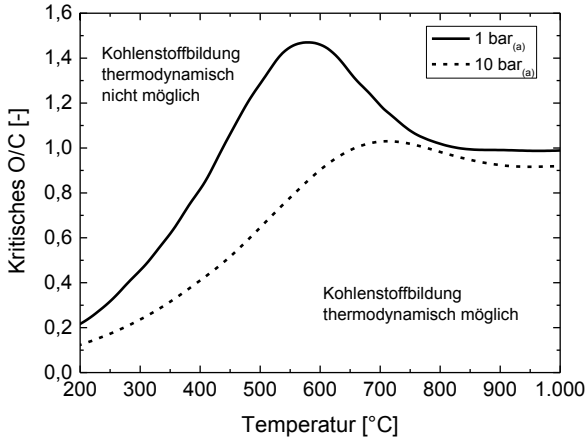


Abb. 2.3: Thermodynamisches Simultangleichgewicht für ein Methan-Wasserdampf-Gemisch

Eine thermodynamische Analyse ist in Abb. 2.3 für Methan als Brenngas gezeigt. Dabei werden verschiedene Reaktionstemperaturen und Drücke sowie die Zugabe von Wasserdampf betrachtet. Das Verhältnis von im Brenngas enthaltenem Sauerstoff zu Kohlenstoff wird dabei als Oxygen-to-Carbon-Verhältnis (O/C) bezeichnet:

$$O/C = \frac{\dot{n}_{CO} + 2 \cdot \dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{H_2O} + 2 \cdot \dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{CH_4} + \dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CO_2}} \qquad \text{(Gl. 2.24)}$$

Interessanterweise führt ein erhöhtes O/C-Verhältnis, in diesem betrachteten Fall gleichbedeutend mit einem erhöhten Wasserdampfanteil, zu einer Verringerung des Kohlenstoffbildungsrisikos. Bei O/C-Verhältnissen von über 1,6 lässt sich die Kohlenstoffbildung sogar unabhängig von der Temperatur vermeiden. Dieser Grenzwert ist auch experimentell nachgewiesen worden [35].
In der Praxis werden aus Sicherheitsgründen O/C-Verhältnisse von über zwei gefahren. Es ist auf eine geregelte Wasserdampfzugabe zu achten, da hohe O/C-Verhältnisse die Nernstspannung und somit die Brennstoffzellenleistung reduzieren [36]. Es ist anzumerken, dass veränderte Gaszusammensetzungen andere kritische O/C-Verhältnisse hervorrufen.

Der Zerfall von höheren Kohlenwasserstoffen zu festem Kohlenstoff kann bei hohen Temperaturen, wie sie beispielsweise im Stack vorzufinden sind, auch durch die Zugabe von Wasserdampf nicht sicher verhindert werden. Der Einsatz eines Vorreformers, in welchem sie zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid zerlegt werden, bleibt deshalb notwendig [37].

2.4 Reoxidationsproblematik

Die Verwendung von Nickel innerhalb der Anode bietet sich aufgrund der katalytischen Eigenschaften und elektrischen Leitfähigkeit an. Auch im Vorreformer ist der Einsatz von Nickel als Katalysatormaterial für die Wasserdampf-Reformierung beliebt. Problematisch wirkt sich die Anwesenheit von Sauerstoff bei hohen Temperaturen aus, was eine Oxidation des Nickels zur Folge hat:

$$2\mathrm{Ni} + \mathrm{O}_2 \rightleftharpoons 2\mathrm{NiO} \qquad \text{(Gl. 2.25)}$$

Dieser Prozess wird im Brennstoffzellenbereich auch Reoxidation genannt. Grund dafür ist der Herstellungsprozess der Anode. Für diesen wird aufgrund besserer Sintereigenschaften Nickeloxid statt Nickel eingesetzt. Die Reduktion zu Nickel erfolgt vor der ersten Inbetriebnahme über die Zufuhr von Wasserstoff [38]:

$$\mathrm{NiO_s} + \mathrm{H}_2 \rightleftharpoons \mathrm{Ni_s} + \mathrm{H_2O} \qquad \text{(Gl. 2.26)}$$

Dabei erhöht sich die Porosität der Anode, was zu einer gesteigerten katalytischen Oberfläche und somit zu einer besseren Brenngasumsetzung führt. Während des Betriebs und der Überströmung mit Brenngas verbleibt das Nickel im reduzierten Zustand. Ein Systemausfall oder Steuerungsfehler können den Sauerstoffpartialdruck auf der Anodenseite durch Undichtigkeiten oder den Sauerstoffionentransport von der Kathode zur Anode erhöhen. Der erhöhte Partialdruck bewirkt die Reoxidation des Nickels. Die Betriebstemperatur beeinflusst dabei zum einen den notwendigen Mindestsauerstoffpartialdruck, der für den Reoxidationsbeginn

notwendig ist. Zum andern wird der Reoxidationsgrad, gleichbedeutend mit dem Verhältnis zwischen der Massenzunahme durch den Sauerstoffeinbau und der maximal möglichen Massenzunahme bei vollständiger Oxidation, beeinflusst. Höhere Betriebstemperaturen reduzieren den Mindestsauerstoffpartialdruck und steigern den Reoxidationsgrad. Beispielsweise sind bei Temperaturen von 800 °C bereits Sauerstoffpartialdrücke von über 10^{-16} bar für eine Reoxidation ausreichend [18, S. 27]. Hingegen findet bei Temperaturen unter 300 °C auch unter der Anwesenheit von Luft praktisch keine Reoxidation mehr statt [18, S. 116-120; 39].

Neben der Betriebstemperatur beeinflussen der Volumenstrom sowie die Überströmzeit den Reoxidationsgrad. Hohe sauerstoffhaltige Volumenströme steigern das Sauerstoffangebot und somit den Reoxidationsgrad. Je länger die Anode einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ausgesetzt ist, desto höher ist der Reoxidationsgrad. Bei einem Luftvolumenstrom von 1,2 Nl/min und einer Betriebstemperatur von 800 °C reichen bei einer Zelle, welche aus 40 Vol.-% Nickel und 60 Vol.-% YSZ besteht, beispielsweise 30 min für eine vollständige Reoxidation des Gesamtstoffvolumens von 0,125 cm^3 aus. Durch eine Temperatursenkung auf 700 °C erhöht sich die Zeit auf 90 min [18, S. 65-71].

Experimente mit Wasserdampf-Gemischen zeigen, dass die Anwesenheit von Wasserdampf den Reoxidationsprozess ebenfalls begünstigt [40; 41]. Bei hohen Temperaturen (> 300 °C) besteht zudem die Möglichkeit, dass bereits reine Methan-Wasserdampf-Gemische, wie sie üblicherweise am Eintritt des Vorreformers vorzufinden sind, für eine Reoxidation des Nickels ausreichen [42; 43]. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass die Wasserdampf-Reformierung aufgrund der geringen katalytischen Aktivität im Temperaturbereich von 300 bis 400 °C kaum Wasserstoff erzeugt. Ist eine ausreichende Wasserstoffmenge vorhanden, sinkt die Reoxidationsneigung (vgl. Gl. 2.26). Aus der Literatur ist bekannt, dass die Zugabe von 0,3 beziehungsweise 0,6 Vol.-% Wasserstoff die Nickelreoxidation in reinem Wasserdampf bei 400 respektive 800 °C verhindert [44].

Geringe Zellspannungen wie sie bei hohen Stromstärken beziehungsweise Leistungen auftreten oder zu hohe Brenngasnutzungen begünstigen ebenfalls den Reoxidationsprozess. Grund dafür ist die Unterversorgung der Zelle mit Wasserstoff, was zu einem hohen Wasserdampfanteil und einem hohen Sauerstoffpartialdruck führt [45]. Zellspannungen von unter 600 mV sind als ein erstes Warnsignal für solch einen Prozess zu betrachten [46, S. 12].

Die Nickelreoxidation führt entgegen der Erwartungen nicht zur Ursprungsform des bei der Herstellung eingesetzten kompakten und dichten Nickeloxids. Es entsteht vielmehr eine neue Mikrostruktur mit einem ausgedehnten Volumen. Die Volumenzunahme führt zu steigenden mechanischen Spannungen, welche die Rissbildung im Elektrolyten fördern, die Zellleistung reduzieren, und die Zelle zerstören können [45; 47; 48; 49].

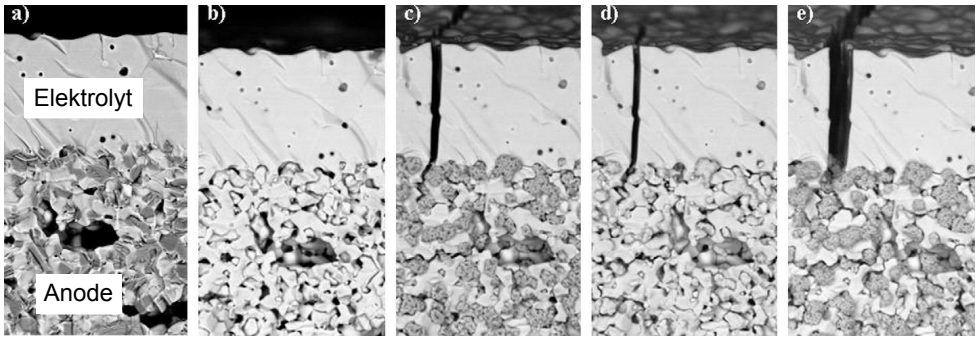


Abb. 2.4: Untersuchungen der mikrostrukturellen Veränderungen in Anode und Elektrolyt durch Redox-Zyklierung mittels Rasterelektronenmikroskop. (a) Ursprungszustand-Herstellung, (b) reduzierter Zustand, (c) reoxidierter Zustand, (d) re-reduzierter Zustand, (e) re-reoxidierter Zustand [50]

In Abb. 2.4 ist die Veränderung der Mikrostruktur einer anodengestützten Zelle über zwei Reduzierungs-Reoxidationszyklen gezeigt. Dabei wird die Zelle abwechselnd vollständig oxidiert und reduziert. Wie zu erkennen ist, stoppt die erneute Reduktion des reoxidierten Nickeloxids die Volumenzunahme nicht. Der Reoxidationsprozess führt demnach zu einer irreversiblen Volumenzunahme. Das Zellversagen ist folglich eine Frage der Reoxidationszyklenzahl. Zellen mit dicken Elektrolyten (bei gleichzeitig dünner Anode), wie dies bei elektrolytgestützten Zellen der Fall ist, können einer größeren Anzahl an Reoxidationszyklen schadenfrei widerstehen als solche mit einem dünnen Elektrolyten. Dies ist auf die größere mechanische Belastungsgrenze des dickeren Elektrolyten zurückzuführen [45]. Ab welchem Reoxidationsgrad eine Zelle reißt, hängt von der Temperatur, der Porosität und der mechanischen Verbindung zum Zellgehäuse ab. Mit steigender Temperatur und sinkender Porosität verringert sich der maximal tolerierbare Reoxidationsgrad. Bei einer Temperatur von 800 °C liegt die tolerierbare Grenze des Reoxidationsgrads im Bereich von 26 % [18, S. 71-77].

Um die Reoxidationsproblematik zu entschärfen, existieren Ansätze auf andere Materialen zurückzugreifen [51; 52; 53]. Als konkretes Beispiel sei ein Cermet aus Kupfer und Cerdioxid genannt. Diese Verbindung befindet sich jedoch im Versuchsstadium, weshalb der Nachweis der Langzeitstabilität noch nicht erbracht werden konnte. Die Aufbringung von Schutzschichten wird in der Literatur ebenfalls diskutiert. So wird beispielsweise an Nickel-Eisen-Verbindungen geforscht, welche durch die Bildung einer reversiblen und dichten Eisenoxidschicht das darunter liegende Nickel vor der Reoxidation schützen sollen [54]. Neben Material- und Schutzschichtlösungen existieren Ansätze, die Reoxidation der Zelle zuzulassen, die Folgen der Zellausdehnung jedoch zu verhindern. Dazu werden metallgestützte Zellen gebaut, die die reoxidationsbedingte Zellausdehnung vermeiden [55].

2.5 Stationäre SOFC-Systeme

Der Einsatz von SOFC-Systemen ist sowohl im stationären als auch im mobilen Bereich denkbar. Aufgrund der hohen Betriebs- und Abgastemperaturen zwischen 700 und 950 °C eignet sich die SOFC besonders für Anwendungen mit gleichzeitigem Strom- und Wärmebedarf. Im mobilen Bereich trifft dies teilweise auf den Einsatz in Schiffen, Zügen und LKWs zu. Für stationäre Anwendungen ist der Einsatz als BHKW oder zur stationären Energieversorgung mit Fernwärmeauskopplung denkbar. Vorstellbar sind Leistungsgrößen bis in den MW-Bereich hinein. Die gleichzeitige Nutzung der Elektrizität und Wärme lässt hohe Gesamtwirkungsgrade erwarten.

2.5.1 Grundsätzlicher Anlagenaufbau und Charakterisierung

Der reibungslose Betrieb einer SOFC erfordert verschiedene Anlagenkomponenten, wie beispielsweise Wärmeübertrager und Gebläse. Sie werden allgemein unter dem Begriff Anlagenperipherie (englisch: Balance of Plant, BoP) zusammengefasst. Grundsätzlich lässt sich die Anlagenperipherie eines SOFC-Systems in vier Bereiche einteilen: Die Luftversorgung, die Brenngasversorgung, die Abgasnachbehandlung und den elektrischen Bereich.

Der Bereich der Luftversorgung umfasst mindestens ein Luftgebläse und einen Luftvorwärmer. Das Luftgebläse ist für die Überwindung des im SOFC-System entstehenden Druckverlusts bei der Bereitstellung eines Luftmassenstroms notwendig. Der Luftsauerstoff wird für die exotherme elektrochemische Zellreaktion benötigt. Gleichzeitig führt er die elektrochemisch erzeugte Wärme aus dem System ab und ermöglicht die Verbrennung der elektrochemisch ungenutzten Brenngase im Nachbrenner. Über das Verhältnis zwischen dem zur elektrochemischen Umsetzung des Brenngases benötigten und dem auf der Kathodenseite vorhandenen Sauerstoffmolenstrom kann der Luftnutzungsgrad u_{ox} und der Luftüberschuss λ_{ox} berechnet werden:

$$u_{ox} = \frac{\frac{I_{ges}}{z_e \cdot F \cdot 2}}{[\dot{n}_{O_2}]_{\text{Kathode Ein}}} \qquad \text{(Gl. 2.27)}$$

$$\lambda_{ox} = \frac{1}{u_{ox}} \qquad \text{(Gl. 2.28)}$$

Der Luftvorwärmer heizt die Luft vor dem Eintritt in den Stack vor. Dies ist erforderlich, um die Temperaturgradienten am Stackeintritt zu reduzieren. Hohe Gradienten führen zu einer unterschiedlich starken Ausdehnung des Stackmaterials (Keramik vs. Stahl) und zu starken Verformungen. Die entstehenden thermomechanischen Spannungen verursachen unter an-

derem Schäden an dem eingesetzten Dichtungs- und Zellmaterial. Damit bei einer vorgegebenen Temperaturdifferenz zwischen Kathodeneintritt und -austritt eine ausreichende Stackkühlung erfolgen kann, werden hohe Luftüberschüsse, typischerweise zwischen vier und zehn, benötigt. Das Luftgebläse stellt deshalb den größten elektrischen Eigenverbraucher innerhalb des Systems dar.

Der Bereich der Brenngasversorgung umfasst beim Einsatz von Erdgas eine Entschwefelungseinheit, ein Brenngasgebläse und einen Vorreformer. Auf das Brenngasgebläse kann verzichtet werden, wenn der Überdruck des Leitungsnetzes für die Durchströmung des Systems ausreichend hoch ist. Auf die Entschwefelungseinheit kann bei der Nutzung von schwefelfreien Brenngasen verzichtet werden. Der Reformer kann, wie in Kapitel 2.2 bereits erläutert, aus einem unbeheizten Reformer mit partieller Oxidationsreformierung, einem beheizten Wasserdampf-Reformer oder einem autotherm betriebenen Reformer bestehen.
Die Verwendung eines Wasserdampf-Reformers erfordert einen zusätzlichen Verdampfer. Der erzeugte Wasserdampf wird mit dem Brenngasstrom vermischt und in den Reformer geleitet. Die erforderliche Reaktionswärme lässt sich von außen, beispielsweise über den Abluftstrom der Brennstoffzelle, bereitstellen. Um die notwendige Reformierungswärme zu verringern, wird in der Praxis zusätzlich eine stackinterne Reformierung angewendet. Dabei wird im Vorreformer nur ein Teil des Brenngases, meist ca. 10 bis 30 %, reformiert. Der unreformierte Teil wird innerhalb der Brennstoffzelle durch die verwendete Nickel-Anode katalytisch umgesetzt. Ein weiterer Vorteil dieses Vorgehens ist die entstehende Reformierungskühlung innerhalb der Brennstoffzelle, welche durch die endotherm ablaufende Wasserdampf-Reformierung erfolgt. Der dementsprechend verringerte Kühlluftbedarf reduziert die Verdichterarbeit im System, was sich positiv auf den Systemwirkungsgrad auswirkt [56].

Für die Abgasnachbehandlung ist ein Nachbrenner notwendig. Dieser verbrennt die in der SOFC nicht umgesetzten Brenngase. Die entstehende Wärme lässt sich zur Luftvorwärmung, Reformerbeheizung und zur Wärmeauskopplung verwenden. Der Nachbrenner muss aus Sicherheitsgründen das im Abgas enthaltene Kohlenmonoxid vollständigen oxidieren. Dafür muss eine ausreichend hohe Temperatur und Verweilzeit im Nachbrenner vorliegen. Ohne diese Bedingungen sind die gesetzlichen Grenzwerte des Kohlenmonoxidausstoßes, welche derzeit zwischen 50 und 80 mg/Nm^3 liegen, nicht einzuhalten [57]. Die genannten Emissionsgrenzwerte beziehen sich auf einen Sauerstoffvolumengehalt von 3 % im Abgas.

Der elektrische Bereich umfasst neben der Regelungstechnik die Messtechnik und die Netzeinspeisung. Für die Netzeinspeisung ist ein Wechselrichter erforderlich, der den erzeugten Gleichstrom in Wechselstrom umrichtet. Die Wirkungsgrade solcher Wechselrichtereinheiten liegen oberhalb von 90 %. So besitzt beispielsweise der entwickelte Wechselrichter „Hydro Boy 4500“ der Firma SMA Technologie AG einen Wirkungsgrad von 94 % [58].

Für die Charakterisierung und den Vergleich von SOFC-Systemen existieren zwei Kennwerte, die die Güte eines SOFC-Systems beschreiben. Der elektrische Analgenwirkungsgrad η_{el} beschreibt das Verhältnis der vom Gesamtsystem abgegebenen elektrischen Nettonutzleistung $P_{el\ AC\ Netto}$ zu der in das System eingeströmten Brenngasleistung. Die Nettonutzleistung umfasst die vom Stack produzierte Leistung abzüglich des Leistungsbedarfes der Peripherie. Die Brenngasenergie wird in Deutschland üblicherweise auf den unteren Heizwert ΔH_u bezogen, was mögliche Kondensationswärmegewinne im System nicht einschließt:

$$\eta_{el} = \frac{P_{el\ AC\ Netto}}{\dot{m}_F \cdot \Delta H_u} \qquad \text{(Gl. 2.29)}$$

Der thermische Wirkungsgrad η_{th} setzt die vom System abgegebene nutzbare Wärmeleistung $P_{th\ Netto}$ zu der einströmenden Brenngasleistung in Beziehung:

$$\eta_{th} = \frac{P_{th\ Netto}}{\dot{m}_F \cdot \Delta H_u} \qquad \text{(Gl. 2.30)}$$

Der Gesamtwirkungsgrad η_{ges} setzt sich aus der Addition des elektrischen und thermischen Wirkungsgrads zusammen.

2.5.2 Anlagenkonzept – 20 kW_{el} System

Hauptgegenstand dieser Arbeit ist ein am Forschungszentrum Jülich entwickeltes und errichtetes 20 kW_{el} System. Das System besteht aus einem Wärmeübertrager, einem Verdampfer, einer Pumpe, einem Luftgebläse und vier Integrierten Modulen. Ein Integriertes Modul umfasst vier Unterkomponenten: Den Stack, Nachbrenner, Luftvorwärmer und Reformer (siehe Abb. 2.5). Die modulare Bauweise ermöglicht einen kompakten Systemaufbau. Die Integration aller Hochtemperaturkomponenten in einem Modul reduziert und vereinfacht die Isolierungsarbeiten. Zudem lassen sich teure Hochtemperaturrohrleitungen zwischen den Modulkomponenten vermeiden. Die wärmeabgebende Oberfläche wird durch die integrierte Bauweise stark verkleinert. Dies wirkt sich positiv auf die entstehenden Wärmeverluste aus, die insbesondere bei Systemen mit einer kleinen Leistungsgröße den thermischen Wirkungsgrad negativ beeinflussen.

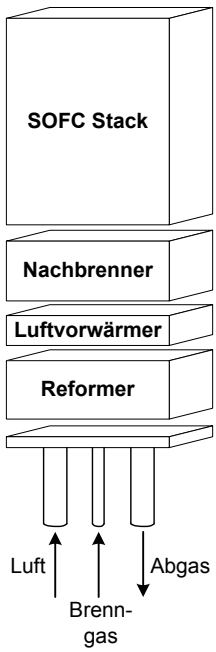


Abb. 2.5: Integriertes Modul

Ein vereinfachtes Fließbild des Gesamtsystems ist in Abb. 2.6 gezeigt. Auf ein Brenngasgebläse kann aufgrund des ausreichenden Leitungsdrucks verzichtet werden. Die Anlage ist für einen Erdgasbetrieb konzipiert, weshalb eine Entschwefelungseinrichtung benötigt wird. Der Stack eines Integrierten Moduls besteht aus 36 Zellen. Bei den eingesetzten Zellen handelt es sich um planare anodengestützte Zellen mit einer aktiven Zellfläche von 360 cm^2. Ein Stack ist für eine Nennleistung von 5 kW_{el} konzipiert. Die Auslegungsstromdichte von 0,515 A/cm^2 korreliert mit einer Zellspannung von 0,8 V [9].

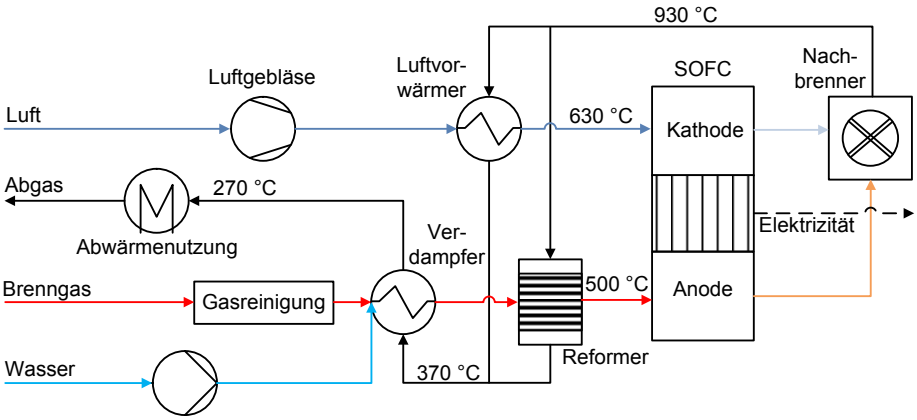


Abb. 2.6: Vereinfachtes Fließbild des am Forschungszentrum Jülich entwickelten 20 kW_{el} Systems

Im Nennlastfall strömen insgesamt 167 kg Luft pro Stunde in das System ein. Bevor der Luftstrom in den Stack eintritt wird er durch einen Luftvorwärmer auf ca. 630 °C erwärmt. Innerhalb des Stacks verteilt sich die Luft auf alle Zellen. Die Luftkühlung ermöglicht eine konstante Betriebstemperatur von 750 °C. Für die Brenngasaufbereitung wird eine Wasserdampf-Reformierung verwendet. Der benötigte Wasserdampf wird in einem abgasbeheizten Verdampfer erzeugt und mit dem Brenngasstrom gemischt. Das sich einstellende O/C-Verhältnis liegt bei 2,2. Die höheren Kohlenwasserstoffe des Brenngas-Wasserdampf-Gemischs werden in einem beheizten Vorreformer zerlegt, was die Kohlenstoffbildungsgefahr senkt. Das entstehende Brenngasgemisch tritt mit 500 °C in den Stack ein.
Im Stack werden 70 % des Brenngases elektrochemisch umgesetzt. Das restliche Brenngas wird im Nachbrenner verbrannt. Das Abgas mit einer Temperatur von ca. 930 °C wird für die Beheizung des Vorreformers, des Luftvorwärmers und anschließend zur Bereitstellung der Verdampfungswärme genutzt.

Der elektrische Nettowirkungsgrad erreicht im Auslegungsfall 41 % (Gl. 2.29 bezogen auf den unteren Heizwert). Der thermische Wirkungsgrad beläuft sich auf 35 % (Gl. 2.30 bezogen auf den unteren Heizwert). Der Gesamtwirkungsgrad beträgt somit insgesamt 76 %. [9]

2.6 Anodenabgasrezyklierung

Der elektrische Wirkungsgrad eines SOFC-Systems wird maßgeblich durch die Brenngasnutzung bestimmt. Hohe Brenngasnutzungen steigern den Brenngasanteil, welcher in elektrischen Strom gewandelt wird. Gleichzeitig reduzieren sie die im Nachbrenner verfügbare chemische Energie. Durch Gleichverteilungseffekte und Alterungserscheinungen sind Brenngasnutzungen im Stack von 85 % kaum zu überschreiten (vgl. Kapitel 2.1).
Die Rezyklierung von Anodenabgas bietet die Möglichkeit, die Brenngasnutzung im System zu erhöhen. Gleichzeitig kann die Brenngasnutzung im Stack konstant gehalten werden. Um diesen Effekt verstehen zu können, ist es sinnvoll, sich zuerst mit der Funktionsweise der Anodenabgasrezyklierung auseinanderzusetzen.

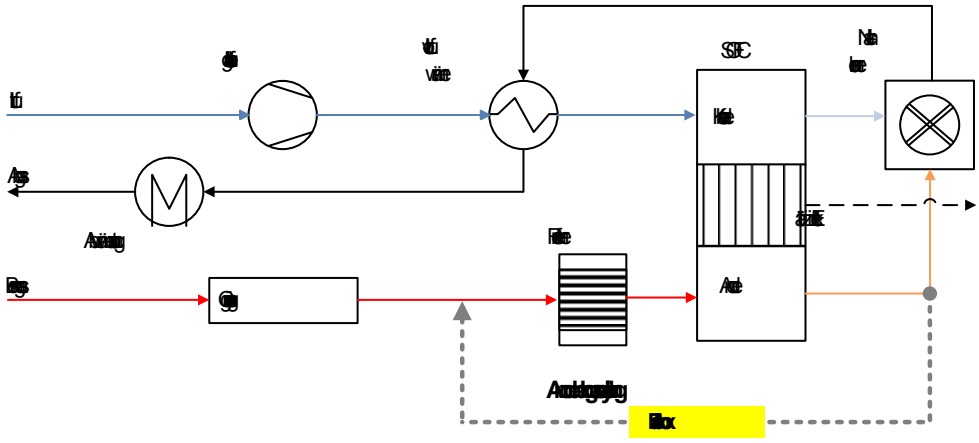


Abb. 2.7: Fließbilddarstellung zur Erklärung der Funktionsweise einer Anodenabgasrezyklierung

Abb. 2.7 zeigt die grundsätzliche Funktionsweise einer Anodenabgasrezyklierung. Am Anodenaustritt wird ein Teil des Abgases zurück zum Reformereintritt geführt. Aufgrund der unterschiedlichen Druckniveaus zwischen Reformereintritt und Anodenaustritt ist dafür eine Druckerhöhungseinheit (dargestellt durch die Blackbox in Abb. 2.7) notwendig. Die Brenngasmenge, welche zum Nachbrenner strömt, reduziert sich durch die Rezyklierung entsprechend. Das Anodenabgas enthält in Abhängigkeit von der Stackbrenngasnutzung elektrochemisch nicht umgesetzten Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Zusätzlich befinden sich die elektrochemisch erzeugten Produktgase (Wasserdampf und Kohlendioxid) im Anodenabgas. Der Sinn der Anodenabgasrezyklierung besteht darin, die Dampferzeugung für die Brenngasreformierung zu vermeiden und die in das System einströmende Brenngasmenge um die rezyklierte Brenngasmenge zu reduzieren. Die Folge ist eine höhere Systembrenngasnut-

zung bei einer konstanten Stackbrenngasnutzung. Um diesen Effekt mathematisch beschreiben zu können, ist die Einführung zweier Kennwerte erforderlich.

Die Rezyklierrate RR beschreibt das Verhältnis zwischen dem zurückgeführten Massenstrom $\dot{m}_{RR}$ und dem insgesamt aus dem Stack austretenden Anodenabgasmassenstrom $\dot{m}_{AG}$:

$$RR = \frac{\dot{m}_{RR}}{\dot{m}_{AG}} \qquad \text{(Gl. 2.31)}$$

Die Brenngasnutzung im System $u_{F_{System}}$ lässt sich über die Massenbilanz des Brenngases innerhalb der Rezyklierschleife bestimmen [19]:

$$u_{F_{System}} = \frac{u_{F_{Stack}}}{1 - RR \cdot (1 - u_{F_{Stack}})} \qquad \text{(Gl. 2.32)}$$

Der Anteil des nicht im Stack umgesetzten Brenngases wird über den Ausdruck $(1 - u_{F_{Stack}})$ beschrieben. Multipliziert mit der Rezyklierrate ergibt sich der Brenngasstromanteil, welcher zum Stack zurückgeströmt wird. Die insgesamt dem System zugeführte Brenngasmenge reduziert sich folglich um den Ausdruck $RR \cdot (1 - u_{F_{Stack}})$. Die Systembrenngasnutzung hängt somit von Rezyklierrate und Brenngasnutzung im Stack ab.

Die Literatur zeigt, dass eine verbesserte systemseitige Brenngasnutzung, welche durch eine Anodenabgasrezyklierung realisiert wird, den elektrischen Wirkungsgrad um bis zu 16 Prozentpunkte steigert [59; 60]. Darüber hinaus hat die Anodenabgasrezyklierung den Vorteil, dass neben Brenngas auch der elektrochemisch erzeugte Wasserdampf rezykliert wird. In Verbindung mit dem frisch eingeströmten Brenngas lässt er sich für die Wasserdampf-Reformierung verwenden. Während des Betriebs kann somit auf eine aufwendige Wasseraufbereitung und externe Verdampfung verzichtet werden. Die Kohlenstoffbildung im Reformer muss dabei durch eine ausreichende Rezyklierung von Wasserdampf vermieden werden. Es muss folglich eine Mindestrezyklierrate existieren. Exakte Werte für solch eine Rate sind in der Literatur nicht verfügbar. Es wurde jedoch gezeigt, dass eine Anodenabgasrezyklierung die Kohlenstoffbildungsgefahr tendenziell verringert [61]. Begründen lässt sich dies durch die Wasserdampf-, Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidanteile im Rezyklat, welche das Gleichgewicht der Kohlenstoffbildungsreaktionen (vgl. 2.16, 2.17) zunehmend auf die Eduktseite verschieben.

Hohe Rezyklierraten sind jedoch nicht ausschließlich vorteilhaft. Durch die Rezyklierung steigt bei konstanter Brenngaszufuhr und Stromstärke der Wasserdampfpartialdruck am Stackeintritt an. Dadurch reduzieren sich die Nernstspannung und somit die erzielbare Ausgangsleistung [59]. Die verringerte Zellspannung erhöht die Wärmeproduktion des Stacks. Es ist zu erwarten, dass sich dadurch der zur Kühlung notwendige Luftmassenstrom vergrößert. Neben der erhöhten Leistung des Luftgebläses steigt der Eigenbedarf des Systems

durch die elektrische Antriebsleistung der Druckerhöhungseinheit in der Rezyklierschleife zusätzlich an. Darüber hinaus wurde in der Literatur festgestellt, dass sich während der Vorreformierung im Reformer der kinetisch bedingte Abstand zum chemischen Gleichgewicht durch eine Rezyklierung verkleinert [62]. Der Vorreformierungsgrad steigt entsprechend an, was eine reduzierte interne Reformierung zur Folge hat. Der fehlende Kühlungseffekt der Reformierungsreaktion im Stack muss ebenfalls durch einen erhöhten Kühlluftbedarf ausgeglichen werden. Eine reduzierte Zellspannung sowie ein erhöhter Luftbedarf reduzieren die Nettoleistung des Systems und dementsprechend den elektrischen Wirkungsgrad. Aufgrund der höheren Brenngasnutzung im System sinkt zudem die dem Nachbrenner zur Verfügung gestellte Brenngasmenge. Es ist zu erwarten, dass die reduzierte Wärmeleistung des Nachbrenners den thermischen Wirkungsgrad negativ beeinflusst.

Der Vergleich der Vor- und Nachteile zeigt, dass die Rezyklierrate den Wirkungsgrad sowohl positiv als auch negativ beeinflussen kann. Es muss demnach eine optimale Rezyklierrate existieren. Sie ist von dem Zellspannungsabfall, dem Leistungsbedarf der Drückerhöhungseinheit und des Luftgebläses sowie von der Brenngasnutzung abhängig. Sie ist somit teilweise als systemabhängig zu definieren. Dabei darf die Mindestrezyklierrate zur Kohlenstoffbildungsvermeidung nicht unterschritten werden. Peters et al. [59] untersuchte in diesem Zusammenhang 220 verschiedene Systeme und zeigte, dass allgemein eine Rezyklierrate von 70 % und Brenngasnutzungen im Stack zwischen 60 und 80 % die höchsten elektrischen Wirkungsgrade erwarten lassen. Lee et al. [63] führte ebenfalls Simulationen eines SOFC-Systems durch. Er zeigte, dass der elektrische Wirkungsgrad bei einer möglichst geringen Rezyklierrate am höchsten ist. Dabei nahm er eine konstante Brenngasnutzung im Stack von 85 % an. Saebea et al. [64] analysierte ein mit Ethanol betriebenes SOFC-System. Seine Ergebnisse verdeutlichen, dass der elektrische Wirkungsgrad neben der Rezyklierrate von der Brenngasnutzung im Stack abhängig ist. Bei geringen Brenngasnutzungen steigt der elektrische Wirkungsgrad durch eine steigende Rezyklierrate an. Der thermische Wirkungsgrad sinkt gleichzeitig ab. Bei hohen Brenngasnutzungen im Stack verhält es sich umgekehrt. Seine Simulationen deuten einen maximalen elektrischen Wirkungsgrad bei einer Brenngasnutzung im Stack von 90 % und einer Rezyklierrate von 40 % an. Jia et al. [65] folgert aus seinem Simulationsmodell, dass mit steigender Rezyklierrate der elektrische Wirkungsgrad ansteigt. Der Brenngasnutzungseinfluss im Stack wurde dabei nicht betrachtet.

Zusammenfassend deutet die Mehrzahl der Simulationsergebnisse darauf hin, dass zur Erreichung des maximalen elektrischen Wirkungsgrads eine möglichst geringe Rezyklierrate in Kombination mit einer hohen Brenngasnutzung im Stack erforderlich ist.

Tabelle 2.1: Übersicht vorhandener SOFC-Systeme mit Anodenabgasrezyklierung

Entwickler	P_{el} [kW]	U_Z [V]	RR [%]	$u_{F_{Stack}}$ [%]	$u_{F_{System}}$ [%]	η_{el} [%]
AVL List GmbH [66]	5 (netto)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	>50
CUTEC-Institut [67; 68]	0,86 (brutto)	0,69	~55	~70	~84	57 (brutto)
Pacific Northwest National Laboratory [56]	1,7 (DC, netto)	k.A.	85	60	91	56,6 (DC, netto)
Versa Power [69]	58,96 (brutto)	0,819	k.A.	k.A.	81	64 (brutto)
VTT Technical Research Centre [70]	7,1 (AC, netto)	0,78	k.A.	k.A.	80	43 (AC, netto)

Tabelle 2.1 zeigt eine Zusammenfassung der realisierten SOFC-Systeme mit Anodenabgasrezyklierung. Interessanterweise geben die meisten Systembetreiber die Rezyklierrate und die Brenngasnutzung im Stack nicht an. Eine mögliche Erklärung dafür ist die Messung der Rezyklierrate. Sie ist als komplex zu bezeichnen, da sich die Zusammensetzung des Rezyklats mit der Temperatur, der Brenngasnutzung und der in das System einströmenden Brenngasmischung ändert. Die Systembrenngasnutzung ist dagegen durch die Vorgabe des elektrischen Stroms und die in das System eingeströmte Brenngasmenge berechenbar. Sie wird deshalb auch von den meisten Systembetreibern angegeben und bewegt sich zwischen 80 und 91 %. Die Realdaten demonstrieren, dass elektrische Wirkungsgrade von ca. 60 % mit einer Anodenabgasrezyklierung realisierbar sind.

Aus den Erkenntnissen der Literatur kann geschlussfolgert werden, dass eine Anodenabgasrezyklierung den elektrischen Wirkungsgrad verbessern, aber auch verschlechtern kann. Eine Analyse der Rezyklierrate und Brenngasnutzung im Stack in Abhängigkeit vom Gesamtsystem ist für die Erreichung des maximalen elektrischen Wirkungsgrads erforderlich. Dabei ist eine systemseitige Brenngasnutzung von über 80 % anzunehmen. Gleichzeitig muss die Rezyklierrate über einer Mindestrezyklierrate liegen, welche die Kohlenstoffbildung verhindert.

2.6.1 Druckerhöhungseinheit

Für die Anodenabgasrezyklierung ist eine Druckerhöhungseinheit erforderlich, welche die Druckverluste der Komponenten und Leitungen in der Rezyklierschleife ausgleicht. Die Verluste sind von der Strömungslänge, der Strömungsgeschwindigkeit sowie von der Dichte des Anodenabgases abhängig. Die Druckerhöhungseinheit wird aufgrund der Anodenabgastemperatur von ca. 700 °C thermisch stark belastet. Ein Wärmeübertrager, welcher zwischen

Anodenaustritt und Druckerhöhungseinheit positioniert ist, kann die Abgastemperatur reduzieren. Dabei ist zu beachten, dass eine Mindesttemperatur, welche der Taupunkttemperatur des Anodenabgases entspricht, nicht unterschritten werden darf. Andernfalls kondensiert der einerseits für die Kohlenstoffbildungsvermeidung und andererseits für die Wasserdampfreformierung notwendige Wasserdampf aus.
Der Einsatz von Schmier- und Kühlmitteln, welche in direktem Kontakt mit dem Brenngasstrom stehen, ist auf ein Minimum zu reduzieren, da sie bei hohen Temperaturen zerfallen und den Abgasstrom verunreinigen. Dichtungen, welche über eine Erhöhung des Strömungswiderstands abdichten (beispielsweise Labyrinthdichtungen), sind aus sicherheitstechnischen Gründen zu vermeiden. Solche Dichtungen stellen eine potentielle Leckagequelle dar. Bei einem Überdruck im System strömen über solche Dichtungen kleine Mengen an Brenngas in die Umgebung. Zusammen mit Luftsauerstoff entsteht dabei eine zündfähige Mischung. Auch ein Unterdruck im System ist beim Einsatz von Dichtungen kritisch zu sehen, da Luftsauerstoff in das System strömen kann. Die Folge wäre eine zündfähige Mischung im System. Darüber hinaus erhöht der Luftsauerstoff die Reoxidationsneigung der Anode.
Die, hinsichtlich der oben genannten Punkte, ideale Druckerhöhungseinheit für eine Anodenabgasrezyklierung ist hermetisch dicht und benötigt keine Schmiermittel. Zusätzlich ist sie bei hohen Temperaturen betreibbar und erzeugt eine ausreichende Druckerhöhung.

2.6.1.1 Gebläse

Zurzeit existiert am Markt kein Gebläse, welches alle Anforderungen an eine Druckerhöhungseinheit eines SOFC-Systems erfüllt. Dies ist vor allem auf den Einsatz von Dichtungen und Schmiermitteln sowie auf die hohe Anodengastemperatur zurückzuführen.

Membranverdichter erfüllen einen Großteil der Anforderungen. Sie bestehen aus einer Membran, welche fest mit dem Arbeitsvolumen verschraubt wird, was etwaige Dichtungen überflüssig macht (vgl. Abb. 2.8). Leckagen sind deshalb nicht zu erwarten. Durch einen Kolben wird die Membran auf und ab bewegt. Dadurch entstehen Raumvergrößerungen und Verkleinerungen, welche das Gas ansaugen und verdichten. Die zyklische Arbeitsweise dieser Bauart lässt pulsierende Druckstöße und somit auch pulsierende Massenströme entstehen. Die Auswirkungen der

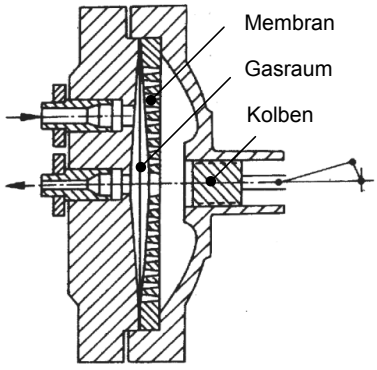


Abb. 2.8: Darstellung eines Membranverdichters [71, P26]

Pulsation auf den Brennstoffzellenbetrieb sind in der Literatur nicht behandelt worden. Am Markt existieren Membranverdichter, die Gastemperaturen von bis zu 240 °C ermöglichen. Beispielsweise ist hier die N 0100 ST.26 E der Firma KNF zu nennen [72]. Die geringe maximale Gaseintrittstemperatur erfordert den Einsatz eines Wärmeübertragers zur Abkühlung des Anodenabgases.

Eine weitere Möglichkeit auf Dichtungen zu verzichten, stellen hermetische Gebläse dar. Die Besonderheit dieser Baugruppe ist die Kupplungsart. Eine Magnetkupplung ermöglicht die Auflösung der festen Verbindung zwischen Welle und Antrieb. Wie in Abb. 2.9 zu erkennen ist, umgibt ein Spalttopf die Antriebswelle. Der Spalttopf trennt den Gasraum hermetisch von der Umgebung und dem Motor ab. Auf der Welle ist ein Permanentmagnet angebracht, der durch einen äußeren Rotor, welcher ebenfalls mit einem Magneten versehen ist, angetrieben wird. Durch den Einsatz von Magnetkupplungen sind Gebläse, welche über eine Welle angetrieben werden, zumindest theoretisch im SOFC Bereich einsetzbar.

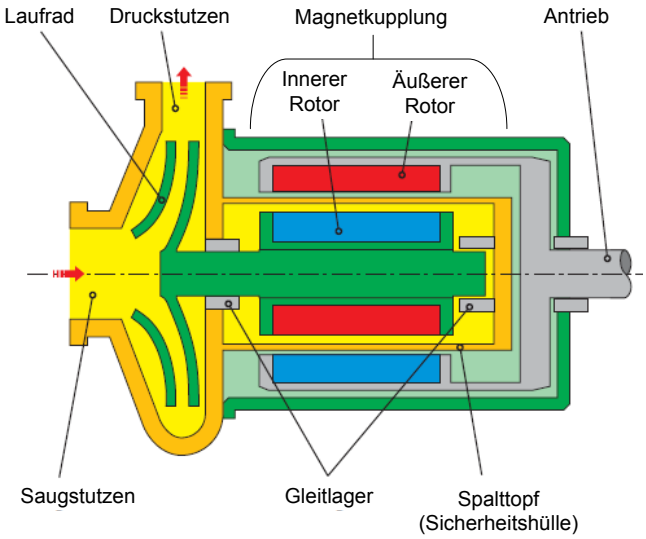


Abb. 2.9: Schematische Darstellung eines Verdichters mit Magnetkupplung [73]

Die kontinuierliche Betriebsweise schließt Pulsationen aus. Allerdings muss im Vergleich zum direkten Wellenantrieb mit einem Wirkungsgradverlust gerechnet werden, da durch den magnetischen Antrieb ein Schlupf zwischen äußerem und inneren Rotor entsteht. Dieser verringert sich durch den Einsatz nichtmetallischer Spalttöpfe [74, S. 9]. Nachteilig wirken sich Temperaturen von über 300 °C aus, da sie zu einem irreversiblen Verlust der Magnetisierung führen.

Am Markt sind solche Gebläse vereinzelt verfügbar. Beispielsweise bietet die Firma Vacuvane, eine Tochterfirma der amerikanischen Airtech West, einen Seitenkanalverdichter mit Magnetkupplung an [75]. Die maximale Gaseintrittstemperatur beträgt 170 °C, weshalb auch hier der Einsatz eines Wärmeübertragers erforderlich ist.

Die Temperaturanforderung von 700 °C kann aktuell keines der kommerziell verfügbaren Gebläse erfüllen. Es existieren jedoch vereinzelt Prototypen, die speziell für SOFC-Systeme entwickelt werden. Als Beispiel sei hier die Firma CAP in Japan genannt, welche den „Super High Speed Recirculator“ anbietet. Dieser soll Gaseintrittstemperaturen von 950 °C erlauben sowie einen Wirkungsgrad von über 60 % ermöglichen [76; 77]. Gleichzeitig soll die notwendige Dichtigkeit gewährleistet werden. Über den Einsatz von Schmier- und Kühlmitteln lassen sich keine Informationen finden.
Die Firma AVL List GmbH nutzt in ihrem SOFC-System ein selbstentwickeltes Gebläse für die Förderung des heißen Anodenabgases [66]. Das Gebläse an sich und die dort verbauten Lager müssen aufgrund der hohen Anodenabgastemperatur über einen Ölkreislauf gekühlt werden. Die Anodenabgastemperatur am Gebläseaustritt reduziert sich entsprechend stark, was zu einem ungenutzten Wärmeaustrag aus dem System führt.
Versa Power nutzt in seinem SOFC-System ebenfalls ein selbstentwickeltes Gebläse. Dieses ist für Gastemperaturen von 700 °C konzipiert [78]. Informationen über den Gebläseaufbau, das Kühlkonzept und die Lebensdauer der vorgestellten Prototypen sind nicht bekannt.

Gebläse, welche den Einsatz eines Wärmeübertragers zur Einhaltung der maximalen Gebläseeintrittstemperatur erfordern, werden im Folgenden als Niedertemperaturgebläse definiert. Als Hochtemperaturgebläse werden solche bezeichnet, die Gaseintrittstemperaturen von über 600 °C erlauben und folglich ohne einen zusätzlichen Wärmeübertrager auskommen.

Es ist festzuhalten, dass grundsätzlich der Betrieb einer Anodenabgasrezyklierung innerhalb eines SOFC-Systems mittels eines Gebläses möglich ist. Durch den Gebrauch eines Wärmeübertragers sind Niedertemperaturgebläse in Form eines Membranverdichters oder eines kontinuierlich arbeitenden magnetgekuppelten Gebläses denkbar. Hochtemperaturgebläse, welche speziell für den SOFC-Betrieb entwickelt werden, befinden sich aktuell im Prototypenstadium. Langezeittests bezüglich der zu erwartenden Lebensdauer und Dichtigkeit stehen noch aus.

2.6.1.2 Ejektoren

Neben dem Einsatz von Gebläsen werden im SOFC-Bereich auch Ejektoren als Druckerhöhungseinheit diskutiert. Sie besitzen den Vorteil, dass sie ohne drehende Teile und somit ohne Lager, Dichtungen und Schmiermittel auskommen. Die maximalen Betriebstemperatu-

ren werden durch den Werkstoff vorgegeben, was beim Einsatz von Stahl die Rezyklierung des 700 °C heißen Abgases erlaubt. Ejektoren erfüllen somit alle Anforderungen, die an eine Druckerhöhungseinheit eines SOFC-Systems gestellt werden.

Die Funktionsweise eines Ejektors beruht auf der Impulserhaltung. Ein Treibstrom, auch Primärstrom genannt, wird durch einen dem Ejektor vorgeschalteten Verdichter auf ein hohes Druckniveau komprimiert. Der hohe Druck wird im Ejektor über eine Düse in eine hohe Geschwindigkeit gewandelt. Bei kompressiblen Medien werden zur Maximierung der Impulskraft Lavaldüsen eingesetzt, welche die Erzeugung einer Überschallströmung ermöglichen [79, S. 34]. Der Primärstrom tritt mit der hohen Geschwindigkeit in die Saugkammer des Ejektors ein (vgl. Abb. 2.10). Dort findet über Scherspannungen die Impulsübertragung auf den Saugstrom, auch Sekundärstrom genannt, statt. Dieser wird durch den Impuls beschleunigt und in die Mischkammer des Ejektors gesaugt. Im Allgemeinen verfügt der Ejektor am Mischkammeraustritt über einen Diffusor, welcher die Geschwindigkeit des Mischstroms durch eine Vergrößerung des Strömungsquerschnitts in eine Druckerhöhung des Mediums wandelt.

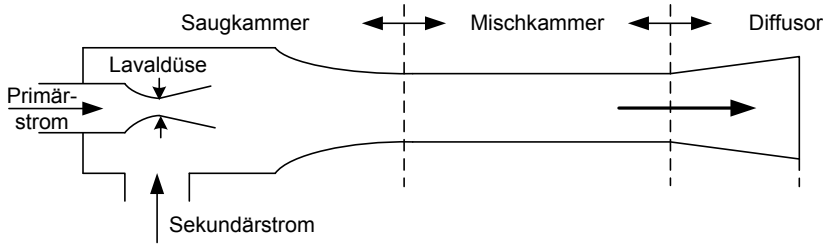


Abb. 2.10: Vereinfachte Schnittdarstellung eines Ejektors mit einer Lavaldüse

In der Literatur wurde gezeigt, dass der Einsatz von Düsen, welche keine Überschallströmung ermöglichen, zu geringen Rezyklierraten führt [80]. Dadurch besteht die Gefahr, dass die zur Kohlenstoffbildungsvermeidung notwendige Mindestrezyklierrate nicht erreicht werden kann. Der Gebrauch von Lavaldüsen wird deshalb empfohlen. Allgemein wird in der Literatur häufig die Kohlenstoffbildungsproblematik im Zusammenhang mit Ejektoren diskutiert. Insbesondere im Teillastfall werden mit auf Volllast ausgelegten Ejektoren keine ausreichenden Rezyklierraten erzielt [81].

Der Betrieb einer Anodenabgasrezyklierung mittels eines Ejektors wurde bereits 2013 am CUTEC-Institut realisiert [68]. Dabei wurde der Ejektor im Nennlastfall mit einem Primärdruck von 3,5 $bar_{(a)}$ betrieben und ermöglichte eine Rezyklierrate zwischen 50 und 60 %. Bei dem Versuch wurde ein Düsenhalsdurchmesser von 0,473 mm verwendet.

2.7 Schutzgaseinsatz

Das am häufigsten genutzte Anodenmaterial von Festoxid-Brennstoffzellen ist ein Cermet aus Nickel und Zirkonoxid. Wie in Kapitel 2.4 bereits erläutert wurde, reagiert Nickel bei hohen Temperaturen unter der Anwesenheit von Sauerstoff zu Nickeloxid. Dabei kommt es zu einer irreversiblen Volumenzunahme und zu einer Verringerung der katalytischen Oberfläche. Die Folgen sind Degradationserscheinungen bis hin zur Zerstörung der Zelle. Im Normalbetrieb des Systems steht durch die Vorreformierung des Brenngas-Wasserdampfgemischs eine ausreichende Wasserstoffkonzentration zum Reoxidationsschutz zur Verfügung. Es existieren jedoch Betriebsphasen, die einen zusätzlichen Schutz des Nickels sowohl in der Zelle als auch in einem möglichen Vorreformer erfordern. In diesen Phasen kommt ein Schutzgas zum Einsatz, welches im Allgemeinen zu 96 mol-% aus einem Inertgas (zum Beispiel Agron oder Stickstoff) und zu 4 mol-% aus Wasserstoff besteht. Aufgrund der nicht vorhandenen häuslichen Wasserstoff- und Intergasanschlüsse muss das Schutzgas industriell erzeugt und in Druckgasflaschen gelagert werden. In Abhängigkeit der Systemgröße werden teils erhebliche Schutzgasmengen benötigt. Die Lagerfläche der Druckflaschen ist entsprechend groß. Zusätzlich ist aufgrund des Wasserstoffanteils die Einhaltung der entsprechenden Sicherheitsmaßnahmen erforderlich. Es ist verständlich, dass sowohl der Platzbedarf, als auch die Sicherheitsanforderungen und der Austausch leerer Druckflaschen die Anwendungstauglichkeit der SOFC-Systeme verschlechtern. In der Literatur werden deshalb Lösungen gesucht, die einen Verzicht auf das Druckgasflaschenschutzgas ermöglichen.

2.7.1 Schutzgaserfordernde Betriebsphasen

Die Aufheiz- und Abkühlphase des SOFC-Systems zählen zu den regulären Betriebsphasen, welche einen Schutzgaseinsatz erfordern. Zusätzlich kommt Schutzgas bei Ausfällen und Störungen im Systembetrieb zum Einsatz.

Bei der Aufheizung des SOFC-Systems muss das Gesamtsystem von Umgebungstemperatur auf Betriebstemperatur erwärmt werden. Dazu existieren unterschiedliche Strategien. Eine Möglichkeit ist die Zufuhr von elektrischer Energie beispielsweise durch den Einsatz von Heizplatten. Ebenfalls kann die Aufheizung über die Zufuhr von chemischer Energie, zum Beispiel durch die Verwendung eines Startbrenners, erfolgen. Unabhängig von der Aufheizstrategie muss die Erwärmung des Stacks möglichst homogen erfolgen. Große Temperaturgradienten führen aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Stahl (zum Beispiel der Interkonnektor) und Keramik (die Zelle) zu thermomechanischen Spannungen im Stack. Dadurch können die Dichtungen und Zellen beschädigt werden. In

der Praxis werden deshalb stationäre SOFC-Anlagen mit moderaten Aufheizraten von 1 K/min erwärmt [82, S. 297-310]. Höhere Aufheizraten von bis zu 3 K/min wurden ebenfalls gezeigt [82, S. 268; 83]. Um das System möglichst schnell in Betrieb nehmen zu können, werden insbesondere für Hilfsenergieaggregate (englisch: Auxiliary Power Unit, APU) höhere Aufheizraten untersucht [84]. Neben dem Vorteil der geringeren Startzeit reduziert sich dadurch auch die kumulierte Schutzgasmenge.
Während der gesamten Aufheizphase strömt Schutzgas anodenseitig durch das System. Dafür wird am Forschungszentrum Jülich 1,0 Nl/min und Zellebene eingesetzt. In der Literatur sind vergleichbare Mengen von 1,1 Nl/min zu finden [83]. Für die Inbetriebnahme des in Kapitel 2.5.2 vorgestellten 20 kW_{el} Systems sind bei insgesamt 144 Zellebenen 144 Nl/min Schutzgas erforderlich. Bei einer Aufheizrate von 1 K/min führt dies mindestens zu einer Gesamtmenge von 97,2 Nm^3 Schutzgas pro Aufheizvorgang. Nach der Aufheizung des Systems auf Betriebstemperatur erfolgt der Anfahrvorgang. Dazu muss von Schutzgas auf das Brenngasgemisch umgestellt und mit dem elektrochemischen Prozess gestartet werden.

Die Abkühlphase erfordert ebenfalls einen Schutzgaseinsatz. Die einzusetzende Schutzgasmenge pro Zellebene entspricht dabei der Menge während der Inbetriebnahme. Dabei wird, wie im Aufheizfall, die Kathodenseite kontinuierlich mit Luft und die Anodenseite mit Schutzgas durchströmt. Ein Schutzgasverzicht würde die Sauerstoffkonzentration aufgrund möglicher Leckagen im System erhöhen. Die einsetzende Reoxidation würde insbesondere zu Beginn der Abkühlphase aufgrund der hohen Temperaturen von ca. 700 °C innerhalb von Minuten vollständig ablaufen.

Kommt es während des SOFC-Betriebs zu Störungen oder zum Ausfall der externen Stromversorgung, wird aus Sicherheitsgründen die anodenseitige Brenngaszufuhr gestoppt. Auch hier erfordert der Wegfall der reduzierenden Brenngasatmosphäre die Zufuhr von Schutzgas.

2.7.2 Vermeidungsstrategien

Die Schutzgasmenge, der daraus resultierende Platzbedarf sowie die Kosten erklären das Bestreben, andere Lösungen zum Schutz der Anode zu finden. In der Literatur werden unterschiedliche Lösungsmöglichkeiten diskutiert. Sie lassen sich grob in die Bereiche Materialentwicklung und Verfahrenstechnik unterteilen und sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Der Materialentwicklung sind Lösungen zugeordnet, welche das Anodenmaterial betreffen. In der Literatur wird beispielsweise die Nutzung neuer Anodenmaterialien untersucht. Dazu wurden in Kapitel 2.4 bereits verschiedene Materialien vorgestellt. Bisher existiert jedoch kein redoxstabiles Ersatzmaterial, welches eine vergleichbare elektrische Leitfähigkeit und katalytische Aktivität aufweist wie Nickel [49]. Der Gebrauch von Edelmetallen im Stack ist

theoretisch denkbar, verbietet sich in der Praxis jedoch aufgrund der hohen Edelmetallkosten.

Tabelle 2.2: Übersicht vorhandener Vermeidungsstrategien für den Schutzgaseinsatz

Materialentwicklung	Verfahrenstechnik
Redoxstabiles Anodenmaterial	Schutzgasspeicher
Verändertes Anodengefüge	Opfermaterial
Dehnungskompensation	Wassereindüsung
Schutzschicht	Elektrischer Anodenschutz
Nickelfreie Anode	POX-Reformierung
	Anodenabgasrezyklierung

Verändertes Anodengefüge

Die Firma Sulzer Hexis AG hat einen Lösungsansatz patentiert, bei welchem das Anodengefüge durch die Einbringung von Makro- und Mikroporen so verändert wird, dass bei der Nickeloxidation keine Schädigung des Gefüges eintreten soll [85]. Die Anode ist dazu aus einem Keramik- und Metallnetzwerk zusammengesetzt. Die mechanische Stabilität soll durch die Keramikstruktur gewährleisten werden.
Bei dem Ansatz werden elektrolytgestützte Zellen verwendet. Diese sind aufgrund des dickeren Elektrolyten bei gleichzeitig dünner Anodenelektrode weniger reoxidationsempfindlich als anodengestützte Zellen. Ein Nachweis für die Umsetzbarkeit sowie für die Übertragbarkeit auf anodengestützte Zellen existiert aktuell nicht.

Dehnungskompensation

Eine andere Lösung wird in [86] und [87] beschrieben. Hier kommen zwei keramische Werkstoffe zum Einsatz, welche bei eintretender Reoxidation eine gegenläufige Tendenz in ihren Ausdehnungsverhalten aufweisen, so dass die einzelnen Längenänderungen durch den Verbund praktisch kompensiert werden. Ein praktischer Nachweis einer solchen Zelle existiert zurzeit nicht.

Schutzschicht

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Aufbringung einer Schutzschicht. In [88] wird dazu ein Simulationsmodell beschrieben, das die Berechnung der Schutzschicht mittels des Atomlagenabscheidungsverfahrens (englisch: Atomic layer deposition, ALD) erlaubt. Dabei wird Zirkoniumdioxid als Werkstoff für die Schutzschicht verwendet. Der vollständige Schutz der Anode ist unter der Annahme einer vollständigen Beschichtung des Nickels denkbar. Bisher

existieren jedoch keine experimentellen Nachweise darüber. Die Auswirkungen einer Beschichtung auf den elektrochemischen Betrieb sind noch nicht vollständig geklärt.

Nickelfreie Anode

Die Firma Vaillant GmbH hat einen Lösungsansatz patentiert, bei dem auf Nickel innerhalb der Anode verzichtet wird [89]. Dadurch wird die Reoxidationsproblematik komplett umgangen. Wie die elektrisch notwendige Kontaktierung der Anode und des Interkonnektors erfolgt, ist nicht erläutert. Ohne Nickel wird auf die interne Reformierung vollständig verzichtet. Die Reformierung findet extern in einem Wasserdampf-Reformer statt. Der Reformer ist mit einem Edelmetall als Katalysatormaterial ausgestattet. Der erforderliche Kühlbedarf des Stacks steigt aufgrund der fehlenden internen Reformierung an. Damit der elektrische Wirkungsgrad aufgrund der steigenden Kühlluftmenge nicht abfällt, muss die Temperaturdifferenz über den Stack erhöht werden. Die thermomechanischen Spannungen im Stack steigen entsprechend an.

Grundsätzlich ist der Ansatz, die Reoxidationsproblematik und damit den Schutzgaseinsatz durch die Veränderung der Anode bezüglich der Materialeigenschaften oder durch die Aufbringung einer Schutzschicht zu lösen, vielversprechend. Vorteilhaft ist der Verzicht auf externe Hilfsmittel, welche elektrisch versorgt werden müssen. Nachteilig würde sich der Verzicht auf die preisgünstige und bereits weit entwickelte Nickelanode erweisen. Ebenfalls bieten neue Anodenmaterialien keinen Reoxidationsschutz des Nickelkatalysators innerhalb eines möglichen Vorreformers. Die Literaturrecherche zeigt, dass ein vollständiger Schutz der Anode bisher mit keinem der vorgestellten Lösungsansätze aus dem Materialentwicklungsbereich nachgewiesen werden konnte, weshalb andere Konzepte entwickelt werden müssen.

Der Bereich Verfahrenstechnik umfasst Lösungsansätze, welche die Nickelreoxidation im System durch die Erzeugung einer Schutzgasatmosphäre verhindert. Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Strategien zeigt Abb. 2.11 eine vereinfachte Fließbildskizze.

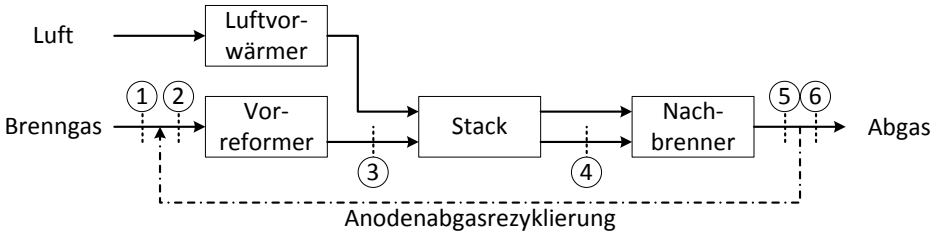


Abb. 2.11: Vereinfachte Fließbildskizze eines SOFC-Systems mit / ohne Anodenabgasrezyklierung

Schutzgasspeicher

Der Einsatz von Druckgasflaschen, welche mit einem Schutzgasgemisch befüllt sind oder die Nutzung von Flüssig- und Festkörperspeichern für Wasserstoff, sind Möglichkeiten Schutzgas bereitzustellen [90]. Sie verhindern allerdings nicht die Notwendigkeit eines Lagerplatzes und des Austauschs beziehungsweise der Beladung und sind hier nur der vollständigkeitshalber erwähnt.

Opfermaterial

Als Opfermaterial wird ein Werkstoff bezeichnet, der die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff an sich zu binden. Opfermaterialbeispiele sind Nickel oder Eisen. Sie werden anodenseitig im System positioniert, oxidieren bei hohen Temperaturen und reduzieren dadurch die Sauerstoffkonzentration im Gas [91]. Im Normalbetrieb des Systems werden die Opfermaterialien durch die erzeugte Wasserstoffatmosphäre wieder reduziert. Sie sind somit nach jedem Systembetrieb erneut einsetzbar. Nachteilig wirkt sich der Einbau auf den Druckverlust des Systems aus, da das Opfermaterial im Systembetrieb kontinuierlich durchströmt werden muss.
Wird ein System erstmalig oder nach einer längeren Stillstandszeit aufgeheizt, muss davon ausgegangen werden, dass die Anodenseite zum größten Teil mit Luft gefüllt ist. Steigende Temperaturen führen deshalb unabhängig von der Positionierung des Opfermaterials zumindest zu einer Teilreoxidation der Nickelanode und des Nickelkatalysators im Reformer. Der Opfermaterialeinsatz bietet folglich keinen Schutz bei der Aufheizung, da es den im Stack befindlichen Luftsauerstoff nicht aufnehmen kann.
Anders ist das Opfermaterial bei der Abkühlung des Systems zu bewerten. Dabei wird die Anodenseite nicht durchströmt. Durch den vorgeschalteten Lastbetrieb verbleibt die wasserstoffreiche und demnach schützende Gasatmosphäre auf der Anodenseite. Mit sinkender Temperatur verringert sich die Dichte der Gasatmosphäre, was zu einem Unterdruck im System führt. Über den anodenseitigen Stackaustritt (Position 4 in Abb. 2.11) gelangt dadurch Luftsauerstoff über den Nachbrenner zum Stack. Wird das Opfermaterial zwischen Stackaustritt und Nachbrennereintritt positioniert, lässt sich der Stack vorteilhaft vor einer Reoxidation schützen. Dabei nimmt das Opfermaterial den Luftsauerstoff auf. In Abhängigkeit von der Opfermaterialmenge besteht ein zeitlich begrenzter Reoxidationsschutz. Dasselbe Szenario gilt auch bei einem Stromausfall.
Den vollständigen Reoxidationsschutz können Opfermaterialien folglich nicht in jeder schutzgasbedürftigen Betriebsphase gewährleisten. Sie eigenen sich somit als zusätzliche Schutzmaßnahme.

Wassereindüsung

Eine Möglichkeit der künstlichen Schutzgaserzeugung ist das Prinzip der Wassereindüsung [92; 93]. Kommt es während des Betriebs zum Systemausfall, wird automatisch Wasser in das System (Position 1 in Abb. 2.11) geführt. Aufgrund der thermischen Masse und der hohen Betriebstemperatur verdampft das Wasser im Vorreformer. Dort reagiert der Wasserdampf mit Nickel zu Nickeloxid und Wasserstoff (vgl. Rückreaktion Gl. 2.26). Das mit Wasserstoff angereicherte Wasserdampfgemisch strömt anschließend in den Stack, wo es aufgrund des Wasserstoffs zu keiner Reoxidation kommt. Die Anode wird während der Abkühlphase solange geschützt, bis der Vorreformer vollständig reoxidiert ist. Die Nickeloxidbildung im Vorreformer wird bei diesem Ansatz akzeptiert. Das System lässt sich ohne vorherige Reduzierung des Reformerkatalysators nicht erneut anfahren. Ebenfalls lässt sich diese Prozedur nicht mit einem Edelmetallkatalysator im Vorreformer umsetzen.
Die Wassereindüsung ist demnach für den Reoxidationsschutz des Gesamtsystems ungeeignet.

Elektrischer Anodenschutz

Die Reoxidation der Anode wird bei dem elektrischen Anodenschutz durch das Anlegen einer Schutzspannung vermieden [94]. Dadurch wird der Sauerstoffionentransport von der Brenngas- zur Luftseite begünstigt. Das Potential der Sauerstoffionen, mit Nickel zu reagieren, sinkt somit ab. Eine Voraussetzung für die Funktionsweise dieses Ansatzes ist ein annähernd gleicher brenngasseitiger Sauerstoffpartialdruck in jeder Zelle. Sinkt der Partialdruck in einer Zelle auf null, stoppt der Sauerstoffionentransport, da der Stromfluss durch die Reihenschaltung unterbrochen wird. Der Reoxidationsschutz in den nachfolgenden Zellen ist somit nicht mehr gegeben. Diese Problematik lässt sich zwar mit einer Zellschutzspannung, welche an jede einzelne Zelle angelegt wird, lösen, führt jedoch gleichzeitig zu einem komplexen und teuren elektrischen Versorgungs- und Verdrahtungsaufwand.
Bei einem Stromausfall ist kein Schutz möglich. Ein Vorreformer lässt sich mit diesem Verfahren nicht schützen.

POX-Reformierung

Es existieren ebenfalls Ansätze, das Produktgas der partiellen Oxidation als künstliches Schutzgas zu nutzen [95]. Dazu wird der Vorreformer im System als POX-Reformer ausgeführt und mit Luft und Brenngas versorgt. Um während des Betriebs die Vorteile der Wasserdampfreformierung nutzen zu können, ist der Reformer mit einem Katalysatormaterial ausgestattet, welches sowohl für die partielle Oxidation als auch für die Wasserdampfreformierung eingesetzt werden kann. Neben dem POX-Reformer ist deshalb ein Verdampfer für den späteren Betrieb notwendig. Das Produktgas des POX-Reformers enthält aufgrund der un-

terstöchiometrischen Reformierung, welche O/C-Verhältnisse von unter vier voraussetzt, keinen molekularen Sauerstoff. Gleichzeitig ist, in Abhängigkeit des O/C-Verhältnisses an Position 1 (vgl. Abb. 2.11), Wasserstoff im Produktgas (Position 3) vorhanden. Hohe O/C-Verhältnisse führen zu einem zunehmend vollständigeren Brenngasumsatz, was zu nachteilig geringen Wasserstoffkonzentrationen führt. Gleichzeitig steigen die Wasserdampfkonzentration und aufgrund der exothermen Reaktion die Gasaustrittstemperatur an. Die Folgen sind zum einen eine vorteilhafte niedrige Kohlenstoffbildungsgefahr. Zum anderen steigt die Reformertemperatur, bedingt durch die exotherme Reaktion, ohne eine zusätzliche Kühlung über die zulässige Materialgrenztemperatur. Idealerweise wird der POX-Reformer deshalb mit einem O/C-Verhältnis von 1,3 betrieben, was zu einer Reformierungs- und Gasaustrittstemperatur von 734 °C und einem vergleichsweise hohen Wasserstoffanteil von 33 mol-% führt. O/C-Verhältnisse unter 1,3 senken die Reformierungstemperatur und die Wasserdampfkonzentration ab, was thermodynamisch die Kohlenstoffbildung erlaubt. Die Regelung des O/C-Verhältnisses muss entsprechend exakt sein und ist deshalb als aufwendig zu bezeichnen.

Problematisch wirkt sich die Reformergasaustrittstemperatur (Position 3 in Abb. 2.11) von über 700 °C auf die thermomechanische Belastung des Stacks aus. Insbesondere zum Beginn der Aufheizphase beträgt der Temperaturunterschied zwischen Gas und Stack über 600 °C. Die gleiche Problematik ergibt sich am Ende der Abkühlphase.

Mit der POX-Reformierung lässt sich ein synthetisches Schutzgas erzeugen, welches das System in den schutzgasbedürftigen Betriebsphasen schützt. Aufgrund der komplexen Luftregelung, der Kohlenstoffbildungsgefahr und den potentiellen Thermospannungen eignet sich diese Art der Schutzgaserzeugung jedoch nur bedingt als Schutzgasersatz.

Anodenabgasrezyklierung

Die Anodenabgasrezyklierung stellt eine Möglichkeit zur Schutzgasbedarfsreduktion dar [96]. Dabei wird ein Teil des eingeströmten Schutzgases nach der Durchströmung des Stacks zum Systemeintritt zurückgeführt (vgl. Strich-Strich-Punkt-Linie in Abb. 2.11). Sind beispielsweise 1 Nl/min Schutzgas pro Zellebene am Stackeintritt erforderlich (vgl. Kapitel 2.7.1), verringert eine 70 %-ige Rezyklierrate die Schutzgasmenge am Systemeintritt um 0,7 Nl/min. Die Ersparnis beträgt dementsprechend 70 %. Der Wasserstoffgehalt des Schutzgasgemischs lässt sich, im Gegensatz zum Betrieb ohne Rezyklierschleife, vorteilhaft zum Anfahren des Systems verwenden. Dazu wird das System bei kleiner Stromdichte, die sich der Wasserstoffmenge im System anpasst, angefahren. Durch den elektrochemischen Prozess entsteht Wasserdampf, der innerhalb der Anodenabgasrezyklierung zurückgeführt wird. Dieser lässt sich zusammen mit Methan zur Wasserdampf-Reformierung und Kohlenstoffbildungsvermeidung nutzen. Eine Inbetriebnahme des Systems ist folglich ohne einen zusätzlichen Verdampfer realisierbar.

Die Idee, Schutzgas in Kombination mit einer Anodenabgasrezyklierung bereitzustellen, wurde auch im Zusammenhang mit einem Vorreformer zur partiellen Oxidation aufgegriffen [97; 98]. Dabei werden der Rezyklierschleife kontinuierlich Brenngas und geringe Luftsauerstoffmengen (Position 1 in Abb. 2.11) zugeführt. Die gesamte einzuströmende Brenngasmenge lässt sich dadurch in Abhängigkeit von der Rezyklierrate reduzieren. Die wesentlichen Nachteile einer hohen Temperaturdifferenz zwischen Stack und Reformergasaustrittstemperatur sowie die aufwendige O/C-Regelung bleiben jedoch bestehen.
Ein ähnliches Prinzip wird auch in [99] vorgestellt. Hier wird während der Aufheizphase kontinuierlich Wasserstoff in die Rezyklierschleife eingeströmt. Durch die Anwesenheit eines Katalysators reagiert der Sauerstoff mit dem Wasserstoff zu Wasserdampf. Die Wasserstoffzufuhr erfolgt, bis kein Sauerstoff auf der Anodenseite vorhanden ist. Danach wird schrittweise Brenngas eingeströmt, welches mit dem entstandenen Wasserdampf im Reformer, entsprechend der Wasserdampf-Reformierung, zu Wasserstoff umgesetzt wird. Dieses Prinzip erfordert ein Speichermedium, welches mit Wasserstoff beladen ist. Die grundsätzliche Problematik des Austauschs beziehungsweise der erneuten Beladung des Speichers bleibt bestehen.

Die vorgestellten Lösungsansätze zur Schutzgasvermeidung oder eigenen Erzeugung zeigen, dass auch im verfahrenstechnischen Bereich noch keine zufriedenstellende Lösung gefunden werden konnte. Insbesondere der gleichzeitige Schutz von Reformer und Stack sowie die Berücksichtigung von Thermospannungen im Stack verhindern die Umsetzung der bekannten Schutzgasvermeidungsstrategien. In Kapitel 7 wird deshalb eine neue Schutzgasvermeidungsstrategie vorgestellt, experimentell validiert und analysiert. Dabei wird insbesondere die Kombination mit einer Anodenabgasrezyklierung simulativ untersucht.

2.8 Abgeleitete Arbeitsschwerpunkte

In den vorherigen Unterkapiteln wurde der Stand von Wissenschaft und Technik dargestellt. Ebenfalls wurden an geeigneten Stellen Rückschlüsse und Zusammenfassungen vollzogen. Daraus werden nachfolgend Arbeitsschwerpunkte abgeleitet, welche sich in die Themen Anodenabgasrezyklierung und Schutzgasvermeidung einteilen lassen.

Das Thema der Anodenabgasrezyklierung hat die Wirkungsgradsteigerung des Systems unter der Verwendung des Integrierten Moduls zum Ziel. Um die Anodenabgasrezyklierung realisieren zu können, werden Druckerhöhungseinheiten benötigt. Dafür lassen sich einerseits Gebläse (sowohl mit als auch ohne einen vorgeschalteten Wärmeübertrager) und andererseits Ejektoren nutzen. Wie die Literaturrecherche zeigte, müssen Ejektoren insbesondere im Teillastfall hinsichtlich der Kohlenstoffbildungsgefahr untersucht werden. Unabhängig von

der Druckerhöhungseinheit und dem zu wählenden Verschaltungskonzept zeigte die Datenauswertung der bestehenden Rezykliersysteme, dass Systembrenngasnutzungen von über 80 % anzustreben sind. Dabei ist eine Stackbrenngasnutzung von 85 % aufgrund der Gefahr von Konzentrationsüberspannungen möglichst nicht zu überschreiten. Exakte Werte für eine optimale Rezyklierrate sind in der Literatur nicht zu finden. Die Simulationsrechnungen aus der Literatur weisen jedoch auf die Existenz eines Rezyklierratenoptimums hin, da der Wirkungsgrad durch Rezyklierratenänderungen sowohl positiv als auch negativ beeinflusst werden kann. Werte für eine Mindestrezyklierrate, welche die Bildung von festem Kohlenstoff im System unterdrückt, sind in der Literatur ebenfalls unbekannt.
Ein Schwerpunkt der Arbeit liegt deshalb in der Erarbeitung eines dynamischen Simulationsmodells mit dessen Hilfe verschiedene Druckerhöhungseinheiten hinsichtlich der Auswirkungen auf den Systembetrieb zu vergleichen sind. Insbesondere Ejektoren sind hinsichtlich ihres Kohlenstoffbildungspotentials zu analysieren. Für die geeignetste Verschaltung muss eine effiziente Betriebsweise erforscht werden. Dazu gehört die Bestimmung einer Rezyklierrate, die einen maximalen elektrischen Wirkungsgrad erwarten lässt. Ebenfalls sind die Mindestrezyklierrate und die Teillast- und Betriebspunkte, die zu festem Kohlenstoff führen, detailliert zu untersuchen. Das Simulationsmodell und die Ergebnisse sind anhand von Experimenten zu validieren.

Das zweite Thema umfasst die Schutzgasvermeidung und muss stark vernetzt mit der ersten Thematik betrachtet werden, da es die Untersuchung der Systembetriebspunkte um die Aufheiz- und Abkühlphase erweitert. Hier zeigte die Analyse, dass die nachteiligen Folgen einer Nickelreoxidation irreversibel sind und die Zelle beschädigen. Der reoxidationskritische Temperaturbereich beginnt oberhalb von 300 °C. Die Betriebstemperatur der SOFC beträgt ca. 700 °C, weshalb in bestimmten Betriebsphasen, in denen keine reduzierende Brenngasatmosphäre anodenseitig vorhanden ist, eine Schutzgasdurchströmung erforderlich ist. Um zukünftig die Schutzgasbereitstellung mittels Druckgasflaschen vermeiden zu können, wurden die in der Literatur bekannten Lösungsansätze kritisch untersucht. Die Bewertung dieser Ansätze zeigte, dass aktuell keine Strategie eine zufriedenstellende Lösung zur Schutzgasvermeidung liefert.
Um die ausgereifte Nickelanode weiterhin nutzen zu können, soll deshalb in dieser Arbeit ein verfahrenstechnischer Lösungsansatz zur Schutzgasvermeidung erarbeitet werden. Die Funktionsfähigkeit des neuen Ansatzes ist praktisch zu demonstrieren. Anschließend ist der Ansatz mit dem erarbeiteten Rezykliersystem zu koppeln. Die Auswirkungen des kombinierten Betriebs sind innerhalb der schutzgasbedürftigen Phasen zu untersuchen. Dabei sind die erarbeiteten dynamischen Simulationsmodelle unterstützend anzuwenden.

3 Dynamische Modellierung und Simulation der Anlagenkomponenten

Systemrelevante Fragestellungen wie der Einfluss einer Anodenabgasrezyklierung auf den Systembetrieb sind im Allgemeinen durch kostenintensive Vorabtests in Kombination mit vorherigen dynamischen Simulationen zu beantworten. Das Ziel dieses Kapitels ist deshalb die Bildung einer Modellierungsgrundlage für die dynamische Systemsimulation. Dabei setzt die Komplexität eines SOFC-Systems einen Simulationsansatz voraus, der einen Kompromiss zwischen Rechenzeit und Genauigkeit darstellen muss. Nach einer Einführung in den Simulationsansatz werden die verschiedenen Komponenten des SOFC-Systems in diesem Kapitel vorgestellt und validiert.

3.1 Simulationsansatz

Das Verhalten eines SOFC-Systems definiert sich durch das individuelle Betriebsverhalten der eingesetzten Komponenten. Daraus resultiert ein Komplexitätsgrad, der durch eine Simulation auf Basis des gesamten Systems nur schwierig abbildbar ist. Das Herunterbrechen der Komplexität auf Untereinheiten mit geringerer Komplexität stellt einen möglichen Simulationsansatz dar. Dafür bietet sich die Aufteilung des Systems in die jeweiligen Unterkomponenten an. Dieses Verfahren wird in der Systemtheorie auch Dekomposition genannt.

Innerhalb jeder Komponente finden thermische Austauschprozesse statt. Chemische Reaktionen können zusätzlich ablaufen. Zur parallelen Simulation von chemischen Reaktionen und Wärmetransport stehen in der Literatur grundsätzlich zwei idealisierte Reaktormodellansätze zur Verfügung. Sie werden als idealer Strömungsrohrreaktor und idealer Rührkesselreaktor bezeichnet und sind in Abb. 3.1 dargestellt.

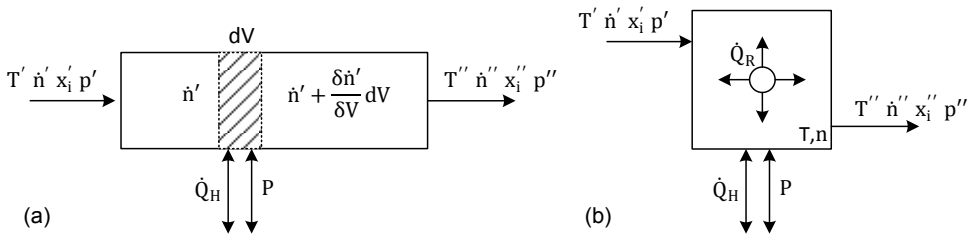


Abb. 3.1: (a) Der ideale Strömungsrohrreaktor und (b) der ideale Rührkesselreaktor

Der ideale Strömungsrohrreaktor basiert auf der Aufstellung und Lösung der Energie- und Stoffbilanz um ein differenzielles Volumenelement [100, S. 160]. Hierdurch lässt sich das Temperatur- und Konzentrationsprofil einer Rohrströmung in axialer Richtung ortsabhängig beschreiben. Bei der Berechnung wird eine Pfropfenströmung angenommen, welche Wärmeleitung und Diffusion in radialer Richtung vernachlässigt. Die Differentialgleichungen sind im Allgemeinen nur numerisch zu lösen, was bei komplexen reaktionskinetischen Vorgängen rechenintensiv ist.

Beim idealen Rührkesselreaktor werden die eintretenden Stoffströme direkt homogen mit dem Reaktorinhalt vermischt [100, S. 153]. Die Ausgangszusammensetzung und Temperatur entspricht dem chemischen und thermischen Gleichgewicht im Reaktorinneren. Ein Konzentrations- oder Temperaturverlauf im Reaktor existiert nicht. Die ortsunabhängige Betrachtungsweise ermöglicht die Lösung der Energie- und Stoffbilanzen mit vergleichsweise geringem numerischem Aufwand, was die Rechenzeit vorteilhaft reduziert.

Die Auswahl eines geeigneten Simulationsansatzes muss dem Ziel einer minimalen Rechenzeit bei ausreichender Genauigkeit entsprechen. Zur Erreichung einer geringen Rechenzeit wird hier eine Kaskade kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktoren als Mittelweg zwischen Strömungsrohrreaktor und Rührkesselreaktor gewählt. Die nachteilig fehlende Ortsauflösung des einzelnen Rührkesselreaktors wird durch eine ausreichend große Reaktoranzahl ausgeglichen. Gleichzeitig bleibt der vorteilhafte geringe numerische Lösungsaufwand erhalten. Die Genauigkeit dieses Ansatzes hängt von der Reaktoranzahl und einer ausreichenden Berücksichtigung der ablaufenden physikalischen Prozesse ab. Eine auf das Globalverhalten ausgerichtete makrokinetische Betrachtung ist bei der hier vorliegenden Komponentensimulation ausreichend, da die Simulation ausschließlich der Systemanalyse dient [101]. Die detaillierte Darstellung mikrokinetischer Vorgänge, beispielsweise von Diffusionsprozessen, ist nicht zielführend. Die Auswirkungen der mikrokinetischen Vorgänge auf den Systembetrieb, nicht aber der Vorgang an sich, sind jedoch zu berücksichtigen.

Die Modelle des Wärmeübertragers, des Reformers, der Brennstoffzelle und des Nachbrenners basieren auf der in Abb. 3.2 gezeigten Logik einer Rührkesselreaktorkaskade. Dabei werden jeweils zwei Rührkesselreaktoren über eine thermische Masse thermodynamisch miteinander gekoppelt. Jedes Reaktorpaar tauscht Wärme mit der dazwischenliegenden Masse aus, bis sich ein stationäres Gleichgewicht einstellt. Das Gebilde aus zwei Rührkesselreaktoren und einer thermischen Masse wird als Kaskadeneinheit bezeichnet. Durch die Aneinanderreihung mehrerer solcher Einheiten lassen sich zwei Gasströme und deren Wechselwirkung, wie beispielsweise die Wärmeübertragung, ortsabhängig beschreiben. Innerhalb der Reaktoren können zusätzlich chemische Reaktionen ablaufen, was die Darstellung eines Konzentrationsprofils entlang des Gasstroms erlaubt.

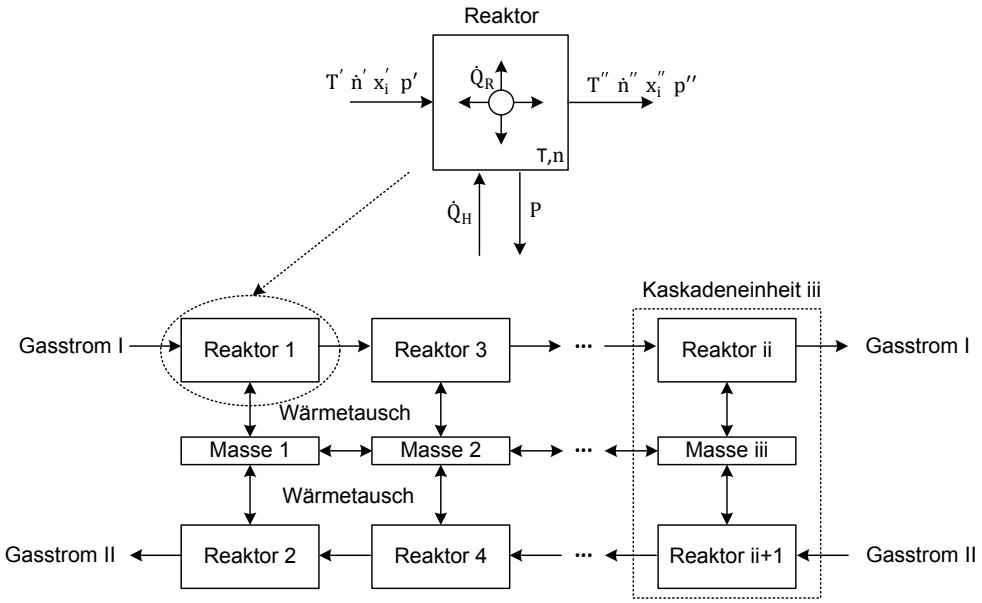


Abb. 3.2: Funktionsprinzip der Rührkesselreaktorkaskade im Gegenstrom

Ein weiterer Vorteil der Kaskadeneinheit besteht in der Möglichkeit, unterschiedliche Strömungsformen zu simulieren. In Abb. 3.2 ist beispielweise eine Kaskadierung im Gegenstrom gezeigt. Denkbar sind auch Simulationen im Gleich- oder Kreuzstrom. Dazu lässt sich grundsätzlich dieselbe Kaskadeneinheit verwenden. Lediglich die Rechenabfolge zwischen den Kaskaden ist anzupassen, was einen zusätzlichen Programmierungsaufwand minimiert.

Bei der Verwendung des Rührkesselreaktorkaskadenansatzes werden die folgenden Annahmen getroffen:

- In radialer Richtung wird die Zusammensetzung, die Temperatur und der Druck als konstant angenommen.
- Im Gas findet in Strömungsrichtung keine Wärmeleitung statt.
- Jeder Rührkesselreaktor wird als ideal durchmischt angenommen.
- Aufgrund der geringen Drücke (< 1,5 $bar_{(a)}$) wird ein ideales Gasverhalten vorausgesetzt.
- Verluste, beispielsweise durch Reibung, werden vernachlässigt.

Als Simulationstool wurde Matlab Simulink® aufgrund des weit verbreiteten Einsatzes, seiner grafischen Programmieroberfläche und der schnellen Lösungsalgorithmen für Differentialgleichungen ausgewählt [102].

3.1.1 Stoffbilanz

Die zeitliche Änderung der im idealen Rührkesselreaktor enthaltenden gesamten Stoffmenge n hängt von dem in den Reaktor eintretenden Molenstrom $\dot{n}'$ und dem austretenden Molenstrom $\dot{n}''$ ab. Darüber hinaus führen chemische Reaktionen im Reaktorinneren zur Bildung und zum Abbau einzelner Stoffanteile. Die instationäre Stoffbilanz des Rührkesselreaktors lautet somit:

$$\frac{dn}{dt} = \dot{n}' - \dot{n}'' + \sum_i \dot{n}_{R,i} \qquad \text{(Gl. 3.1)}$$

Der reaktionsbedingt entstehende Molenstrom der Komponente i ist mit $\dot{n}_{R,i}$ gekennzeichnet. Die Summation dieser Einzelstoffströme beschreibt die durch chemische Reaktionen hervorgerufene Veränderung der Gesamtstoffmenge. Die Aufteilung der Gesamtstoffmenge n in seine Stoffmengenkomponente n_i führt in Anlehnung an Gleichung 3.1 zu der folgenden instationären Stoffbilanz:

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_i' - \dot{n}_i'' + \dot{n}_{R,i} \qquad \text{(Gl. 3.2)}$$

Aus praktischen Gründen wird häufig die Verwendung des Stoffmengenanteils x_i, welcher dem Stoffmengenanteil am Reaktoraustritt x_i'' entspricht, zur Reaktorberechnung bevorzugt:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(x_i'' \cdot n)}{dt} = x_i'' \frac{dn}{dt} + n \frac{dx_i''}{dt} \qquad \text{(Gl. 3.3)}$$

Zusammen mit Gleichung 3.1 und 3.2 lässt sich die zeitliche Veränderung des Stoffmengenanteils bestimmen:

$$\frac{dx_i''}{dt} = \left(\frac{dn_i}{dt} - x_i'' \frac{dn}{dt}\right) \cdot \frac{1}{n} = \left(\dot{n}' \cdot (x_i' - x_i'') + \dot{n}_{R,i} - x_i'' \sum_i \dot{n}_{R,i}\right) \cdot \frac{1}{n} \qquad \text{(Gl. 3.4)}$$

Zur Beschreibung eines Rührkesselreaktors innerhalb einer Kaskade ist neben der Austrittszusammensetzung auch die Kenntnis des austretenden Molenstroms notwendig. Dieser ist aus Gleichung 3.1 bestimmbar und lautet:

$$\dot{n}'' = \dot{n}' - \frac{dn}{dt} + \sum_i \dot{n}_{R,i} = \dot{n}' + \frac{n}{T} \cdot \frac{dT}{dt} + \sum_i \dot{n}_{R,i} \qquad \text{(Gl. 3.5)}$$

Die zeitliche Änderung der Reaktormolmenge n ist mit Hilfe des idealen Gasgesetzes und unter der Annahme eines konstanten Drucks und Volumens beschreibbar:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{pV}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dt} = -\frac{n}{T} \cdot \frac{dT}{dt} \qquad \text{(Gl. 3.6)}$$

3.1.2 Energiebilanz

Die Lösung der Energiebilanz erlaubt die Beschreibung der zeitlichen Veränderung der Reaktortemperatur T. Grundsätzlich ist die im Reaktor enthaltende Energie von den Energieströmen, welche über die Reaktorgrenze transportiert werden, abhängig. Dementsprechend müssen die ausgetauschten Wärmeströme $\dot{Q}_H$ und die elektrische Leistung P sowie die Enthalpieströme des ein- und austretenden Molenstroms berücksichtigt werden. Auch der durch reaktionskinetische Vorgänge im Reaktorinneren freiwerdende Wärmestrom $\dot{Q}_R$, welcher die austretende Energiemenge reduziert, ist zu beachten:

$$\frac{d(\sum_i n_i \cdot h_i)}{dt} = \dot{n}' \cdot h' - \dot{n}'' \cdot h'' + \dot{Q}_H - \dot{Q}_R - P \qquad \text{(Gl. 3.7)}$$

Dabei bezeichnet h die molare Enthalpie des jeweiligen Gasstroms. Zusammen mit Gleichung 3.2 und der molaren Wärmekapazität des Reaktorinhalts c_{pm} lässt sich die zeitliche Temperaturänderung im Reaktor wie folgt beschreiben:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{n}' \cdot (h' - h'') + \dot{Q}_H - \dot{Q}_R - P}{n \cdot c_{pm}} \qquad \text{(Gl. 3.8)}$$

3.2 Wärmeübertrager

Ein Wärmeübertrager tauscht indirekt thermische Energie zwischen zwei Stoffströmen aus. Die beiden Stoffströme sind durch Wände voneinander getrennt, was einen Stoffaustausch vermeidet.

In SOFC-Systemen werden im Allgemeinen Plattenwärmeübertrager eingesetzt. Diese bestehen aus aufeinandergestapelten Platten, welche abwechselnd mit dem wärmeauf- und wärmeabgebenden Stoffstrom überströmt werden [71, S. K24]. Die Platten sind häufig in eine Vielzahl von Kanälen unterteilt. Dadurch vergrößert sich die wärmeübertragende Oberfläche und somit der Wärmeaustausch. Im Vergleich zu anderen Wärmeübertragerbauarten, wie beispielsweise Rohrbündelwärmeübertragern, lassen sich dadurch große wärmeübertragende Flächen in einem kompakten Bauvolumen unterbringen.

Im Folgenden wird ein Modell eines Plattenwärmeübertragers mit einer beliebigen Anzahl von Kanälen in Kombination mit einer Rührkesselreaktorkaskade erläutert.

3.2.1 Modellbildung

In den Plattenwärmeübertrager strömen ein heißer Stoffstrom (Gasstrom I) und ein kalter Stoffstrom (Gasstrom II) ein. Es wird angenommen, dass sich die Ströme gleichmäßig auf die einzelnen Platten beziehungsweise Kanäle verteilen. Die Wärmeübertragungsberechnung erfolgt anhand eines repräsentativen Wärmeübertragerausschnitts. Dieser besteht aus zwei Kanalströmungen und einer dazwischen liegenden Masse. Beide Kanalströme werden entlang ihres Strömungswegs in mehrere Kaskaden gleicher Größe unterteilt. Die Gesamtmasse des Wärmeübertragers wird ebenfalls auf den repräsentativen Wärmeübertragerausschnitt heruntergebrochen. Es entsteht das in Abb. 3.3 gezeigte Bild, in welchem die Kaskadeneinheit aus Kapitel 3.1 wiederzufinden ist.

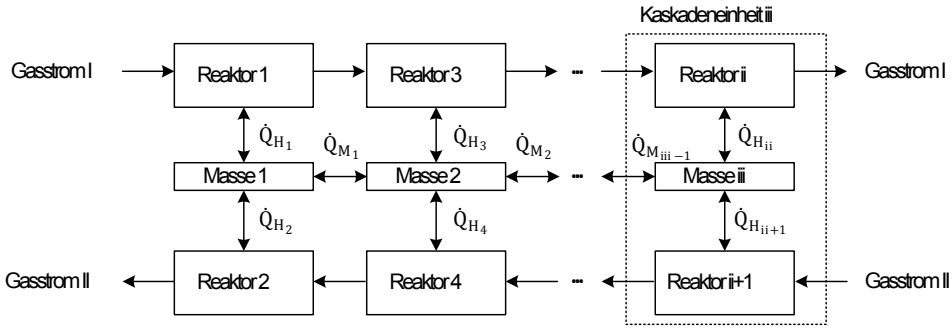


Abb. 3.3: Wärmeströme innerhalb der Rührkesselreaktorkaskade des Wärmeübertragermodells

Innerhalb einer jeden Kaskadeneinheit besteht die Möglichkeit eines Wärmeaustauschs $\dot{Q}_{H,ii}$ zwischen dem Gasstrom und der kaskadierten Masse. Ebenfalls werden Wärmeströme $\dot{Q}_{M,iii}$ zwischen den einzelnen Massen der benachbarten Kaskaden berücksichtigt. Mit ii werden die einzelnen Reaktoren, mit iii die Kaskadeneinheiten und die dazugehörige Masse bezeichnet. Der Temperaturverlauf im Querschnitt der Kaskadeneinheit iii ist in Abb. 3.4 beispielhaft gezeigt. Im Inneren des Reaktors ii herrscht die Gastemperatur T_{ii}, welche sich in der Realität von der Wandtempera-

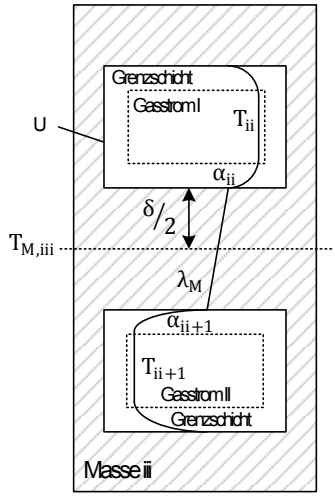


Abb. 3.4: Beispielhafter Temperaturverlauf im Querschnitt der Kaskadeneinheit iii

tur des Kanals unterscheidet. Der Bereich, in dem die Gastemperatur von T_{ii} auf die Wandtemperatur abfällt, wird als Grenzschicht bezeichnet. Die Strömungsgeschwindigkeit ist in diesem Bereich aufgrund der Haftbedingung an der Wand gering. Die Wärmeübertragung vom Gas zur Masse erfolgt deshalb mittels Wärmeleitung. Die Dicke der Grenzschicht ist von Faktoren, wie beispielsweise der Geschwindigkeit des Gasstroms, der Kanalform und der Oberflächenbeschaffenheit abhängig. Mittels des Wärmeübergangskoeffizienten α_{ii} lässt sich der Wärmeübergang zwischen der Masse und dem Gasstrom I beschreiben. Im stationären Betriebsfall wird die vom Gasstrom I an die Masse übertragene Wärme in Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Masse λ_M, der Plattendicke δ und des Wärmeübergangskoeffizienten α_{ii+1} an den Gasstrom II übertragen. Im instationären Betriebsfall verändert der Wärmestrom zusätzlich die in der Plattenmitte definierte Massentemperatur $T_{M,iii}$ bis sich ein stationärer Zustand einstellt. In Anlehnung an das ohmsche Gesetz beschreibt der Wärmedurchgangskoeffizient k die gesamte Wärmeübertragung vom Gasstrom I bis in die Plattenmitte:

$$k_{ii} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{ii}} + \frac{\delta}{2 \cdot \lambda_M}} \qquad \text{(Gl. 3.9)}$$

Die Kenntnis des Wärmedurchgangskoeffizienten ermöglicht die Berechnung der Wärmestrommenge $\dot{Q}_{H,ii}$, welche zwischen der Masse und dem Gasstrom I ausgetauscht wird:

$$\dot{Q}_{H,ii} = k_{ii} \cdot A_I \cdot (T_{M,iii} - T_{ii}) \qquad \text{(Gl. 3.10)}$$

Dabei beschreibt A_I die wärmeübertragende Fläche des Kanalabschnitts. Diese hängt von der Kaskadenanzahl, der Kaskadenlänge und dem Kanalumfang U ab. Da die Kaskaden geometrisch identisch sind, ist A_I in jedem Reaktor, welcher mit dem Gasstrom I durchströmt wird, identisch. Demgegenüber verändert sich der Wärmeübergangskoeffizient und somit der Wärmedurchgangskoeffizient aufgrund von Temperatur- und Dichteänderungen. Über die dimensionslose Nußelt-Zahl lässt sich der Wärmeübergangskoeffizient berechnen. Die Nußelt-Zahl beschreibt das Verhältnis von konvektivem Wärmeübergang zu reiner Wärmeleitung:

$$Nu_{ii} = \frac{\alpha_{ii} \cdot d_h}{\lambda_{G,ii}} \qquad \text{(Gl. 3.11)}$$

$\lambda_{G,ii}$ bezeichnet die Wärmeleitfähigkeit des Gases und d_h den hydraulischen Durchmesser. Da es sich bei den Kanälen um nichtkreisförmige Geometrien handelt, ist der hydraulische Durchmesser wie folgt zu berechnen:

$$d_h = \frac{4 \cdot A_I}{U} \qquad \text{(Gl. 3.12)}$$

Die Nußelt-Zahl lässt sich in Abhängigkeit von der Strömungsform über Gleichung 3.13 und 3.16 ermitteln. Für den laminaren Strömungsfall (Re < 2.300) erfolgt die Berechnung der mittleren Nußelt-Zahl entsprechend dem VDI-Wärmeatlas, wobei eine konstante Wandtemperatur angenommen wird [103, S. Ga2]:

$$\mathrm{Nu_l} = \left[3{,}66^3 + 0{,}7^3 + \left(1{,}615 \cdot \left(\mathrm{Re} \cdot \mathrm{Pr} \cdot \frac{\mathrm{d_h}}{\mathrm{L}}\right)^{\frac{1}{3}} - 0{,}7\right)^3\right]^{1/3} \qquad \text{(Gl. 3.13)}$$

Dabei bezeichnet L die Kanallänge einer Reaktorkaskade. Die Reynolds-Zahl Re sowie die Prandtl-Zahl Pr werden über die Gasdichte ϱ, die Strömungsgeschwindigkeit v, die dynamische Viskosität η_{dyn} und die Wärmekapazität des Gases $\mathrm{c_p}$ berechnet:

$$\mathrm{Re} = \frac{\varrho \cdot \mathrm{v} \cdot \mathrm{d_h}}{\eta_{\mathrm{dyn}}} \qquad \text{(Gl. 3.14)}$$

$$\mathrm{Pr} = \frac{\mathrm{c_p} \cdot \eta_{\mathrm{dyn}}}{\lambda_{\mathrm{G}}} \qquad \text{(Gl. 3.15)}$$

Die einzelnen Stoffwerte beziehen sich auf die arithmetische Mitteltemperatur zwischen Reaktoreintritt und -austritt.

Bei Reynolds-Zahlen von mehr als 10.000 liegt eine turbulente Strömung vor. In diesem Fall wird die Nußelt-Zahl in Anlehnung an [103, S. Ga5] über die nachfolgende Gleichung ermittelt:

$$\mathrm{Nu_t} = \frac{(\xi/8) \cdot \mathrm{Re} \cdot \mathrm{Pr}}{1 + 12{,}7 \cdot \sqrt{\xi/8} \cdot (\mathrm{Pr}^{2/3} - 1)} \cdot \left[1 + \left(\frac{\mathrm{d_h}}{\mathrm{L}}\right)^{2/3}\right] \qquad \text{(Gl. 3.16)}$$

$$\text{mit } \xi = (1{,}8 \cdot \log_{10} \mathrm{Re} - 1{,}5)^{-2}$$

Im Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung wird die Nußelt-Zahl über eine Interpolationsformel bestehend aus Gleichung 3.13, 3.16 und der Reynolds-Zahl berechnet:

$$\mathrm{Nu} = \left(1 - \frac{\mathrm{Re} - 2.300}{10.000 - 2.300}\right) \cdot \mathrm{Nu_l} + \frac{\mathrm{Re} - 2.300}{10.000 - 2.300} \cdot \mathrm{Nu_t} \qquad \text{(Gl. 3.17)}$$

Die zeitliche Änderung der Massentemperatur $\mathrm{T_{M,iii}}$ hängt von den eintretenden Wärmeströmen ab:

$$\frac{\mathrm{dT_{M,iii}}}{\mathrm{dt}} = \frac{\dot{\mathrm{Q}}_{\mathrm{M,iii-1}} + \dot{\mathrm{Q}}_{\mathrm{M,iii}} - \dot{\mathrm{Q}}_{\mathrm{H,ii}} - \dot{\mathrm{Q}}_{\mathrm{H,ii+1}}}{\mathrm{c_{pM}} \cdot \mathrm{m_{WÜK}}} \qquad \text{(Gl. 3.18)}$$

Dabei beschreibt $\mathrm{c_{pM}}$ die Wärmekapazität der Masse und $\mathrm{m_{WÜK}}$ die Masse eines Kaskadenelements. Die Berechnung von $\dot{\mathrm{Q}}_{\mathrm{M,iii}}$ erfolgt mittels der wärmeübertragenden Fläche $\mathrm{A_q}$, dem

werkstoffabhängigen Wärmeleitungskoeffizienten λ_M und der treibenden Temperaturdifferenz zwischen den benachbarten Massentemperaturen:

$$\dot{Q}_{M,iii-1} = \frac{\lambda_M}{L} \cdot A_q \cdot (T_{M,iii-1} - T_{M,iii}) \quad \text{(Gl. 3.19)}$$

$$\dot{Q}_{M,iii} = \frac{\lambda_M}{L} \cdot A_q \cdot (T_{M,iii+1} - T_{M,iii}) \quad \text{(Gl. 3.20)}$$

Bei der Durchströmung des Wärmeübertragers entstehen beidseitig Druckverluste Δp. Diese hängen von der Reaktorkanallänge L, dem hydraulischen Durchmesser d_h und dem Widerstandsbeiwerts ξ_W ab [103, S. La2]:

$$\Delta p = \xi_W \cdot \frac{L}{d_h} \cdot \frac{\rho \cdot v^2}{2} \quad \text{(Gl. 3.21)}$$

Dabei werden die mittlere Dichte des Gasstroms ρ sowie die mittlere Gasgeschwindigkeit v entlang des Reaktorkanals verwendet. Der Widerstandsbeiwert korreliert bei technisch glatten Rohren im laminaren Fall umgekehrt proportional mit der Reynolds-Zahl:

$$\xi_W = \varphi \frac{64}{Re} \quad \text{(Gl. 3.22)}$$

Bei nichtkreisförmigen Strömungsquerschnitten muss der Widerstandsbeiwert durch einen zusätzlichen Beiwert φ entsprechend [103, S. Lab5] korrigiert werden.

Im turbulenten Strömungsbereich wird der Widerstandsbeiwert nach Blasius entsprechend Gleichung 3.23 berechnet.

$$\xi_W = \frac{0{,}3164}{\sqrt[4]{Re}} \quad \text{(Gl. 3.23)}$$

3.2.2 Validierung

Zur Validierung des Wärmeübertragermodells ist der Vergleich von Simulationsdaten und Realdaten notwendig. Dafür wurde ein Plattenwärmeübertrager der Firma Sunfire im Gegenstrombetrieb getestet. Der Wärmeübertrager besitzt 16 Platten. Der Gasstrom teilt sich bei jeder Platte auf zwei Kanäle auf. Das Komponentengewicht wurde zu 4 kg bestimmt.

Ein Bild des Wärmeübertragers sowie die technischen Daten sind in der nachfolgenden Abbildung gegeben.

Wärmeübertrager	
Hersteller	Sunfire GmbH
Strömungsform	Gegenstrom
Plattenanzahl	16
Plattenbreite	95 mm
Plattenlänge	210 mm
Plattendicke	1 mm
Kanäle pro Platte	2
Gewicht	4 kg

Abb. 3.5: Wärmeübertragers der Firma Sunfire mit den dazugehörigen technischen Daten

Während des Tests wurde der Wärmeübertrager beidseitig mit 94 Nl/min Luft durchströmt. Die Temperatur auf der heißen Eintrittsseite wurde in drei Schritten durch einen stromauf positionierten Heizofen sprunghaft erhöht. Zur Untersuchung der Aufheizcharakteristik des Wärmeübertragers wurde die heiße Gaseintrittstemperatur in einem ersten Schritt von Umgebungstemperatur auf 305 °C angehoben. Nachdem sich ein stationärer Zustand eingestellt hatte, wurde die Temperatur auf 490 °C und anschließend auf 680 °C weiter erhöht. Die Eintrittstemperatur auf der kalten Seite betrug während des gesamten Tests 160 °C. Nach 300 Minuten wurden die Heizöfen abgeschaltet.

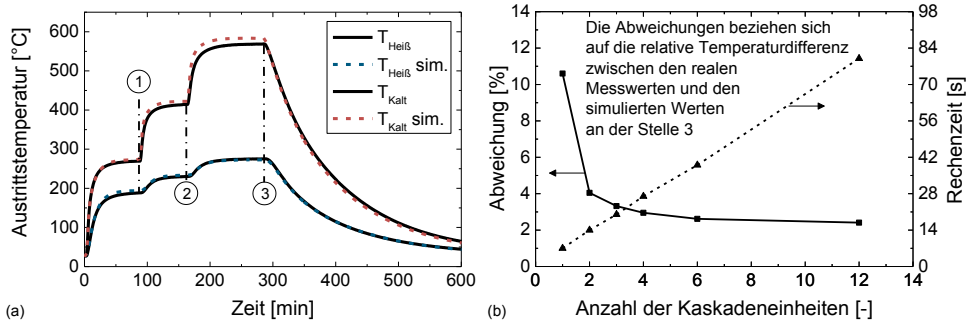


Abb. 3.6: (a) Vergleich der Temperaturverläufe zwischen Simulation und realen Messwerten sowie (b) Darstellung der Auswirkungen einer veränderten Anzahl an Kaskadeneinheiten auf die Simulation

Die gemessenen und simulierten Gasaustrittstemperaturverläufe sind in Abb. 3.6 (a) dargestellt. Die stationären Punkte der drei Testbedingungen sind mit eins, zwei und drei bezeichnet. Die mit ca. 2,5 % größte Abweichung zwischen den simulierten und gemessenen Temperaturen tritt an der Stelle 3 auf. Dabei wird die Erwärmung des kalten Eintrittsstroms zu

hoch berechnet. Auffällig ist, dass die Abweichungen vom stationären Zustand an Stelle 1 bis zur Stelle 3 zunehmen. Parallel dazu steigt die Austrittstemperatur an. Mit steigender Temperatur vergrößern sich die Wärmeverluste vom Wärmeübertrager an die Umgebung. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich bei den Abweichungen teilweise um Wärmeverluste handeln könnte. Des Weiteren zeigten Untersuchungen, dass eine senkrechte Variation der Thermoelementposition auf der Gasaustrittsseite die Temperaturmessung beeinflusst. Abweichungen von der Rohrmitte führten teilweise zu Temperaturunterschieden von über 10 °C. Die Temperaturabweichungen zwischen Simulation und Messung lassen sich somit auch auf die Thermoelementpositionierung zurückführen. Die maximalen Abweichungen von 2,5 % liegen entsprechend in der Größenordnung der zu erwartenden Messunsicherheit.

In Abb. 3.6 (b) sind die Auswirkungen der Kaskadeneinheitenanzahl auf die maximale prozentuale Temperaturabweichung und die benötigte Rechenzeit dargestellt. Wird beispielsweise eine Kaskadeneinheit für die Wärmeübertragersimulation verwendet, entsteht eine maximale Abweichung von über 10 % bezüglich der realen Temperatur an der Stelle 3. Werden zwei Kaskadeneinheiten hintereinander geschaltet, reduziert sich die Abweichung auf 4 %. Die Verdopplung der Kaskadeneinheitenanzahl von sechs auf zwölf führt lediglich zu einer Verbesserung von 0,2 Prozentpunkten. Demgegenüber verdoppelt sich die benötigte Rechenzeit für eine Simulation von 600 Realminuten von 40 auf 80 Sekunden. Die Rechenzeit ist allgemein linear von der verwendeten Kaskadenanzahl abhängig.

Für alle nachfolgenden Modelle werden, falls dies nicht explizit erwähnt wird, als Kompromiss zwischen Rechenzeit und Genauigkeit sechs Kaskadeneinheiten verwendet.

3.3 Reformer

Ein Reformer dient der Brenngasaufbereitung (vgl. Kapitel 2.2). Das Brenngas strömt innerhalb des Reformers über einen Katalysator, welcher die Aktivierungsenergie für die jeweilige Reformierungsreaktion herabsetzt. Je nach Reformierungsart (Wasserdampf-Reformierung, partielle Oxidation, autotherme Reformierung) ist eine externe Kühlung respektive Beheizung erforderlich. Nachfolgend wird das Reformermodel einschließlich der Validierung anhand des im Integrierten Modul befindlichen Wasserdampf-Reformers verdeutlicht.
Der Reformeraufbau ist in Abb. 3.7 gezeigt. Innerhalb eines Rahmens ist ein Substrat eingesetzt. Dieses ist identisch mit dem im Stack verbauten Anodensubstrat. Als Katalysatormaterial wird Nickel verwendet. Das Substrat ist beidseitig von einem Nickelnetz umgeben. Die Beheizung des Reformers erfolgt über das Nachbrennerabgas, welches durch die Kanäle innerhalb der Luftplatte strömt.

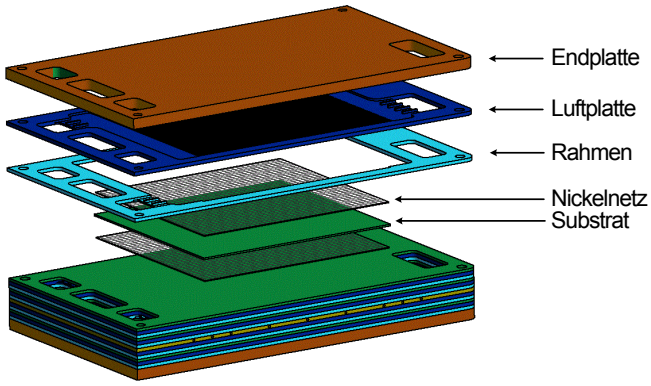


Abb. 3.7: Explosionsdarstellung des Reformeraufbaus im Integrierten Modul

3.3.1 Modellbildung

Das Reformermodell basiert auf dem Wärmeübertragermodell und ist um die Möglichkeit ablaufender chemischer Reaktionen erweitert. Die Reaktionen beschränken sich auf die Wasserdampf-Reformierung und die Wassergas-Shift-Reaktion (vgl. Gl. 2.14 und 2.15). Die Wärmeströme innerhalb des Reformermodells sind in Abb. 3.8 zusammenfassend dargestellt.

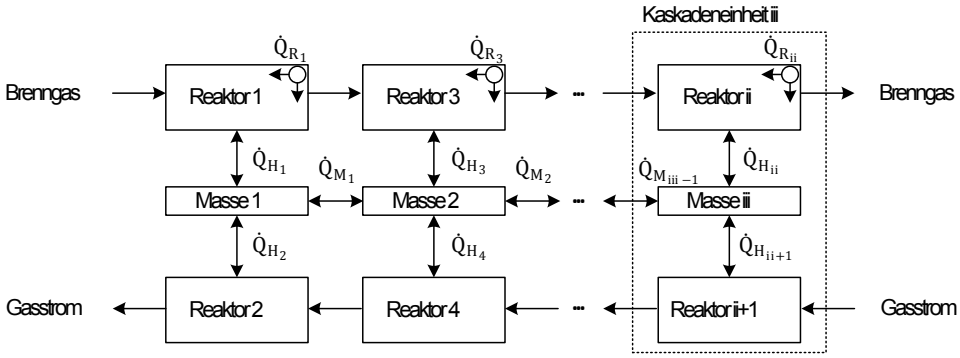


Abb. 3.8: Wärmeströme innerhalb der Rührkesselreaktorkaskade des Reformermodells

Innerhalb jedes Rührkesselreaktors wird die Energiebilanz durch die Reaktionswärme $\dot{Q}_{R_{ii}}$ beeinflusst. Zusätzlich verändert sich durch die Reformierungsreaktion die Zusammensetzung des Brenngasstroms. Zur Bestimmung der Reaktionswärme ist die Kenntnis des umgesetzten Brenngases erforderlich. Der maximale Umsatz wird durch das chemische Gleichgewicht begrenzt. Der reale Umsatz ist von der Wasserdampf-Reformierungskinetik und so-

mit von der Katalysatorwahl und -menge abhängig. In der Literatur existieren unterschiedliche Berechnungsansätze zur Kinetik. Eine Übersicht der Ansätze ist in [104] und [105] zu finden.

Innerhalb des Reformermodells wird ein Gleichgewichtsansatz zur Kinetikberechnung verwendet. Dabei ist der Methanumsatz $\dot{r}_{WD}$ von den Stoffmengenanteilen der Reaktanden sowie von der Gleichgewichtskonstante K_{WD} (vgl. Gl. 2.19 und 2.20) und einer temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstante $ks_{WD}(T)$ abhängig:

$$\dot{r}_{WD} = ks_{WD}(T) \cdot x_{CH_4} \cdot x_{H_2O} \cdot \left(1 - \frac{x_{CO} \cdot x_{H_2}^3}{K_{WD} \cdot x_{CH_4} \cdot x_{H_2O}} \cdot \left(\frac{p}{p^0}\right)^2\right) \cdot p^2 \qquad \text{(Gl. 3.24)}$$

Die Geschwindigkeitskonstante lässt sich über einen Arrhenius Ansatz berechnen:

$$ks_{WD}(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \qquad \text{(Gl. 3.25)}$$

R bezeichnet die universelle Gaskonstante, T die Festkörpertemperatur des Katalysators, k_0 den präexponentiellen Faktor und E_A die Aktivierungsenergie. Die Wassergas-Shift-Reaktion wird in Anlehnung an die Literatur aufgrund der hohen Temperaturen (> 300 °C) und schnellen Kinetik im Gleichgewicht angenommen [42; 106]. Die Reaktionswärme im Reaktor lässt sich über die molare Enthalpiedifferenz der Produkte und Edukte bestimmen:

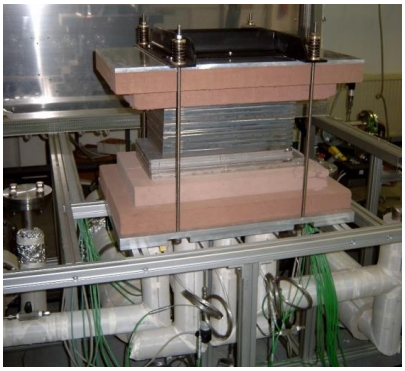
$$\dot{Q}_{R_{ii}} = \sum_i \sum_j \nu_{ij} \cdot \dot{r}_j \cdot h_{m_i}(T_{M_{iii}}) \qquad \text{(Gl. 3.26)}$$

Dabei ist ν_{ij} der stöchiometrische Koeffizient der Reaktion j respektive der Komponente i und $\dot{r}_j$ der dazu passende Umsatz. Die molare Enthalpie der Komponente i bei der Katalysatormassentemperatur $T_{M_{iii}}$ wird durch $h_{m_i}(T_{M_{iii}})$ beschrieben. Ebenfalls lässt sich die reaktionsbedingte Molenstromänderung im Reaktor durch die nachfolgende Gleichung beschreiben:

$$\dot{n}_{R_i} = \sum_j \nu_{ij} \cdot \dot{r}_j \qquad \text{(Gl. 3.27)}$$

3.3.2 Validierung

Zur Validierung des Modells wurde der Wasserdampf-Reformer des Integrierten Moduls getestet [42]. In diesem Reformer sind insgesamt fünf Anodensubstrate verbaut, welche zu jeweils 50 gew.-% aus Nickel und YSZ bestehen. Die Porosität der Substrate beträgt 40 %. Jedes Substrat hat eine aktive molare Nickeldichte von $1{,}876 \cdot 10^{-6}$ mol_{Ni}/g_{Kat} und ein Gewicht von 260 g. Ein Bild des Testaufbaus sowie die geometrischen Abmaße des Reformers sind in der nachfolgenden Abbildung gezeigt.



Reformer	
Strömungsform	Gegenstrom
Kanalquerschnittsfläche	2,55 mm^2
Kanalumfang	6,54 mm
Kanäle pro Platte	63
Plattenanzahl	9
Substratanzahl	5
Substratbreite	185 mm
Substratlänge	200 mm

Abb. 3.9: Bild des Reformertestaufbaus mit den dazugehörigen technischen Daten

Der Reformer wurde bei unterschiedlichen Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten getestet. Dabei korrelierte eine Raumgeschwindigkeit von 12.500 h^{-1} mit einer Brenngasmenge von 20 Nl/min Erdgas (englisch: Liquid Natural Gas, LNG) und 50 Nl/min Wasserdampf. Eine Raumgeschwindigkeit von 7.500 h^{-1} wurde mit 12 Nl/min LNG und 30 Nl/min Wasserdampf erreicht. In beiden Fällen entstand ein Brenngasgemisch mit einem O/C-Verhältnis von 2,5. Während des Tests durchströmten 330 Nl/min Luft den Reformer. Die Eintrittslufttemperatur wurde schrittweise angehoben, wodurch ein Temperaturbereich von 350 bis 650 °C untersucht werden konnte. Nach dem Erreichen eines stationären Zustands wurde die Austrittszusammensetzung mit einem Gaschromatographen (Varian CP-4900) analysiert. Dabei musste aufgrund des Messverfahrens der im Austrittsgas enthaltende Wasserdampf auskondensiert werden. Es ist anzumerken, dass die Messwerte im Temperaturbereich kleiner 430 °C schwer reproduzierbar waren, da es aufgrund der geringen Kinetik und somit geringen Wasserstoffkonzentration zur Nickelreoxidation im Substrat kam.

Bei der Simulation wurde aufgrund der Flüssiggaszusammensetzung von 98 mol-% Methan die Annahme getroffen, dass dieser aus reinem Methan besteht. Die Aktivierungsenergie in Gleichung 3.25 wurde zu 53 kJ/mol bestimmt [42], was mit den Literaturwerten beispielsweise von Drescher, welcher 50 kJ/mol postulierte [105], gut übereinstimmt. Wird der präexponentielle Faktor k_0 mit 319,4 mol/(s·m²·bar²) angesetzt, ist das Reformermodell in der Lage, die Charakteristik des getesteten Reformers abzubilden.

Die Simulationsergebnisse sind in Abb. 3.10 durch Linien, die Messwerte durch Punkte gekennzeichnet. Die größte Abweichung von 5,9 % tritt bei 360 °C im berechneten Methanstoffmengenanteil auf. Der simulierte Methanumsatz liegt dort unter dem realen Umsatz. Ein möglicher Grund dafür kann in der schlechten Reproduzierbarkeit dieses Messwerts liegen, welche durch die Nickelreoxidation hervorgerufen wurde.

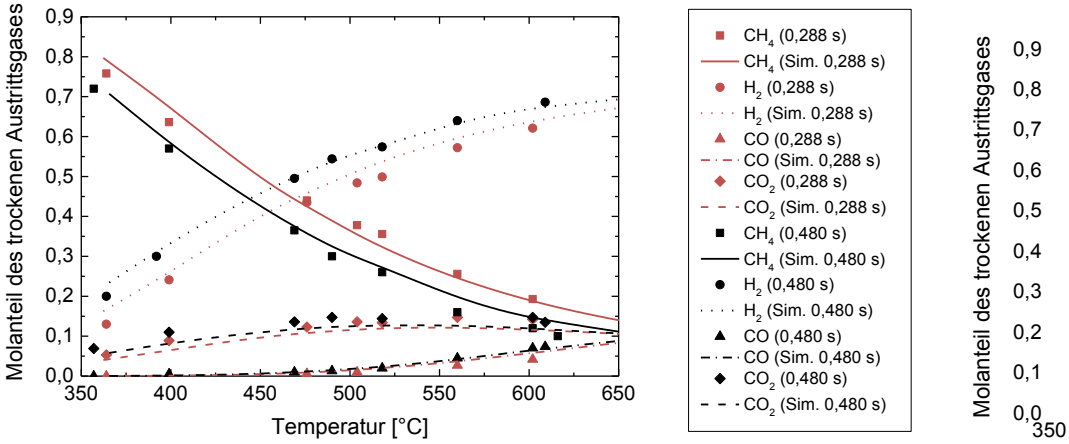


Abb. 3.10: Vergleich der Mess- und Simulationswerte der Zusammensetzung am Reformeraustritt

Das Reformermodell ist auch für untypische Vorreformierungstemperaturen von über 550 °C validiert. Wie in Abb. 3.10 zu erkennen ist, stimmen die simulierten Werte gut mit den experimentell ermittelten Daten überein. Der verwendete Kinetikansatz ist demnach auch für den hohen Temperaturbereich der Brennstoffzelle geeignet.

3.4 Festoxid-Brennstoffzelle

In Abb. 3.11 ist der schematische Aufbau einer Brennstoffzelle im Integrierten Modul gezeigt.

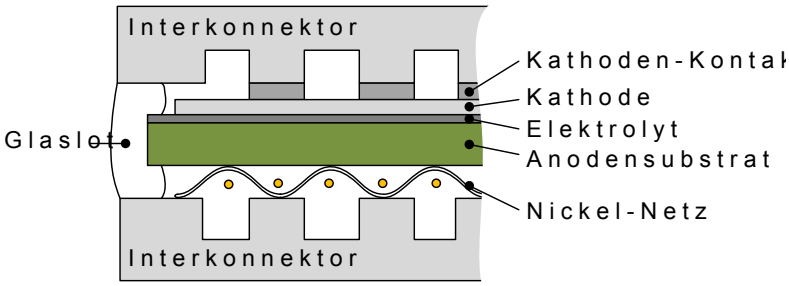


Abb. 3.11: Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle im Integrierten Modul

Auf der Kathodenseite strömt Luft durch Kanäle, welche in die Interkonnektorplatte eingearbeitet sind. Durch die Kanalstruktur entstehen Stege, welche die Kathode und den Interkonnektor elektrisch kontaktieren. Auf der Anodenseite wird ebenfalls eine in den Interkonnektor eingearbeitete Kanalstruktur verwendet. Zusätzlich befindet sich zwischen Inter-

konnektor und Anodensubstrat ein Nickelnetz. Dieses dient der besseren elektrischen Kontaktierung zwischen Substrat und Interkonnektor. Die elektrische Isolierung der beiden Interkonnektoren erfolgt durch eine Glaslotschicht.

Nachfolgend wird die Modellierung der gezeigten Brennstoffzelle innerhalb eines Stacks auf Basis einer Rührkesselreaktorkaskade erläutert.

3.4.1 Modellbildung

Das Brennstoffzellenmodell basiert auf dem Reformermodell und erlaubt zusätzlich den Ablauf elektrochemischer Reaktionen. Die Energie- und Stoffströme sind in Abb. 3.12 zusammenfassend dargestellt. Im Vergleich zum Reformermodell erfolgt bei ablaufender elektrochemischer Reaktion eine zusätzliche elektrische Leistungsabfuhr aus den jeweiligen Reaktoren. Ebenfalls wird die exotherme elektrochemische Reaktionswärme in der Energiebilanz des Reaktors berücksichtigt.

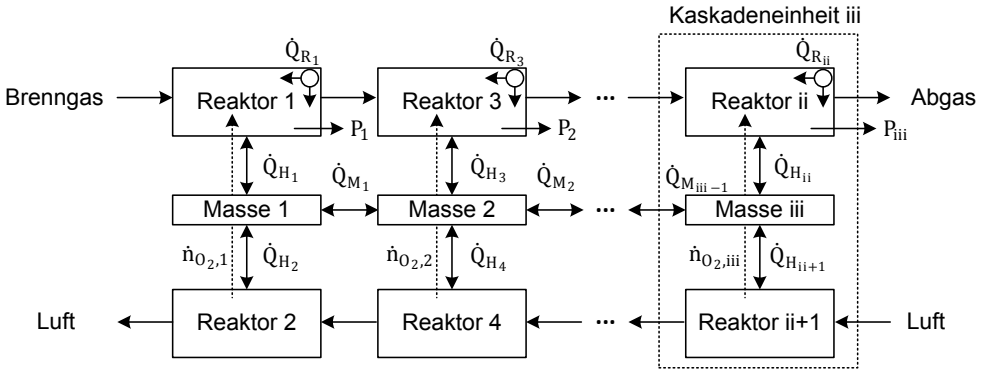


Abb. 3.12: Energie- und Stoffströme innerhalb der Rührkesselreaktorkaskade des Brennstoffzellenmodells

Im Gegensatz zu den zuvor erläuterten Modellen lässt das Brennstoffzellenmodell einen Massentransport zwischen den anoden- und kathodenseitigen Reaktoren zu. Durch diesen lässt sich der elektrochemisch bedingte Sauerstoffionentransport abbilden.

Die Nernstspannung $U_{N_{iii}}$ unterscheidet sich in jedem Reaktor. Sie hängt von der Elektrolyttemperatur, welche im Folgenden als Massentemperatur bezeichnet wird, der Gaszusammensetzung und dem Druck ab.

$$U_{N_{iii}} = -\frac{\Delta_R G^0_{H_2}}{2 \cdot F} - \frac{R \cdot T_{M_{iii}}}{2 \cdot F} \ln\left(\frac{x_{H_2O,ii}}{x_{H_2,ii} \cdot \sqrt{x_{O_2,ii+1}}} \cdot \sqrt{\frac{p^0}{p_{ii+1}}}\right) \qquad \text{(Gl. 3.28)}$$

Als direkt elektrochemisch umsetzbare Komponente wird ausschließlich Wasserstoff angenommen. Der elektrochemische Kohlenmonoxidumsatz wird nur indirekt über die Wassergas-Shift-Reaktion berücksichtigt. Dies geschieht aufgrund der getroffenen Gleichgewichtsannahme der Wassergas-Shift-Reaktion. Eine elektrochemisch bedingte Reduktion der Wasserstoffmenge führt demnach zu einer erhöhten Kohlenmonoxidumsetzung. Dadurch entsteht wiederum Wasserstoff, der für die elektrochemische Reaktion genutzt wird.

Die Zellspannung und die Stromdichte verhalten sich entsprechend Gleichung 2.8. Der dabei verwendete ASR ist temperaturabhängig und lässt sich über einen Arrhenius ähnlichen Ansatz berechnen:

$$\mathrm{ASR_{iii}} = \mathrm{ASR_0} \cdot \exp\left(\frac{\mathrm{E_A}}{\mathrm{R} \cdot \mathrm{T_{M_{iii}}}}\right) \qquad \text{(Gl. 3.29)}$$

Der präexponentielle Faktor $\mathrm{ASR_0}$ sowie die Aktivierungsenergie $\mathrm{E_A}$ werden durch Versuche ermittelt und aus der Strom-Spannungs-Kennlinie abgeleitet. Der ASR-Ansatz ist für Brenngasnutzungen bis zu 85 % anwendbar [107]. Größere Brenngasnutzungen im Stack führen zu einem verstärkten Zellspannungsabfall bedingt durch Konzentrationsüberspannungen, welche mit dem verwendeten Ansatz nicht darstellbar sind. Das Brennstoffzellenmodell ist somit auf Brenngasnutzungen im Stack zwischen 0 und 85 % beschränkt.

Die jeweils abzuführende elektrochemische Leistung $\mathrm{P_{iii}}$ lässt sich über das Produkt aus Strom und Spannung bestimmen. Die reaktionsbedingten Wärmeströme innerhalb der Reaktoren berechnen sich entsprechend Gleichung 3.26, wobei eine dritte Reaktion, die Wasserstoffreaktion, zusätzlich berücksichtigt wird. Der Wasserstoffumsatz $\dot{\mathrm{r}}_{\mathrm{H_2}}$ hängt von der Stromdichte i und von der elektrochemischen Reaktorfläche $\mathrm{A_{ER}}$ ab:

$$\dot{\mathrm{r}}_{\mathrm{H_2}} = \frac{\mathrm{i} \cdot \mathrm{A_{ER}}}{2 \cdot \mathrm{F}} \qquad \text{(Gl. 3.30)}$$

Auf der Kathodenseite ist die Verringerung des Massen- und somit Enthalpiestroms durch die Sauerstoffionenleitung zu berücksichtigen. Der durch den Elektrolyten transportierte elektrochemisch genutzte Sauerstoffmolenstrom ist über das Faraday'sche Gesetz ausdrückbar:

$$\dot{\mathrm{n}}_{\mathrm{O_2,iii}} = \frac{\mathrm{i} \cdot \mathrm{A_{ER}}}{4 \cdot \mathrm{F}} \qquad \text{(Gl. 3.31)}$$

3.4.2 Validierung

Die Validierung des Brennstoffzellenmodells erfolgt anhand der Messwerte eines 5 kW_{el} Stacks. Die technischen Daten des Stacks sind in Abb. 3.13 dargestellt.

Stack	
Strömungsform	Gegenstrom
Aktive elektrochem. Fläche	190 x 190 mm^2
Zellanzahl	36
Kanäle pro Platte	65
Kanalquerschnittsfläche	1,3 mm^2
Kanalumfang	4,7 mm
Manifoldlänge jeweils	47 mm
Gewicht	~ 90 kg

Abb. 3.13: Bild des 5 kW Stacks mit den dazugehörigen technischen Daten

Bei dem Test wurde der präexponentielle Faktor ASR_0 zu 36,82 · 10^{-3} mΩ·cm^2 und die Aktivierungsenergie zu 80,66 kJ/mol bestimmt. Dies führt bei 750 °C zu einem spezifischen Widerstand von 483 mΩ·cm^2. Andere Zelltests zeigen bei 750 °C einen ASR zwischen 250 und 550 mΩ·cm^2 [107]. Der Vergleich verdeutlicht, dass die Zellen des getesteten Stacks einen vergleichsweise schlechten ASR besitzen. Dies ist auf die insgesamt 550 h an Vortestzeit und die dabei eingetretene Alterung des Stacks zurückzuführen.

Die Testbedingungen am Stackeintritt sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Brenngaszusammensetzung entspricht einem Vorreformierungsgrad von ca. 10 %. Auf die Zumischung der normalerweise vorhandenen Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidanteile musste verzichtet werden, da diese Gase am Teststand nicht verfügbar waren. Während des Tests wurde eine Stromdichte von 400 mA/cm^2 eingestellt, was zu einer gesamten Stackspannung von 26,76 V führte. Die gemessene Luftaustrittstemperatur lag bei 665 °C. Auf der Brenngasaustrittsseite betrug die Temperatur 622 °C.

Tabelle 3.1: Anoden- und kathodenseitige Randbedingungen bei der Brennstoffzellenmodellvalidierung

	x_{CH_4}	x_{H_2}	x_{H_2O}	x_{N_2}	x_{O_2}	$\dot{V}\ [\frac{Nl}{min}]$	$T\ [°C]$
Brenngas	0,28	0,11	0,61	0	0	42,1	553
Luft	0	0	0	0,79	0,21	344	601

Die Berechnung der Energiebilanz um den Stack zeigt eine Differenz zur Messung von 483 W. Diese lässt sich teilweise auf Wärmeverluste über die Stackoberfläche und die Anschlussrohre zurückführen. Gleichzeitig führt die Ungenauigkeit der Gastemperatursensoren von bis zu 10 °C bereits zu einem Unterschied von 168 W in der Wärmebilanz.

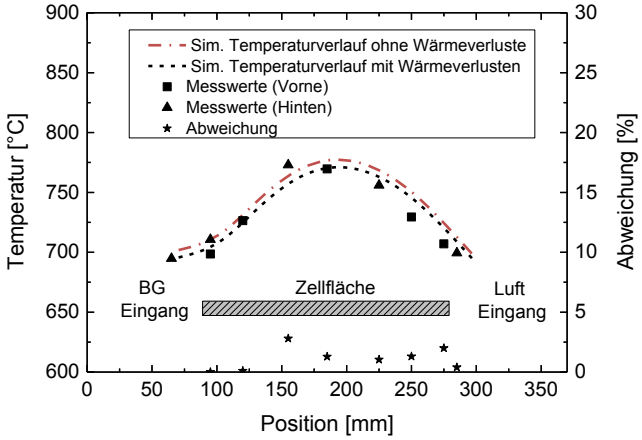


Abb. 3.14: Vergleich der Mess- und Simulationswerte der Brennstoffzellenmassentemperatur

Abb. 3.14 zeigt den simulierten und realen Massentemperaturverlauf. Die reale Massentemperatur wurde in der Stackmitte entlang der Längsseite auf der Vorder- und Hinterseite gemessen. Die simulierten Massentemperaturverläufe sind sowohl ohne als auch mit Wärmeverlusten gezeigt. Auf der Abszisse ist die Interkonnektorlänge von Brenngaseintritt bis Brenngasaustritt aufgetragen.

Die Simulation des Stacks im Lastbetrieb ohne die Berücksichtigung der Wärmeverluste führt zu höheren berechneten Massentemperaturen. Die Abweichungen zu den realen Werten liegen bei maximal 3,4 %. Die simulierte Brenngas- und Luftaustrittstemperatur beträgt 698 respektive 703 °C. Diese Werte liegen aufgrund der unberücksichtigten Wärmeverluste ebenfalls über den realen Messwerten. Die berechnete Gesamtspannung des 36 Ebenen Stacks ist aufgrund des wärmeren Stacks größer und beträgt 27,1 V. Dieser Wert unterscheidet sich um 1,2 % vom Realwert.

In einer zweiten Simulation wurden die Wärmeverluste des Stacks gleichmäßig auf die Kaskadenmassen aufgeteilt. Die Berücksichtigung der Wärmeverluste liefert eine Brenngasaustrittstemperatur von 623 °C und eine Luftaustrittstemperatur von 667 °C. Diese Werte liegen um maximal 0,3 % über den gemessenen Werten. Die Zellspannung beträgt 26,75 V und liegt um 0,03 % unter dem realen Wert. Die maximale Abweichung des Massentemperaturverlaufs reduziert sich durch die Berücksichtigung von Wärmeverlusten auf 2,8 %. Die größte Abweichung tritt 155 mm vom Interkonnektorbeginn auf.

Beide Temperaturverläufe geben den realen Temperaturverlauf gut wieder. Erkennbar ist eine annähernd konstante Temperatur am Brenngaseintritt aufgrund der einsetzenden Reformierungskühlung. Danach erfolgt ein Temperaturanstieg bedingt durch die exotherme elektrochemische Reaktion. Der Temperaturabfall am Brenngasaustritt ist auf den Kühlungseffekt der einströmenden Luft zurückzuführen.

3.5 Nachbrenner

In Abb. 3.15 ist der schematische Aufbau eines Nachbrenners im Intergierten Modul gezeigt. In den Nachbrenner strömen Luft und Brenngas getrennt voneinander ein. Über eine mit Bohrungen versehene Zwischenplatte gelangt das Brenngas auf die Luftseite und mischt sich dort mit dem Luftstrom. Aufgrund der hohen Temperaturen im Anoden- respektive Luftabgas zündet das Gemisch ohne die Anwesenheit eines Katalysators.

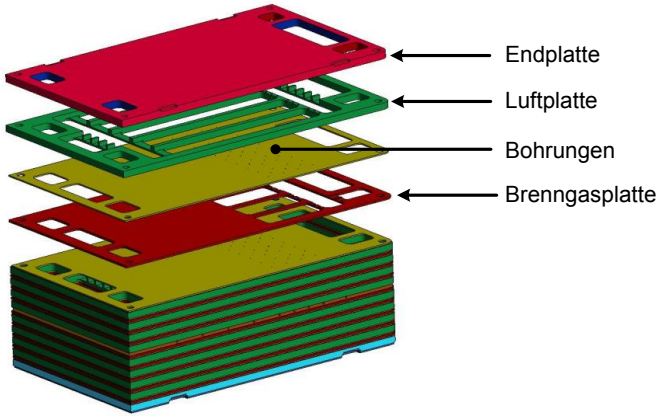


Abb. 3.15: Explosionsdarstellung eines Nachbrenners im Integrierten Modul

Nachfolgend wird die Modellierung des gezeigten Nachbrenners anhand eines Rührkesselreaktors erläutert.

3.5.1 Modellbildung

Das Nachbrennermodell basiert auf dem Reformermodell und ist um einen Mischungsteil erweitert. In diesem wird die Zusammensetzung des Luft-Brenngasstroms sowie die Mischtemperatur $\overline{T}$ berechnet.

Der Stoffmengenanteil der Komponente i ist entsprechend Gleichung 3.32 zu bestimmen.

$$x_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_L + \dot{n}_{AG}} \qquad \text{(Gl. 3.32)}$$

Dabei entspricht $\dot{n}_L$ dem Kathodenabgasstrom und $\dot{n}_{AG}$ dem Anodenabgasstrom. Die Mischtemperatur lässt sich über die Energiebilanz zwischen Ein- und Austritt iterativ berechnen:

$$\overline{T} = \frac{\dot{n}_L \cdot c_{pm}(T_L) \cdot T_L + \dot{n}_{AG} \cdot c_{pm}(T_{AG}) \cdot T_{AG}}{(\dot{n}_L + \dot{n}_{AR}) \cdot c_{pm}(\overline{T})} \qquad \text{(Gl. 3.33)}$$

Der Brenngasumsatz wird aufgrund der im Nachbrenner vorzufindenden Gastemperaturen von über 650 °C und der dadurch entstehenden hohen Kinetik entsprechend den nachfolgenden Reaktionsgleichungen als vollständig angenommen:

$$C_nH_{2n+2} + (1{,}5n + 0{,}5)\ O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)\ H_2O \qquad \text{(Gl. 3.34)}$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \text{(Gl. 3.35)}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \text{(Gl. 3.36)}$$

Bei der Verbrennung entsteht Wärme, die zu einer Temperaturerhöhung des Abgasstroms und der Nachbrennermassentemperatur führt. Beide Temperaturen sind entsprechend der Gleichungen 3.8, 3.18 und 3.26 zu bestimmen.

3.5.2 Validierung

Die Validierung des Nachbrennermodells erfolgt durch einen Nachbrennertest. Dabei ist vor allem die Kenntnis der Nachbrennermassentemperatur für die spätere Anlagensimulation von Interesse. Diese darf die Materialgrenztemperatur von 950°C nicht überschreiten. Andernfalls ist die Kühlluftmenge im System zu erhöhen, was Auswirkungen auf die elektrische Luftgebläseleistung und den elektrischen Systemwirkungsgrad hat.

Bei dem Nachbrennertest wurde der 46 kg schwere Nachbrenner mit 40 Nl/min Argon und 2,6 kg/h Wasserdampf aufgeheizt. Die Gaseintrittstemperatur betrug 195 °C. Luftseitig durchströmten 577 Nl/min den Nachbrenner. Die Lufteintrittstemperatur betrug 702 °C.

In Abb. 3.16 ist der Vergleich des Temperaturverlaufs der Nachbrennermasse zwischen Simulation und Realität gezeigt. Nach der Aufheizung stellt sich eine stationäre Temperatur von 636 °C in der Realität und 634 °C in der Simulation ein.

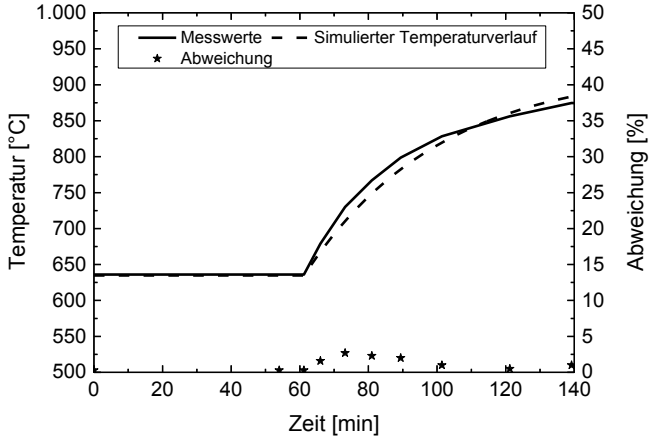


Abb. 3.16: Vergleich der Mess- und Simulationswerte der Nachbrennermassentemperatur

Nach 60 Minuten wurde die Brenngasmischung auf 17,3 Nl/min Wasserstoff, 14,2 Nl/min Kohlendioxid und 3,5 Nl/min Kohlenmonoxid umgestellt. Die Eintrittstemperaturen sowie der Luftmassenstrom blieben konstant. Die Mischung führte zu einer sofortigen Zündung und einem Umsatz der brennbaren Komponenten mit der Folge eines Massentemperaturanstiegs. Die maximale Abweichung zwischen dem simulierten und realen Temperaturanstieg beträgt 2,7 %. Die Simulation wurde mit einer einzigen Kaskade durchgeführt. Würden mehrere Kaskaden verwendet, müsste über komplexe und rechenintensive Kinetikansätze der Verbrennungsort entlang der Strömungsachse ermittelt werden. Dadurch ließe sich wie bei den übrigen Komponenten ein Temperaturprofil bestimmen. Hier bietet die Kenntnis des Profils jedoch keinen Mehrwert, da sich dadurch weder die Gaszusammensetzung noch die Gasaustrittstemperatur deutlich verändern. Lediglich die maximale Massentemperatur ist von Interesse. Diese lässt sich mit einer Kaskade, in welcher das gesamte Brenngas umgesetzt wird, ermitteln.

3.6 Gebläse

Im SOFC-Bereich kommen im Allgemeinen Radialgebläse oder Seitenkanalverdichter zum Einsatz. Sie dienen der Druckerhöhung und erzeugen ein Druckgefälle zwischen Verdichteraustritt und Atmosphäre, wodurch eine Triebkraft für die Gasströmung entsteht. Die Verdichtungsverhältnisse sind als gering zu bezeichnen und liegen meist unter 1,5. Die Modellierung dieser Komponenten ist hinsichtlich der benötigten Leistung sowie der Temperaturerhöhung für die Systemsimulation von Bedeutung.

3.6.1 Modellbildung

Im Fall der Gebläsemodellierung wird auf den Rührkesselreaktorkaskadenansatz verzichtet und stattdessen ein idealisierter thermodynamischer Vergleichsprozess ausgewählt. Dabei wird ein ideales Gas sowie eine adiabate Verdichtung angenommen.

Die Austrittstemperatur des Gases T'' ist mittels des Isentropenexponenten κ, dem Druckverhältnis und dem isentropen Wirkungsgrad η_{is} bestimmbar:

$$T'' = T' + \frac{T'}{\eta_{is}} \cdot \left[\left(\frac{p''}{p'} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} - 1 \right] \qquad \text{(Gl. 3.37)}$$

Der Isentropenexponent hängt von der Wärmekapazität des verdichteten Gasstroms ab:

$$\kappa = \frac{c_{pm}(T')}{c_{pm}(T') - R} \qquad \text{(Gl. 3.38)}$$

Mit der Kenntnis der Austrittstemperatur kann die elektrische Versorgungsleistung P_{el} des Gebläses bestimmt werden:

$$P_{el} = \frac{\dot{n}' \cdot [h''(T'') - h'(T')]}{\eta_{Mech} \cdot \eta_{Mot}} \qquad \text{(Gl. 3.39)}$$

Dabei sind die Leistungseinbußen durch mechanische Verluste und Antriebsverluste im Motor zu berücksichtigen. Typische isentrope Wirkungsgrade für kleinere einstufige Luftgebläse liegen im Bereich von 60 %. Der mechanische Wirkungsgrad η_{Mech} wird mit 50 % und der Motorwirkungsgrad des Antriebs η_{Mot} mit 90 % angenommen [59].

3.6.2 Validierung

Die Validierung des Gebläsemodells erfolgt anhand eines mit Luft betriebenen magnetgekoppelten Seitenkanalverdichters der Firma Vacuvane Vacuum Technology GmbH. Dieses verfügt über eine maximale elektrische Leistungsaufnahme von 300 W_{el}. Die maximale Drehzahl wird bei 14.500 1/min erreicht.

Ein Bild des Gebläses sowie eine Zusammenfassung der technischen Daten sind in Abb. 3.17 gegeben.

Seitenkanalverdichter	
Antrieb	Magnetkupplung
Elektrische Leistung	300 W_{el}
Max. Drehzahl	14.500 1/min
Max. Geräuschentwicklung	48 db(A)
Versorgungsspannung	24 V DC
Gewicht	~ 3 kg
Isentroper Wirkungsgrad	60 %
Mechanischer Wirkungsgrad (Magnetkupplung)	20 %
Motorwirkungsgrad	90 %

Abb. 3.17: Bild des magnetgekoppelten Seitenkanalverdichters der Firma Vacuvane

Bei dem Test wurde der Gebläseaustritt mit einem Rohrleitungsstück und einem nur teilweise geöffneten Ventil verbunden. Anschließend wurde das Gebläse gestartet und die Leistung schrittweise erhöht. Mit steigender Leistung erhöhte sich der Gebläseaustrittsdruck, was zu einer größeren Triebkraft und somit einem höheren Volumenstrom über das Ventil führte. Der geförderte Normvolumenstrom, die Druckerhöhung über das Gebläse und die elektrische Gebläseleistung wurden in jedem Leistungspunkt gemessen.

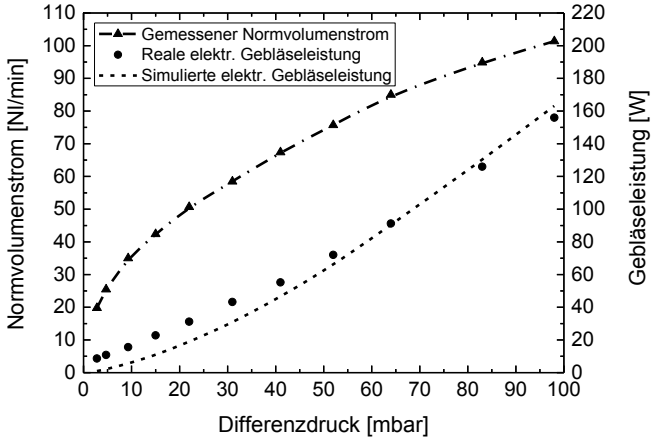


Abb. 3.18: Vergleich der Mess- und Simulationswerte der Gebläseleistung in Abhängigkeit der Druckdifferenz und des Normvolumenstroms

Abb. 3.18 zeigt die Messergebnisse und die simulierte Gebläseleistung. Bei der Simulation wurden der isentrope Wirkungsgrad mit 60 % und der Motorwirkungsgrad mit 90 % ange-

nommen. Der mechanische Wirkungsgrad wurde aufgrund der indirekten Kopplung der Antriebs- und Rotorwelle über die verwendete Magnetkupplung mit lediglich 20 % angenommen. Dafür ist der Schlupf zwischen Antriebswelle und Rotorwelle verantwortlich, welcher aufgrund des verwendeten metallischen Spaltkopfs (vergleichsweise dick) und der dadurch verringerten magnetischen Übertragung entsteht (vgl. Kapitel 2.6.1.1). Eine Neuauflage des Gebläses wird in Zukunft mit nichtmetallischen Spalttöpfen ausgestattet sein, was den mechanischen Wirkungsgrad deutlich verbessert.
Die maximalen Leistungsabweichungen liegen bis zu einer Druckdifferenz von 30 mbar im Bereich von 10 W. Bei größeren Leistungen nimmt die absolute Abweichung weiter ab. Das Gebläse und dessen Beschaufelung sind auf einen festen Nennlastpunkt ausgelegt. Im Teillastfall weicht die Schaufelanströmung vom Optimum ab. Dadurch reduziert sich der in der Simulation als fest angenommene isentrope Wirkungsgrad. Die Folge ist ein höherer elektrischer Leistungsverbrauch des Gebläses. Die entstehenden Leistungsabweichungen zwischen Simulation und Realität führen bei der Betrachtung eines Systems in der Kilowattklasse zu einem Fehler in der Wirkungsgradberechnung von deutlich unter einem Prozentpunkt.

3.7 Ejektor

Die Funktionsweise eines Ejektors wurde in Kapitel 2.6.1.2 bereits erläutert. Die Charakteristik eines Ejektors mit Lavaldüse ist in Abb. 3.19 vereinfacht dargestellt und in drei Bereiche unterteilbar: Rückströmung, unterkritischer und kritischer Bereich [108; 109]. Allen Bereichen ist gemeinsam, dass der geförderte Primärmassenstrom mit steigendem Primärdruck linear ansteigt (vgl. Gl. A8).

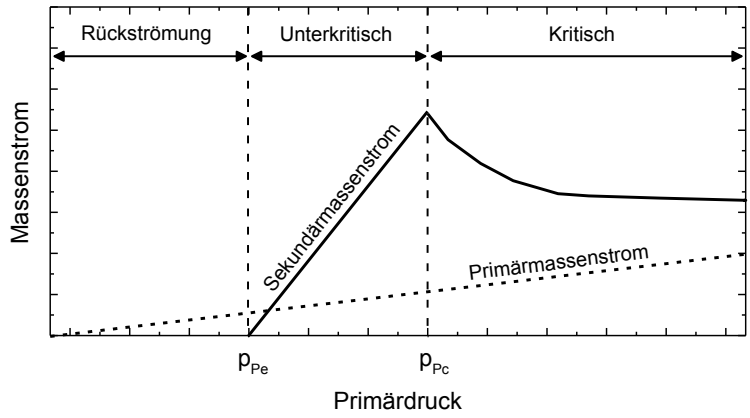


Abb. 3.19: Vereinfachte Darstellung der Charakteristik eines Ejektors mit Lavaldüse

Im Bereich der Rückströmung ist der Primärdruck gering, was zu Unterschallgeschwindigkeiten am Lavaldüsenaustritt führt. Eine Sekundärströmung bildet sich aufgrund der geringen Impulskraft nicht aus.
Primärdrücke über dem Grenzdruck p_{Pe} führen zu einer ausreichend hohen Impulskraft des in Überschall versetzten Primärstroms. Es bildet sich eine Sekundärströmung aus, die mit steigendem Primärdruck ansteigt. Sowohl der Primär- als auch der Sekundärstrom gelangen in die Mischkammer des Ejektors. Der anwachsende Primärmassenstrom beansprucht einen steigenden Strömungsquerschnitt in der Mischkammer des Ejektors, was gleichzeitig zu einer Verringerung des Sekundärströmungsdurchmessers führt. Der zunehmende Sekundärmassenstrom führt in Kombination mit einem geringeren Strömungsquerschnitt zu einem Strömungsgeschwindigkeitsanstieg.

Nachfolgend ist der Einfluss der Mach-Zahl auf den Zusammenhang zwischen Querschnittsfläche A und Strömungsgeschwindigkeit v für isentrope Strömungen gezeigt [110, S. 301]:

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dx} \cdot (1 - Ma^2) = -\frac{1}{A} \cdot \frac{dA}{dx} \qquad \text{(Gl. 3.40)}$$

Erkennbar ist, dass für einen Geschwindigkeitsanstieg einer Unterschallströmung (Ma < 1) die Querschnittsfläche entlang des Strömungswegs x abnehmen muss. Eine Mach-Zahl von eins setzt einen konstanten Querschnitt voraus. Bei Mach-Zahlen größer als eins ist eine Querschnittserweiterung für einen weiteren Geschwindigkeitsanstieg erforderlich. Dies erklärt die typische Form einer Lavaldüse.

Die Ejektormischkammer besitzt einen konstanten Querschnitt. Durch den steigenden Primärmassenstrom sinkt die verfügbare Strömungsquerschnittsfläche des Sekundärstroms ab. Sekundärgeschwindigkeiten über einer Machzahl von eins lassen sich aufgrund der fehlenden Querschnittserweiterung nicht erreichen. Dies führt im kritischen Ejektorbetriebsbereich und somit bei Primärdrücken größer p_{PC} zu einer Abnahme des Sekundärmassenstroms [79, S. 13]. Dabei nähert sich der Sekundärmassenstrom mit steigendem Primärdruck asymptotisch einem Endwert an.
Im unterkritischen Bereich rufen kleine Primärdruckänderungen große Sekundärmassenstromänderungen hervor. Aus diesem Grund werden Ejektoren vorzugsweise im kritischen Bereich betrieben. Dort ist eine bessere Regelung des Ejektors möglich.

3.7.1 Modellbildung

Die Ejektormodellierung basiert auf den nachfolgend aufgelisteten Annahmen:

- Die Berechnungen erfolgen adiabat und isentrop.

- Ein ideales Gasverhalten wird angenommen.
- Der Primärstrom besitzt in radialer Richtung eine einheitliche Geschwindigkeit.
- Der Sekundärstrom wird in radialer Richtung über eine zwei-dimensionale Funktion berechnet.
- Die Temperatur des Primärstroms am Mischkammereintritt entspricht der Sekundärstromtemperatur ($T_{P,3} = T_{S,0} = T_{S,3}$ vgl. Abb. 3.20).
- Die Temperatur und der Druck werden in radialer Richtung als konstant angenommen.
- Im Gas findet in Strömungsrichtung keine Wärmeleitung statt.
- Die Reibungsverluste in Düse und Mischkammer werden über zwei Koeffizienten berücksichtigt.

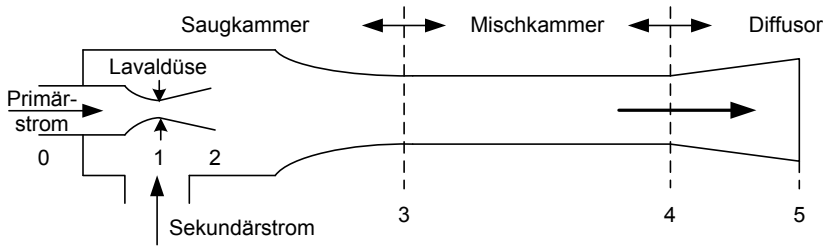


Abb. 3.20: Schnittdarstellung des Ejektors mit Strömungsnummerierung

Das Modellierungsziel ist die Bestimmung der Temperatur, des Drucks und der Zusammensetzung am Diffusoraustritt. In Abb. 3.20 ist dazu die nachfolgend verwendete Strömungsnummerierung gezeigt. Die mathematische Berechnung der Saugkammer wurde bereits von Zhu et. al entwickelt [111]. Eine detaillierte Erläuterung dazu befindet sich im Anhang (A – Modellierung der Saugkammer des Ejektors). Nachfolgend wird das Saugkammermodell um den Misch- und Diffusorteil erweitert.

Mischkammer

Die Temperatur und die Geschwindigkeit am Mischkammeraustritt (Stelle 4) lassen sich iterativ über die Energieerhaltung (Gl. 3.41) und die Impulserhaltung (Gl. 3.42) bestimmen:

$$(\dot{m}_P + \dot{m}_S) \cdot \left(c_{p,4} \cdot T_4 + \frac{v_4^2}{2} \right) = \dot{m}_P \cdot c_{p,P} \cdot T_{P,0} + \dot{m}_S \cdot c_{p,S} \cdot T_{S,0} \qquad \text{(Gl. 3.41)}$$

$$p_4 \cdot A_3 + \frac{v_4}{\eta_{Mi}} \cdot (\dot{m}_P + \dot{m}_S) = \dot{m}_P \cdot v_{P,3} + p_{P,3} \cdot A_{P,3} + \dot{m}_S \cdot v_{S,3} + p_{S,3} \cdot A_{S,3} \qquad \text{(Gl. 3.42)}$$

Dabei beschreiben $\dot{m}_i$ den Massenstrom, $c_{p,i}$ die Wärmekapazität, T_i die Temperatur, v_i die Geschwindigkeit, p_i den Gesamtdruck und A_i den Strömungsquerschnitt. Der jeweilige Index weist auf den Primär-, Sekundär- oder Gesamtstrom sowie auf den Ort in Abb. 3.20 hin. Die entstehenden Verluste durch die Mischung des Primärstroms und des Sekundärstrom werden über einen Mischungswirkungsgrad η_{Mi} berücksichtigt. Typische Mischungswirkungsgrade liegen bei 98 % [111].

Diffusor

Im Diffusor wird die hohe Geschwindigkeit in einen Druckanstieg gewandelt. Dabei kommt es in Abhängigkeit von dem Öffnungsgrad des Diffusors zu wirbelhaften Strömungsablösungen. Diese führen zu einem Druckverlust Δp_V [103, S. Lac3]:

$$\Delta p_V = \xi_W \cdot \left(1 - \frac{A_4}{A_5}\right) \cdot \varrho_4 \cdot \frac{v_4^2}{2} \qquad \text{(Gl. 3.43)}$$

Für einen Öffnungswinkel von 9° ist der Widerstandskoeffizient ξ_W mit 0,13 am geringsten [103, S. Lac3]. Öffnungswinkel über 5° führen mit steigender Diffusorlänge zu einem Anstieg des maximal förderbaren Sekundärmassenstroms. Gleichzeitig vergrößern sie die Ejektorlänge und das Gewicht. Eine für die Sekundärströmung ausreichende und für das Ejektorgewicht akzeptable Diffusorlänge wird in der Literatur mit dem achtfachen Mischkammerdurchmesser angegeben [112].
Die Ejektoraustrittstemperatur ist entsprechend der nachfolgenden Gleichungen unter der Annahme einer isentropen Strömung berechenbar.

$$T_5 = T_4 \cdot \left(\frac{p_5}{p_4}\right)^{\frac{\kappa_{Mi}-1}{\kappa_{Mi}}} \qquad \text{(Gl. 3.44)}$$

3.7.2 Validierung

Das vorgestellte Ejektormodell wird anhand experimenteller Literaturdaten validiert. Dazu sind in Tabelle 3.2 die Messdaten von Marsano et al. [113] und Vincenzo et al. [114] aufgeführt.

Bei beiden Experimenten wurde Methan als Primärgasstrom verwendet. Der Sekundärstrom bestand aus 4,9 mol-% Wasserstoff, 3,8 mol-% Kohlenmonoxid, 61,7 mol-% Wasserdampf und 29,6 mol-% Kohlendioxid. Die Mischung entspricht einer typischen Zusammensetzung eines Anodenabgases. Die Temperatur und der Druck des Primär- und Sekundärstroms sind in beiden Tests unterschiedlich (vgl. Tabelle 3.2).

Bezüglich der Ejektormodellvalidierung mit den Daten von Marsano et al. ergibt sich ein Massenstromverhältnis $\omega = \dot{m}_S/\dot{m}_P$ von 7,34. Dieses stimmt mit einer Abweichung von 2 % mit den Realdaten überein. Die reale Temperatur und der Druck am Ejektoraustritt wurden nicht veröffentlicht.

Tabelle 3.2: Vergleich zwischen experimentellen Daten und den Ejektorsimulationsmodellergebnissen

Parameter		**Messdaten**		**Simulationsdaten**	
		Marsano [113]	Vincenzo [114]	Marsano	Vincenzo
$p_{P,0}$ / $p_{S,0}$		2,65	2,68	2,65	2,68
$p_{P,0}$	[$bar_{(a)}$]	10,06	2,8	10,06	2,8
$p_{S,0}$	[$bar_{(a)}$]	3,8	1,04	3,8	1,04
A_3 / A_1		36,7	41,0	36,2	41,0
A_1	[mm^2]	8,6	0,14	8,66	0,14
A_3	[mm^2]	315,42	5,72	313,53	5,72
D_1	[mm]	3,31	0,42	3,32	0,42
D_3	[mm]	20,04	2,7	19,98	2,7
$T_{S,0}$ / $T_{P,0}$		2,52	2,61	2,52	2,52
$T_{P,0}$	[°C]	400	347	400	347
$T_{S,0}$	[°C]	1.007	907	1.007	907
O/C		2,26	2,33	2,27	2,3
T_5	[°C]	-	782	836	755
p_5	[$bar_{(a)}$]	-	1,05	4,04	1,06
ω		7,20	7,8	7,34	7,57

Mittels der Randbedingungen aus dem Versuch von Vincenzo et al. ergibt sich ein Massenstromverhältnis von 7,57. Die Abweichung beträgt hier 2,9 %. Die simulierte Austrittstemperatur ist 3,4 % kleiner als die reale Temperatur. Dies ist auf das geringere simulierte Massenstromverhältnis zurückzuführen, welches zu einem geringeren Sekundärmassenstrom führt. Aufgrund der hohen Sekundärstromtemperatur von 907 °C und der Primärstromtemperatur von 347 °C ergibt sich eine kleinere Mischtemperatur und somit Ejektoraustrittstemperatur. Der berechnete Ausgangsdruck am Diffusor stimmt bis auf 0,01 $bar_{(a)}$ mit dem Messwert überein.

3.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine Rührkesselreaktorkaskade als Modellierungsansatz für die Systemkomponentensimulation eingeführt und beschrieben. Darauf basierend wurden die Modelle eines Wärmeübertragers, eines Reformers, einer Festoxid-Brennstoffzelle und eines Nachbrenners vorgestellt und validiert. Das Gebläse- und Ejektormodell wurden aufgrund der geringen thermischen Masse als quasi-stationäre Simulationsmodelle ausgeführt. Mit sechs Kaskadeneinheiten konnten die Validierungsergebnisse ausreichend genau nachsimuliert werden. Die Abweichungen zwischen Versuch und Simulation lagen im Allgemeinen unter 5 %. Dies zeigt, dass der gewählte Simulationsansatz und die Simulationstiefe für die Systemsimulation ausreichend genau sind. Mit den vorgestellten Modellen lassen sich Aufheiz- und Abkühlvorgänge sowie Lastbetriebsfälle bei beliebigen Systemverschaltungen dynamisch untersuchen. Darüber hinaus sind aufgrund des gewählten Rührkesselreaktoransatzes individuelle Strömungsformen in den einzelnen Komponenten nachstellbar.

4 Anlagenkonzeptanalyse mit Anodenabgasrezyklierung

Für die Rezyklierung von Anodenabgas stehen verschiedene Druckerhöhungseinheiten zur Verfügung. Wie die Literaturrecherche in Kapitel 2.6 zeigte, lassen sich Nieder- und Hochtemperaturgebläse sowie Ejektoren für die Rezyklierung einsetzen. Das Anlagenkonzept muss jeweils an die gewählte Druckerhöhungseinheit, beispielweise durch zusätzliche Wärmeübertrager, angepasst werden. Das Ziel dieses Kapitels ist die Erstellung eines hocheffizienten und realisierbaren Anlagenkonzepts in Kombination mit dem Integrierten Modul und einer geeigneten Druckerhöhungseinheit. Dazu werden unterschiedliche Konzepte anhand des nachfolgenden Anforderungspakets verglichen und bewertet:

- Realisierbarkeit: Alle Anlagenkomponenten müssen am Markt beschaffbar sein.
- Komponentenanzahl: Die zusätzlich zum Integrierten Modul benötigten Komponenten erhöhen zum einen den Gesamtpreis des Systems. Zum anderen steigt die Systemkomplexität mit jeder zusätzlichen Komponente an. Das Ziel ist deshalb möglichst wenig zusätzliche Komponenten für die Anodenabgasrezyklierung zu nutzen, um somit ein preisgünstiges System mit einer geringen Komplexität zu erhalten.
- Wasserdampfbereitstellung im Betrieb: Um die Vorteile der Anodenabgasrezyklierung vollständig nutzen zu können, muss während des Betriebs auf eine Wasserdampfbereitstellung verzichtet werden können.
- Veränderungen am Integrierten Modul: Die Anlagenbasis bildet das Integrierte Modul. Dieses muss als solches aufgrund seiner Kompaktheit und der komplexen Strömungsführung im Inneren erhalten bleiben. Die konstruktiven Veränderungen am Integrierten Modul, insbesondere in Bezug auf die Strömungsführung, sind demnach auf ein Minimum zu beschränken.
- Wirkungsgrad: Der Wirkungsgrad muss im Vergleich zu einem System ohne Anodenabgasrezyklierung gesteigert werden.
- Teillast: Ein SOFC-System sollte eine Mindestteillastfähigkeit von 50 % ermöglichen können. Andernfalls sind die heutigen Anlagenanforderungen, welche durch die fluktuierenden erneuerbaren Energien geschaffen wurden, nur schwer zu erfüllen. Aufgrund der Erkenntnisse aus der Literaturrecherche in Kapitel 2.6 sind insbesondere Verschaltungen mit Ejektoren auf Teillastfähigkeit hin zu untersuchen. Allgemein sind die kritischen Betriebsfenster, welche beispielweise zur Kohlenstoffbildung führen, zu analysieren.

4.1 Festlegung notwendiger Randbedingungen

Ein fairer Anlagenkonzeptvergleich ist nur unter einheitlichen Randbedingungen möglich. Eine Übersicht der festgelegten Randbedingungen ist in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1: Festgelegte Randbedingungen für die Anlagenkonzeptanalyse

Gruppe	Parameter	Wert / Daten
Brenngas	Zusammensetzung	100 mol-% Methan
	Temperatur	25 °C
	Druck	1,033 $bar_{(a)}$ (Erdgas-Hausnetzdruck [115])
Luft	Zusammensetzung	21 mol-% O_2 / 79 mol-% N_2
	Temperatur	25 °C
	Druck	1,013 $bar_{(a)}$
Gebläse / Pumpe	Isentroper Wirkungsgrad	60 % (siehe Kapitel 3.6.1)
	Mech. Wirkungsgrad	50 % (siehe Kapitel 3.6.1)
	Elektr. Wirkungsgrad	90 % (siehe Kapitel 3.6.1)
Reformer	Typ	Beheizter Wasserdampf-Reformer
	Beheizung	20 % des Abgasmassenstroms
Brennstoffzelle (in Anlehnung an das Integrierte Modul der 20 kW Anlage) [9]	Typ	ASC
	Betriebstemperatur	750 °C
	Lufteintrittstemperatur	> 550 °C im Nennlastfall
	Brenngaseintrittstemperatur	> 500 °C im Nennlastfall
	Stromdichte	515 mA/cm^2 im Nennlastfall
	ASR	285 $m\Omega \cdot cm^2$ bei Betriebstemperatur
	Aktive Zellfläche	19 x 19 cm^2
	Zellanzahl	36
	Leistung	5 $kW_{el,DC}$ im Nennlastfall
	Stackbrenngasnutzung	70 %
	Rezyklierrate	70 % (wenn möglich)
Nachbrenner	Umsatz	Vollständig
	Maximale Temperatur	950 °C
Wärmeübertrager	Pinch Point (Gas/Gas)	150 K
	Pinch Point (Gas/Wasser)	20 K
Wärmenutzung	Abgasaustrittstemperatur	60 °C
Wechselrichter	Wirkungsgrad	94 % (siehe Kapitel 2.5.1)
Sonstiges	Wärmeverluste	Adiabat

Jedes Anlagenkonzept wird im Nennlastfall unter den gleichen Randbedingungen simuliert. Damit dies möglich ist, werden die einzelnen Komponenten auf den Nennlastpunkt ausgelegt. Im Teillastfall verhalten sich die Komponenten entsprechend ihrer Charakteristik.
Als Brenngas wird Methan mit einer Systemeintrittstemperatur von 25 °C genutzt. Auf der Kathodenseite beträgt die Lufteintrittstemperatur in das System 25 °C. Die Zusammensetzung der Luft wird mit 21 mol-% Sauerstoff und 79 mol-% Stickstoff angenommen. Alle Gebläse und Pumpen werden in Anlehnung an Kapitel 3.6 mit einem isentropen Wirkungsgrad von 60 % berechnet. Jedes Anlagenkonzept beinhaltet mindestens die Komponenten des Integrierten Moduls (Stack, Nachbrenner, Luftvorwärmer, Reformer). Es wird angenommen, dass 20 % des Nachbrennerabgasmassenstroms für die Beheizung des Reformers zur Verfügung stehen. Der eingesetzte 5 kW_{el} Stack besteht aus 36 anodengestützten Zellen. Der ASR wird in Anlehnung an die Versuchsergebnisse des 20 kW_{el} Systems mit 285 $m\Omega \cdot cm^2$ bei 750 °C angenommen. Im Nennlastfall beträgt die Stromdichte 515 mA/cm^2. Die Anlagenkonzepte werden so gewählt, dass die Lufteintrittstemperatur in den Stack im Nennlastfall 550 °C beträgt. Die Eintrittstemperatur auf der Brenngasseite wird mit 500 °C angenommen. Die Festlegung der Stackeintrittstemperaturen hat in Abhängigkeit von den erstellten Anlagenkonzepten unterschiedliche Wärmeübertragungsflächen des Luftvorwärmers zu Folge. Damit die Wärmeübertrager realisierbar und bezahlbar bleiben, werden die Pinch-Point Temperaturen der Gas/Gas-Wärmeübertrager auf 150 K festgelegt. Kleinere Pinch-Points würden die benötigte Wärmeübertragerfläche vergrößern und somit die Kosten erhöhen.
Die Brenngasnutzung im Stack beträgt bei allen Konzepten 70 %. Die Rezyklierrate wird ebenfalls mit 70 % angenommen. Dadurch sind sowohl die positiven als auch die negativen Einflüsse der Rezyklierrate auf den elektrischen Wirkungsgrad bei allen Konzepten gleich ausgeprägt (vgl. Kapitel 2.6). Darüber hinaus ergibt sich für alle Konzepte die gleiche Systembrenngasnutzung, was einen fairen Anlagenkonzeptvergleich ermöglicht. Sollten die angestrebte Brenngasnutzung oder Rezyklierrate aufgrund von Betriebseinschränkungen nicht umsetzbar sein, werden die mit dem jeweiligen Anlagenkonzept maximal erreichbaren Brenngasnutzungen und Rezyklierraten angenommen.

4.2 Anlagenkonzepte mit Gebläsen

In diesem Unterkapitel werden zwei Anlagenkonzepte mit einem Nieder- und einem Hochtemperaturgebläse vorgestellt. Die stationären Simulationsergebnisse der Konzepte werden im Nennlast- und Teillastpunkt erläutert. Potenzielle Betriebseinschränkungen oder Gefährdungen werden ebenfalls diskutiert.

4.2.1 Niedertemperaturkonzept

In Abb. 4.1 ist ein Anlagenkonzept mit einem Niedertemperaturgebläse als Druckerhöhungseinheit gezeigt.

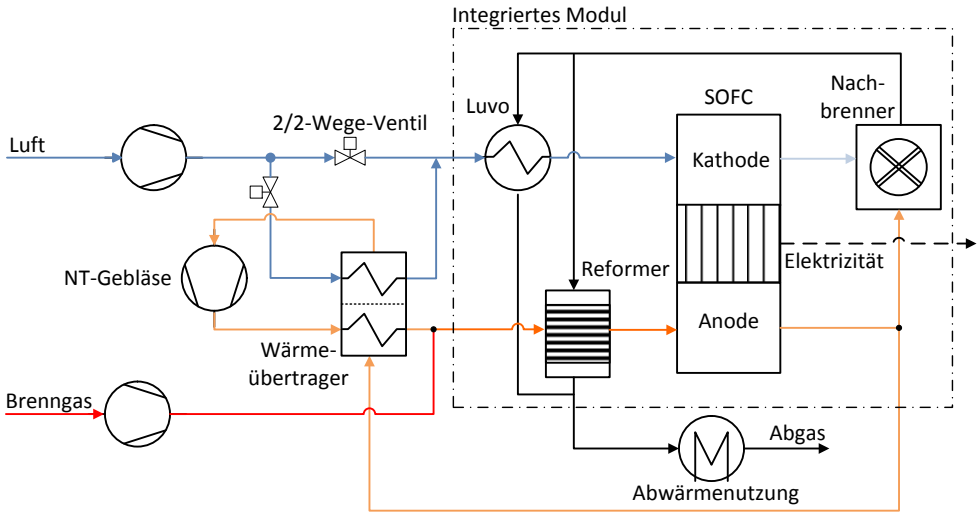


Abb. 4.1: Anodenabgasrezyklierung mittels Niedertemperaturgebläse und Wärmeübertrager

Für die Umsetzung des Konzepts muss eine Absaugplatte zwischen Stack und Nachbrenner im Integrierten Modul verbaut werden (siehe Abb. 4.2). Über die Platte lässt sich der rezyklierte Teil des Anodenabgases vor dem Nachbrennereintritt aus dem Integrierten Modul abführen. In Anlehnung an den hermetisch dichten Seitenkanalverdichter der Firma Airtech West (vgl. Kapitel 2.6.1.1) wird in der Simulation eine maximale Eintrittstemperatur des Gebläses von 170 °C angenommen. Um diese Grenztemperatur einhalten zu können, ist ein Wärmeübertrager erforderlich, der das heiße Anodenabgas abkühlt. Bei dem vorliegenden Konzept wird die Kühlung durch einen Teilstrom des kathodenseitigen Luftstroms realisiert. Über zwei 2/2-Wege-Venitle lässt

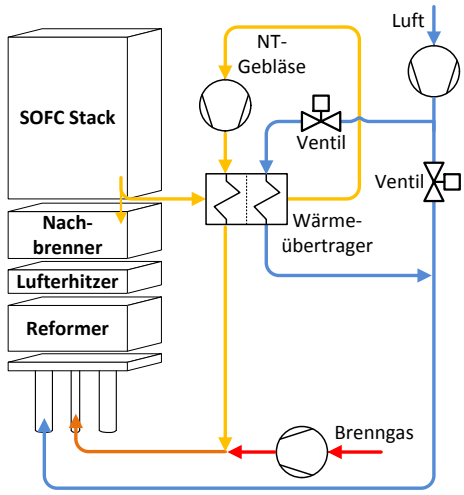


Abb. 4.2: Notwendige konstruktive Veränderungen am Integrierten Modul

sich die benötigte Kühlluftmenge regeln. Dies ermöglicht die präzise Einstellung der Eintrittstemperatur in das Niedertemperaturgebläse. Die dem Anodenabgas entzogene Wärmemenge wird von dem kathodenseitigen Luftstrom aufgenommen. Nach der Verdichtung des rezyklierten Anodenabgasstroms erfolgt eine erneute Erhitzung durch das Anodenabgas selbst. Dadurch erhöht sich die Anodenabgastemperatur vor der Zumischung des frischen Brenngases auf ca. 550 °C. Der genaue Grund für die erneute Anodenabgasstromerwärmung wird nachfolgend erläutert. Abb. 4.3 zeigt die Freie Reaktionsenthalpie der Kohlenstoffbildungsreaktion in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Zur Erstellung des Diagramms wurde die Gaszusammensetzung aus Tabelle 4.2 angenommen, welche sich nach der Zumischung des frischen Brenngases am Reformereintritt im Nennlastfall einstellt.

Tabelle 4.2: Untersuchte Anodenabgaszusammensetzung am Reformereintritt

	x_{CH_4}	x_{H_2}	x_{H_2O}	x_{CO_2}	x_{CO}	O/C
Anodenabgas [Vol.-%]	12,6	9,4	48,9	25,4	3,7	2,48

Bis zu einer Temperatur von 388 °C ist die Freie Reaktionsenthalpie negativ. Demnach ist das Minimum der Freien Enthalpie und somit das thermodynamische Gleichgewicht der Kohlenstoffbildungsreaktion nicht erreicht. Das bedeutet, dass bei Gemischtemperaturen von unter 388 °C ein thermodynamisches Potential für Kohlenstoffablagerungen besteht. Das Potential nimmt mit sinkender Temperatur zu, was den Zerfall von Kohlenstoffmonoxid begünstigt (Boudouard-Reaktion).

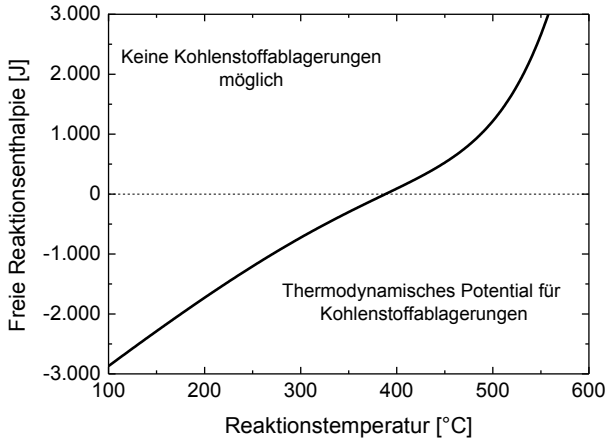


Abb. 4.3: Freie Reaktionsenthalpie der Kohlenstoffbildungsreaktion am Reformereintritt über der Temperatur

Ohne die erneute Anodenabgaserwärmung würde die Reformereintrittstemperatur im Bereich von 180 °C liegen. Um die Frage zu beantworten, ob in dem Temperaturbereich eine Kohlenstoffablagerung kinetisch gehemmt ist, wurde ein Test mit der obigen Gaszusammensetzung bei 180 °C durchgeführt. Dabei wurde der Gasstrom innerhalb eines Rohres über ein Anodensubstrat geleitet. Beim Katalysator handelte es sich um Nickel. Nach dem Test wurden sowohl das Rohr als auch das Substrat untersucht. Im Rohr sowie auf der Probe wurden Kohlenstoffablagerungen gefunden. Dies zeigt, dass für die Rezyklierung mittels eines Niedertemperaturgebläses eine erneute Aufheizung des Rezyklats vor der Zumischung von frischem Brenngas zur Verhinderung von Kohlenstoffablagerungen im Reformer zwingend erforderlich ist.

Die Simulationsergebnisse für die Nennlaststromdichte von 515 mA/cm^2 und für einen 50 %-igen Teillastfall sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Im Nennlastpunkt beträgt der elektrische Wirkungsgrad 57 %. Der thermische Wirkungsgrad liegt bei 33,3 %, wodurch sich der Gesamtwirkungsgrad des Anlagenkonzepts zu 90,3 % bestimmen lässt.

Tabelle 4.3: Vergleich der Ergebnisse der Niedertemperaturverschaltung in Nenn- und Teillast

Parameter		**i/i_0 = 100 %**	**i/i_0 = 50 %**
Stromdichte	[mA/cm^2]	515	257,5
Brenngasstrom (Hu)	[W]	7.830	3.915
Bruttostackleistung (DC)	[W]	5.165	2.817
Brenngasnutzung im Stack	[%]	70	70
Rezyklierrate	[%]	70	70
Brenngasnutzung im System	[%]	88,6	88,6
Luftnutzungsgrad	[%]	38,1	41,2
Zellspannung	[V]	0,77	0,84
Zellwirkungsgrad	[%]	74,4	81,2
Stackwirkungsgrad	[%]	65,9	71,9
Nutzbare Wärmeleistung	[W]	2.603	1.024
Elektr. Luftgebläseleistung	[W]	332,5	64,2
Elektr. Brenngasgebläseleistung	[W]	7,2	1
Elektr. Rezykliergebläseleistung	[W]	51,1	12,1
Elektr. Nettoleistung	[W]	4.464	2.571
Elektr. Wirkungsgrad	[%]	57	65,7
Therm. Wirkungsgrad	[%]	33,3	26,1
Gesamtwirkungsgrad	[%]	90,3	91,8

Eine Teillast von 50 % wird bei einer Stromdichte von 257,5 mA/cm^2 erreicht. Die reduzierte Stromdichte führt zu einer erhöhten Zellspannung, was Zell-, Stack- und elektrischen Wirkungsgrad steigert. Der thermische Wirkungsgrad sinkt aufgrund des Zellspannungsanstiegs und der somit reduzierten Wärmeproduktion im Stack ab. In dem erarbeiteten Anlagenkonzept findet unter den vorliegenden Parametern weder im Volllast- noch im Teillastpunkt aus thermodynamischer Sicht eine Kohlenstoffablagerung statt.

4.2.2 Hochtemperaturkonzept

In Abb. 4.4 ist das untersuchte Hochtemperaturkonzept gezeigt. Für die Rezyklierung ist ein Hochtemperaturgebläse erforderlich. Dieses muss Gaseintrittstemperaturen von 950 °C erlauben. Wie in Kapitel 2.6.1.1 bereits erläutert wurde, sind solche Gebläse aktuell kommerziell nicht beziehbar. Um zukünftige Entwicklungen eines solchen Hochtemperaturgebläses zu berücksichtigen, wird das Anlagenkonzept dennoch untersucht.

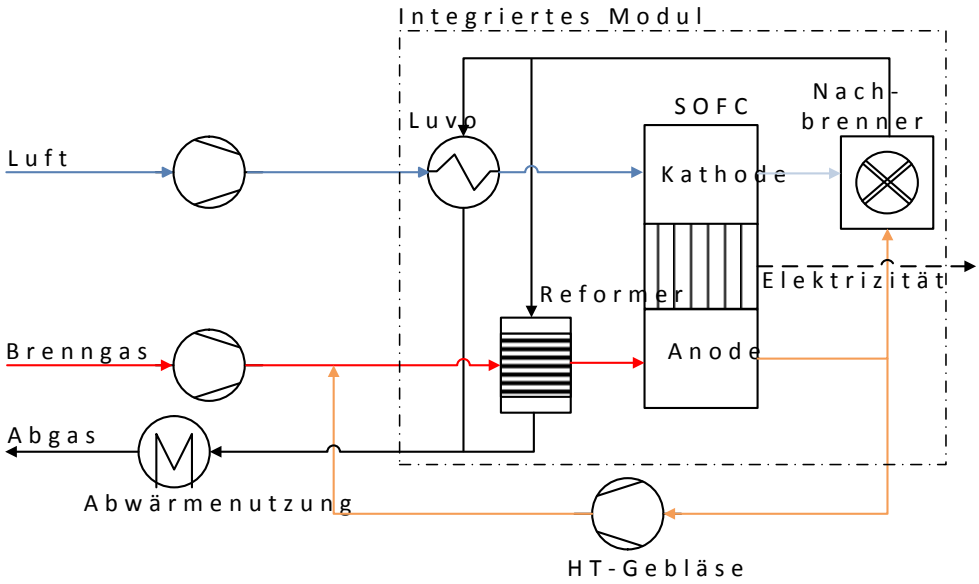


Abb. 4.4: Konzept einer Anodenabgasrezyklierung mit einem Hochtemperaturgebläse

Wie bei dem Niedertemperaturkonzept muss das Integrierte Modul um eine Absaugplatte konstruktiv erweitert werden. Über diese lässt sich mittels des Hochtemperaturgebläses der rezyklierte Teil des Anodenabgases aus dem Integrierten Modul absaugen. Die Regelung der Rezyklierrate ist über die Drehzahl des Hochtemperaturgebläses möglich. Im Vergleich zum Niedertemperaturkonzept sind keine Wärmeübertrager zur Kühlung respektive Erwär-

mung des Anodenabgases erforderlich. Eine Kohlenstoffablagerung im Reformer ist thermodynamisch nicht zu erwarten, da die Reformereintrittstemperatur deutlich über 388 °C liegt.

Die Simulationsergebnisse des Hochtemperaturkonzepts sind in Tabelle 4.4 gezeigt. Der elektrische Wirkungsgrad liegt im Nennlastpunkt bei 56,9 %. Zusammen mit einem thermischen Wirkungsgrad von 32,6 % ergibt sich ein Gesamtwirkungsgrad von 89,5 %. Im Teillastfall steigt der Gesamtwirkungsgrad um 1,8 Prozentpunkte an. Gleichzeitig verschiebt sich die Aufteilung zwischen elektrischem und thermischem Wirkungsgrad in Richtung der elektrischen Leistung.

Tabelle 4.4: Vergleich der Ergebnisse der Hochtemperaturverschaltung in Nenn- und Teillast

Parameter		**i/i_0 = 100 %**	**i/i_0 = 50 %**
Stromdichte	[mA/cm^2]	515	257,5
Brenngasstrom (Hu)	[W]	7.830	3.915
Bruttostackleistung (DC)	[W]	5.170	2.819
Brenngasnutzung im Stack	[%]	70	70
Rezyklierrate	[%]	70	70
Brenngasnutzung im System	[%]	88,6	88,6
Luftnutzungsgrad	[%]	31	33,9
Zellspannung	[V]	0,78	0,85
Zellwirkungsgrad	[%]	74,5	81,2
Stackwirkungsgrad	[%]	66	72
Nutzbare Wärmeleistung	[W]	2.555	997
Elektr. Luftgebläseleistung	[W]	343,8	60,4
Elektr. Brenngasgebläseleistung	[W]	7,2	1
Elektr. Rezykliergebläseleistung	[W]	55,8	12,7
Elektr. Nettoleistung	[W]	4.453	2.576
Elektr. Wirkungsgrad	[%]	56,9	65,8
Therm. Wirkungsgrad	[%]	32,6	25,5
Gesamtwirkungsgrad	[%]	89,5	91,3

Interessanterweise steigt die elektrische Luftgebläseleistung im Vergleich zum Niedertemperaturkonzept an, obwohl weniger Komponenten verwendet werden und somit auch ein niedrigerer Druckverlust auf der Luftseite vorherrscht. Die Ursachen sind in der höheren Brenngaseintrittstemperatur in den Stack und dem höheren Vorreformierungsgrad zu finden, was auf die fehlende Anodenabgaskühlung und somit eine höhere Anodenabgastemperatur am Reformereintritt zurückzuführen ist. Eine höhere Vorreformierung verringert die stackinterne

Wasserdampf-Reformierung und damit die interne Stackkühlung. Um den Stack auf einer konstanten Temperatur halten zu können, muss mehr Kühlluft zugeführt werden, was wiederum die Gebläseleistung erhöht.

4.3 Anlagenkonzepte mit Ejektoren

In den nachfolgenden Anlagenkonzepten wird ein Ejektor anstelle eines Gebläses zur Anodenabgasrezyklierung verwendet. Die vor- und nachteiligen Auswirkungen auf den SOFC-Betrieb wurden in Kapitel 2.6.1.2 erläutert. Aus der Literaturrecherche ging hervor, dass der Teillastbereich des Ejektors die Kohlenstoffbildungsgefahr nachteilig erhöht. Aus diesem Grund werden insbesondere die Teillastbedingungen des Ejektors innerhalb zweier Anlagenkonzepte untersucht. Dazu wird zuerst ein brenngasbetriebener Ejektor analysiert. Anschließend wird ein Anlagenkonzept vorgestellt, dass mit einem wasserdampfbetriebenen Ejektor ausgestattet ist.

4.3.1 Brenngas als Treibmedium

Das nachfolgende Anlagenkonzept beinhaltet einen Ejektor, der primärseitig mit Brenngas betrieben wird. Als Primärgas wird Methan verwendet. Der Sekundärmassenstrom entspricht bei diesem Konzept dem rezyklierten Anodenabgasstrom.

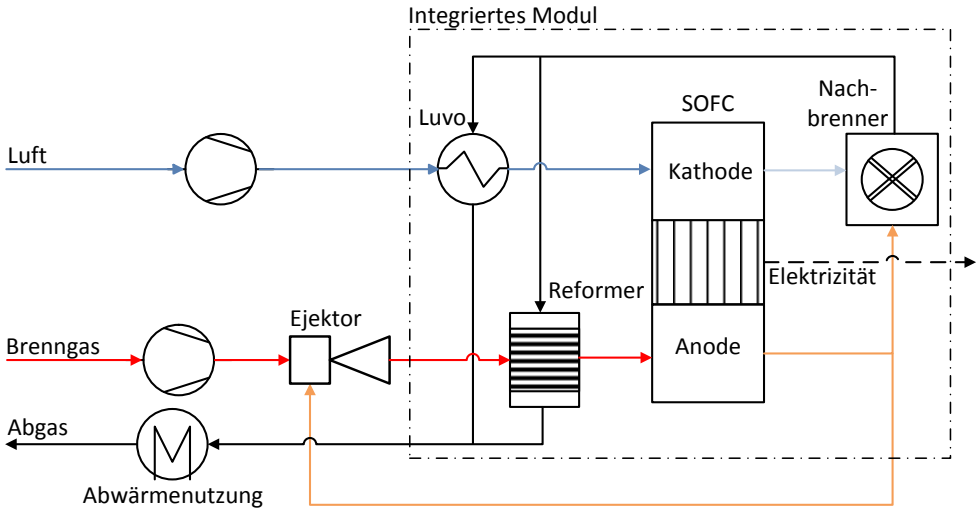


Abb. 4.5: Konzept einer Anodenabgasrezyklierung mit einem brenngasbetriebenen Ejektor

Grundsätzlich stimmt das Anlagenkonzept mit dem des Hochtemperaturkonzepts aus Kapitel 4.2.2 überein. Lediglich das Hochtemperaturgebläse ist durch einen Ejektor ersetzt. Zusätzlich wird ein leistungsstärkerer Brenngasverdichter benötigt, der den Methanstrom auf ein höheres Druckniveau verdichten kann.

Mit den in Kapitel 3.7 vorgestellten Gleichungen lässt sich ein Ejektor für den SOFC-Betrieb auslegen. Im Wesentlichen beschränkt sich die Auslegung auf die geschickte Festlegung eines Düsenhals- und Mischrohrdurchmessers.
Der Düsenhalsdurchmesser des betrachteten Ejektors beträgt 0,673 mm. Die Mischkammer besitzt einen Durchmesser von 7 mm, was zu einer Diffusorlänge von 56 mm führt.

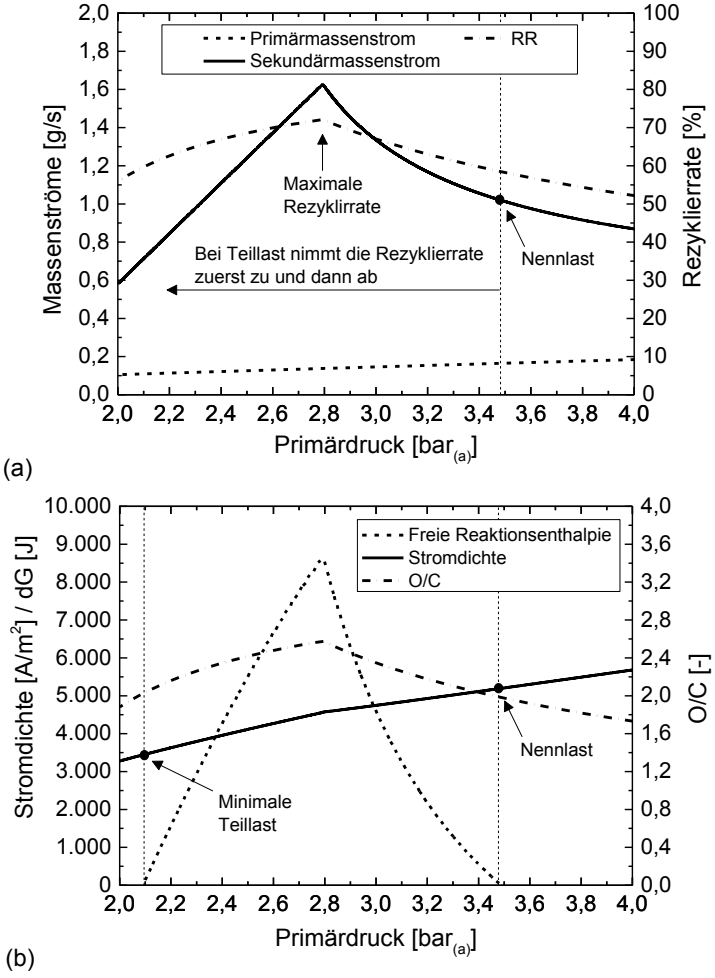


Abb. 4.6: (a) Betriebscharakteristik des brenngasbetriebenen Ejektors (b) Stromdichte, Freie Reaktionsenthalpie und O/C-Verhältnis in Abhängigkeit vom Primärdruck

Abb. 4.6 zeigt die Ejektorsimulationsergebnisse bei einer konstanten Stackbrenngasnutzung von 70 %. Der Nennlastpunkt wird bei einem Primärdruck von 3,44 $bar_{(a)}$ erreicht. Er liegt im kritischen Betriebsbereich des Ejektors. Im Nennlastpunkt rezykliert der Ejektor 59,1 % des Anodenabgasstroms. Der Druckverlust auf der Rezyklierschleife beträgt dabei 20 mbar. Insgesamt sind 2,9 % der abgegebenen AC Stackleistung für die Verdichtung des Brenngasstroms erforderlich. Der elektrische Wirkungsgrad berechnet sich zu 55,2 %. Der thermische Wirkungsgrad liegt bei 34,3 %, was zu einem Gesamtwirkungsgrad von 89,5 % führt.
Wie in Abb. 4.6 (a) zu sehen ist, führen höhere Primärdrücke zu einem steigenden Primärmassenstrom und somit Methanmassenstrom. Damit die festgelegte Brenngasnutzung von 70 % erreicht wird, muss die Stromdichte am Stack, entsprechend Gleichung 2.10, erhöht werden. Dieses Verhalten ist in Abb. 4.6 (b) erkennbar. Der größere Stromdichtegradient im unterkritischen Ejektorbetriebsbereich im Vergleich zum kritischen ist auf den ansteigenden Sekundärmassenstrom zurückzuführen. Größere Sekundärmassenströme, welche zum Teil aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid bestehen, erhöhen den oxidierbaren Brennstoffanteil am Stackeintritt. Bei einer konstanten Brenngasnutzung im Stack steigt dadurch die Stromdichte an.
Im kritischen Betriebsbereich nimmt der Sekundärmassenstrom mit steigendem Primärdruck exponentiell ab. Dies führt zu einer sinkenden Brenngasmenge am Stackeintritt und bei einer konstanten Stackbrenngasnutzung zu der gezeigten Abnahme des Stromdichtegradienten.
Es ist festzuhalten, dass ausschließlich über den Primärdruck die Methanmenge, die Rezyklierrate und bei einer konstanten Brenngasnutzung auch die Stromdichte verändert werden. Ist der Teillastbetrieb des Systems gewünscht, muss der Primärdruck verringert werden. Dies führt ausgehend vom kritischen Betriebsbereich zunächst zu einer Zunahme der Rezyklierrate und im unterkritischen Bereich zu einer Abnahme selbiger.

Abb. 4.6 (b) zeigt die Freie Reaktionsenthalpie der Kohlenstoffbildungsreaktionen am Reformereintritt. Der Verlauf wird maßgeblich durch den Sekundärmassenstrom beeinflusst. Dieser besteht zu einem Großteil aus Wasserdampf. Wie in Kapitel 2.3 erklärt wurde, führt ein gesteigerter Wasserdampfanteil zu einem steigenden O/C-Verhältnis und sinkenden Kohlenstoffbildungsrisiko. Entsprechend liegen die Maxima der Sekundärmassenstrom- und der Freien Reaktionsenthalpiekurve zusammen. Das gemeinsame Maximum korreliert mit einem Primärdruck von 2,8 $bar_{(a)}$. Größere und kleinere Primärdrücke verringern die Freie Reaktionsenthalpie entsprechend. Primärdrücke kleiner 2,09 $bar_{(a)}$ führen erstmalig zu einer negativen Freien Reaktionsenthalpie, was einer minimalen Teillast von 66,8 % entspricht. Eine geringere Teillast verbietet sich aufgrund der thermodynamisch möglichen Kohlenstoffablagerung im Reformer. Am minimalen Teillastpunkt beträgt die Rezyklierrate 59,4 %. Es stellt sich ein elektrischer Wirkungsgrad von 59,8 % ein. Primärdrücke größer 3,48 $bar_{(a)}$ führen

ebenfalls zu negativen Freien Reaktionsenthalpien. Das Betriebsfenster dieses Anlagenkonzepts ist folglich auf den Primärdruckbereich zwischen 2,09 und 3,48 $bar_{(a)}$ beschränkt.

Tabelle 4.5: Vergleich der Ergebnisse der Brenngas-Ejektor-Verschaltung in Nenn- und Teillast

Parameter		**i/i_0 = 100 %**	**i/i_0 = 66,8 %**
Stromdichte	[mA/cm^2]	515	344
Brenngasstrom (Hu)	[W]	8.154	5.447
Bruttostackleistung (DC)	[W]	5.290	3.743
Brenngasnutzung im Stack	[%]	70	70
Rezyklierrate	[%]	59,1	59,4
Brenngasnutzung im System	[%]	85,1	85,2
Luftnutzungsgrad	[%]	32,6	33,9
Zellspannung	[V]	0,79	0,84
Zellwirkungsgrad	[%]	76,2	80,6
Stackwirkungsgrad	[%]	64,8	68,7
Nutzbare Wärmeleistung	[W]	2.794	1.642
Elektr. Luftgebläseleistung	[W]	327,1	210,3
Elektr. Brenngasgebläseleistung	[W]	144,1	50,6
Elektr. Nettoleistung	[W]	4.501	3.258
Elektr. Wirkungsgrad	[%]	55,2	59,8
Therm. Wirkungsgrad	[%]	34,3	30,1
Gesamtwirkungsgrad	[%]	89,5	89,9

In Tabelle 4.5 sind die Daten im Nennlast- und minimalen Teillastpunkt zusammengefasst. Die Rezyklierrate liegt im Nennlastpunkt 10,9 Prozentpunkte unter der Zielrezyklierrate von 70 %. Die Brenngasnutzung im System verringert sich dadurch um 3,5 Prozentpunkte im Vergleich zu den Gebläsekonzepten.

Mit einem größeren Mischrohrdurchmesser lässt sich bei einem konstanten Primärdruck rechnerisch auch eine Rezyklierrate von 70 % im Nennlastpunkt erreichen. Gleichzeitig muss der Düsenhalsdurchmesser verkleinert werden, damit die Methanmenge um die zusätzliche rezyklierte Brenngasmenge reduziert wird. Andernfalls ist die Brenngasmenge am Stackeintritt für den Nennlastbetrieb und die anvisierte Brenngasnutzung im Stack zu groß. Eine solche neue Ejektorgeometrie beeinflusst die maximal mögliche Druckerhöhung des Anodenabgases. Ein größerer Mischrohrdurchmesser reduziert die maximal mögliche Druckerhöhung durch den Ejektor. Ein reduzierter Düsenhalsdurchmesser ermöglicht höhere Druckerhöhungen und kompensiert teilweise die Verluste des größeren Mischrohrdurchmessers.

Unabhängig davon verlagert sich der Nennlastpunkt durch die angepasste Ejektorgeometrie zu niedrigeren Primärgasdrücken und somit in Richtung des unterkritischen Bereichs. Der Primärdruckabstand zur minimalen Teillast sinkt folglich ab. Ebenso steigt der Abstand zur maximalen Last an. Die neue Ejektorgeometrie würde somit eine verschlechterte Teillast und eine verbesserte Überlast ermöglichen. Bei der Ejektorauslegung ist deshalb der Nennlastpunkt an die obere Kohlenstoffbildungsgrenze zu legen. Dadurch wird ein maximales Betriebsfenster mit minimaler Teillast ermöglicht. Wie in Abb. 4.6 (b) zu erkennen ist, wurde dieses Vorgehen bei der Ejektorauslegung berücksichtigt.

Es ist festzuhalten, dass die Rezyklierrate nicht unabhängig vom Primärdruck und somit vom Methanstrom geregelt werden kann. Bedingt durch die Ejektorcharakteristik führt dies im Teillastfall zu sinkenden Rezyklierraten. Die Kohlenstoffbildungsgefahr steigt dadurch an und begrenzt die minimale Teillastfähigkeit des SOFC-Systems.

4.3.2 Wasserdampf als Treibmedium

Auf der Basis eines Patents der Firma Convion [116] wurde das nachfolgende Anlagenkonzept eines wasserdampfbetriebenen Ejektors erarbeitet (vgl. Abb. 4.7). Mit diesem lässt sich die nachteilige Kopplung der Rezyklierrate an den Methanstrom umgehen.
Wie bei den zuvor erläuterten Konzepten wird bei dieser Anlagenverschaltung ebenfalls eine Absaugplatte im Integrierten Modul benötigt. Weitere Änderungen am Integrierten Modul sind nicht erforderlich. Die Rezyklierung erfolgt über einen Ejektor. In einem Wärmeübertrager wird das Anodenabgas zunächst abgekühlt. Danach durchströmt es einen Kondensator. Dieser wird im Auslegungspunkt bei 60 °C betrieben. Zur Temperaturregelung wird der Kondensator bei Bedarf durch einen externen Kühlwasserkreislauf gespeist. Durch die Abkühlung kondensiert ein Teil des Wasserdampfs aus dem Anodenabgas aus. Es bildet sich ein Wasserreservoir, aus welchem eine Pumpe das Wasser entnimmt und verdichtet. Das Wasser wird anschließend durch die Abwärme des Systems verdampft. Der Wasserdampf bildet den Primärgasstrom des Ejektors. Der Sekundärstrom entspricht dem vorgetrockneten Anodenabgas. Das Ejektorausgangsgemisch wird in dem Wärmeübertrager weiter erhitzt (Punkt R in Abb. 4.7) und vor dem Reformereintritt (Punkt M in Abb. 4.7) mit dem Methanfrischgasstrom (Punkt B in Abb. 4.7) gemischt.

Für das wasserdampfbetriebene Konzept wurde der Ejektor neu ausgelegt. Die Brenngasnutzung im Stack wurde erneut mit 70 % angenommen. Der Düsenhalsdurchmesser des betrachteten Ejektors beträgt 0,92 mm. Die Mischkammer besitzt einen Durchmesser von 2,81 mm, was zu einer Diffusorlänge von 22,48 mm führt.

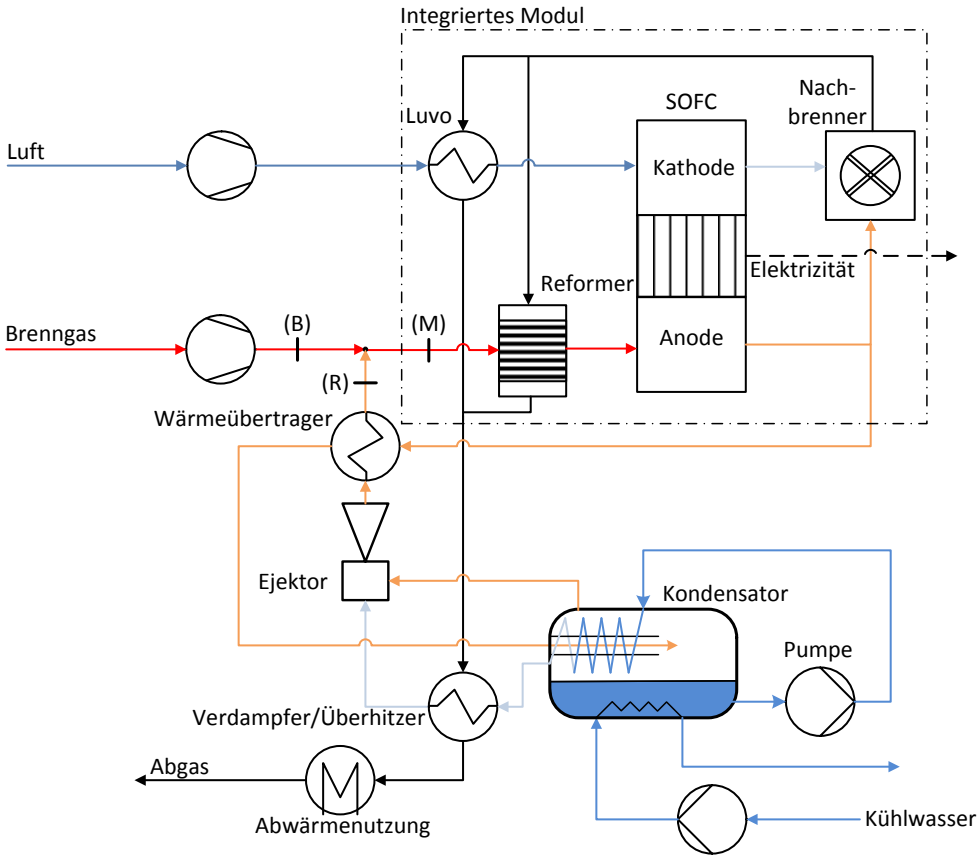


Abb. 4.7: Konzept einer Anodenabgasrezyklierung mit einem wasserdampfbetriebenen Ejektor

Wie Abb. 4.8 (a) zeigt, ist die grundsätzliche Charakteristik des wasserdampfbetrieben mit der des brenngasbetrieben Ejektors vergleichbar. Der höhere Primärdruck von 6 $bar_{(a)}$ im Nennlastpunkt ist auf den höheren anodenseitigen Druckverlust innerhalb des Systems (höhere Komponentenanzahl) zurückzuführen. Der elektrische Wirkungsgrad steigt um 2,6 Prozentpunkte auf 57,8 % an. Der Anstieg ist teilweise auf die Nutzung einer Pumpe anstelle eines Verdichters für den Ejektorbetrieb zurückzuführen. Die Verdichtung von Wasser läuft aufgrund seiner inkompressiblen Eigenschaften mit einer vernachlässigbaren Volumenänderungsarbeit ab, was den Energiebedarf im Vergleich zu der Kompression von Gasen reduziert. Neben der Pumpennutzung ist der Wirkungsgradanstieg auch auf eine höhere Rezyklierrate von 70 % und demnach auf eine größere Systembrenngasnutzung im Vergleich zum brenngasbetriebenen Ejektorkonzept zurückzuführen. Der thermische Wirkungsgrad ist mit 26,7 % vergleichsweise gering, da zum einen Wärme für die Verdampfung des

Wasserdampfantriebsstroms benötigt wird. Zum anderen wird Wärme durch den Kühlprozess im Kondensator aus dem System geführt.

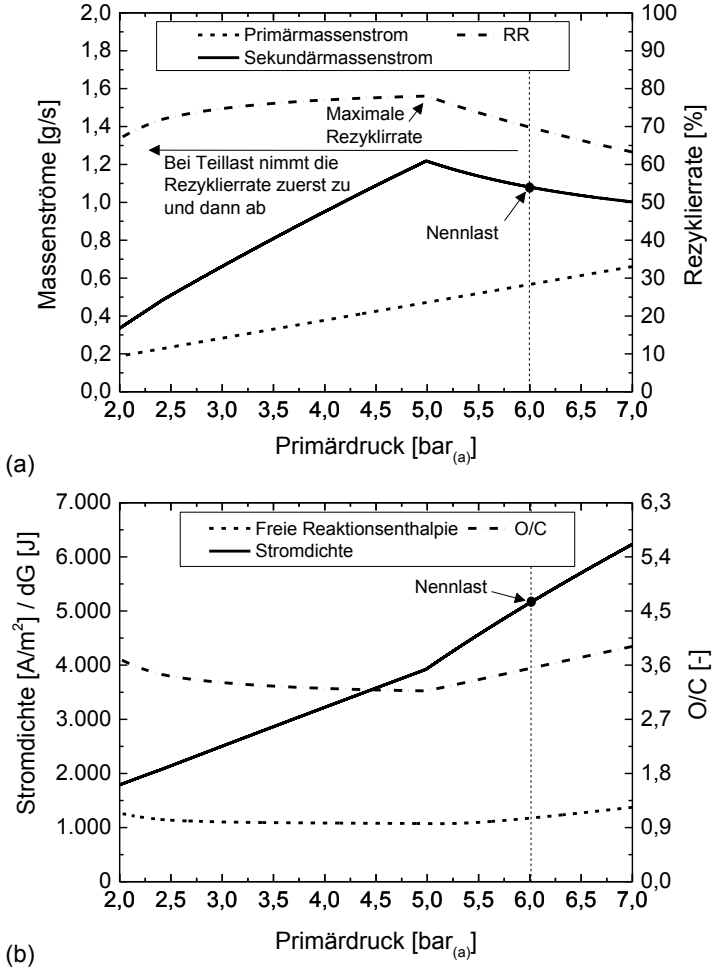


Abb. 4.8: (a) Betriebscharakteristik des wasserdampfbetriebenen Ejektors (b) Stromdichte, Freie Reaktionsenthalpie und O/C-Verhältnis am Ejektoraustritt in Abhängigkeit vom Primärdruck

In Abb. 4.8 (b) ist der Verlauf der Stromdichte gezeigt. Wie bei dem brenngasbetrieben Ejektor steigt die Stromdichte mit steigendem Primärdruck an. Ein Unterschied besteht in dem Stromdichtegradienten, welcher hier beim Übergang vom unterkritischen Bereich in den kritischen Bereich zunimmt. Dafür ist das regelbare O/C-Verhältnis am Reformereintritt verantwortlich. Dieses kann durch den Systembetreiber festgelegt werden, da der Wasserdampf- und der Methananteil im Reformereintrittsgas unabhängig voneinander einstellbar sind. Die Wasserdampfmenge ist über den Primärdruck des wasserdampfbetriebenen Ejektors regel-

bar. Die Methanmenge ist über das Brenngasgebläse steuerbar. Während der Simulation wurde aus Gründen der Kohlenstoffbildungsvermeidung ein festes O/C-Verhältnis am Reformereintritt von 2,5 gewählt.

Im unterkritischen Betriebsbereich steigt die Rezyklierrate und somit der geförderte Kohlenstoffanteil am Punkt R (siehe Abb. 4.7) kontinuierlich an. Das O/C-Verhältnis am Ejektoraustritt sinkt dadurch ab (vgl. Abb. 4.8 (b)). Damit das festgelegte O/C-Verhältnis am Reformereintritt erreicht wird, muss eine vergleichsweise kleine Methanmenge am Punkt B dem System zugeführt werden.

Im kritischen Bereich sinkt die Rezyklierrate und somit der Kohlenstoffanteil am Punkt R. Gleichzeitig steigt der Wasserdampfanteil am Punkt R weiter an, da Wasserdampf als Primärgas verwendet wird. Das O/C-Verhältnis am Punkt R vergrößert sich demnach im kritischen Betrieb kontinuierlich. Die Methanmenge am Punkt B muss sich zur Erreichung des festen O/C-Verhältnis entsprechend erhöhen. Der größere Stromdichtegradient im kritischen Bereich ist deshalb auf einen höheren Brenngaseintrag in das System zurückzuführen. Wie in Abb. 4.8 (b) gezeigt ist, führt dieses O/C-Verhältnis unabhängig vom Primärdruck zu einer positiven Freien Reaktionsenthalpie der Kohlenstoffbildungsreaktionen. Eine Kohlenstoffbildung im Reformer ist somit thermodynamisch unterbunden.

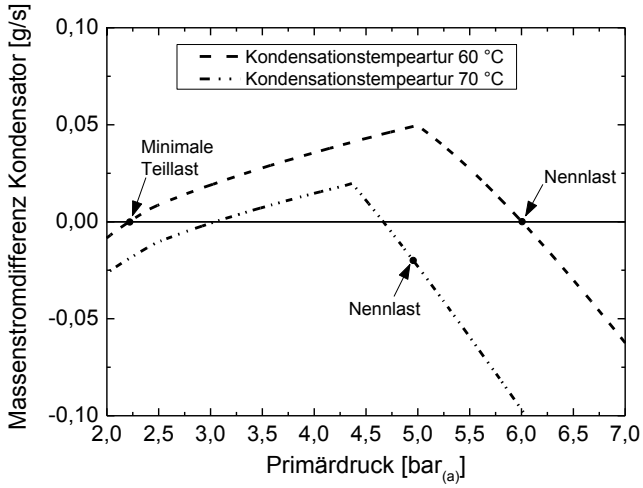


Abb. 4.9: Massenstromdifferenz im Kondensator bei unterschiedlichen Primärdrücken und Kondensationstemperaturen

Abb. 4.9 zeigt die Massenstromdifferenz zwischen dem kondensierten anodenabgasseitigen Wasserstrom und dem Wasserstrom, welcher zum Ejektorantrieb benötigt wird. Erkennbar ist, dass die Differenz vom Primärdruck abhängt. Steigende Primärdrücke führen erst zu einer Zunahme und im kritischen Betriebsbereich zu einer Abnahme der Massenstromdiffe-

renz. Erklärbar ist dieser Effekt durch den Rezyklierratenverlauf (vgl. Abb. 4.8 (a)). Eine geringe Rezyklierrate führt zu einer geringen Menge an kondensierbarem Wasserdampf. Gleichzeitig steigt bei höheren Primärdrücken der Primärmassenstrom und somit der Bedarf an Wasser zum Ejektorbetrieb an. Neben Primärdrücken von über 6 $bar_{(a)}$ führen auch Drücke unterhalb 2,21 $bar_{(a)}$ zu negativen Massenstromdifferenzen im Kondensator. Der Rückgang der entnommenen Wassermenge aufgrund kleinerer Primärdrücke kann dabei den Abfall des rezyklierten Anodenabgasmassenstroms im unterkritischen Bereich nicht kompensieren.
Bei einer kontinuierlich negativen Massenstromdifferenz muss das System abgeschaltet werden, da das Wasserreservoir im Kondensator aufgebraucht wird und der Ejektor nicht mehr mit Wasserdampf versorgt werden kann. Die minimale Teillast ist somit durch eine negative Massenstromdifferenz bei kleinen Primärdrücken definiert. Wie später erklärt wird, hängt der minimale Teillastpunkt auch von der Kondensationstemperatur ab. Eine kontinuierlich positive Massenstromdifferenz erfordert aufgrund des steigenden Wasserreservoirs einen zusätzlichen Abfluss.
Eine Stackbrenngasnutzung von 70 % bei einer festen Kondensationstemperatur von 60 °C ermöglicht im Nennlastpunkt eine ausgeglichene Massenstromdifferenz. Die minimale Teillast wird bei einem Primärdruck von 2,21 $bar_{(a)}$ erreicht. Der Betriebspunkt korreliert mit einer Stromdichte von 1.942 A/m^2, was einer Teillast von 37,7 % entspricht.

In Abb. 4.9 wird ebenfalls der Einfluss der Kondensationstemperatur auf die Massenstromdifferenz gezeigt. Höhere Kondensationstemperaturen führen aufgrund des gesteigerten gesättigten Wasserdampfdrucks zu einer Abnahme der Kondensatmenge. So stellt sich beispielsweise für eine Kondensationstemperatur von 80 °C unabhängig vom Primärdruck eine negative Massenstromdifferenz ein. Die Massenstromdifferenz kann folglich über die Kondensationstemperatur geregelt werden. Tritt im Systembetrieb eine negative Massenstromdifferenz auf, kann durch eine geringere Kondensationstemperatur die Kondensatmenge erhöht und die Massenstromdifferenz ausgeglichen werden. Demgegenüber lassen positive Massenstromdifferenzen eine höhere Kondensationstemperatur zu.
Neben der Massenstromdifferenz beeinflusst die Kondensationstemperatur auch den Nennlastpunkt. Dieser verschiebt sich mit steigender Temperatur zu geringen Primärdrücken, da mehr Wasserdampf im Anodenabgasstrom verbleibt. Der erhöhte Wasserdampfanteil führt bei konstanten Primärdrucken zu höheren O/C-Verhältnissen am Ejektoraustritt (Punkt R). Aufgrund des festgelegten O/C-Verhältnis am Reformereintritt muss demnach mehr Brenngas zugemischt werden. Der höhere Brenngasanteil am Stackeintritt führt bei einer konstanten Stackbrenngasnutzung zu einer größeren Stromdichte, weshalb sich der Nennlastpunkt schon bei kleineren Primärdrücken erreichen lässt.

Tabelle 4.6 fasst die relevanten Simulationsergebnisse im Nennlast und Teillastbetrieb (50 %) zusammen.

Tabelle 4.6: Vergleich der Ergebnisse der Wasserdampf-Ejektor-Verschaltung in Nenn- und Teillast

Parameter		**i/i_0 = 100 %**	**i/i_0 = 50 %**
Stromdichte	[mA/cm^2]	515	257,5
Brenngasstrom (Hu)	[W]	7.830	3.915
Bruttostackleistung (DC)	[W]	5.165	2.800
Brenngasnutzung im Stack	[%]	70	70
Rezyklierrate	[%]	70	75
Brenngasnutzung im System	[%]	88,6	90,3
Luftnutzungsgrad	[%]	38,1	45,6
Zellspannung	[V]	0,77	0,84
Zellwirkungsgrad	[%]	74,4	80,7
Stackwirkungsgrad	[%]	65,9	72,9
Nutzbare Wärmeleistung	[W]	2.089	706,7
Elektr. Luftgebläseleistung	[W]	315	132,7
Elektr. Brenngasgebläseleistung	[W]	8,2	1,8
Elektr. Pumpenleistung	[W]	1,4	0,4
Elektr. Nettoleistung	[W]	4.531	2.497
Elektr. Wirkungsgrad	[%]	57,8	63,8
Therm. Wirkungsgrad	[%]	26,7	18,1
Gesamtwirkungsgrad	[%]	84,5	81,9

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass das erarbeitete Anlagenkonzept die nachteilige Kopplung der Rezyklierrate und der Brenngasmenge im brenngasbetriebenen Ejektorkonzept verbessert. Vorteilhaft wirkt sich auch die Verdichtung von Wasser im Vergleich zu Gas aus. Die Teillastfähigkeit verbessert sich deutlich um 29,1 Prozentpunkte. Die minimale Teillast ist nicht mehr durch die Kohlenstoffbildungsgrenze bestimmt. Vielmehr muss auf ein gutes Wassermanagement im Kondensator über die Kondensationstemperaturregelung geachtet werden.

4.4 Vergleich und Beurteilung der erarbeiteten Konzepte

Die zu Beginn des Kapitels definierten Anforderungspunkte sind zusammen mit einem Referenzsystem in Tabelle 4.7 aufgelistet. Als Referenzsystem dient das Integrierte Modul ohne

Anodenabgasrezyklierung. Dabei gelten die in Kapitel 4.1 definierten Randbedingungen. Als Referenz 1 wird ein Referenzsystem mit einer Brenngasnutzung im Stack und System von 70 % bezeichnet. Referenz 2 definiert das gleiche Referenzsystem mit einer Brenngasnutzung von 80 %.

Tabelle 4.7: Gegenüberstellung der Ergebnisse der betrachteten Anlagenkonzepte sowie eines Referenzsystems

		Ref. (1)	Ref. (2)	NT-Gebläse	HT-Gebläse	Br-Ejektor	Wd-Ejektor
Anforderungen							
Realisierbarkeit		Ja	Ja	Ja	Ja/Nein	Ja	Ja
Zus. Komponentenanzahl		1	1	2	1	1	5
Wasserdampfbereitstellung		Ja	Ja	Nein	Nein	Nein	Ja
Veränderungen am IM		0	0	1	1	1	1
Volllast							
Brenngasnutzung im Stack	[%]	70	80	70	70	70	70
Brenngasnutzung im System	[%]	70	80	88,6	88,6	85,1	88,6
Elektr. Wirkungsgrad	[%]	45,3	52,9	57	56,9	55,2	57,8
Therm. Wirkungsgrad	[%]	32,6	26	33,3	32,6	34,3	26,7
Teillast (i/i_0 = 50 %)							
Brenngasnutzung im Stack	[%]	70	80	70	70	-	70
Brenngasnutzung im System	[%]	70	80	88,6	88,6	-	90,3
Elektr. Wirkungsgrad	[%]	52,7	60,2	65,7	65,8	-	63,8
Therm. Wirkungsgrad	[%]	26,5	19,6	26,1	25,5	-	18,1

Die Realisierbarkeit des Integrierten Moduls wurde bereits gezeigt. Die betrachteten Konzepte mit Anodenabgasrezyklierung sind grundsätzlich realisierbar. Das Hochtemperaturkonzept stellt aufgrund des notwendigen Hochtemperaturgebläses eine Ausnahme dar. Wie in Kapitel 2.6.1.1 diskutiert wurde, sind solche Gebläse kommerziell nicht verfügbar. Die Gebläseprototypenkosten für ein SOFC-System der Kilowattklasse liegen aktuell im sechsstelligen Eurobereich.

Bei dem Referenzsystem ist für einen reibungslosen SOFC-Betrieb eine Komponente (Verdampfer) zusätzlich zum Integrierten Modul notwendig. Das Niedertemperaturkonzept ist auf einen Wärmeübertrager und ein Rezykliergebläse angewiesen. Das Hochtemperatur- und

Ejektorkonzept benötigen lediglich eine zusätzliche Druckerhöhungseinheit. Das Ejektorkonzept mit dem wasserdampfbetriebenen Ejektor erfordert die größte zusätzliche Komponentenanzahl: Wärmeübertrager, Ejektor, Kondensator, Verdampfer und Pumpe.

Eine externe Wasserdampfbereitstellung ist bei dem Referenzsystem über einen Wasseranschluss und einen Verdampfer notwendig. Das wasserdampfbetriebene Ejektorkonzept benötigt ebenfalls einen Verdampfer und zusätzlich drei weitere Komponenten. Ein wasserautarker Betrieb ist jedoch möglich. Die übrigen Konzepte erfordern keine Wasserdampfbereitstellung im Betrieb.

Die Veränderungen am Integrierten Modul beschränken sich bei allen Rezyklierkonzepten auf den Einbau einer Absaugplatte zwischen Stack und Nachbrenner.

Interessanterweise unterscheiden sich die elektrischen Wirkungsgrade der Rezyklierkonzepte nur geringfügig voneinander. Das Anlagenkonzept beziehungsweise die Druckerhöhungseinheit hat demnach nur einen untergeordneten Einfluss auf den Wirkungsgrad. Im Vergleich zum Referenzfall 1 steigt der Wirkungsgrad eines Systems mit Anodenabgasrezyklierung um ca. 12 Prozentpunkte an.

Die Teillastfähigkeit des Referenzsystems und der Gebläsekonzepte ist als sehr gut zu bezeichnen. Die Teillast des brenngasbetriebenen Ejektorkonzepts ist problematisch. Eine Teillast von 50 % kann mit dem System nicht erreicht werden. Im Gegensatz zum Wirkungsgrad hat hier die Druckerhöhungseinheit einen großen Einfluss auf den Teillastbetrieb.

Die Gegenüberstellung der Konzepte unter den definierten Anforderungspunkten verdeutlicht, dass das Hochtemperaturgebläsekonzept prinzipiell das geeignetste Verschaltungskonzept darstellt. Es benötigt nur eine zusätzliche Komponente, weist eine geringe Regelkomplexität und einen hohen elektrischen Wirkungsgrad auf und ermöglicht die Nutzung aller Vorteile einer Anodenabgasrezyklierung. Die Realisierbarkeit eines solchen Konzepts ist aufgrund der hohen Gebläsekosten derzeit jedoch fragwürdig. Des Weiteren muss beachtet werden, dass eine thermisch hoch belastete Komponente üblicherweise einen hohen Verschleiß und damit einhergehend einen hohen Wartungsaufwand erwarten lässt. Das Konzept der Wahl ist deshalb das deutlich wartungsärmere Niedertemperaturgebläsekonzept. Es ermöglicht ebenfalls die erwähnten Vorteile, benötigt jedoch eine weitere Komponente. Das brenngasbetriebene Ejektorkonzept ist, trotz der extrem wartungsarmen Ejektorkomponente, aufgrund der problematischen Teillastfähigkeit nicht zu bevorzugen. Auch das wasserdampfbetriebene Ejektorkonzept ist hinsichtlich der hohen Komponentenzahl und Systemkomplexität nicht geeignet.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden vier verschiedene Anlagenkonzepte für eine Anodenabgasrezyklierung hinsichtlich definierter Anforderungspunkte untersucht. Als Druckerhöhungseinheit wurden Gebläse und Ejektoren analysiert. Die Simulationsergebnisse bestätigen die in der Literaturrecherche erlangten Erkenntnisse einer problematischen Teillastfähigkeit von SOFC-Systemen in Kombination mit Ejektoren. Als Grund wurde das Fehlen einer unabhängigen Regelung von Brenngasmenge und Rezyklierrate identifiziert, was im Teillastfall zu einer unzureichenden Wasserdampfmenge führt und somit das Kohlenstoffbildungsrisiko erhöht. Um die Teillastfähigkeit zu erhöhen, wurde ein Anlagenkonzept mit einem wasserdampfbetriebenen Ejektor erarbeitet und analysiert. Mit dem vorgestellten Konzept lässt sich der Teillastbereich des Systems verdoppeln. Die minimale Teillastfähigkeit wird bei diesem Konzept durch die Massenstromdifferenz zwischen kondensiertem Anodenabgaswasser und dem zum Ejektorbetrieb benötigten Wasser begrenzt. Die analysierten Gebläsekonzepte sind hinsichtlich der Teillastfähigkeit unproblematisch.

Das Hochtemperaturkonzept wurde dem Niedertemperaturkonzept aufgrund der fehlenden kommerziell verfügbaren Hochtemperaturgebläse untergeordnet. Als Konzept der Wahl wurde das Niedertemperaturkonzept definiert. Es beinhaltet als Zusatzkomponenten ein Niedertemperaturgebläse und einen Wärmeübertrager.

5 Experimentelle Validierung des Gesamtmodells

Nach der Festlegung des Anlagenkonzepts in Kapitel 4 werden in diesem Kapitel der experimentelle Aufbau sowie die daraus resultierenden Testergebnisse des Niedertemperaturkonzepts vorgestellt. Die Ziele dieses Kapitels sind der Nachweis der Umsetzbarkeit des Betriebs des Integrierten Moduls mit einer Anodenabgasrezyklierung und die Validierung des Systemsimulationsmodells.

5.1 Experimenteller Aufbau

Abb. 5.1 zeigt das Fließbild des errichteten SOFC-Systems mit Anodenabgasrezyklierung. Es entspricht grundsätzlich dem bereits in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Aufbau. Lediglich das Luftgebläse ist im experimentellen Aufbau nicht enthalten. Dieses wurde im Teststand aus Kostengründen durch einen Druckluftanschluss in Kombination mit einem Massenstromregler ersetzt.

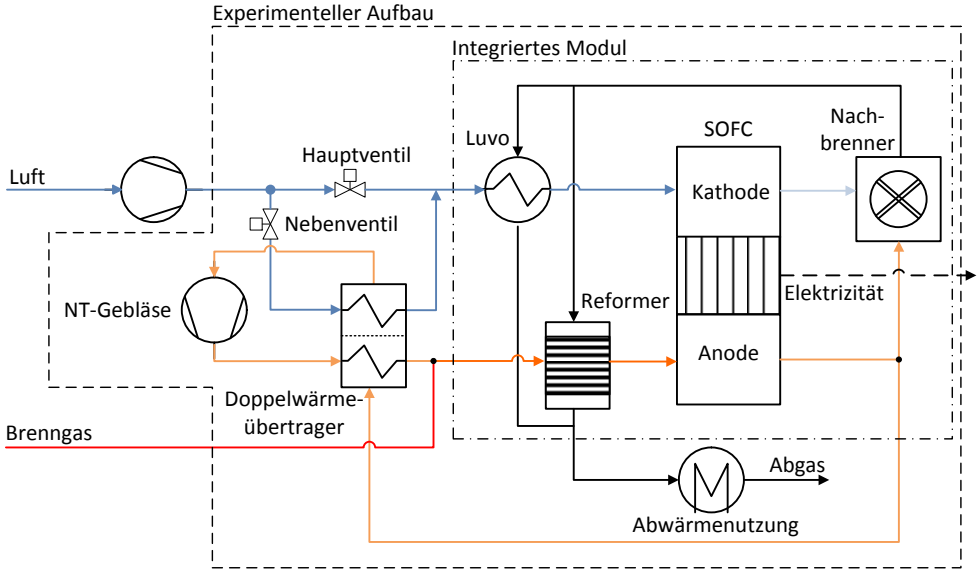


Abb. 5.1: Fließbild des experimentellen SOFC-Systemaufbaus mit Anodenabgasrezyklierung und Integriertem Modul

Die verwendeten Komponenten und deren Hersteller sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Bis auf den Luftvorwärmer wurde jede dieser Komponenten bereits in Kapitel 3 vorgestellt

und beschrieben. Die Hochtemperaturkomponenten (Stack, Nachbrenner, Luftvorwärmer, Reformer) sind Eigenentwicklungen des Forschungszentrum Jülich und wurden im Integrierten Modul, welches hier verwendet wurde, vereint. Das Integrierte Modul wurde aus der vorhandenen 20 kW_{el} Anlage entnommen (vgl. Kapitel 2.5.2). Als Brenngas wurde Methan eingesetzt.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der im Experiment verwendeten Komponenten

Komponente	Daten
Stack	36 ASC mit einer Zellfläche von 0,0361 m^2 5 kW_{el}-Klasse Eigenbau: Forschungszentrum Jülich GmbH *(Validierung in Kapitel 3.4.2)*
Nachbrenner	Ohne Katalysator Eigenbau: Forschungszentrum Jülich GmbH *(Validierung in Kapitel 3.5.2)*
Luftvorwärmer (Luvo)	Plattenwärmeübertrager im Gegenstromprinzip 5 heiße und 7 kalte Strömungsplatten mit jeweils 65 Kanälen Eigenbau: Forschungszentrum Jülich GmbH
Reformer	5 Ebenen Reformer mit Nickelkatalysator Eigenbau: Forschungszentrum Jülich GmbH *(Validierung in Kapitel 3.3.2)*
2/2-Wege-Ventile	GS-Motorventile Typ 8231 Hersteller: Schubert & Salzer
Wärmeübertrager	Plattenwärmeübertrager im Gegenstromprinzip Hersteller: Sunfire GmbH *(Validierung in Kapitel 3.2.2)*
Rezykliergebläse	Seitenkanalverdichter Maximale Gaseintrittstemperatur 170 °C Hersteller: Vacuvane GmbH *(Validierung in Kapitel 3.6.2)*
Brenngas	Methan
Luft	Trockene Luft

Abb. 5.2 veranschaulicht den Versuchsaufbau. Erkennbar sind das mit einer Wärmedämmung versehene Integrierte Modul im Hintergrund sowie die im Zuge dieser Arbeit erarbeitete Rezykliereinheit. Der hintere Teststandsteil beinhaltet zwei Gasvorwärmer, welche in diesem Experiment aber nicht verwendet wurden.

Abb. 5.2: Teststandsbild des SOFC-Systems mit Anodenabgasrezyklierung und Integriertem Modul

Ein detailliertes Bild der entwickelten Rezykliereinheit zeigt Abb. 5.3. Der graue Schaltschrank (1) beinhaltet die elektrische Versorgung, Sicherheitsüberwachungen und Messelektronik. Die zwei 2/2-Wege-Ventile (2) befinden sich im linken Bildteil und dienen zur Regelung der Rezykliergebläseeintrittstemperatur. Bei einer zu hohen Gebläseeintrittstemperatur schließt das Hauptventil (vgl. Abb. 5.1). Dies führt zu einem höheren Luftstrom über den Doppelwärmeübertrager (3) und somit zu einer sinkenden Gebläseeintrittstemperatur. Der Luftstrom wärmt sich durch die Abkühlung des Rezyklats auf. Da diese Luft stromabwärts in den Luftvorwärmer geleitet wird, bleibt die Wärme im System enthalten. Das Nebenventil wurde aus regelungstechnischen Gründen eingesetzt, um den Druckverlust im Leitungsabschnitt mit dem Doppelwärmeübertrager zu variieren. Dadurch verbessert sich die Regelbarkeit der Luftmenge über das Nebenventil, insbesondere bei kleinen Volumenströmen. Das Nebenventil musste während des Experiments jedoch nicht verwendet werden, da der Druckverlust über den Doppelwärmeübertrager und das Regelverhalten des Hauptventils ausreichend waren. Das Rezykliergebläse (4) saugt das Anodenabgas am Stackaustritt an, verdichtet dieses und führt es zurück zum Stackeintritt. Mit den Abmaßen von 154 x 140 x 149 mm stellt es die kleinste Komponente der Rezykliereinheit dar. Es ist anzumerken, dass der experimentelle Aufbau der Erkenntnisgewinnung und der Vermessung eines weiten Parameterfeldes dient. Aus diesem Grund wurden mehr Messelektronik und Sicherheitsvorrich-

tungen verbaut als bei einem späteren industriellen System erforderlich wäre. Ohne diesen Zusatzaufwand ließe sich der Bauraum auf die Größe des Doppelwärmeübertragers und Rezykliergebläses reduzieren.

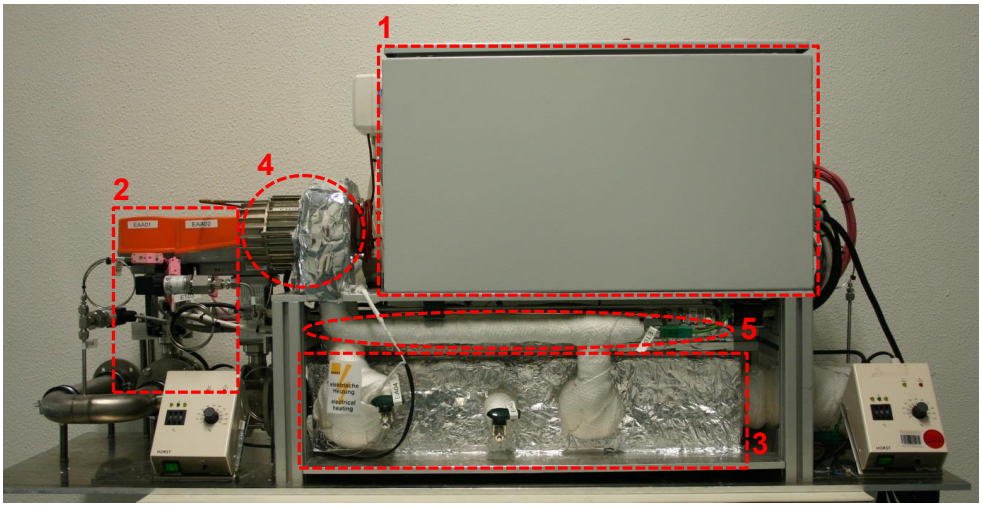


Abb. 5.3: Großaufnahme der Rezykliereinheit des SOFC-Systems (1: Elektronik, 2: zwei 2/2-Wege-Ventile, 3: Doppelwärmeübertrager, 4: Rezykliergebläse, 5: Messeinrichtung zur Rezyklierratenbestimmung)

Für die Messung und Regelung der Rezyklierrate wurde eine neue Methode erforscht. Die dafür notwendige Messeinrichtung befindet sich im Leitungsrohr (5) hinter dem Gebläseaustritt. Innerhalb des Leitungsrohrs ist ein Prandtl-Rohr angebracht. Dieses misst den Staudruck p_{Stau} der Strömung. Zusätzlich werden der statische Druck p und die Gastemperatur T gemessen. Ist die Zusammensetzung der Strömung bekannt, lässt sich die Dichte berechnen und über den Staudruck der rezyklierte Massenstrom messen. Mit Hilfe einer Massenstrombilanz im System ist dann die Rezyklierrate bestimmbar. Um eine kostenintensive gaschromatographische Messung der Zusammensetzung zu vermeiden, wird die Annahme getroffen, dass im Stack ein vollständiger Umsatz der Kohlenwasserstoffe zu Wasserstoff und Kohlendioxid stattfindet. Die Betriebstemperatur von über 700 °C rechtfertigt diese Annahme. Damit lässt sich die Zusammensetzung im rezyklierten Anodenabgasstrom in Abhängigkeit vom elektrischen Gesamtstroms I und dem Brenngasstrom in das System mathematisch bestimmen. Gleichung 5.1 und 5.2 zeigen die Berechnung der aktuellen Rezyklierrate, wobei beispielhaft von Methan $\dot{n}_{CH_4}$ als Brenngas ausgegangen wurde. A beschreibt den Strömungsquerschnitt des Rohrs und z die Elektronenanzahl von zwei. Eine genaue Herleitung der Rezyklierratengleichung befindet sich im Anhang (B – Rezyklierratenbestimmung). Die Rezyklierratenregelung erfolgt über die Anpassung der Rezykliergebläseleistung.

$$K = \sqrt{p_{Stau} \cdot 2 \cdot \frac{p \cdot A}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{\left[\left(\frac{4}{3} - \frac{1}{z \cdot F \cdot 3 \cdot \dot{n}_{CH_4}}\right) \cdot M_{H_2} + \left(\frac{1}{z \cdot F \cdot 3 \cdot \dot{n}_{CH_4}} - \frac{2}{3}\right) \cdot M_{H_2O} + \frac{1}{3} M_{CO_2}\right] \cdot 9 \cdot \dot{n}_{CH_4}}}$$ (Gl. 5.1)

$$RR = \frac{K}{K+1}$$ (Gl. 5.2)

Die erstellte Methode ist relativ unempfindlich gegenüber Temperatur- und Druckschwankungen. So führt eine Temperaturdifferenz von +/- 30 °C oder eine Staudruckänderung von +/- 10 % zu einer Rezyklierratenabweichung von unter einem Prozentpunkt.

5.2 Versuchsergebnisse und simulative Rückschlüsse

In einem Vorversuch erfolgte ein Rezyklierratenregelungstest. Dazu wurde die Rezyklierrate in den ersten 20 Minuten von 70 auf 73 und auf 83 % sprunghaft verändert. Brenngasseitig strömten 25 Nl/min Argon in das System.

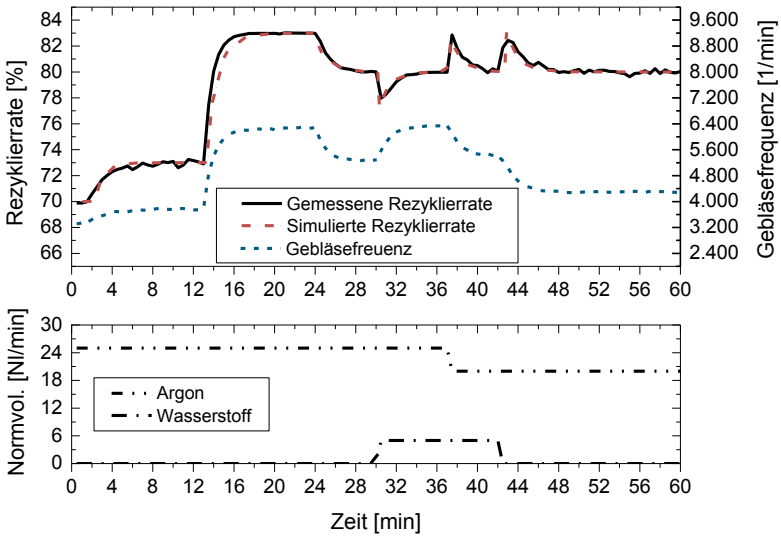


Abb. 5.4: Gegenüberstellung des zeitlichen Regelverhaltens der gemessenen und der simulierten Rezyklierrate bei Änderungen des zugeführten Brenngasstroms

Abb. 5.4 stellt das zeitliche Regelverhalten der gemessenen und der simulierten Rezyklierrate gegenüber. Als Regelgröße wurde ein I-Regler mit einem Verstärkungsfaktor von 0,1 verwendet. Dadurch reagierte der Leistungsregler des Rezykliergebläses träge (im Minutenbereich) auf Veränderungen des gemessenen Staudrucks. Durch diese Maßnahme führten kurzfristige Druckschwankungen, welche im Bereich von +/- 50 Pa lagen, nicht zum unge-

wollten Aufschwingen des Regelkreises. Wie in Abb. 5.4 zu sehen ist, stimmen der simulierte und der gemessene zeitliche Rezyklierratenverlauf überein. Auch bei größeren Rezyklierratensprüngen, beispielsweise von 73 auf 83 %, liegt die maximale Abweichung unter einem Prozentpunkt.

Abb. 5.4 verdeutlicht ebenfalls, wie die Rezyklierratenregelung bei einer konstanten Rezyklierrate auf eine Änderung des Brenngasstroms in das System reagiert. So wurde beispielsweise eine konstante Rezyklierrate von 80 % bei Minute 24 eingestellt. Ab Minute 30 wurden 5 Nl/min Wasserstoff zusätzlich in das System brenngasseitig eingeströmt. Die gemessene Rezyklierrate verringerte sich dadurch sprunghaft um zwei Prozentpunkte, weil die Wasserstoffzufuhr zu einer höheren Anodenabgasaustrittsmenge führte und somit kurzfristig weniger als 80 % der Stackaustrittsmenge rezykliert wurden. In den darauffolgenden fünf Minuten erhöhte der Regler die Gebläsefrequenz und somit den rezyklierten Massenstrom bis erneut 80 % des Stackaustrittsstroms rezykliert wurden. Umgekehrt verhielt es sich bei Minute 37, wobei der Argonstrom um 5 Nl/min reduziert wurde. Die Regelung verringerte in den darauffolgenden fünf Minuten die Gebläsefrequenz und erreichte dadurch erneut die vorgegebene Rezyklierrate von 80 %. Wie Abb. 5.4 zeigt, gibt die Simulation neben der Rezyklierratenänderung auch das dynamische Verhalten einer Brenngasstromveränderung korrekt wieder.

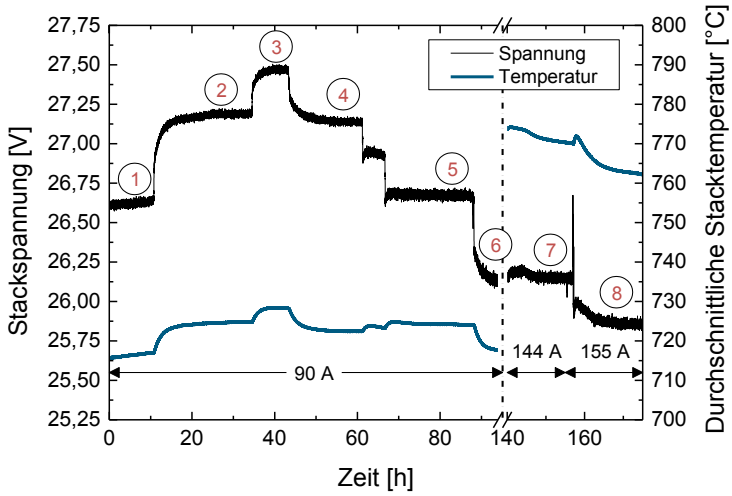


Abb. 5.5: Gemessene Stackspannung und durchschnittliche Stacktemperatur bei einer Stromstärke von 90, 144 und 155 A und Rezyklierraten zwischen 74 und 82 % sowie Brenngasnutzungen im System von 90 und 93 %

Nach den Vorversuchen zur Rezyklierratenregelung wurde das System mit Heizplatten (HP) auf eine Betriebstemperatur von 700 °C aufgeheizt. Zwei dieser Heizplatten wurden jeweils

über und unter dem Stack sowie eine weitere unterhalb des Nachbrenners montiert. Der Temperaturgradient betrug während der Aufheizung 0,5 K/min. Kathodenseitig durchströmten 60 Nl/min Luft das System. Anodenseitig wurden 10 Nl/min Schutzgas verwendet. Die Rezyklierrate betrug 80 %. Die Inbetriebnahme erfolgte mit einer Stromstärke von 18 A und einem Gasgemisch bestehend aus 2,8 Nl/min Dampf und 1,3 Nl/min Methan. Anschließend wurde die Leistung erhöht und die Dampfzufuhr reduziert.

Abb. 5.5 zeigt den Stackspannungsverlauf im reinen Methanbetrieb bei einer Stromstärke von 90 (250 mA/cm^2), 144 (400 mA/cm^2) und 155 A (430 mA/cm^2). Zusätzlich ist die Stacktemperatur, welche die durchschnittliche Massentemperatur im Stack längs zur Strömungsrichtung beschreibt, dargestellt. Die Brenngasnutzung im System wurde dabei zwischen 90 und 93 % variiert. Die stationären Betriebspunkte sind mit Nummern versehen. Die Randbedingungen der Versuchspunkte sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.
Von Testnummer 1 bis 3 wurde die Rezyklierrate von 80 auf 77 und anschließend auf 74 % verringert. Die in das System geströmte Brenngasmenge betrug konstant 6,3 Nl/min. Die Luftmenge lag durchgehend bei 100 Nl/min, was einem Luftüberschuss im Stack von 1,9 entspricht. Die Rezyklierratenreduzierung bewirkte eine Spannungszunahme von 0,85 V, was einem Leistungsgewinn von 76 W_{el} entsprach. Gleichzeitig stieg die durchschnittliche Stacktemperatur um 12 °C an. Die Brenngasnutzung im Stack erhöhte sich ebenfalls von 63 auf 69 %. Die Gründe für die Spannungs- und Temperaturzunahme sind zum einen eine Wasserdampfkonzentrationsabnahme am Stackeintritt mit einer daraus resultierenden Nernstspannungszunahme. Zum anderen sinkt die brenngasseitige Kühlleistung im Stack, was zu höheren Stacktemperaturen führt. Die genauen Zusammenhänge werden in Kapitel 6 im Detail erläutert.

Tabelle 5.2: Randbedingungen der wichtigsten Versuchspunkte

Testnummer		1	2	3	4	5	6	7	8
RR	[%]	80	77	74	77	78	82	74	73
$u_{F_{Stack}}$	[%]	63	66	69	66	73	69	69	71
$u_{F_{System}}$	[%]	90	90	90	90	93	93	90	90
Strom	[A]	90	90	90	90	90	90	144	155
Brenngasmenge	[Nl/min]	6,3	6,3	6,3	6,3	6,1	6,1	10,1	10,8
Luftmenge	[Nl/min]	100	100	100	100	100	100	170	215
λ_{ox}	[-]	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	2	2,3

Eine Erhöhung der Brenngasnutzung im System von 90 auf 93 % verringerte die Stackspannung, was der Übergang von Testnummer 4 zu 5 und 6 veranschaulicht. Testnummer 7 repräsentiert einen stationären Versuchspunkt bei einer Stromstärke von 144 A. Wie Abb. 5.5 zeigt, veränderte sich die Stackspannung durch die Stromerhöhung von 90 auf 144 A nur geringfügig, was auf eine um 50 °C angestiegene durchschnittliche Stacktemperatur zurückzuführen ist. Die Stacktemperatur musste aufgrund einer geringen Spannung der obersten und untersten Zellen von unter 0,6 V erhöht werden.

Die maximale Leistung von 4 kW_{el} wurde bei Testnummer 8 erreicht. Die Rezyklierrate betrug 73 %, was bei einer Systembrenngasnutzung von 90 % zu einer Stackbrenngasnutzung von 71 % führte. Der wesentliche Grund für den Temperaturabfall des Stacks um ca. 10 °C von Testnummer 7 zu 8 liegt in der höheren Luftmenge. Diese wurde um 45 Nl/min auf 215 Nl/min gesteigert.

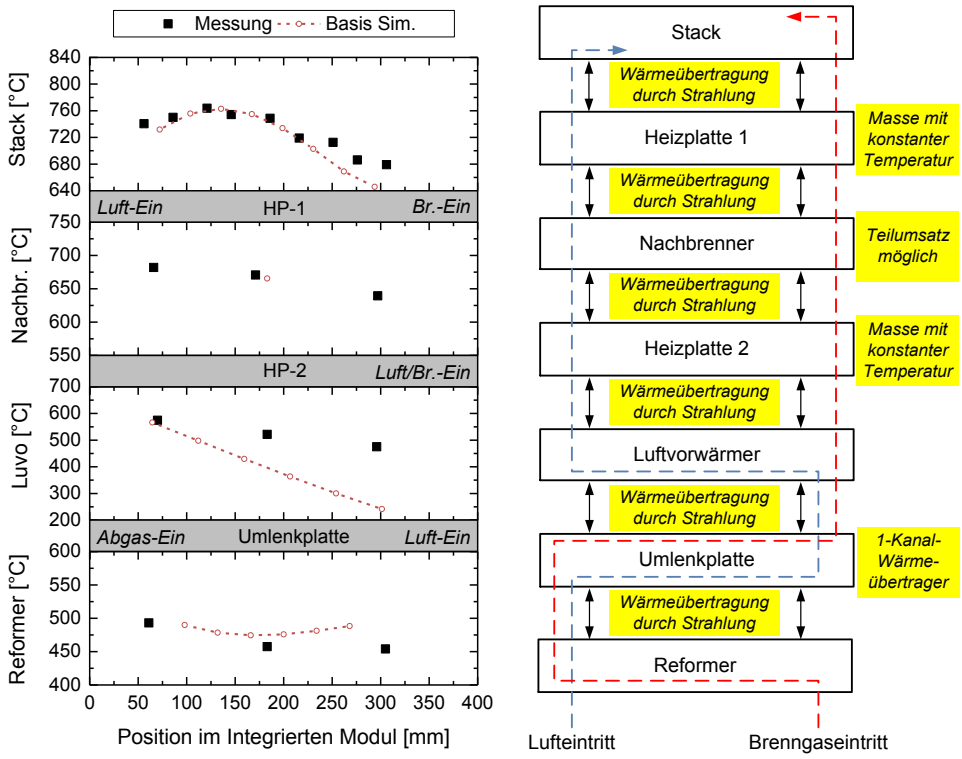


Abb. 5.6: Links: Temperaturverteilung im Integrierten Modul im Vergleich mit der Basis Simulation bei Testnummer 2 / Rechts: Strömungsführung im Integrierten Modul sowie Erweiterungsmaßnahmen (gelb) für eine realitätsnähere Simulation

Abb. 5.6 zeigt beispielhaft die Temperaturverteilung im Integrierten Modul bei Testnummer 2. Die schwarzen Quadrate kennzeichnen die gemessenen Temperaturen im Modul. Die gestrichelten roten Linien veranschaulichen die simulierten Temperaturverläufe. Dabei wurden die in Kapitel 3 erarbeiteten Simulationsmodelle genutzt. Zusätzlich wurden Wärmeverluste bei jeder Komponente entsprechend ihrer Oberfläche und der Temperaturdifferenz zur Umgebung berücksichtigt. Dies führte zu Wärmeverlusten von 100 W im Stack, 34 W im Nachbrenner, 11 W im Luftvorwärmer und 23 W im Reformer.

Durch den Vergleich der gemessenen und simulierten Temperaturverläufe ergeben sich vier Erkenntnisse:

(1) Der simulierte Temperaturverlauf des Stacks stimmt mit den gemessenen Temperaturen überein. Die größte Differenz entsteht am Brenngaseintritt (Position im Modul bei ca. 300 mm), wo eine um 4,9 % geringere Temperatur bezogen auf die Celsiusskala des Messwertes simuliert wird. Im Durchschnitt liegt die ermittelte Stacktemperatur um 5 °C unter der gemessenen Stacktemperatur.

(2) Die berechnete Temperaturverteilung im Luftvorwärmer unterscheidet sich deutlich vom gemessenen Verlauf. Die Massentemperatur am Lufteintritt (Position im Modul bei ca. 300 mm) wird um 50 % zu kalt simuliert. Dahingegen entspricht die Massentemperatur am Luftaustritt respektive Abgasstromeintritt exakt der gemessenen Temperatur.

(3) Die Abweichung der Massentemperatur am Brenngaseintritt (Position im Modul bei ca. 300 mm) in den Reformer beträgt 7,5 %. Dabei wird der Reformer zu warm berechnet. Darüber hinaus steigt der simulierte Temperaturverlauf von links nach rechts an, wohingegen die Messpunkte einen Temperaturanstieg von rechts nach links verdeutlichen.

(4) Während des Betriebs wurde die Zusammensetzung des Abgasstroms aus dem System mit einem Gaschromatographen gemessen. Dabei zeigte sich, dass der thermische Nachbrenner lediglich einen Teil des Brenngases umsetzte. Insgesamt setzte dieser 20 % des einströmenden Wasserstoffs und 1 % des Kohlenmonoxidstroms um. Um die Gründe für den geringen Umsatz zu finden, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Zunächst wurden die Heizplatten über und unter dem Nachbrenner auf 700 °C eingestellt. Dadurch sollte zum einen sichergestellt werden, dass kein größerer Wärmeabfluss zu den darüber und darunter positionierten Komponenten entsteht. Zum anderen wurde damit eine ausreichend hohe Temperatur für die thermische Verbrennung bereitgestellt. Der gemessene Umsatz erhöhte sich dadurch jedoch nicht. Daraufhin wurde die Systembrenngasnutzung verringert, indem der Methanstrom in das System um 0,1 Nl/min erhöht wurde. Dies bewirkte einen um 35 % gesteigerten Wasserstoffumsatz. Dagegen veränderte sich der Kohlenmonoxidumsatz nicht. Die unvollständige Wasserstoffverbrennung lässt sich somit auf die geringe Brenngasmenge (Schwachgas) beziehungsweise die hohe Systembrenngasnutzung von 90 % zurückführen. Die Verweilzeit im Nachbrenner ist ausreichend hoch, da trotz einer Brenngaserhöhung und

somit Verweilzeitabnahme ein höherer Umsatz erzielt wurde. Der geringe Kohlenmonoxidumsatz kommt aufgrund der höheren Aktivierungsenergie der Kohlenmonoxid- im Vergleich zur Wasserstoffverbrennungsreaktion zustande. Darüber hinaus hemmt der hohe Wasserdampfanteil im Abgas die Verbrennung. Dieses Phänomen konnte bereits in Kapitel 3.5.2 festgestellt werden. Für zukünftige Entwicklung wird deshalb ein katalytischer Nachbrenner empfohlen.
Um die unvollständige Verbrennung bei der ersten Simulation zu berücksichtigen, wurde die durchschnittliche gemessene Nachbrennertemperatur in das Simulationsmodell übernommen.

Die beschrieben Erkenntnisse müssen zu einer Erweiterung des Simulationsmodells führen. Dazu zeigt Abb. 5.6 die Erweiterungsmaßnahmen zum bestehenden Simulationsmodell sowie skizzenhaft die Gasführung des zugeführten Luft- und Brenngasstroms im Integrierten Modul. Zwischen Reformer und Luftvorwärmer ist eine Umlenkplatte erkennbar. Diese ist der Gasführung im Modul geschuldet und lenkt den kalten Luftstrom oberhalb des Reformers zum Luftvorwärmer. Der Brenngasstrom am Reformeraustritt wird ebenfalls über die Umlenkplatte umgelenkt. Damit der Einfluss der Umlenkplatte berücksichtigt wird, wurde ein 1-Kanal-Wärmeübertrager im Gleichstromprinzip entsprechend des Simulationsansatz aus Kapitel 3.1 in das Simulationsmodell implementiert. Zusätzlich wurden die verbauten Heizplatten über und unter dem Nachbrenner als Massen mit einer konstanten Temperatur simuliert, die Wärme über Strahlung mit den benachbarten Komponenten austauschen. Damit auch der Wärmeaustausch zwischen den Komponenten möglich ist, wurde dort ebenfalls die Wärmeübertragung mittels Strahlung $\dot{Q}_{Str}$ implementiert. Die übertragende Wärmeleistung lässt sich mit der nachfolgenden Gleichung berechnen:

$$\dot{Q}_{Str} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot (T_{Komp.1}^4 - T_{Komp.2}^4) \qquad \text{(Gl. 5.3)}$$

Dabei beschreibt ε den Emissionsfaktor, welcher hier mit eins angenommen wurde, σ die Stefan-Boltzmann-Konstante und A die Austauschoberfläche und somit Grundfläche der jeweiligen Komponente. Als Temperaturen wurden die jeweils benachbarten Kaskadenmassentemperaturen der gegenüberliegenden Komponente angenommen. So ist beispielsweise ein Wärmetransfer zwischen der ersten Kaskade des Luftvorwärmers, der ersten Kaskade der darunter liegenden Umlenkplatte und der darüber liegenden Heizplatte möglich.
Neben den drei Erweiterungen – Umlenkplatte, Heizplatten, Wärmeübertragung zwischen den Komponenten durch Strahlung – wurde das Nachbrennermodell um die Möglichkeit der partiellen Umsetzung der brennbaren Gase verbessert. Diese vier Maßnahmen führen zu den in Abb. 5.7 gezeigten neuen Temperaturverläufen im Integrierten Modul. Die neuen Verläufe sind in blau dargestellt. Um einen besseren Eindruck von den Auswirkungen der vier

Änderungspunkte auf die Temperaturverläufe zu erhalten, sind zusätzlich die alten Verläufe aus Abb. 5.6 mit dem unveränderten Simulationsmodell (Basis Modell) dargestellt.

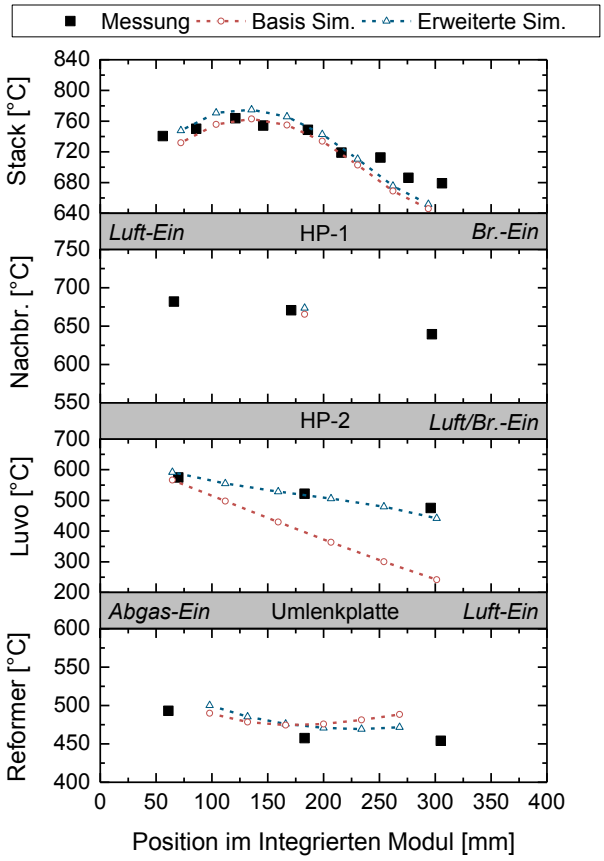


Abb. 5.7: Temperaturverteilung im Integrierten Modul im Vergleich mit der Basis Simulation und der erweiterten, angepassten Simulation bei Testnummer 2

Das erweiterte Simulationsmodell berechnet ein geringfügig wärmeres Temperaturprofil im Stack. Dies liegt an den im Vergleich zum Basismodell leicht veränderten Gaseintrittstemperaturen in den Stack. Die maximale Abweichung reduziert sich dadurch auf 3,9 %.

Die Nachbrennertemperatur lässt sich mit der Annahme eines 20 %-igen Wasserstoff- und 1 %-igen Kohlenmonoxidumsatzes exakt simulieren. Durch die Teilverbrennung gehen 491 W an Wärmeleistung aus dem System verloren.

Das Temperaturprofil des Luftvorwärmers verbessert sich ebenfalls. So verringert sich die Abweichung von 50 % auf 5,9 %. Die Verbesserung ist zum einen auf die Wärmestrahlung von der darüber liegenden Heizplatte zurückzuführen. Diese überträgt insgesamt 457 W an

Wärmeleistung. Zum anderen erwärmt die Umlenkplatte den Luftstrom um 144 °C. Dieser tritt nun mit einer Temperatur von 302 °C in den Luftvorwärmer ein.
Die maximale Abweichung zwischen gemessenem und simuliertem Temperaturverlauf des Reformers verbessert sich auf 3,7 %. Der simulierte Verlauf gibt jetzt auch die richtige Steigung (von rechts nach links) wieder. Die Steigung ist der Umlenkplatte und dem Luftvorwärmer geschuldet, welche an der Position 60 mm deutlich wärmer sind als der Reformer. Dahingegen sind beide Komponenten an der Position 300 mm vergleichbar warm. Die größere Temperaturdifferenz zwischen Luftvorwärmer respektive Umlenkplatte und dem Reformer bewirkt zum Komponentenbeginn eine größere Wärmeübertragung mittels Strahlung als zum Komponentenende.

Wie die Simulationsergebnisse bereits vermuten lassen, ist ein Systembetrieb auch ohne Heizplatten möglich. Dazu müsste der Nachbrenner die einströmende Brenngasmenge vollständig umsetzten. Die zusätzlich entstehende Wärmeleistung von 491 W könnte dann die Leistung der Heizplatten von 457 W kompensieren. Dies würde teilweise durch Strahlung vom Nachbrenner zum Luftvorwärmer als auch durch eine höhere Abgastemperatur erfolgen. Das Resultat wäre ein vergleichbares Temperaturprofil im Integrierten Modul. Lediglich die Steigung der Temperaturverläufe im Luftvorwärmer und Reformer verliefen steiler, da beide Komponenten mit dem wärmeren Abgasstrom aus dem Nachbrenner beheizt würden.

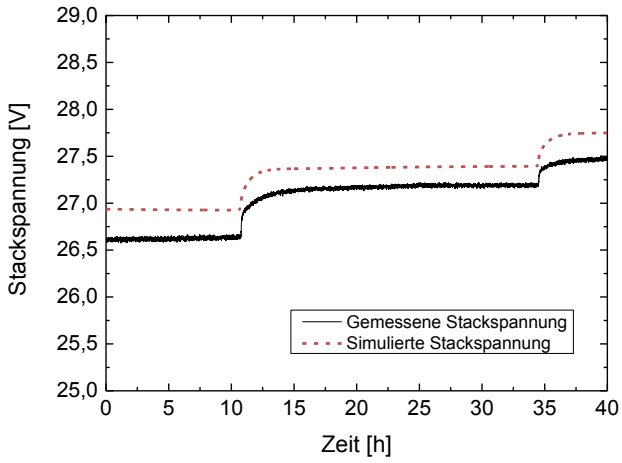


Abb. 5.8: Vergleich des gemessenen und simulierten zeitlichen Stackspannungsverlaufs bei Änderungen der Rezyklierrate von 80 auf 77 auf 74 % (Testnummer 1, 2, 3)

Mit Hilfe des erweiterten Simulationsmodells wurde das dynamische Verhalten des Integrierten Moduls von Testnummer 1 bis 3 nachgebildet. Dazu zeigt Abb. 5.8 die gemessene (schwarz) und simulierte (rot) Spannung des Stacks. Das Simulationsmodell berechnet eine

um 1,1 % höhere Stackspannung, was hauptsächlich auf die leistungsschwächeren Randzellen im Testbetrieb zurückzuführen ist. Ein Vergleich der beiden Linien verdeutlicht, dass die dynamischen Auswirkungen auf die Zellspannung durch die Rezyklierratenabsenkung von 80 auf 77 auf 74 % mit dem Modell realitätsnah simuliert werden können.

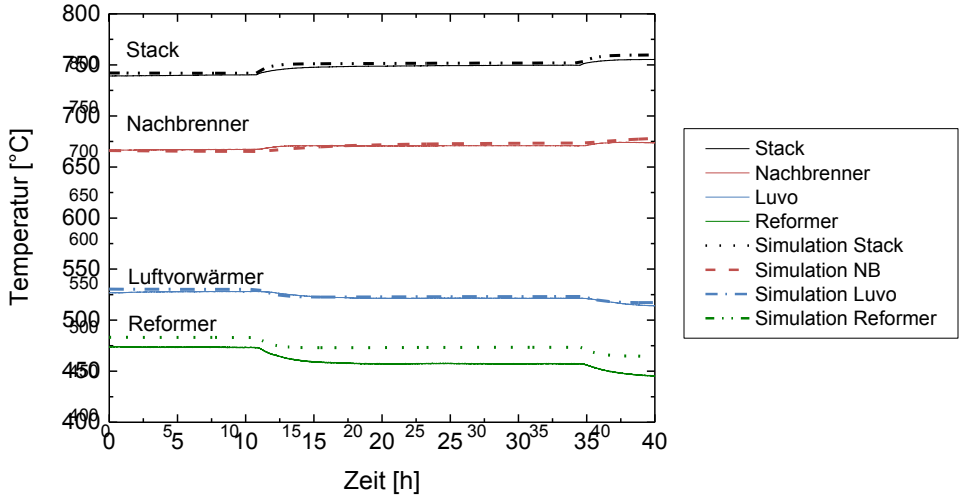


Abb. 5.9: Veränderung der Temperatur, gemessen in der Komponentenmitte, bei einer Veränderung der Rezyklierrate von 80 auf 77 auf 74 % (Testnr. 1, 2, 3) und Vergleich der Verläufe mit den simulierten Daten

Die Rezyklierratenabsenkung bewirkt Temperaturänderungen im Integrierten Modul, welche in Abb. 5.9 dargestellt sind. Die realen Temperaturen sind jeweils in der Komponentenmitte gemessen. Die Stack- und Nachbrennertemperatur steigen durch die Rezyklierratenabsenkung an, weil die Kühlleistung durch die Anodenabgasrezyklierung verringert wird. Detaillierte Betrachtungen dazu erfolgen in Kapitel 6. Demgegenüber sinken Luftvorwärmer- und Reformertemperatur ab. Dieses Verhalten ist auch bei den simulierten Kennlinien (gestrichelte Linien) erkennbar.
Die maximale Abweichung zwischen gemessener und berechneter Temperatur ist im Reformer zu finden. Dabei wird eine um 3,5 % höhere Temperatur simuliert.

Neben Zellspannung und Temperaturverteilung wurde ebenfalls eine Prüfung der berechneten Druckverlustkennlinie durchgeführt. Dazu zeigt Abb. 5.10 zum einen die gemessenen Druckverluste in der Rezykliereinheit. Diese erstrecken sich vom Rezyklateintritt in den Doppelwärmeübertrager bis zum Reformereintritt. Zum anderen werden die Druckverluste auf der gesamten Rezyklierschleife (Rezykliereinheit und Integriertes Modul) gezeigt.

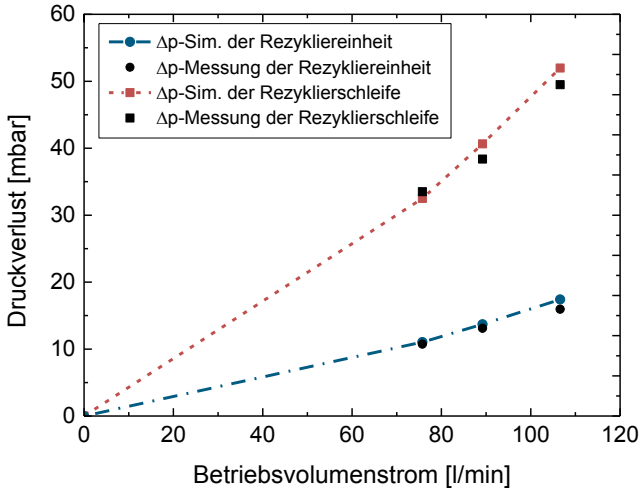


Abb. 5.10: Druckverlustkurve der entwickelten Rezykliereinheit und der kompletten Rezyklierschleife inklusive des Integrierten Moduls sowie der simulierten Verläufe

Bei einem rezyklierten Volumenstrom von 107 Nl/min (entspricht einer Rezyklierrate von 80 % bei 90 A und einem Methanstrom von 6,3 Nl/min) entsteht ein Druckverlust von 16 mbar auf der Rezyklierschleife. Zusammen mit dem Integrierten Modul ergibt sich ein gesamter Druckverlust von 49,5 mbar. Die Simulation berechnet an diesem Punkt einen um 2 mbar erhöhten Schleifendruckverlust, was einer Abweichung von 4 % entspricht.

Abb. 5.11 stellt die gemessenen und simulierten Temperaturverläufe im Integrierten Modul bei einer Rezyklierrate von 77 und 73 % sowie einer Stromstärke von 90 und 155 A (Testnummer 2 und 8) dar. Die Verläufe von Testnummer 2 wurden bereits diskutiert und dienen hier als Referenz.

Die Lasterhöhung führt aufgrund der höheren elektrochemischen Wärmeproduktion zu einem steileren und höheren Temperaturprofil im Stack. Die durchschnittliche Stacktemperatur erhöht sich um 38 °C. Die maximale Temperaturdifferenz über den Stack steigt von 85 °C auf 119 °C an. Die größte Abweichung zwischen gemessenem und simuliertem Temperaturprofil entsteht im Manifoldbereich am Brenngaseintritt und beträgt 4,7 %. Auf der Leistungsseite wurden 4.016 W_{el} gemessen und 4.019 W_{el} berechnet.

Die Nachbrennertemperatur wurde um 2,4 % zur warm berechnet. Im Durchschnitt lag die simulierte Luftvorwärmertemperatur 2,4 % über der gemessenen Temperatur. Der simulierte Reformer wurde ebenfalls im Durchschnitt um 1,8 % zu warm berechnet. Die als gering zu bezeichnenden Abweichungen zeigen, dass das Simulationsmodell bei unterschiedlichen Stromstärken gut mit der Realität übereinstimmt. Es ist somit für verschiedene Lastpunkte validiert und verwendbar.

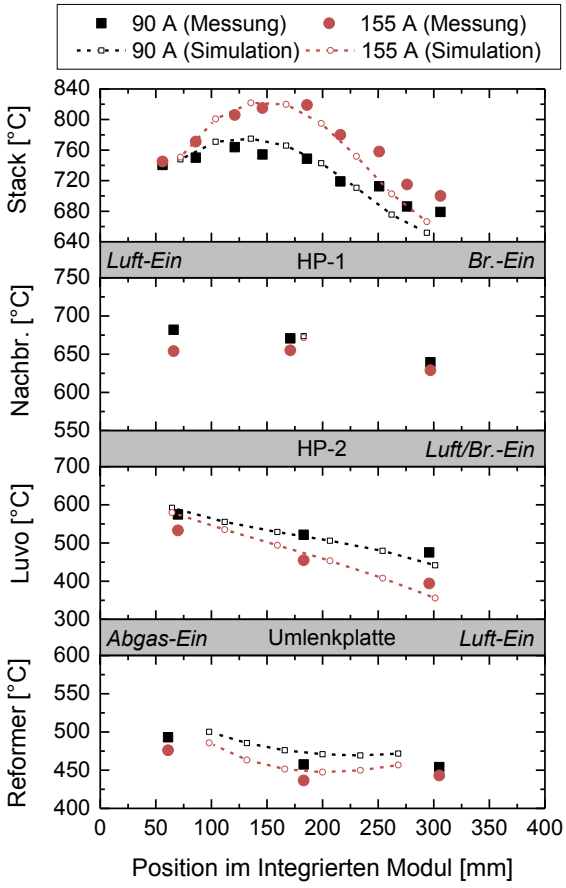


Abb. 5.11: Temperaturverteilung im Integrierten Modul bei zwei Testnummer 2 und 8 (90 A; 77 % Rezyklierrate und 155 A; 73 % Rezyklierrate) und Vergleich mit dem Simulationsverlauf

Die erreichten elektrischen Wirkungsgrade sind in Abb. 5.12 gezeigt. Die durchgezogenen Linien symbolisieren den gemessenen elektrischen Wirkungsgrad im Teststand. Dieser beinhaltet neben der Stackleistung die Spannungsverluste am Stromabnehmer und den Leistungsbedarf des Rezykliergebläses. Die gestrichelten Linien stellen den Wirkungsgradverlauf eines fiktiven Gesamtsystems dar. Im Gesamtsystem sind zusätzlich die Leistungsaufnahme des Luftgebläses mit einem konservativen Wirkungsgrad von 27 %, weitere elektrische Eigenverbräuche von 50 W_{el} und ein DC/AC-Wechselrichter mit einem Wirkungsgrad von 94 % berücksichtigt. Die im Diagramm eingefügten Temperaturwerte beschreiben die jeweils gemessene mittlere Stacktemperatur.

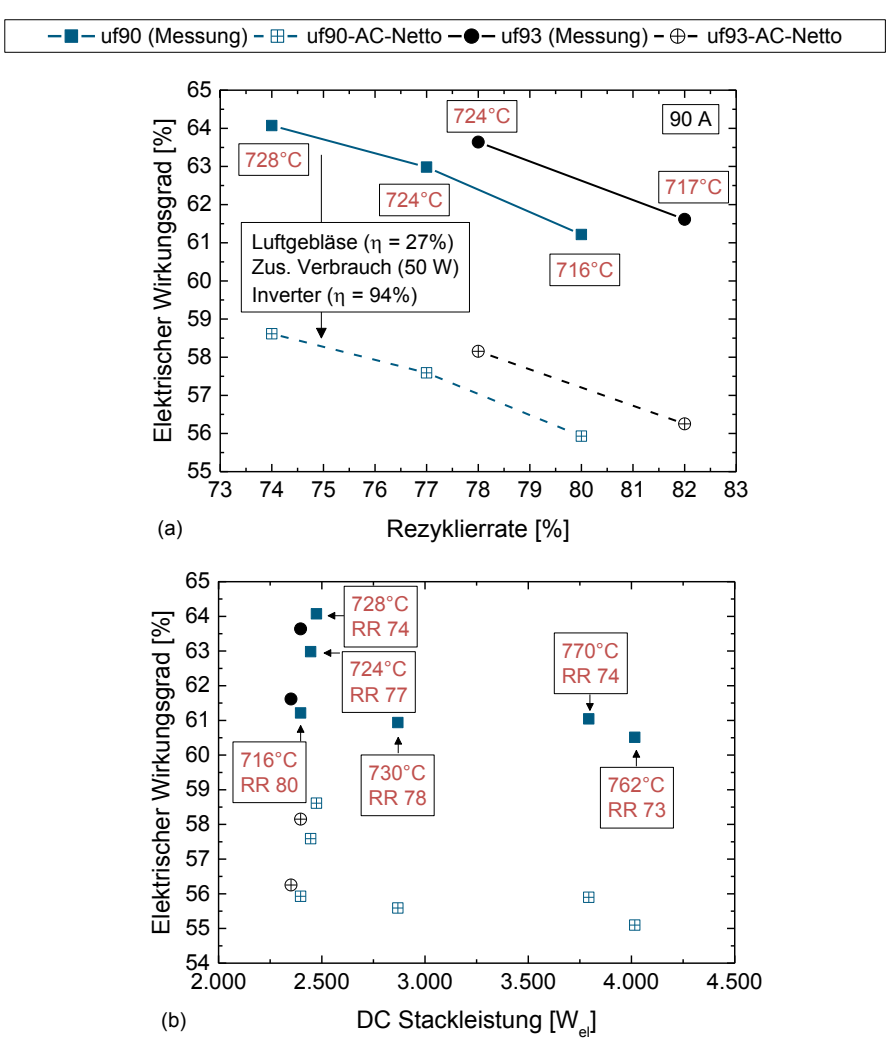


Abb. 5.12: (a) Elektrischer Wirkungsgrad bei verschiedenen Rezyklierraten und einer Brenngasnutzung im System von 90 respektive 93 % / (b) Elektrischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit von DC Stackleistung, Rezyklierrate und gemittelter Stacktemperatur

Das erste Diagramm stellt die Verläufe bei einer konstanten Stromstärke von 90 A dar. Eine Rezyklierratenreduzierung bewirkt bei einer konstanten Systembrenngasnutzung einen Wirkungsgradanstieg. Dieser entsteht hauptsächlich durch den Zellspannungsanstieg und den niedrigeren Leistungsbedarf des Rezykliergebläses. Dabei bewirkt die reine Rezyklierratensenkung um sechs Prozentpunkte einen Wirkungsgradanstieg um drei Prozentpunkte. Der maximale gemessene Teststandswirkungsgrad beträgt 64 %, was einem berechneten elektrischen Gesamtsystemwirkungsgrad von 59 % entspricht. Der hohe Wirkungsgrad ist

unter anderem auch dem Luftüberschuss im Stack in der Größenordnung von zwei geschuldet. Die geringen Luftüberschüsse werden durch die anodenseitige Kühlungsleistung im Stack über die Niedertemperaturrezyklierung ermöglicht. So werden bei Testnummer 8 beispielsweise 989 W an Wärme anodenseitig abgeführt. Demgegenüber beträgt die Kühlleistung des Luftstroms leidglich 579 W.
Diagramm (a) zeigt ebenfalls die Wirkungsgradverläufe bei einer Systembrenngasnutzung von 93 %. Dabei führt eine Systembrenngasnutzungserhöhung bei einer konstanten Rezyklierrate zu einem höheren Wirkungsgrad. Die Gründe dafür sind in der besseren Brenngasnutzung zu finden. Dies wird in Kapitel 6 vertieft.
Das zweite Diagramm zeigt den elektrischen Wirkungsgradverlauf über der DC Stackleistung. Der Teststandswirkungsgrad ist über einen weiten Leistungsbereich (von 2 bis 4 kW_{el}) annähernd konstant. Dies ist einerseits eine Folge des Temperaturanstiegs im Stack und andererseits der Rezyklierratenreduzierung. Es ist anzumerken, dass der verwendete Stack vorgealtert war und somit einen vergleichsweise hohen ASR besitzt. Wie in Kapitel 6 verdeutlicht wird, lassen sich mit einem neuen Stack höhere elektrische Wirkungsgrade erreichen. Die in Abb. 5.12 gezeigten elektrischen Wirkungsgrade sind somit nicht als maximale elektrische Wirkungsgradgrenze zu verstehen.

5.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der experimentelle Aufbau des Niedertemperaturkonzepts beschrieben. Es wurde eine Rezyklierratenregelung und –messung vorgestellt. Mit dem Versuch und den resultierenden Ergebnissen wurde der Nachweis der Umsetzbarkeit des in Kapitel 4 erarbeiteten Konzepts erbracht. Dabei wurde eine systemseitige Brenngasnutzung von bis zu 93 % sowie ein elektrischer Teststandswirkungsgrad von bis zu 64 % erreicht.
Der Vergleich zwischen den Ergebnissen des Simulationsmodells und dem Experiment führte zu einer Erweiterung des Modells. Dabei wurden die Umlenkplatte als Wärmeübertrager, zusätzliche Heizplatten als punktuelle Wärmequellen, die Wärmekopplung zwischen den Komponenten mittels Strahlung sowie eine partielle Verbrennung im Nachbrenner ergänzt. Das erweiterte Simulationsmodell ist jetzt in der Lage, das Verhalten des Gesamtsystems bei unterschiedlichen Lastpunkten und Rezyklierraten dynamisch wiederzugeben. Wichtige Parameter zur Wirkungsgradberechnung, wie die Zellspannung und der zur Leistungsermittlung der Peripheriekomponenten notwendige Druckverlust, können mit einer maximalen Abweichung von unter 4 % abgebildet werden. Die Temperaturverteilung im Integrierten Modul ist mit einer Abweichung von maximal 6 % simulierbar.
Aus dem Experiment und den Simulationsergebnissen ergeben sich wichtige Erkenntnisse zum Betrieb des Integrierten Moduls in Kombination mit einer Anodenabgasrezyklierung. Der

kombinierte Betrieb von Integriertem Modul und Anodenabgasrezyklierung ist grundsätzlich möglich. Aufgrund des unvollständigen Brenngasumsatzes im Nachbrenner mussten im Versuch Heizplatten den fehlenden Wärmeeintrag in das System ausgleichen. Dafür waren die über 90-%ige Systembrenngasnutzung und der hohe Wasserdampfanteil verantwortlich. Damit ein Betrieb des Integrierten Moduls ohne Heizplatten möglich ist, muss der Nachbrenner an die neuen Randbedingungen angepasst werden. Dazu wäre beispielsweise die Verwendung eines katalytischen Nachrenners zu diskutieren. Eine weitere Erkenntnis aus dem Experiment war die erhöhte Lufteintrittstemperatur in den Luftvorwärmer, welche sich aus der Umlenkplatte ergab. Da der Luftvorwärmer für geringere Lufteintrittstemperaturen ausgelegt wurde, wäre eine reduzierte Wärmeübertragungsfläche des Luftvorwärmers denkbar. Die Versuchsergebnisse zeigten ebenfalls, dass der rezyklierte Anodenabgasstrom den Stack aktiv kühlt. Die höhere Kühlleistung im Vergleich zum Betrieb ohne Rezykliereinheit führte zu reduzierten Luftüberschüssen. Die geringere Kühlluftmenge erlaubt ebenfalls eine reduzierte Wärmeübertragungsfläche des Luftvorwärmers. Ein auf die Rezyklierung ausgelegtes Integriertes Modul könnte deshalb insgesamt kleiner und leichter ausfallen.

6 Analyse des Systems

In Kapitel 5 wurde der Nachweis der Umsetzbarkeit des erarbeiteten Niedertemperatur-Rezyklierkonzepts erbracht. Darüber hinaus konnte das entworfene Simulationsmodell erweitert (Umlenkplatte, Heizplatte, Wärmekopplung mittels Strahlung und Wärmeverluste) und als dynamisches Systemmodell validiert werden. Ebenfalls konnten Verbesserungsvorschläge für Aufbau und Design einzelner Komponenten erarbeitet werden. Darauf basierend wird in diesem Kapitel eine Systemanalyse durchgeführt. Die Ziele dieser Analyse sind eine effiziente Betriebsstrategie zur Erreichung eines maximalen elektrischen Wirkungsgrads sowie die Betrachtung der limitierenden Betriebsparameter. Des Weiteren werden das Teillastverhalten des Systems, das Vorgehen bei Laständerungen und die Wirtschaftlichkeit des Niedertemperatur-Rezyklierkonzepts untersucht und diskutiert.

6.1 Simulation

Bei den Systemrechnungen sind die Komponentencharakteristiken aus Kapitel 3 sowie die Erkenntnisse aus Kapitel 5 berücksichtigt. Lediglich die Eigenschaften des Nachbrenners und des Stacks wurden angepasst. So wird der Nachbrenner im Folgenden mit einem vollständigen Umsatz angenommen, weshalb auf die zusätzliche Wärmezufuhr über Heizplatten verzichtet werden kann. Beim Stack wird ein besserer ASR entsprechend den Werten aus dem 20 kW_{el} System verwendet. Beide Anpassungen ermöglichen Aussagen zu einem späteren realen System mit optimiertem Nachbrenner und leistungsstarkem Stack. So lässt sich beispielsweise der maximal erreichbare elektrische Wirkungsgrad des Niedertemperatur-Rezyklierkonzepts in Verbindung mit dem Integrierten Modul berechnen. Die Randbedingungen der Systemanalyse sind in Tabelle 6.1 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 6.1: Randbedingungen bei der Systemanalyse

Gruppe	Parameter	Wert / Daten
System	Verschaltung	Entsprechend Kapitel 4.2.1
	Wärmeverluste	Entsprechend Kapitel 5
	Elektr. Zusatzverbrauch	50 W_{el}
	Wechselrichter Wirkungsgrad	94 % (siehe Kapitel 2.5.1)
Brenngas	Zusammensetzung	100 mol-% Methan
	Temperatur	25 °C
	Druck	1,033 $bar_{(a)}$ (Erdgas-Hausnetzdruck [115])

Gruppe	Parameter	Wert / Daten
Luft	Zusammensetzung	21 mol-% O_2 / 79 mol-% N_2
	Temperatur	25 °C
	Druck	1,013 $bar_{(a)}$
Luftgebläse	Isentroper Wirkungsgrad	60 % (siehe Kapitel 3.6.1)
	Mech. Wirkungsgrad	50 % (siehe Kapitel 3.6.1)
	Elektr. Wirkungsgrad	90 % (siehe Kapitel 3.6.1)
Rezykliergebläse	Isentroper Wirkungsgrad	60 %
	Mech. Wirkungsgrad	20 %
	Elektr. Wirkungsgrad	90 %
	Eintrittstemperatur	170 °C
Komponenten	Charakteristiken	Entsprechend Kapitel 3 und 5
Brennstoffzelle (vgl. Integrierter Modul der 20 kW Anlage) [9]	Maximale Stacktemperatur	780 °C
	ASR	285 $m\Omega \cdot cm^2$ bei 750 °C
	Stromdichte	500 mA/cm^2 im Nennlastfall
Nachbrenner	Umsatz	Vollständig
	Maximale Temperatur	950 °C
Wärmenutzung	Abgasaustrittstemperatur	60 °C

6.1.1 Elektrisches Wirkungsgradverhalten

Zunächst wird das elektrische Wirkungsgradverhalten des Systems betrachtet. Die Erkenntnisse der Experimente (vgl. Kapitel 5.2) ließen bereits die Vermutung zu, dass bei einer konstanten Rezyklierrate mit steigender Systembrenngasnutzung höhere elektrische Wirkungsgrade erzielt werden. Diese Aussage stimmt mit den in Abb. 6.1 berechneten Wirkungsgradverläufen überein.

Im Diagramm (a) sind dazu die Verläufe des elektrischen Wirkungsgrads bei Volllast über der Rezyklierrate für verschiedene Systembrenngasnutzungen gezeigt. Der Hauptgrund für den Wirkungsgradanstieg bei konstanter Rezyklierrate ist die höhere Brenngasnutzung im System. So verringert sich beispielsweise die Eingangsenthalpie des zugeführten Methans bei einer Systembrenngasnutzungserhöhung von fünf Prozentpunkten um 440 W. Darüber hinaus führt eine höhere Systembrenngasnutzung zu sinkenden Nachbrennertemperaturen, da diesem weniger Brenngas zur Verfügung gestellt wird. Die Folge ist eine reduzierte Wärmestrahlungsleistung vom Nachbrenner zum Luftvorwärmer. Da die Nachbrennerabgase den Luftvorwärmer beheizen, kühlt dieser bei höheren Brenngasnutzungen im System ab. Dementsprechend sinkt die Lufteintrittstemperatur in den Stack. Die kathodenseitigen Tem-

peraturdifferenzen über den Stack steigen entsprechend an, was einen reduzierten Kühlluftbedarf zur Folge hat. Eine Systembrenngasnutzungserhöhung von fünf Prozentpunkten reduziert die Luftgebläseleistung vorteilhaft um durchschnittlich 20 W_{el}. Ebenfalls verringert sich die Rezykliergebläseleistung um ca. 10 W_{el}. Dieser Vorteil ist auf eine geringere Rezykliermenge aufgrund einer geringeren Brenngaszufuhr beziehungsweise einer höheren Systembrenngasnutzung zurückführen. Trotz dieser Energieeinsparungen steigt der Wirkungsgrad lediglich um 2,5 Prozentpunkte an.

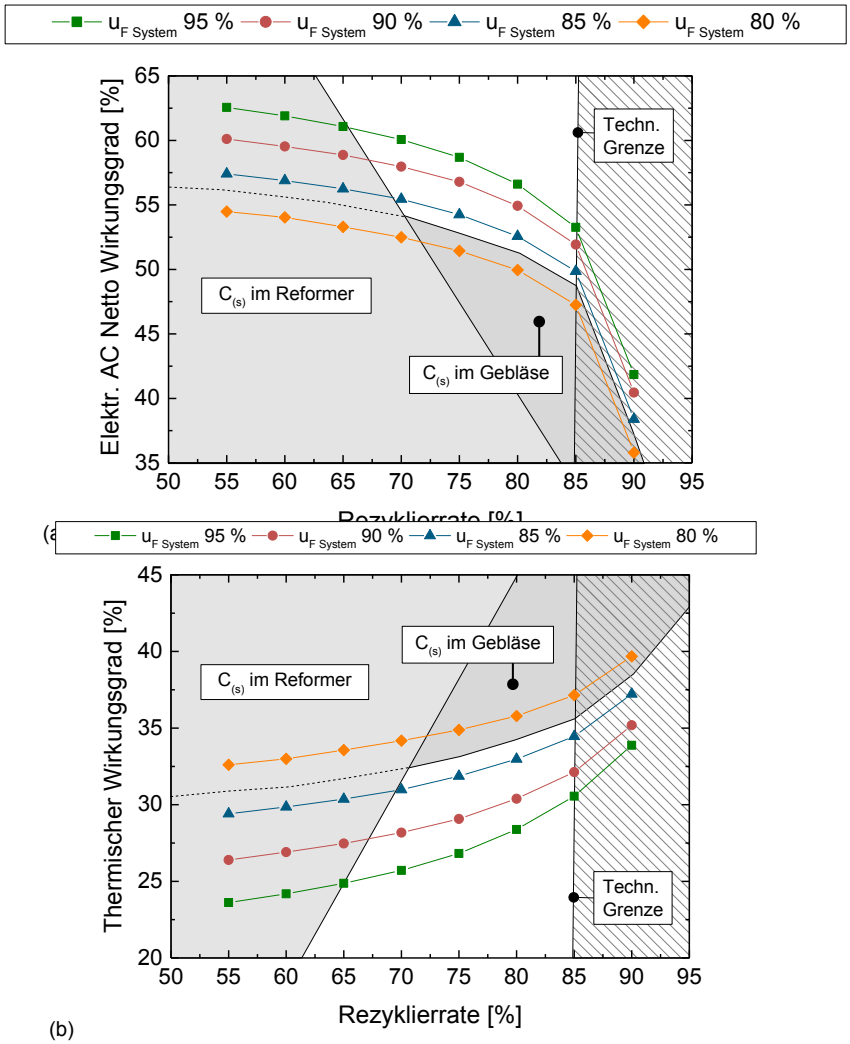


Abb. 6.1: (a) Elektrischer AC Nettowirkungsgrad und (b) thermischer Wirkungsgrad bei Volllast über der Rezyklierrate bei unterschiedlichen Brenngasnutzungen im System zwischen 80 und 95 %

Der geringe Wirkungsgradanstieg ist auf die mit der höheren Stackbrenngasnutzung verknüpfte gesunkene Zellspannung zurückzuführen. Steigt die Systembrenngasnutzung beispielsweise von 85 auf 90 % an und bleibt die Rezyklierrate dabei konstant bei 70 %, erhöht sich die Stackbrenngasnutzung um zehn Prozentpunkte. Der resultierende Zellspannungsabfall beträgt 13,3 mV, was einem Leistungsverlust von 86 W_{el} entspricht. Die Summation dieser Effekte verdeutlicht, dass der Enthalpiegewinn durch die Systembrenngasnutzungssteigerung nicht vollständig in die Wirkungsgradsteigerung eingeht.

Wie Abb. 6.1 (a) zeigt, reduzieren steigende Rezyklierraten bei einer konstanten Systembrenngasnutzung den elektrischen Wirkungsgrad um bis zu 20 Prozentpunkte. Dies ist teilweise auf den konzentrationsbedingten Nernstspannungs- und somit Zellspannungsabfall zurückzuführen, da mit steigender Rezyklierrate zwangsläufig auch die rezyklierte Wasserdampfmenge und somit die Wasserdampfkonzentration am Stackeintritt erhöht werden. So reduziert beispielsweise eine Rezyklierratenerhöhung von 70 auf 75 % bei einer konstanten Systembrenngasnutzung von 90 % die Zellspannung um 8,5 mV, was einem Stackleistungsabfall um 55 W_{el} entspricht. Gleichzeitig steigt der rezyklierte Volumenstrom an, was die Leistungsaufnahme des Rezykliergebläses um 47 W_{el} vergrößert. Neben den Nachteilen eines Nernstspannungsabfalls und einer erhöhten Rezykliergebläseleistung verringern steigende Rezyklierraten vorteilhaft die benötigte kathodenseitige Kühlluftmenge. Durch den höheren anodenseitigen Volumenstrom wird dem Stack mehr Wärme entzogen. In dem obigen Beispiel sinkt die Kathodenkühlluftmenge dadurch um 3,4 %, was die Luftgebläseleistung um 8 W_{el} reduziert.

Die Werte verdeutlichen, dass die Folgen der vorteilhaften anodenseitigen Kühlung durch Zellspannungsabfall und Rezykliergebläseleistungsanstieg überkompensiert werden. Diese Kompensation verstärkt sich mit steigender Rezyklierrate, da der rezyklierte Volumenstrom und somit die Rezykliergebläseleistungsaufnahme exponentiell ansteigen. Rezyklierraten von mehr als 85 % führen zu anodenseitigen Volumenströmen von über 200 Nl/min und entsprechen damit bereits in etwa der benötigten Kühlluftmenge. Dies ist auch der wesentliche Grund für den deutlichen Wirkungsgradabfall bei einer Rezyklierratensteigerung von 85 auf 90%. Hier verdreifacht sich die notwendige elektrische Rezykliergebläseleistung und steigt auf 1.300 W_{el} an. Demgegenüber liegt der Nernstspannungsabfall um ungefähr zwei Größenordnungen niedriger bei 52 W_{el}. Da das verbaute Rezykliergebläse für die dadurch entstehenden anodenseitigen Druckverluste nicht ausgelegt ist, ist in Abb. 6.1 eine technische Grenze für Rezyklierraten größer 85 % eingezeichnet. Der Gebrauch leistungsstärkerer Rezykliergebläse würde die technische Grenze zu höheren Rezyklierraten verschieben.

Neben der technischen Grenze zeigt Abb. 6.1 zwei weitere Grenzen auf. Zum einen sind geringe Systembrenngasnutzungen durch mögliche Kohlenstoffablagerungen im Gebläse

begrenzt. Zum anderen führen geringe Rezyklierraten aufgrund einer unzureichenden Wasserdampfrezyklierung zu einer Kohlenstoffbildung im Reformer.

Die Kohlenstoffbildungsgrenze im Gebläse verläuft parallel zu den Systembrenngasnutzungskurven. Eine konstante Systembrenngasnutzung ist gleichbedeutend mit einer konstanten Stromstärke und Brenngaseintrittsmenge in das System. Wird in diesem Fall die Rezyklierrate variiert, verändert sich ausschließlich die Stackbrenngasnutzung. Die Gaszusammensetzung am Anodenaustritt verändert sich dabei kaum, da die elektrochemisch erzeugte Wasserdampfmenge konstant und die Reformierungstemperatur im Stack annähernd gleich bleiben. Entsprechend hängt das thermodynamische Gleichgewicht für die Kohlenstoffbildung in den Brenngaskühlern und dem Rezykliergebläse von der Systembrenngasnutzung und der Gastemperatur ab. Sinkende Temperaturen führen aufgrund der Boudouard-Reaktion thermodynamisch zu einem steigenden Kohlenstoffbildungsrisiko. Die geringste Temperatur innerhalb der Rezyklierschleife wird am Rezykliergebläseeintritt erreicht. Die dortige Temperatur von 170 °C führt bei einer Systembrenngasnutzung von unter 83,3 % thermodynamisch zur Kohlenstoffbildung. Wird das Gebläse mit einer Eintrittstemperatur von 197 °C betrieben, verringert sich die Kohlenstoffbildungsgrenze auf eine Systembrenngasnutzung von 80 %. Die Erreichung geringerer Systembrenngasnutzungen ist jedoch nicht zielführend, da im Systembetrieb hohe elektrische Wirkungsgrade favorisiert werden.

Die maximalen elektrischen Wirkungsgrade von über 60 % lassen sich durch hohe Systembrenngasnutzungen kombiniert mit geringen Rezyklierraten erreichen. Die Betrachtung der zweiten Kohlenstoffbildungsgrenze (linker Bereich im Diagramm) zeigt jedoch, dass der geringe Rezyklierratenbereich und somit steigende Wirkungsgrade begrenzt sind. Die Grenze betrifft den Reformereintritt, weil dort das Verhältnis zwischen rezykliertem Wasserdampf und höheren Kohlenwasserstoffen aufgrund der Zumischung von frischem Brenngas am geringsten ist. Der Grenzverlauf ist von der Gaszusammensetzung am Reformereintritt und der Temperatur abhängig. Steigende Rezyklierraten erhöhen die rezyklierte Wasserdampfmenge und führen somit zu größeren O/C-Verhältnissen am Reformereintritt, was das Kohlenstoffbildungsrisiko senkt (vgl. Kapitel 2.3). Aus diesem Grund befindet sich das kohlenstoffbildungsfreie Betriebsfenster des Systems bei höheren Rezyklierraten. Höhere Systembrenngasnutzungen verringern die notwendige Brenngasmenge, welche in das System einströmt. Dadurch sind geringere Wasserdampfmengen und somit Rezyklierraten als bei kleinen Systembrenngasnutzungen für einen kohlenstoffbildungsfreien Betrieb erforderlich. Dies erklärt den schrägen Verlauf der Kohlenstoffbildungsgrenze im Reformer in Abb. 6.1. O/C-Verhältnisse von mehr als 2,4 vermeiden thermodynamisch die Kohlenstoffbildung. Diese Grenze ist jedoch von der Reformertemperatur abhängig und dient deshalb nur als ein grober Richtwert. Grundsätzlich sind Rezyklierraten unter 65 % aufgrund des steigenden Kohlenstoffbildungsrisikos zu vermeiden.

Abb. 6.1 (b) zeigt die thermischen Wirkungsgradverläufe bei Volllast und verschiedenen Rezyklierraten sowie unterschiedlichen Systembrenngasnutzungen. Die thermischen Wirkungsgrade verlaufen tendenziell gespiegelt zu den elektrischen Wirkungsgradlinien, da geringere Systembrenngasnutzungen zu höheren Nachbrennertemperaturen und somit höheren Abgastemperaturen führen. Mit steigender Rezyklierrate erhöht sich die Wärmenutzungsmöglichkeit, da die Zellspannung aufgrund des Wasserdampfkonzentrationsanstiegs abfällt. Dadurch steigt die elektrochemische Wärmeproduktion des Stacks, bei gleichzeitig sinkender elektrischer Leistung.

An dieser Stelle ist ein erstes Zwischenfazit sinnvoll. Der maximale elektrische Wirkungsgrad lässt sich durch höchstmögliche Systembrenngasnutzungen und kleinstmögliche Rezyklierraten erreichen. Kleine Rezyklierraten sind durch ein steigendes Kohlenstoffbildungsrisiko im Reformer limitiert. Steigende Rezyklierraten bewirken ein sinkendes Kohlenstoffbildungsrisiko und eine verringerte Kühlluftgebläseleistung, aber auch eine verringerte Stackleistung und einen höheren Leistungsbedarf des Rezykliergebläses.

In Abb. 6.2 (a) sind der elektrische Wirkungsgradverlauf bei Volllast und unterschiedlichen Rezyklierraten sowie Brenngasnutzungen im Stack aufgetragen. Die bereits erklärten Kohlenstoffbildungsgrenzen im Reformer und Gebläse sowie die technische Grenze (Rezykliergebläseleistung übersteigt die verfügbare Gebläseleistung von 300 W_{el}) sind ebenfalls eingezeichnet. Trotz der nachteiligen Effekte einer Rezyklierratensteigerung zeigt Abb. 6.2 ein zunächst unerwartetes Verhalten. Steigende Rezyklierraten führen bei Stackbrenngasnutzungen von unter 75 % zu zunehmenden elektrischen Wirkungsgraden. Demgegenüber verringert sich der Wirkungsgrad bei Stackbrenngasnutzungen von mehr als 75 %. Der Effekt ist auf die Systembrenngasnutzung zurückzuführen. Bei geringen Stackbrenngasnutzungen und kleinen Rezyklierraten ist die Systembrenngasnutzung vergleichsweise niedrig. Eine Rezyklierratensteigerung führt hier zu einem nennenswerten Systembrenngasnutzungsanstieg. Ist die Stackbrenngasnutzung bereits hoch, führen Rezyklierratenanstiege lediglich zu geringen Systembrenngasnutzungserhöhungen. Beispielsweise bewirkt eine Rezyklierratensteigerung von 60 auf 70 % bei einer Stackbrenngasnutzung von 50 % einen Systembrenngasnutzungsanstieg von 71 auf 77 %, was einer Energieeinsparung von 675 W entspricht. Demgegenüber steigt die Systembrenngasnutzung bei einer 80 %-igen Stackbrenngasnutzung von 90 auf 93 %, was einer Brennstoffeinsparung von lediglich 169 W entspricht. Daraus lässt sich schließen, dass die negativen Auswirkungen einer Rezyklierratenerhöhung, wie Nernstspannungsabfall und Rezykliergebläseleistungsanstieg, bei Stackbrenngasnutzungen von unter 75 % durch den vergleichsweise großen Systembrenngasnutzungsanstieg kompensiert werden. Bei Stackbrenngasnutzung größer als 75 % ist dies nicht der Fall, weil der zunehmend kleinere Systembrenngasnutzungsanstieg zu einer geringeren Energieeinsparung

führt, welche durch die nachteiligen Auswirkungen der Rezyklierratenerhöhung kompensiert werden.

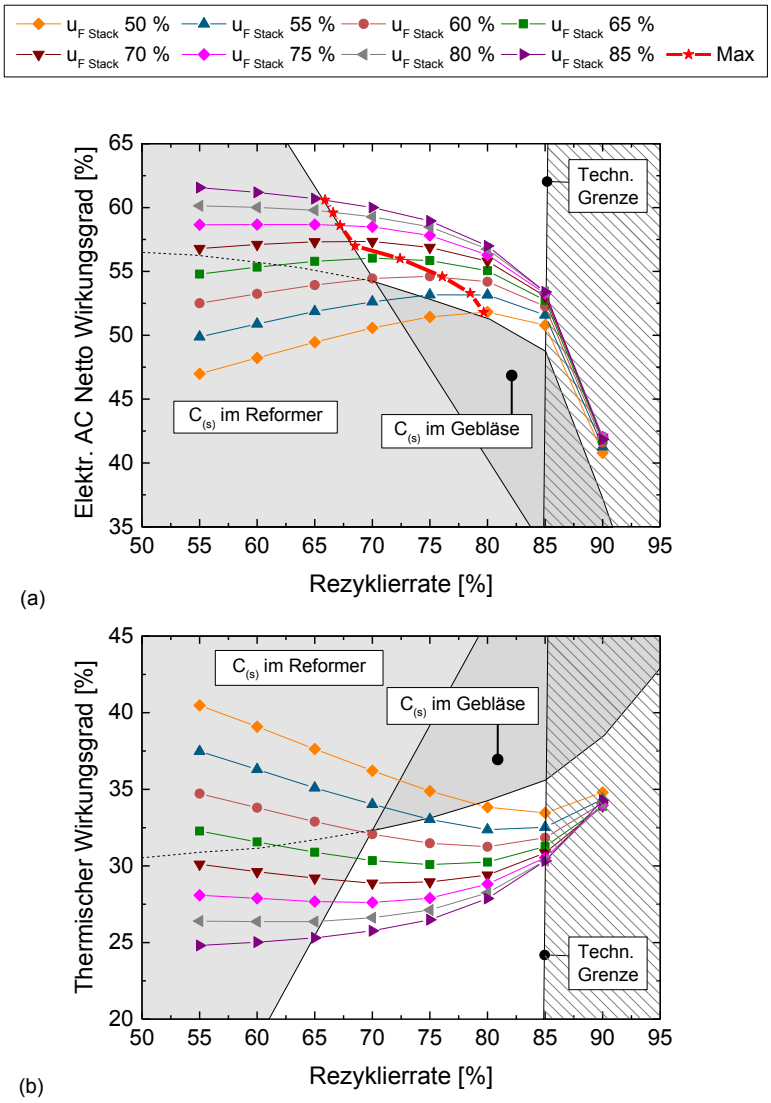


Abb. 6.2: (a) Elektrischer AC Nettowirkungsgrad und (b) thermischer Wirkungsgrad bei Volllast über der Rezyklierrate bei unterschiedlichen Brenngasnutzungen im Stack zwischen 50 und 85 %

Dieses Verhalten führt dazu, dass jeder Stackbrenngasnutzung eine Rezyklierrate zuzuordnen ist, welche einen maximalen elektrischen Wirkungsgrad erzielt. Die Maxima sind in Abb. 6.2 (a) über eine rote „Max“-Kennlinie verbunden. Die Maxima ergeben sich aus dem

Gleichgewicht zwischen der Energieeinsparung durch den Systembrenngasnutzungsanstieg und der reduzierten Energieausbeute durch die Rezyklierratenerhöhung. Die Kennlinie ist folglich teilweise vom Rezykliergebläsewirkungsgrad abhängig. Höhere Gebläsewirkungsgrade verschieben die Max-Linie nach rechts oben zu höheren Rezyklierraten und Systembrenngasnutzungen. Für das betrachtete System ergibt sich die folgende Maximums-Gleichung:

$$\begin{aligned} RR_{Opt} &= -2{,}5 \cdot u_{F\,Stack}^2 + 2{,}39 \cdot u_{F\,Stack} + 0{,}226 && 50\,\% < u_{F\,Stack} < 70\,\% \\ RR_{Opt} &= -0{,}2 \cdot u_{F\,Stack} + 0{,}825 && 70\,\% \leq u_{F\,Stack} \leq 85\,\% \end{aligned} \qquad \text{(Gl. 6.1)}$$

Mit dieser Gleichung lässt sich bei einer beliebigen Stackbrenngasnutzung eine Rezyklierrate berechnen, welche zu einem maximalen elektrischen Wirkungsgrad führt. Die Gleichung ist in zwei Bereiche aufgeteilt, da Stackbrenngasnutzungen über 70 % zu einer optimalen Rezyklierrate führen, die sich im Kohlenstoffbildungsbereich befindet. Deshalb müssen höhere Stackbrenngasnutzungen mit einer Rezyklierrate oberhalb der Kohlenstoffbildungsgrenze kombiniert werden. Stackbrenngasnutzungen unter 50 % führen, wie Abb. 6.2 (a) bereits vermuten lässt, unabhängig von der Rezyklierrate zu einem unzulässigen Betrieb außerhalb des Betriebsfensters. Stackbrenngasnutzungen über 85 % sind aufgrund der steigenden Gefahr von Konzentrationsüberspannungen von der Betrachtung ausgeschlossen.

Abb. 6.2 (b) zeigt den thermischen Wirkungsgrad des Systems bei verschiedenen Rezyklierraten und Stackbrenngasnutzungen. Erneut stellt sich ein zum elektrischen Wirkungsgrad tendenziell gespiegeltes Kennfeld ein. Die Gründe dafür wurden bereits im ersten Abschnitt dieses Kapitels erläutert.

Es ist festzuhalten, dass die Kenntnis der Rezyklierrate notwendig ist, um einen maximalen elektrischen Wirkungsgrad im System zu erzielen. Ohne den Rezyklierratenwert sind um bis zu 20 Prozentpunkte geringere elektrische Wirkungsgrade sowie die Gefahr der Kohlenstoffbildung im System möglich. Für jede Stackbrenngasnutzung zwischen 50 und 85 % existiert eine bestmögliche Rezyklierrate, welche über Gleichung 6.1 berechnet wird. Diese führt zu einem maximalen elektrischen Wirkungsgrad im System. Mit dem betrachteten System sind Gesamtwirkungsgrade von bis zu 87 % erreichbar.

6.1.2 Teillastverhalten

Im nachfolgenden Abschnitt wird diskutiert, wie sich das System unter den gegebenen Randbedingungen im Teillastbetrieb verhält. Die Berechnungen werden mit einer konstanten Systembrenngasnutzung von 90 % durchgeführt. Wie bereits zu Beginn des Kapitels erläutert wurde, müssen hohe Systembrenngasnutzungen mit einer möglichst niedrigen Rezyklier-

rate kombiniert werden, um einen maximalen elektrischen Wirkungsgrad zu erreichen. Aus diesem Grund wurde eine Rezyklierrate von 68 % festgelegt, was zu einer Stackbrenngasnutzung von 74 % führt. Darüber hinaus wurde ein Temperaturfenster zwischen 700 und 780 °C als Arbeitsbereich des Stacks definiert.

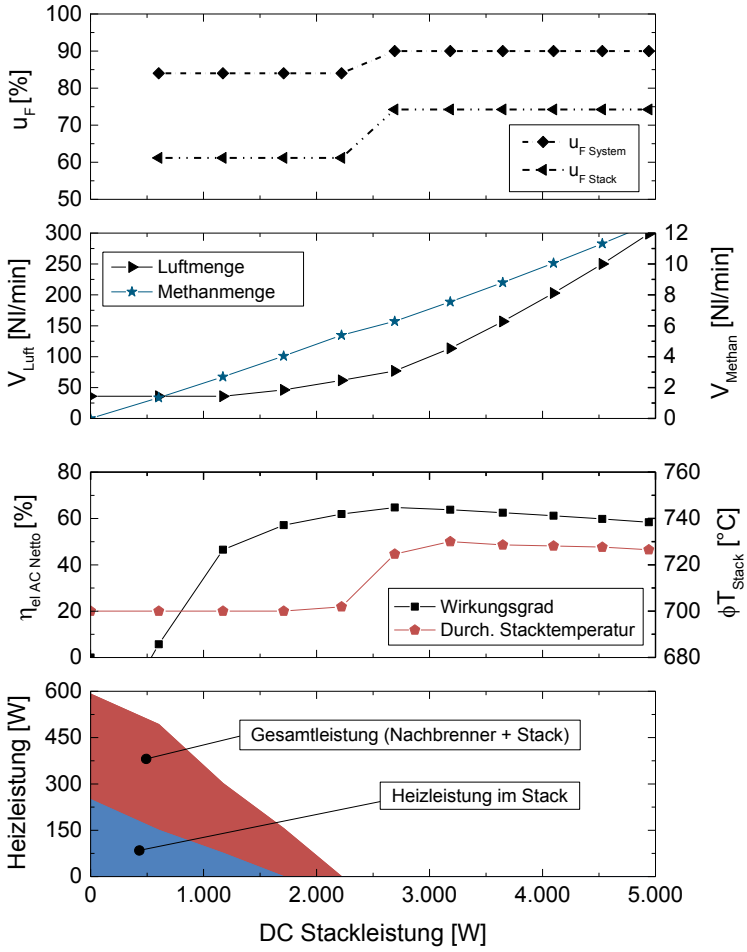


Abb. 6.3: Teillastverhalten des betrachteten Systems. Gezeigt sind die Brenngasnutzung, die eingehenden Volumenströme, der elektrische Wirkungsgrad, die durchschnittliche Stacktemperatur und die Heizleistung der Nachbrenner- und Stackheizplatten über der DC Stackleistung

Abb. 6.3 zeigt das Systemverhalten im Teillastbetrieb über der DC Stackleistung. Bis zu einer Stackleistung von 2.700 W_{el}, was einer Teillast von 54 % entspricht, steigt der elektrische Wirkungsgrad von 58,4 % auf 64,7 % an. Dafür ist der sinkende Spannungsverlust aufgrund der kleineren Stromstärke und somit die steigende Zellspannung verantwortlich. Trotz der sinkenden elektrochemischen Wärmeproduktion im Stack und der konstanten maximalen

Stacktemperatur von 780 °C steigt die durchschnittliche Stacktemperatur leicht an. Für diesen Effekt sind die steigende Nachbrennertemperatur und aufgrund der thermischen Kopplung zum Luftvorwärmer die erhöhte Lufteintrittstemperatur in den Stack verantwortlich. Die Temperaturen steigen, weil die notwendige Kühlluftmenge aufgrund der annähernd konstant bleibenden Wärmeverluste und der sinkenden Wärmeproduktion im Stack und Nachbrenner reduziert wird. Da die maximale Stacktemperatur konstant bleibt, muss sich das Temperaturprofil im Stack abflachen, im Durchschnitt aber aufgrund der höheren Lufteintrittstemperatur ansteigen.

Unter 50 % Teillast beginnt das System, trotz einer sinkenden Kühlluftmenge, aufgrund von Wärmeverlusten weiter auszukühlen. Wie Abb. 6.3 zeigt, wird der Auskühlungseffekt durch eine Verringerung der Systembrenngasnutzung verzögert. Die Brenngasnutzungsabsenkung auf 84 % steigert die Wärmeproduktion im Nachbrenner, was eine erhöhte Abgas- und Massentemperatur des Nachbrenners zur Folge hat. Dadurch wird zum einen die Wärmestrahlung in Richtung der umliegenden Komponenten erhöht. Zum andern führt der heißere Abgasstrom zu höheren Luftaustrittstemperaturen am Luftvorwärmer. Gleichzeitig muss die Rezyklierrate auf 70 % erhöht werden, damit eine Kohlenstoffbildung im Reformer verhindert wird. Die geringere Systembrenngasnutzung führt in diesem Fall erstmalig zu sinkenden elektrischen Wirkungsgraden. Trotzdem sind weiterhin über 60 % des eingehenden Enthalpiestroms in elektrischen Strom wandelbar.

Unter 1.700 W_{el}, was einer Teillast von 34 % entspricht, reicht die interne Wärmeproduktion nicht mehr aus, um das System auf einer Temperatur von mehr als 700 °C zu halten. Geringere Systembrenngasnutzungen verbieten sich aufgrund des steigenden Kohlenstoffbildungsrisikos im Reformer und Gebläse. Steigende Rezyklierraten sind ebenfalls nicht zielführend, da diese den Stack zusätzlich kühlen. Aus diesem Grund müssen die beiden um den Nachbrenner positionierten Heizplatten aktiviert werden. Insgesamt sind 155 W_{el} an elektrischer Heizleistung notwendig, damit der Stack eine durchschnittliche Temperatur von 700 °C nicht unterschreitet. Diese Wärmeleistung kann theoretisch auch im Nachbrenner über eine separate Brenngasleitung thermisch bereitgestellt werden. Die Brenngaseintrittsleitung in das System darf dazu nicht verwendet werden, da die rezyklierte Wasserdampfmenge zur Kohlenstoffbildungsvermeidung im Reformer nicht ausreichend ist. Obwohl das System Heizplatten zum Betrieb benötigt, ist ein elektrischer Wirkungsgrad von 57 % erreichbar.

Unter 23 % Teillast ist erstmalig auch die Heizplatte über dem Stack erforderlich, um die Auskühlung des Stacks zu verhindern. Die Heizplattenleistung des Nachbrenners steigt dabei mit sinkender Teillast kontinuierlich an. Der Wirkungsgrad fällt auf 46,5 % ab.

Eine Teillast von unter 12 % stellt die absolute Untergrenze des Systembetriebs dar. Ab diesem Teillastpunkt übersteigt die notwendige Heizplatten- und Peripherieleistung die elektrische Leistungsproduktion des Stacks, die dann ca. 600 W_{el} beträgt. Der elektrische Wir-

kungsgrad fällt dadurch auf null ab. Ein Weiterbetrieb des Systems unterhalb dieser Teillastgrenze ist deshalb nur unter speziellen Randbedingungen (z.B. kurzzeitiger Bedarfseinbruch) sinnvoll.
Eine Sonderform stellt der sogenannte „Hot-Standby“ dar. Bei diesem Betriebspunkt produziert der Stack keine Leistung. Das System muss deshalb über eine externe Wärmebereitstellung auf Temperatur gehalten werden. Dafür sind bei diesem System insgesamt 591 W_{el} an elektrischer Wärmeleistung erforderlich. Zusätzlich benötigen das Luftgebläse, das Rezykliergebläse und das System selbst elektrische Energie. Um diese Energiemenge möglichst gering zu halten, wird die Luftmenge auf 1 Nl/min pro Zellebene abgesenkt. Zusätzlich wird aus Sicherheitsgründen anstelle von Brenngas Schutzgas in das System geströmt. Der gesamte Leistungsbedarf im Hot-Standby summiert sich auf 712 W_{el}. Ein solcher Betriebspunkt würde ein Abkühlen des Systems verhindern und wäre geeignet, um kurzfristige Lastbetriebspausen zu überbrücken.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass eine Teillast von bis zu 50 % ohne Restriktionen und mit einem elektrischen Wirkungsgrad von über 60 % möglich ist. Eine weitere Lastreduktion auf bis zu 23 % erfordert den Einsatz von Heizplatten oder thermisch erzeugter Wärme im Nachbrenner, was den Wirkungsgrad absenkt. Trotzdem sind elektrische Wirkungsgrade von über 46 % erreichbar. Eine Teillast von 12 % entspricht dem Grenzteillastfall und einem elektrischen Wirkungsgrad von null. Im Hot-Standby benötigt das System 712 W_{el}, damit die Stacktemperatur nicht unter 700 °C sinkt.

6.1.3 Lasterhöhungsstrategie

Im Folgenden wird untersucht, wie eine möglichst schnelle und kohlenstoffbildungsfreie Lasterhöhung im System durchgeführt werden kann. Wünschenswert wäre eine sprunghafte direkte Lasterhöhung. Dazu ist eine ausreichend hohe Brenngasmenge am Stackeintritt notwendig. Gleichzeitig dürfen die in Kapitel 6.1.1 definierten Kohlenstoffbildungsgrenzen nicht unterschritten werden. Eine Leistungserhöhung von beispielsweise 50 (250 mA/cm²) auf 100 % Volllast (500 mA/cm²) erfordert eine zusätzliche Brenngasmenge von ca. 6,3 Nl/min. Wird diese Menge vor der Lasterhöhung in das System geströmt, halbiert sich die Systembrenngasnutzung sprunghaft und unterschreitet dadurch die Kohlenstoffbildungsgrenzen im Reformer und Gebläse. Um diese Kohlenstoffbildung zu verhindern, muss zu jeder Zeit eine ausreichend hohe Menge an elektrochemisch erzeugtem Wasserdampf im System vorhanden sein. Aus diesem Grund sind Lastsprünge nur auf definierten Rampen parallel zu steigenden Brenngasmengen möglich. Dadurch steigt der elektrochemisch erzeugte Wasserdampf parallel zur benötigten Brenngasmenge an und verhindert die Kohlenstoffbildung. Die maximale Steigung der Lastrampe hängt von der Geschwindigkeit des Rezyklierratengebläs-

sereglers und vom Rezyklierratenabstand zur Kohlenstoffbildungsgrenze ab. Die Gründe dafür werden im Folgenden anhand eines Beispiels erläutert.

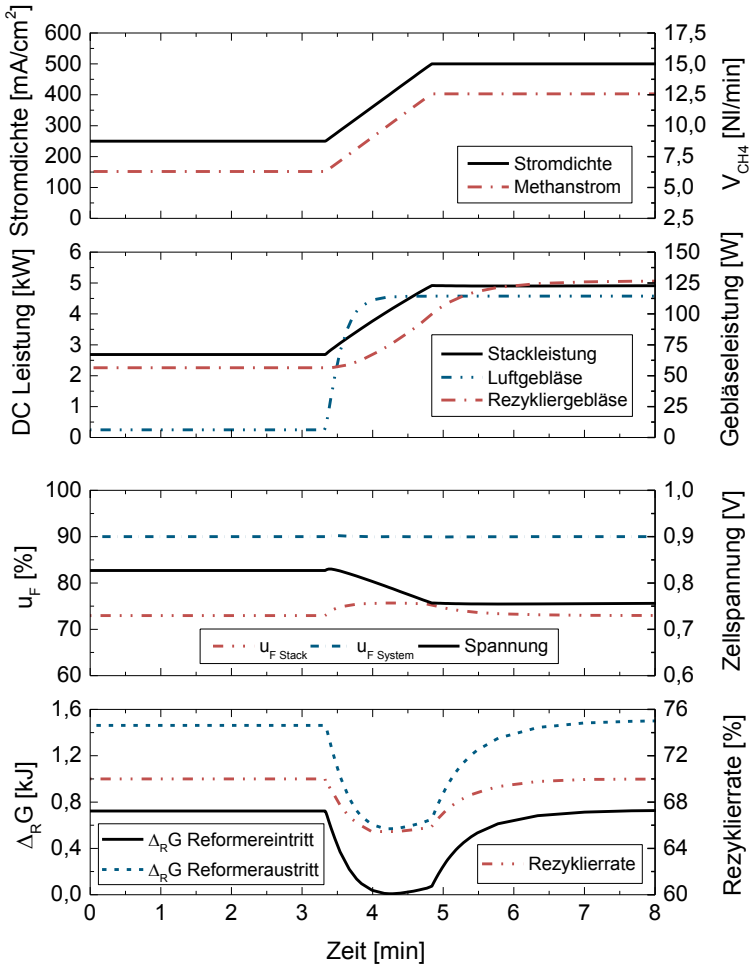


Abb. 6.4: Verhalten des Systems beim Lastsprung von 50 auf 100 % bei einer konstanten Systembrenngasnutzung von 90 % und einer Rezyklierrate von 70 %.

Abb. 6.4 zeigt das Systemverhalten über der Zeit für eine Laständerung von 250 mA/cm^2 auf 500 mA/cm^2. Dabei werden eine Systembrenngasnutzung von 90 % und eine Rezyklierrate von 70 % angenommen. Der Strom wird entlang einer Rampe parallel mit der Brenngasmenge erhöht. Die Lastrampe beträgt 1 A/s, was einer Lasterhöhungszeit von 90 s entspricht. Die DC Leistung des Stacks steigt von 2.690 auf 4.900 W_{el} an. Mit dem Beginn des Leistungsanstiegs muss die notwendige Kühlluftmenge aufgrund der zunehmenden elektrochemischen Wärmeproduktion vergrößert werden, was einen Anstieg der Luftgebläselei-

stung zur Folge hat. Die Luftmenge wird dabei so eingestellt, dass die maximale Stacktemperatur bei Volllast 780 °C entspricht. Das untere Diagramm in Abb. 6.4 zeigt die Rezyklierrate über der Zeit sowie die Freie Reaktionsenthalpie der Kohlenstoffbildungsreaktion im Reformer. Durch die Brenngaszufuhr sinkt die Rezyklierrate ab. Dieses Phänomen wurde bereits in Kapitel 5.2 beobachtet und erklärt. Der Rezyklierratenabfall führt zu einer sinkenden rezyklierten Wasserdampfmenge und somit zu einem steigenden Kohlenstoffbildungsrisiko im Reformer. Je größer der Lasterhöhungsgradient ist, desto größer muss der Brenngaszufuhrgradient sein. Allerdings führen hohe Brenngasgradienten zu steileren Rezyklierratenabsenkungen. Der darauf folgende Rezyklierratenanstieg ist von dem Regelkreis, genauer von der Regelgeschwindigkeit abhängig. Je schneller der Regler die Leistung des Rezykliergebläses erhöht, desto schneller wird der Rezyklierratenabfall abgefangen und die Ausgangsrezyklierrate wieder erreicht. So erhöht ein Regler mit der zehnfachen Geschwindigkeit (I-Regler mit einem Verstärkungsfaktor von 1 statt 0,1) die maximal zulässige Lastrampe von 1 nach 10 A/s. Ein derartig schneller Regler führt bei Rezyklierratenänderung zu nachteiligen Über- und Unterschwingungen im Regelverhalten. Dabei sind insbesondere Unterschwingungen unter eine Zielrezyklierrate, welche nahe der Kohlenstoffbildungsgrenze liegt, problematisch, weil das System kurzzeitig im kritischen Kohlenstoffbildungsbereich betrieben werden muss. Darüber hinaus wurde in Kapitel 5.2 festgestellt, dass schnellere Regelparameter bei dem betrachteten System zu einem Aufschwingen der Regelstrecke führen können. Dies ist dem schwankenden Messwert der Staudruckmessung hinter dem Rezykliergebläse geschuldet.

Eine zweite Möglichkeit für eine schnellere Lasterhöhung trotz der Verwendung eines langsameren aber stabileren Reglers ist eine vergrößerte Ausgangsrezyklierrate. Erfolgt der Lastsprung beispielsweise bei einer Rezyklierrate von 80 %, liegt die Rezyklierrate nach dem Abfall durch die Brenngaszufuhr weiterhin oberhalb der Kohlenstoffbildungsgrenze. Dadurch sind Lastrampen von bis zu 90 A/s realisierbar. Limitierend wirken die Verweilzeit im System, die Schaltzeit der Brenngaszufuhr und die Trägheit des Rezykliergebläses. Bei dieser Art der Lasterhöhung muss die Rezyklierrate vor dem eigentlichen Lastsprung angepasst werden, was wiederum Zeit in Anspruch nimmt. Des Weiteren ist der Zeitpunkt der Lasterhöhungen beim realen Systembetrieb häufig unbekannt. Das bedeutet, dass das System dauerhaft mit einer erhöhten Rezyklierrate betrieben werden müsste. Die Folge ist ein dauerhaft reduzierter elektrischer Wirkungsgrad, welcher bei einer Systembrenngasnutzung von 90 % bei 3,5 Prozentpunkten läge. Aus diesem Grund wurde im obigen Beispiel eine Rezyklierrate von 70 % gewählt. Diese liegt zwei Prozentpunkte über der Kohlenstoffbildungsgrenze und ermöglicht einen Lastsprung von 250 auf 500 mA/cm² in 90 s. Der kontinuierliche elektrische Wirkungsgradverlust beträgt vergleichsweise niedrige 0,4 Prozentpunkte.

Eine Lastabsenkung muss ähnlich verlaufen. Dabei unterscheidet sich die Reaktion der Rezyklierrate insoweit, dass diese nicht mehr abfällt, sondern aufgrund der Brenngasreduktion erhöht wird. Dadurch ist kurzzeitig immer eine ausreichende Wasserdampfmenge zur Kohlenstoffbildungsvermeidung im System vorhanden, was Lastabsenkungsrampen von 90 A/s erlaubt. Eine Ausgangsrezyklierrate an der Kohlenstoffbildungsgrenze ist somit unabhängig von der Regelgeschwindigkeit realisierbar. Die Lastabsenkung stellt folglich den einfacheren Betriebsfall dar.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Stromstärke und die Brenngasmenge parallel entlang einer Rampe ansteigen müssen. Die maximale Steigung der Lastrampe ist von der verwendeten Regelstrecke und der Ausgangsrezyklierrate abhängig. Mit dem aktuellen Systemaufbau sind Rampen von 1 A/s bei Wirkungsgradeinbußen von 0,4 Prozentpunkten möglich. Steilere Rampen erfordern einen schnelleren Regler mit den verbundenen Nachteilen, wie Unterschwingungen und Aufschwingen der Regelstrecke. Durch höhere Ausgangsrezyklierraten lassen sich ebenfalls steilere Lastrampen realisieren, jedoch nur in Kombination mit größeren Wirkungsgradeinbußen. Lastrampen von 90 A/s sollten aufgrund von Schaltzeiten, Totzeiten und der Trägheit der rotierenden Massen, wie beispielsweise des Gebläses, im System nicht überschritten werden.

Der Aufheiz- und Anfahrprozess des Systems wird in Kapitel 7.2 in Kombination mit der Schutzgasvermeidungsstrategie betrachtet.

6.2 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Ein notwendiges Kriterium für die erfolgreiche Vermarktung einer neuen Technologie ist die Wirtschaftlichkeit. Deshalb wird basierend auf den Simulationsergebnissen die Wirtschaftlichkeit einer Anodenabgasrezyklierung abgeschätzt. Dazu vergleicht Abb. 6.5 die elektrischen Wirkungsgradkennlinien des betrachteten SOFC-Systems mit Anodenabgasrezyklierung sowie ohne Rezykliereinheit in Abhängigkeit von der Stackbrenngasnutzung. Dabei ist die optimale Rezyklierratenkurve aus Kapitel 6.1.1 angenommen, die zu einem maximalen elektrischen Wirkungsgrad im System führt. Das Referenzsystem umfasst das Integrierte Modul, ein Luftgebläse und einen Verdampfer (vgl. Abb. 2.6) und wurde unter den gleichen Randbedingungen (Eintrittsbedingungen, Komponentencharakteristiken, etc.) berechnet.

Abb. 6.5 verdeutlicht, dass mit steigender Stackbrenngasnutzung der Vorteil einer Anodenabgasreduzierung sinkt. Bei einer Brenngasnutzung von 60 % beträgt der Wirkungsgradabstand 16 Prozentpunkte. Eine Stackbrenngasnutzung von 80 % reduziert den Abstand auf 5 Prozentpunkte. Die Vorteile eines wasserautarken Betriebs bleiben unabhängig

davon bestehen. Darüber hinaus ist ein vergleichsweise hoher Wirkungsgrad auch bei niedrigen Stackbrenngasnutzungen möglich. Diese führen zu niedrigeren Degradationserscheinungen aufgrund von Gleichverteilungsproblemen und Konzentrationsüberspannungen als hohe Stackbrenngasnutzungen, welche für ein System ohne Rezyklierung zur Erreichung eines vergleichbaren Wirkungsgrads erforderlich sind (vgl. Kapitel 2.1).

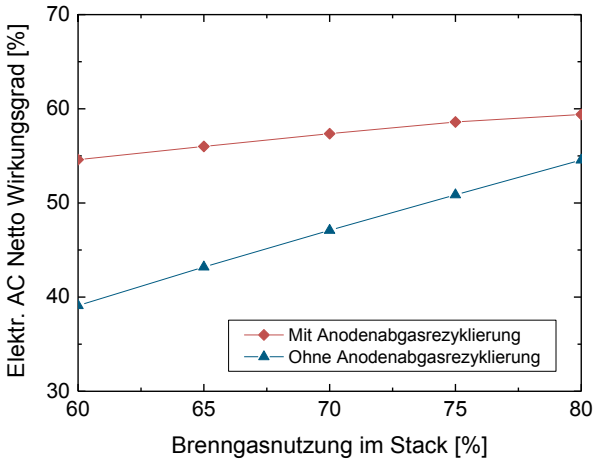


Abb. 6.5: Vergleich der elektrischen Wirkungsgradkennlinien eines SOFC-System ohne und mit Anodenabgasrezyklierung in Abhängigkeit von der Brenngasnutzung im Stack

Basierend auf dem obigen Diagramm sind die zusätzlich zum Referenzsystem entstehenden Investitionsmaßnahmen und die potentiellen Kosteneinsparungen eines 5, 50 und 500 kW_{el} SOFC-Systems untersucht worden. Die Investitionen umfassen das Rezykliergebläse, den Wärmeübertrager, Verrohrung, Isolationsmaterial, Sensorik und den zusätzlichen Installationsaufwand. Des Weiteren ist ein erhöhter Wartungsaufwand aufgrund des Rezykliergebläses in den Kosten berücksichtigt.

Die Investitionskosten einer Rezykliereinheit reduzieren sich mit steigender Stückzahl. Von einer Serienfertigung wird bei einer Menge von über 10.000 Stück gesprochen. Eine Massenfertigung beinhaltet mindestens 100.000 Stück [117, S. 65]. Die Komponentenkosten verringern sich dadurch anhand einer Lernkurve. Ebenfalls sinken die spezifischen Kosten einer Komponente mit steigender Leistungsgröße [118, S. 955]. Die genauen Berechnungsformeln zur Komponentenkostenabschätzung sind im Anhang zu finden (vgl. Anhang C – Grundlagen der Wirtschaftlichkeitsanalyse). Tabelle 6.2 gibt einen Einblick in die Kostenentwicklung in Abhängigkeit von der Stückzahl bei einer Leistungsgröße von 5 kW_{el}.

Tabelle 6.2: Kostenentwicklung der Investitions- und Wartungskosten einer Rezykliereinheit eines 5 kW_{el} Systems bei unterschiedlichen Stückzahlen und einer Betriebszeit von zehn Jahren

Stückzahl	Wärme-übertrager	Gebläse	Installations-kosten	Wartungs-kosten	Gesamt
1	13.445 €	15.072 €	7.129 €	904 €/a	44.689 €
10.000	1.427 €	1.600 €	757 €	96 €/a	4.744 €
100.000	815 €	913 €	432 €	55 €/a	2.708 €

Bei einer Stückzahl von eins sind die realen, bekannten Prototypenkosten angegeben. Der Installationsaufwand umfasst die Verrohrung, Isolationsmaterial, Sensorik und handwerkliche Kosten durch den Einbau und ist mit 20 % der Komponentenkosten abgeschätzt [117, S. 129-136]. Die Wartungskosten sind mit einem jährlichen Aufwand von 6 % des Gebläseinvests abgeschätzt [118, S. 206]. Dadurch ergeben sich beispielsweise bei einer geplanten Betriebszeit von zehn Jahren und unter der Annahme einer Serienfertigung zusätzliche Wartungskosten von 96 € pro Jahr. Insgesamt erhöht eine Rezykliereinheit die Gesamtkosten eines SOFC-System der 5 kW_{el}-Klasse in der Serienfertigung um 4.744 €. Im Vergleich zu den Prototypenkosten sinken die Gesamtkosten durch eine Serienfertigung auf 10 %. Eine Massenfertigung verringert die Kosten nochmals um die Hälfte. Kostensenkungen in dieser Größenordnung sind in der Literatur bekannt, wobei häufig ein Kostenreduktionspotential im Bereich von 20 bis 30 % bei einer Verdopplung der Stückzahl angesetzt wird [119, S. 261].
Die Zusatzkosten einer Rezykliereinheit müssen durch einen höheren Wirkungsgrad und somit Brenngaskosteneinsparungen ausgeglichen werden. Zusätzlich sinken der Wasserverbrauch und der CO_2 Ausstoß, was zu weiteren Kosteneinsparungen führt.

Tabelle 6.3: Annahmen der Wirtschaftlichkeitsanalyse bezüglich Kosten und Betriebszeit

Art	Wert
Methanpreis [120]	5,514 ct/kWh
Wasserpreis [121]	1,7 €/m^3
CO_2-Zertifikatspreis	10 €/t
Vollaststunden	4.000 h/a
Betriebszeit	10 Jahre

Tabelle 6.3 fasst die Annahmen der Kosteneinsparungen zusammen. Der angenommene Methanpreis entspricht dem Durchschnittspreis zwischen 2011 und 2014 inklusive aller Steuern und Abgaben. Der CO_2-Zertifikatspreis wurde der Börse im Jahr 2015 entnommen.

Bei dem betrachteten System sind 4.000 Volllaststunden pro Jahr und eine Betriebszeit von zehn Jahren angenommen.

Unter diesen Randbedingungen lassen sich die entstehenden Kosten und Einsparungen einer Rezykliereinheit innerhalb der Betriebszeit des Systems in Abhängigkeit von der Stackbrenngasnutzung berechnen. Der Schnittpunkt einer Kosten- und Einsparungskurve stellt die Grenzleistungsgröße des Systems dar, ab welcher eine Rezykliereinheit wirtschaftlich ist. Die Mindestleistungsgröße für einen wirtschaftlichen Betrieb einer Rezykliereinheit ist in Abb. 6.6 in Abhängigkeit von der Stackbrenngasnutzung aufgetragen. Dabei sind drei Referenzstackbrenngasnutzungen von 60, 70 und 80 % sowie unterschiedliche Stückzahlen von 1, 1.000, 10.000 und 100.000 berücksichtigt. Wird eine Referenzstackbrenngasnutzung von 60 % vorausgesetzt, lohnt sich eine Investition in eine Rezykliereinheit bei Stückzahlen über 10.000 immer. Auch unter der Annahme der bekannten Prototypenkosten ergibt sich für diesen Fall bei Leistungsgrößen über 32 kW_{el} ein positiver Business Case. Bei einer Stackbrenngasnutzung von 70 % und unter der Annahme einer Serienfertigung (10.000 Stück) führen Systemleistungsgrößen von über 6 kW_{el} zu einer wirtschaftlichen Investition. Im Prototypenbau ist unabhängig von der Leistungsgröße kein wirtschaftlicher Betrieb des Systems bei einer Referenzstackbrenngasnutzung von 70 % möglich. Eine Stackbrenngasnutzung von 80 % besitzt eine Grenzleistungsgröße von 18 kW_{el} bei einer angenommen Stückzahl von 10.000. Bei den genannten Grenzen amortisiert sich die Investition innerhalb der Betriebszeit von zehn Jahren.

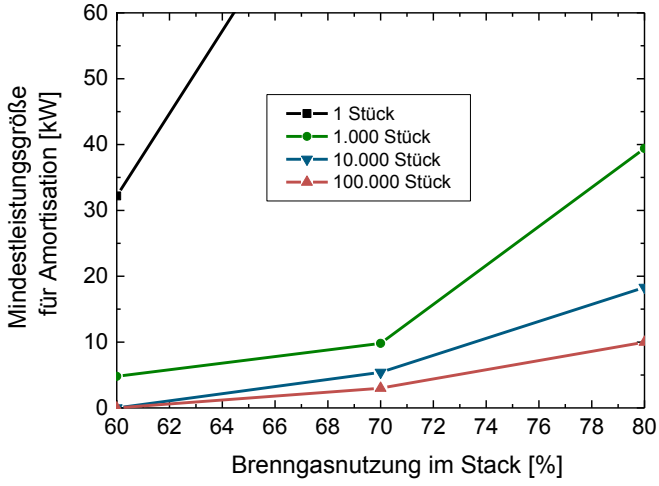


Abb. 6.6: Mindestleistungsgröße einer Rezykliereinheit im Prototypenbau, der Klein-, Serien- und Massenfertigung über der Stackbrenngasnutzung für eine Amortisationszeit von zehn Jahren

In der Industrie sind häufig kürzere Amortisationszeiten von einem oder zwei Jahren gefordert. Dazu zeigt Tabelle 6.4 die Mindestleistungsgrößen für einen wirtschaftlichen Einsatz der Rezykliereinheit.

Tabelle 6.4: Mindestleistungsgröße in der Serienfertigung für einen wirtschaftlichen Einsatz der Rezykliereinheit bei einer Amortisationszeit von einem und zwei Jahren

Amortisationszeit	1 Jahr	2 Jahre
$u_{F\ Stack}$ 60 %	28 kW_{el}	13 kW_{el}
$u_{F\ Stack}$ 70 %	180 kW_{el}	28 kW_{el}
$u_{F\ Stack}$ 80 %	> 500 kW_{el}	> 500 kW_{el}

Besitzt das Referenzsystem eine Stackbrenngasnutzung von 80 %, sind Leistungsgrößen in der Megawattklasse notwendig, damit sich die Investitionskosten innerhalb eines Jahres amortisieren. Eine Stackbrenngasnutzung von 70 % setzt Systeme in der 100 kW_{el}-Klasse voraus. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Anodenabgasrezyklierung für kleinere Systeme, beispielsweise im Hausenergiebereich, nicht wirtschaftlich ist. Bei größeren Leistungsklassen oder unter anderen Randbedingungen, beispielsweise an Orten mit hohen Wasser- oder Brennstoffkosten, führen Investitionen in eine Rezykliereinheit zu Kosteneinsparungen und kürzeren Amortisationszeiten.

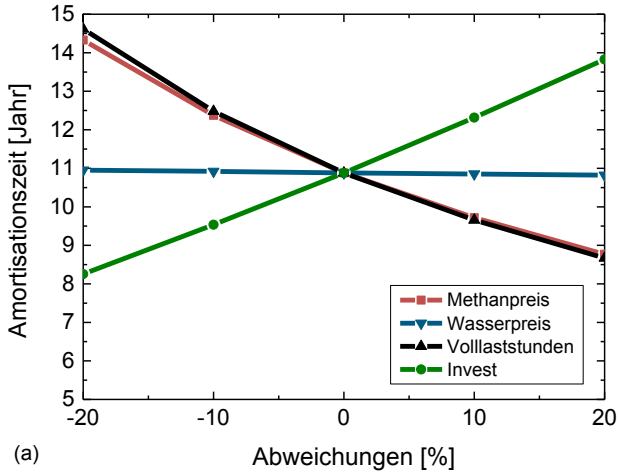


Abb. 6.7: Sensitivität der Amortisationszeit einer 5 (a) und 50 kW_{el} (b) Rezykliereinheit in der Serienfertigung bei einer Referenzstackbrenngasnutzung von 70 % gegenüber dem Methan- und dem Wasserpreis, den Volllaststunden und den Investitionskosten

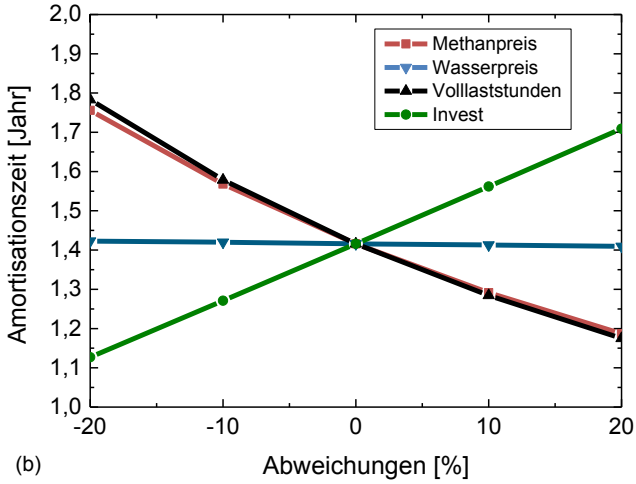


Abb. 6.7: Sensitivität der Amortisationszeit einer 5 (a) und 50 kW_{el} (b) Rezykliereinheit in der Serienfertigung bei einer Referenzstackbrenngasnutzung von 70 % gegenüber dem Methan- und dem Wasserpreis, den Volllaststunden und den Investitionskosten

Die Sensitivität der Amortisationszeit gegenüber schwankenden Methan-, Wasser-, Investitionskosten und Volllaststunden ist in Abb. 6.7 beispielhaft für eine Serienfertigung eines 5 (a) und eines 50 kW_{el} (b) Systems untersucht. Als Referenzstackbrenngasnutzung sind 70 % angenommen. Die unterschiedlichen Preise und Vollaststunden sind von minus bis plus 20 % von der Ausgangsgröße variiert.

Den größten Einfluss besitzen Methanpreis und Volllaststunden pro Jahr, gefolgt von den Investitionskosten. Schwankende Wasserkosten im Bereich von plus minus 20 % sind vernachlässigbar. Die Diagramme zeigen, dass die Amortisationszeit einer 5 kW_{el} Rezykliereinheit ca. 11 Jahre beträgt. Eine 50 kW_{el} Einheit amortisiert sich im schlechtesten Fall bereits nach 1,8 Jahren. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass eine Anodenabgasrezyklierung für größere stationäre Systeme im Multi-Kilowattbereich eine akzeptable Amortisationszeit von unter zwei Jahren besitzt. Kleinere Haussysteme im einstelligen Kilowattbereich sind vorzugsweise ohne Rezykliereinheit zu betreiben.

6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden eine effiziente Betriebsstrategie zur Erreichung eines maximalen elektrischen Wirkungsgrads, eine innovative Lasterhöhungsprozedur, das Teillastverhalten und die Wirtschaftlichkeit eines SOFC-Systems mit Anodenabgasrezyklierung diskutiert. Die wichtigsten Ergebnisse des Kapitels sind nachfolgend stichpunktartig zusammengefasst:

- Um einen maximalen elektrischen Wirkungsgrad im System zu erreichen, müssen maximale Systembrenngasnutzungen bei kleinstmöglichen Rezyklierraten gefahren werden. Die minimale Rezyklierrate ist durch die Kohlenstoffbildung im Reformer limitiert. Rezyklierraten unterhalb von 65 % sind zu vermeiden.

- Für konstante Stackbrenngasnutzungen wurde eine Rezyklierratengleichung erarbeitet, welche die Kohlenstoffbildung vermeidet und zu maximalen elektrischen Wirkungsgraden von über 60 % führt.

- Die minimale Teillast des betrachteten Systems beträgt 12 % und ist aufgrund der Auskühlung des Systems und der dadurch notwendigen steigenden Heizplattenleistungen begrenzt.

- Für schnellstmögliche und kohlenstoffbildungsfreie Lasterhöhungen sind Rampen von bis zu 90 A/s möglich. Die Rampe ist von den Parametern der Regelstrecke und der Ausgangsrezyklierrate abhängig.

- Die Wirtschaftlichkeit einer Anodenabgasrezyklierung hängt von der Systemleistung ab. Rezykliereinheiten sollten bevorzugt in stationären Systemen im oberen zweistelligen Kilowattbereich eingesetzt werden. Bei Hausenergiesystem im einstelligen Kilowattbereich ist aus wirtschaftlichen Gründen auf eine Anodenabgasrezyklierung zu verzichten.

7 Schutzgasvermeidungsstrategie

Die Betrachtung der Betriebsphasen des erarbeiteten Rezykliersystems wird in diesem Kapitel weitergeführt und durch die Analyse der schutzgasbedürftigen Betriebsphasen vervollständigt. Das Ziel dieses Kapitels ist die Entwicklung einer Strategie, die den Schutz der reoxidationsempfindlichen Komponenten in den schutzgasbedürftigen Betriebsphasen ohne die Nutzung von in Druckgasflaschen gelagertem Schutzgas erlaubt. Dadurch soll der Austausch und die Lagerung von Schutzgasflaschen zukünftig vermieden werden. Die detaillierten Anforderungen an die Vermeidungsstrategie lassen sich in drei Unterpunkte gliedern:

1. Der Schutz der reoxidationsempfindlichen Komponenten, wie des Reformers und des Stacks, muss zu jeder Zeit (auch im Störfall) gewährleistet werden.

2. Die Schutzgasvermeidungsstrategie darf das restliche System nicht beschädigen. Es ist deshalb darauf zu achten, dass keine kritischen Systembedingungen, wie beispielsweise unzulässige Temperaturgradienten, während den schutzgasbedürftigen Betriebsphasen entstehen.

3. Die Strategie muss unabhängig vom Systemaufbau, den Komponenten und den verwendeten Zellen die Schutzgasvermeidung erlauben. Sie sollte mit den von der Infrastruktur zur Verfügung gestellten Mitteln (Strom-, Erdgas-, Wasseranschluss) umsetzbar sein. Die Schutzgasvermeidungsstrategie stellt somit eine allgemeingültige, alltagstaugliche Lösung mit einer geringen Komplexität dar.

Das Kapitel gliedert sich in die Erarbeitung einer neuen Strategie unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Anforderungen, eine experimentelle Validierung und eine simulative Untersuchung der Schutzgasvermeidungsstrategie in Kombination mit dem entwickelten Rezykliersystem aus Kapitel 6. Dabei wird die Analyse der Betriebsphasen um die Aufheiz-, Anfahr-, Abfahr-, Abkühl- und Notfallphase erweitert.

Wie in Kapitel 2.7.2 diskutiert wurde, bietet der Einsatz von Opfermaterialien keinen ausreichenden Schutz des Stacks während der Aufheizphase. Die Wassereindüsung versagt ebenfalls beim Schutz des Vorreformers. Der elektrische Anodenschutz lässt sich bei ungleicher Sauerstoffverteilung im Stack nicht umsetzen. Darüber hinaus schützt er den Vorreformer nicht vor einer Reoxidation. Der POX-Reformer fällt aufgrund der vergleichsweise komplexen Regelung, der Kohlenstoffbildungsgefahr und den entstehenden Thermospannungen zu Beginn der Aufheizphase aus der weiteren Betrachtung heraus. Die Kombination der Anodenabgasrezyklierung mit einem Schutzgasspeicher oder einem POX-Reformer bietet viele Vorteile. So reduziert sich die notwendige Schutzgasmenge. Darüber hinaus lässt sich

das System ohne einen externen Verdampfer anfahren, indem ein Teil des rezyklierten Wasserstoffs elektrochemisch zu Wasserdampf gewandelt wird. Eine zufriedenstellende Lösung wird aufgrund der Komplexität des POX-Reformeransatzes und der Speicherbeladung jedoch nicht erreicht (vgl. Kapitel 2.7.2).

Aus den oben genannten Gründen wird nachfolgend eine neue Schutzgasvermeidungsstrategie erforscht, die an den POX-Reformeransatz angelehnt ist. Dabei wird jedoch anstelle des internen POX-Reformers ein externer Wasserdampf-Reformer zur synthetischen Schutzgaserzeugung verwendet. Zum Betrieb sind ausschließlich die von der Infrastruktur bereitgestellten Mittel wie Wasser, Erdgas und Strom erforderlich. Vorteilhaft wirken sich die im Gegensatz zur POX-Variante niedrigeren Reformierungstemperaturen zur Wasserstofferzeugung aus. Darüber hinaus entfällt die präzise Regelung des O/C-Verhältnisses, da eine Überdosierung des Wasserdampfs keinen negativen Einfluss auf Kohlenstoffbildung und Gasaustrittstemperatur hat. Beide Punkte führen dazu, dass das SOFC-System bei niedrigen Temperaturen mit niedrigen Reformierungs- und somit Gastemperaturen aufgeheizt werden kann. Dadurch entstehen geringe Temperaturgradienten im Stack. Mit steigender Stacktemperatur lässt sich ebenfalls die Reformierungstemperatur im externen Wasserdampf-Reformer anheben, was zu einer höheren Wasserstoffproduktion führt. Dadurch werden Stack und Vorreformer des Systems insbesondere bei hohen Temperaturen zusätzlich durch eine erhöhte Wasserstoffmenge geschützt. Des Weiteren lässt sich der benötigte Verdampfer zur Wasserdampferzeugung für den elektrochemischen Anfahrprozess des Systems nutzen. Somit sind auch Systeme ohne Anodenabgasrezyklierung ohne einen weiteren externen Verdampfer elektrochemisch anfahrbar. Die Idee wird nachfolgend als „Schutzgaserzeuger“ bezeichnet und detailliert untersucht.

7.1 Experimentelle Validierung der Vermeidungsstrategie

Zur experimentellen Validierung der Vermeidungsstrategie mittels eines Wasserdampf-Reformers wurde ein Schutzgaserzeuger entwickelt und gebaut. Diese besteht aus drei Teilen: einem Verdampfer, einem Mischer und einem Reformer. Der entwickelte Verdampfer besteht aus zwei ineinander gesetzten Rohren. In dem entstehenden Rohrspalt von einem Millimeter wird das eintretende Wasser verdampft. Der Wasserdampf strömt in den Mischer, wo Brenngas zugeführt wird. Das Wasserdampf-Brenngasgemisch strömt anschließend in den Reformer. Dieser ist mit einer Edelmetallkatalysatorschüttung der Firma Johnson Matthey ausgestattet. Das verwendete Katalysatormaterial besteht aus Elementen der Platingruppe, welche auf einem Metalloxidträgermaterial aufgebracht sind. Ein Edelmetallkatalysator ist notwendig, damit der Schutzgaserzeuger ohne Schutzgas auf Reformierungstemperatur aufgeheizt werden kann. Nickel würde bei der Aufheizung des Schutzgaserzeugers

aufgrund des Luftsauerstoffs oxidieren. Entsprechend würde die spätere Reformierungsreaktion nicht ablaufen. Der Reformer und der Verdampfer werden jeweils über eine Heizpatrone mit einer Leistung von 400 W_{el} beheizt.
Der Schutzgaserzeuger ist für den Schutzgasbedarf eines Stacks mit 36 Zellebenen ausgelegt, was bei einer Zellfläche von 361 cm^2 einer 5 kW_{el} Anlage entspricht. Sie erzeugt eine Wasserstoffmenge von mindestens 0,04 Normlitern pro Zellebene, was mit der Wasserstoffmenge des herkömmlichen Schutzgasverfahrens übereinstimmt. Der Schutzgaserzeuger liefert somit mehr als 1,4 Nl/min Wasserstoff. Dies entspricht bei einer Reformertemperatur von 380 °C einem O/C-Verhältnis von zwei, einer Methanmenge von 4,4 Nl/min und einer maximalen Wasserdampfmenge von 8,8 Nl/min (gleichbedeutend mit einer Wassermenge von 424 g/h). Die verbauten Heizpatronen ermöglichen Reformertemperaturen von bis zu 700 °C. Dadurch lässt sich bei sinkender Methan- und Wasserdampfmenge die Wasserstoffmenge im Reformat steigern, da sich das chemische Gleichgewicht der Wasserdampf-Reformierung mit steigender Temperatur auf die Wasserstoffseite verlagert. Der Schutzgaserzeuger ist somit trotz der Auslegung auf einen 36-Zellebenen-Stack in der Lage, bei erhöhter Reformertemperatur bis zu 4,7 Nl/min Wasserstoff zu erzeugen und demnach 118 Zellebenen mit Schutzgas zu versorgen. In diesem Fall muss jedoch, wie bei dem POX-Reformeransatz, eine höhere Temperaturdifferenz zwischen Gas und Stack akzeptiert werden. In Kombination mit einer Anodenabgasrezyklierung lässt sich die Schutzgasmenge ebenfalls verringern und somit entweder die Schutzgaserzeugergröße reduzieren oder eine größere Zellebenanzahl versorgen. Die Schutzgaserzeugerabmaße betragen ca. 0,15 x 0,2 x 0,4 m.

7.1.1 Charakterisierungstests des Schutzgaserzeugers

Vor der eigentlichen Validierung der Schutzgasvermeidungsstrategie wurde das Schutzgaserzeugerverhalten charakterisiert. Dazu zählen zum einen das Aufheizverhalten und zum andern die Bestimmung der Ausgangszusammensetzung des Schutzgaserzeugergases in Abhängigkeit von Temperatur und Raumgeschwindigkeit.

In einem ersten Test wurde das Aufheizverhalten des Schutzgaserzeugers untersucht. Bei einer maximalen Heizpatronenleistung von 800 W_{el} erreicht der Schutzgaserzeuger nach zwei Minuten eine Temperatur von 118 °C, was bereits die Verdampfung von Wasser ermöglicht. Nach sieben Minuten werden 345 °C erreicht. Ab diesem Zeitpunkt kann erstmalig zuverlässig Wasserstoff produziert werden.
In einem zweiten Test wurde der Reformerteil detaillierter analysiert. Dazu wurden Methan-Dampfgemische bei einem O/C-Verhältnis von zwei und Raumgeschwindigkeiten zwischen 780 und 13.850 h^{-1} untersucht. Abb. 7.1 zeigt dazu die trockene Gasaustrittszusammenset-

zung bei einer Raumgeschwindigkeit von 6.923 h^{-1}, was einer Methanmenge am Reformereintritt von 2,2 Nl/min und einer Dampfmenge von 4,4 Nl/min entspricht. Im Vergleich zum chemischen Gleichgewicht entsteht ein Abstand, der im Bereich von 5,2 Prozentpunkten (im trockenen Zustand) liegt. Mit steigender Reformertemperatur verringert sich der Gleichgewichtsabstand aufgrund einer steigenden Kinetik.

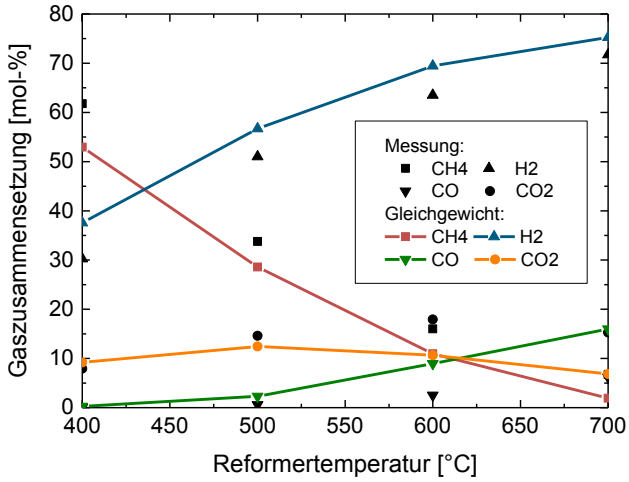


Abb. 7.1: Gaszusammensetzung des trockenen Schutzgaserzeugeraustrittsgases in Abhängigkeit von der Reformertemperatur bei 2,2 Nl/min Methan und 4,4 Nl/min Dampf (entspricht einer Raumgeschwindigkeit von 6923 h^{-1}) am Reformereintritt

Raumgeschwindigkeiten von mehr als 6.300 h^{-1} führen erstmalig zu einer Abweichung der Gaszusammensetzung vom chemischen Gleichgewicht. Diese Raumgeschwindigkeit entspricht einer Methanmenge von 2 Nl/min und einer Wasserdampfmenge von 4 Nl/min. Bei zunehmenden Raumgeschwindigkeiten ist darauf zu achten, dass eine gewünschte Wasserstoffmenge nur mit steigender Reformertemperatur erreicht werden kann. Im Volllastfall (4,4 Nl/min Methan und 8,8 Nl/min Dampf) muss aufgrund des Gleichgewichtsabstands von maximal 11,3 Prozentpunkten (im trockenen Zustand) die Reformertemperatur von 350 auf 380 °C angehoben werden, damit die Mindestwasserstoffmenge von 1,4 Nl/min erreicht wird.

7.1.2 Stackversuch mit Schutzgaserzeuger

Nach der Charakterisierung erfolgte die eigentliche Validierung des Schutzgaserzeugerkonzepts. Dazu wurden der Schutzgaserzeuger und ein Stack mit vier anodengestützten Zellen und einer aktiven Zellfläche von 81 cm^2 in einen Stackteststand eingebaut.

Abb. 7.2 zeigt den Testaufbau. Auf der Anodenseite strömt Brenngas über ein Ventil entweder direkt oder über den Schutzgaserzeuger und den darin enthaltenen Reformer in den Stack. Zusätzlich wird der Schutzgaserzeuger mit Wasser versorgt, welches für Verdampfung und Wasserdampf-Reformierung benötigt wird. Über einen Ofen wird der Stack aufgeheizt und auf Betriebstemperatur gehalten. Auf der Kathodenseite strömt Luft in den Stack.

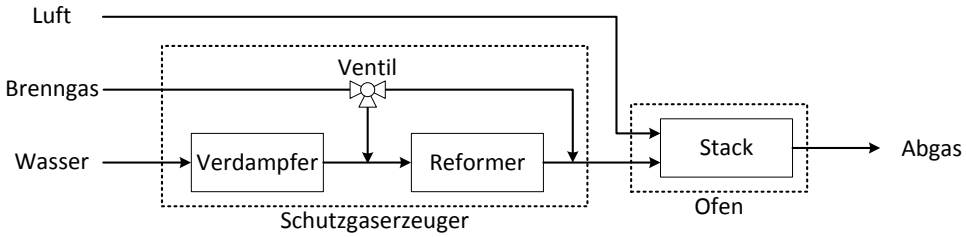


Abb. 7.2: Vereinfachtes Fließbild des Schutzgaserzeugertestversuchs in Kombination mit einem Stack

Mit dem Aufbau wurden insgesamt elf Testzyklen gefahren. Ein Zyklus beinhaltet die Aufheizung des Stacks von 100 auf 700 °C, die Aufnahme einer Kennlinie bis zu einer Stromstärke von 60 A und die Abkühlung des Stacks auf 100 °C. Die drei Vorgänge (Aufheizung, Kennlinie und Abkühlung) lassen sich in insgesamt fünf Phasen unterteilen (vgl. Abb. 7.3), welche nachfolgend beschrieben werden.

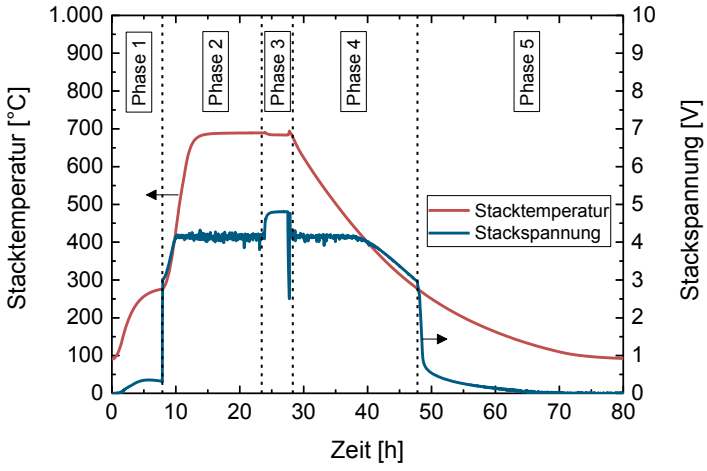


Abb. 7.3: Beispielhafter Verlauf eines Testzyklus mit Schutzgaserzeuger. Gezeigt sind die verschiedenen Phasen eines Zyklus sowie die durchschnittliche Stackmassentemperatur und Stackspannung über der Zeit

Phase 1

In der ersten Phase wird der Ofen ausgehend von 100 °C mit einer Rampe von 1 K/min aufgeheizt. Dabei durchströmen kathodenseitig 4 Nl/min Luft den Stack. Die Anodenseite verbleibt strömungsfrei. Der Schutzgaserzeuger ist inaktiv. Unter diesen Bedingungen erwärmt sich der Stack bis zu einer Temperatur von 300 °C. Eine Nickelreoxidation ist in diesem Bereich nicht zu erwarten, da die Temperatur von 300 °C die aus der Literatur bekannte Reoxidationsgrenze darstellt, unter welcher eine Reoxidation auch über einen Zeitraum von mehreren Tagen nicht beobachtet werden konnte (vgl. Kapitel 2.4).
Es ist anzumerken, dass der Schutzgaserzeuger unabhängig von der Reoxidationsgrenze nicht bei Nickeltemperaturen im System von unter 180 °C betrieben werden darf. Dies ist auf das im Schutzgaserzeugeraustrittsgas enthaltene Kohlenmonoxid zurückzuführen, welches bei Temperaturen von mehr als 60 °C mit dem Nickel (beispielsweise der Anode) zu Nickeltetracarbonyl (Mond-Verfahren) reagiert. Diese Substanz ist giftig und in Verbindung mit Luft entzündbar. Temperaturen von über 180 °C lassen Nickeltetracarbonyl wieder in seine Bestandteile Nickel und Kohlenmonoxid zerfallen [122, S. 122; 123, S. 37-39].

Phase 2

Zu Beginn der zweiten Phase wird die Anodenseite des Stacks kurzzeitig mit Wasserdampf, welcher in dem Schutzgaserzeuger erzeugt wird, gespült. Dazu wurden in dem Test 0,5 Nl/min Dampf eingesetzt. Die Spülung führt zu einer Inertisierung der Brenngasseite und dient dem Explosionsschutz. Anschließend strömt Methan (im Test 0,25 Nl/min) über das Ventil (vgl. Abb. 7.2) in den Schutzgaserzeuger und mischt sich mit dem erzeugten Wasserdampf. Danach gelangt das Methan-Wasserdampfgemisch in den Reformer des Schutzgaserzeugers. Die Heizpatrone des Reformers wurde bei dem Test auf eine Temperatur von 600 °C geregelt, was zu einer Austrittstemperatur von 530 °C führte. Mit dem Reformat wird der Stack mit 1 K/min weiter auf 700 °C aufgeheizt.
Abb. 7.3 zeigt neben der Stacktemperatur auch den Stackspannungsverlauf. Dieser weist in Phase 2 Schwankungen auf, die auf eine ungleichmäßige Verdampfung in dem Schutzgaserzeuger zurückzuführen sind. Nachteilige Auswirkungen auf den Stack ergeben sich dadurch nicht.

Phase 3

Sobald die Stacktemperatur 700 °C erreicht, beginnt die dritte Phase. In dieser werden der Schutzgaserzeuger ab- und das Ventil (vgl. Abb. 7.2) umgeschaltet. Anschließend strömen anodenseitig 4,5 Nl/min Wasserstoff und kathodenseitig 10 Nl/min Luft in den Stack. Die Stackspannung steigt dadurch aufgrund der höheren Nernstspannung an (vgl. Abb. 7.3).

Nachdem sich ein stationärer Zustand am Stack eingestellt hat, wird die Stromstärke um 4 A/min bis auf 60 A erhöht.

Phase 4

Die vierte Phase umfasst die Abkühlung des Stacks auf 300 °C. Dazu wird der Stack lastfrei geschaltet, die Luftmenge auf 4 Nl/min reduziert, die Wasserstoffzufuhr ab-, das Ventil umgeschaltet und der Schutzgaserzeuger aktiviert. Während der Abkühlphase strömen erneut 0,25 Nl/min Methan und 0,5 Nl/min Dampf in den Schutzgaserzeuger.

Phase 5

Die fünfte und letzte Phase beginnt mit einer erneuten Inertisierung der Brenngasseite über eine Spülung mit Wasserdampf. Die Methanzufuhr des Schutzgaserzeugers wird dazu lediglich abgeschaltet. Anschließend wird der Schutzgaserzeuger deaktiviert und der Stack kühlt weiter auf 100 °C ab. Jeder Zyklus startet bei einer Stack- und Ofentemperatur von 100 °C, da die weitere Abkühlung auf Raumtemperatur unverhältnismäßig viel Zeit beansprucht und keine neuen Erkenntnisse bezüglich der Reoxidation erwarten lässt.

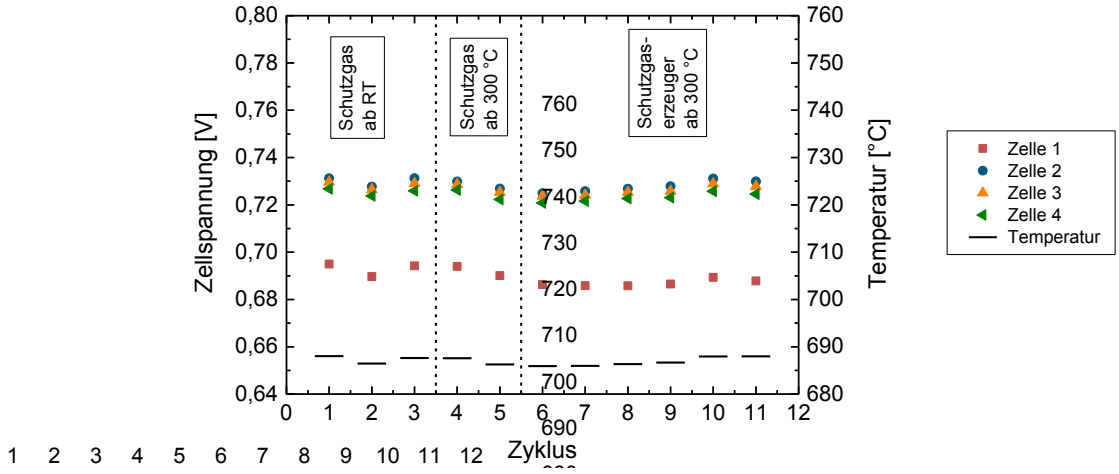


Abb. 7.4: Zellspannungen und durchschnittliche Stacktemperatur bei verschiedenen Zyklen und einer Brenngasmenge von 4,5 Nl/min Wasserstoff und 10 Nl/min Luft sowie einer Stromdichte von 500 mA/cm^2

Um die genauen Auswirkungen des Schutzgaserzeugerbetriebs auf den Stack zu untersuchen, wurden die elf Zyklen weiter unterteilt. Innerhalb der ersten drei Zyklen wurde der Stack ohne Schutzgaserzeuger betrieben. Dazu wurde der Stack mit 3,84 Nl/min Argon und 0,16 Nl/min Wasserstoff aufgeheizt und abgekühlt. Abb. 7.4 zeigt die Zellspannungen der vier Zellen und die durchschnittliche Stacktemperatur bei einer Stromstäke von 40 A. Die

erste Zelle weist dabei eine um 40 mV kleinere Spannung auf als die übrigen Zellen. Dies ist vermutlich auf eine unvollständige Kontaktierung und somit einen größeren Widerstand zurückzuführen. Unabhängig davon ist keine Verschlechterung der Zellspannung während der ersten drei Zyklen durch die Aufheiz- und Abkühlvorgänge zu erkennen. Die um ca. 5 mV geringer Zellspannung in Zyklus zwei ist die Folge einer geringeren Stacktemperatur.
Bei Zyklus vier und fünf wurde das Argon-Wasserstoffgemisch im Aufheizfall erst ab einer Temperatur von 300 °C zugeschaltet und im Abkühlfall unter 300 °C abgeschaltet. Die innerhalb der zwei Zyklen gemessenen Kennlinien zeigen, unter der Beachtung der Stacktemperatur, im Vergleich zu den ersten drei Zyklen keine Verschlechterung der Zellspannung.
Ab Zyklus sechs bis Zyklus elf wurde statt des Argon-Wasserstoffgemischs das synthetische Schutzgas aus dem Schutzgaserzeuger verwendet. Wie Abb. 7.4 zeigt, verschlechtert sich die Zellspannung durch den Schutzgaserzeugerbetrieb nicht. Die Funktionsfähigkeit der erarbeiteten Schutzgasvermeidungsstrategie ist somit nachgewiesen.

7.2 Simulative Analyse der Vermeidungsstrategie

Nachfolgend werden die Betriebsphasen im System, die eine Schutzgasversorgung erfordern, untersucht. Dazu zählen die Aufheiz-, Anfahr-, Abfahr-, Abkühl- und Notfallphase. Insbesondere die Aufheiz- und Abkühlphase werden dabei hinsichtlich ihres Energiebedarfs diskutiert. Die Analyse basiert auf dem in Kapitel 6 vorgestellten Rezykliersystem, welches um den Schutzgaserzeuger am Brenngaseintritt des Systems erweitert wurde (vgl. Abb. 7.2, wobei der Ofen durch das Rezykliersystem ersetzt wird).

7.2.1 Aufheizphase

In der Aufheizphase muss das SOFC-System von Umgebungs- auf eine Betriebstemperatur von 700 °C erwärmt werden. Dazu werden die im Integrierten Modul befindlichen Heizplatten genutzt. Die maximale Aufheizrampe ist im Folgenden mit 1 K/min angenommen.
Abb. 7.5 zeigt die durchschnittlichen Massentemperaturverläufe von Stack und Vorreformer sowie die kumulierte elektrische Leistungsaufnahme des Systems während der Aufheizung von Umgebungs- auf Betriebstemperatur. Die kumulierte Leistungsaufnahme umfasst die Heizplatten, den Zusatzverbrauch des Systems von 50 W_{el} sowie die Luft- und Rezykliergebläseleistung. Um den elektrischen Energiebedarf des Luftgebläses und der Heizplatten während der Aufheizphase möglichst gering zu halten, werden 1 Nl/min Luft pro Zellebene in das System geströmt. Die kathodenseitige Durchströmung ist aus Explosionsschutzgründen notwendig, da sie im Falle interner Leckagen im Stack die Bildung eines zündfähigen Ge-

mischs verhindert. Vorteilhaft wirkt sich die Luftdurchströmung auch auf die Wärmeverteilung innerhalb des Integrierten Moduls aus. Die Aufheizung erfolgt dadurch homogener.

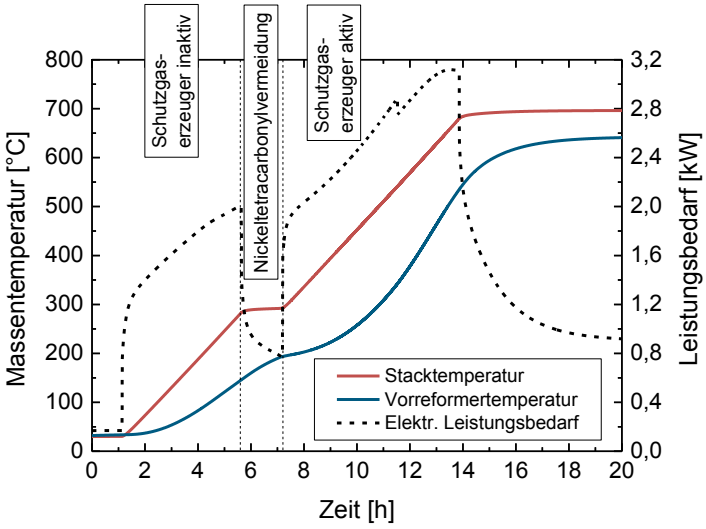


Abb. 7.5: Durchschnittlicher Massentemperaturverlauf des Stacks und Vorreformers sowie die benötigte elektrische Leistung über der Aufheizzeit von Umgebungs- bis Betriebstemperatur

Wie Abb. 7.5 verdeutlicht, lässt sich die Aufheizphase in drei Bereiche unterteilen: Im ersten Bereich erwärmt sich der Stack von Umgebungstemperatur auf 300 °C. Dabei ist der Schutzgaserzeuger inaktiv. Im zweiten Bereich ist die weitere Aufheizphase unterbrochen, um die Nickeltetracarbonylbildung im Vorreformer zu vermeiden. Im dritten Bereich erwärmt sich das System weiter bis auf Betriebstemperatur. Der Schutzgaserzeuger produziert in diesem Bereich aktiv Schutzgas.

Schutzgaserzeuger inaktiv

Bis zu einer maximalen Nickeltemperatur im Stack von 300 °C verbleibt der Schutzgaserzeuger inaktiv, was Brenngas und elektrische Energie für den Schutzgaserzeuger einspart, ohne eine Nickelreoxidation im Stack oder Vorreformer zuzulassen. Wie Abb. 7.5 verdeutlicht, erreicht die durchschnittliche Stackmassentemperatur, bedingt durch die Heizplattenanordnung ober- und unterhalb des Stacks, die 300 °C Grenze zeitlich früher als der Vorreformer. Zu diesem Zeitpunkt liegt die Vorreformertemperatur noch bei 146 °C. Der Schutzgaserzeuger darf aufgrund der potentiellen Nickeltetracarbonylbildung deshalb noch nicht mit Brenngas betrieben werden. Die fehlende Schutzgasatmosphäre verhindert aufgrund der steigenden Reoxidationsgefahr einen weiteren Heizplattenleistungs- und somit Stacktemperaturanstieg. Es entsteht eine Wartezeit, welche die Aufheizzeit insgesamt verlängert.

Wartezeit zur Nickeltetracarbonylvermeidung

Um die Wartezeit möglichst gering zu halten, muss der Vorreformer, neben der Beheizung durch Wärmestrahlung innerhalb des Integrierten Moduls, zusätzlich beheizt werden. Dafür bieten sich die Anodenabgasrezyklierung beziehungsweise das darin befindliche Rezykliergebläse an. Dieses zykliert ohne eine äußere Gaszufuhr das im Anodenabgasstrang enthaltenen Gasvolumen im Kreis. Dadurch erhöht sich nachteilig die erforderliche Heizplattenleistung im Integrierten Modul, da der zyklierte Volumenstrom durch den Stack strömt und diesen kühlt. Gleichzeitig nimmt der Gasstrom einen Teil der zusätzlichen Heizplattenleistung auf und führt diesen über die Rezyklierschleife zum Vorreformer, wodurch sich dieser schneller erwärmt.

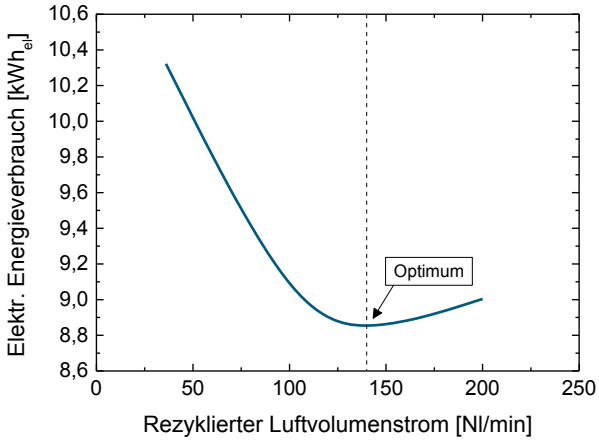


Abb. 7.6: Elektrischer Energieverbrauch des Gesamtsystems während der Aufheizung von Umgebungstemperatur bis auf 300 °C (Bereich: Schutzgaserzeuger inaktiv und Wartezeit durch Nickeltetracarbonylvermeidung) über der rezyklierten Luftvolumenstrommenge

Mit steigender Rezykliergebläseleistung steigen der rezyklierte Volumenstrom und die erforderliche Heizplattenleistung an. Durch diesen Mehrbedarf an Energie verkürzen sich die Wartezeit und somit auch der kumulierte elektrische Energieverbrauch innerhalb dieser Wartezeit. Es existiert entsprechend ein Optimum zwischen dem Mehrbedarf an Heizplatten- und Rezykliergebläseleistung auf der einen Seite und der Energieeinsparung durch eine verkürzte Wartezeit auf der anderen Seite. Das Optimum ist in Abb. 7.6 gezeigt und wird bei einem rezyklierten Normvolumenstrom von 140 Nl/min erreicht. Die Wartezeit verkürzt sich durch die zusätzliche Gasbeheizung des Vorreformers ausgehend von keiner Rezyklierung von 6,8 auf 1,5 Stunden. Der elektrische Energieverbrauch sinkt um 15 %.

Schutzgaserzeuger aktiv

Sobald die minimale Temperatur im Reformer 180 °C überschreitet, ist die Gefahr einer Nickeltetracarbonylbildung thermodynamisch ausgeschlossen. Der Schutzgaserzeuger darf entsprechend aktiviert werden. Vor der eigentlichen Schutzgaserzeugung wird die Anodenseite kurzzeitig mit Dampf gespült und somit inertisiert. Dadurch lässt sich die Bildung einer zündfähigen Mischung nach der Brenngaszufuhr vermeiden. Anschließend erfolgt die Methanzufuhr in den Schutzgaserzeuger. Das entstehende Schutzgasgemisch besteht zu 53,1 mol-% aus Wasserstoff, zu 8,4 mol-% aus Methan, zu 6,8 mol-% aus Kohlenmonoxid, zu 8,1 mol-% aus Kohlendioxid und zu 23,6 mol-% aus Wasserdampf. In der Simulation ist eine Rezyklierrate von 95 % des eingeströmten Schutzgases angenommen. Damit die gleiche Wasserstoffmenge wie im herkömmlichen Schutzgaseinsatz vorhanden ist, müssen insgesamt 0,6 Nl/min Methan und 1,2 Nl/min Wasser in den Schutzgaserzeuger geströmt werden. Nach der Schutzgaserzeugeraktivierung erwärmen die Heizplatten den Stack und das System weiter auf Betriebstemperatur. In dieser Zeit erhöhen sich die Reformer- und Stacktemperatur kontinuierlich, was die anodenseitige Gaszusammensetzung verändert.

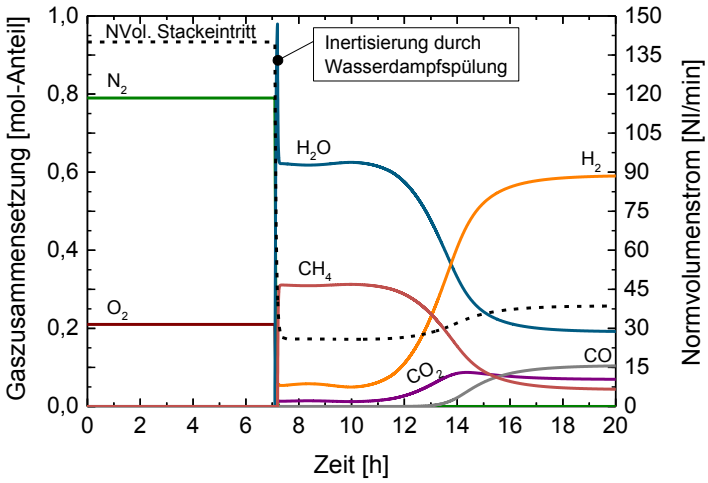


Abb. 7.7: Gaszusammensetzung am anodenseitigen Stackeintritt sowie der Anodennormvolumenstrom am Stackeintritt über der Aufheizzeit von Umgebungs- bis Betriebstemperatur

Abb. 7.7 zeigt die Gaszusammensetzung und den gesamten Normvolumenstrom am Stackeintritt über der Aufheizzeit. Nach der Inertisierung durch die Wasserdampfspülung beginnt der Wasserstoffanteil kontinuierlich zuzunehmen. Die Veränderung läuft entsprechend der Kinetik und des chemischen Gleichgewichts der Wasserdampf-Reformierung ab, welches sich bei steigenden Temperaturen auf die Produktseite (Wasserstoffseite) verschiebt. Dabei

konkurrieren die Reformierungsreaktionen im Stack und Vorreformer, da der Stack etwa 100 °C wärmer als der Vorreformer ist. Innerhalb des Stacks entsteht entsprechend mehr Wasserstoff, der teilweise über die Rezyklierung zum Vorreformer zurückgeführt und dort wieder zu Methan und Wasserdampf reformiert wird. Mit steigenden Temperaturen in Stack und Vorreformer steigt die Wasserstoffkonzentration insgesamt weiter an. Dies führt zu dem Vorteil, dass bei hohen Temperaturen, bei denen die Reoxidationsgefahr am größten ist, auch der größte Reoxidationsschutz durch eine hohe Wasserstoffmenge bereitgestellt wird.

Die Aufheizung des 5 kW_{el} Systems benötigt insgesamt 12,7 Stunden. Dabei werden 2,39 kWh Methan und 25,8 kWh_{el} elektrische Energie verbraucht. Die maximal benötigte elektrische Leistungsaufnahme des Systems beträgt 3,2 kW_{el}. Unter der Annahme eines Strompreises von 27,58 ct/kWh (durchschnittlicher Strompreis zwischen 2011 und 2015 [124]) und eines Methanpreises von 5,514 ct/kWh (vgl. Kapitel 6.2) ergeben sich Kosten von 7,30 € pro Aufheizung.
Bei einem aktuellen Argonpreis von 1,15 €/Nm^3 und einem Wasserstoffpreis von 0,70 €/Nm^3 würde die herkömmliche Aufheizung ohne Schutzgaserzeuger und Rezykliereinheit 24,3 Nm^3 Schutzgas (Argon-Wasserstoff-Gemisch) verbrauchen und Gaskosten von 27,5 € verursachen. Dies würde inklusive der Stromkosten für die Aufheizung zu Gesamtkosten von 33,8 € führen. Die Kostenersparnis liegt somit bereits bei 78,4 %, ohne den Aufwand für die Bereitstellung, Verwaltung, Lagerung und Sicherheitstechnik des herkömmlichen Schutzgases mit einzubeziehen.

7.2.2 Anfahrphase

Befindet sich das System auf Betriebstemperatur, kann mit dem elektrochemischen Anfahrvorgang begonnen werden. Aufgrund der Rezyklierung und des Schutzgaserzeugerbetriebs befindet sich bereits Wasserdampf auf der Anodenseite. Die Leistung lässt sich somit entsprechend Kapitel 6.1.3 entlang einer Rampe erhöhen. Der Schutzgaserzeuger wird nach dem Anfahrvorgang nicht mehr benötigt und kann abgeschaltet werden.

7.2.3 Abfahrphase

Ist die Systemabschaltung und -abkühlung gewünscht, muss der Schutzgaserzeuger erneut aktiviert werden. Es ist ratsam, vor der elektrischen Lastabsenkung bereits Schutzgas über den Schutzgaserzeuger in das System strömen zu lassen. Dadurch wird eine Schutzgasatmosphäre direkt nach dem Lastwegfall ohne Wartezeit gewährleistet. Die Lastabsenkung erfolgt entsprechend Kapitel 6.1.3 über eine parallele Reduktion der Brenngaszufuhr. Abb. 7.9 zeigt dazu die durchschnittliche Massentemperatur von Stack und Reformer. Bei der Si-

mulation wird von einer Absenkung von Volllast (500 mA/cm^2) ausgegangen. Der Schutzgaserzeuger wird unter den gleichen Randbedingungen wie bei der Anfahrphase betrieben.

7.2.4 Abkühlphase

Um den gesamten Energiebedarf des Abkühlvorgangs möglichst gering zu halten, sind geringe Abkühlzeiten zu favorisieren. Diese lassen sich durch hohe Luftvolumenströme erreichen. Je höher der Luftvolumenstrom gewählt wird, desto höher ist allerdings auch die Luftgebläseleistung. Kleine Luftvolumenströme sparen elektrische Energie beim Gebläse ein, erhöhen jedoch gleichzeitig die Abkühlzeit und somit den gesamten Energiebedarf des Systems und des Schutzgaserzeugers (Methanverbrauch und elektrischer Energieverbrauch). Es existiert erneut ein Optimum zwischen dem Mehrbedarf an elektrischer Luftgebläseleistung und der Energieeinsparung durch eine verkürzte Abkühlzeit.

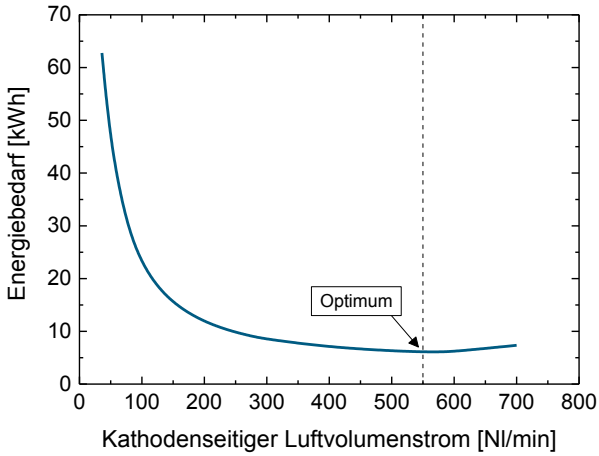


Abb. 7.8: Energiebedarf des Gesamtsystems (elektrischer Verbrauch und Methanverbrauch zum Betrieb des Schutzgaserzeugers) während der Abkühlung von Betriebstemperatur bis auf 300 °C über der kathodenseitigen Kühlluftvolumenstrommenge

Das Optimum ist in Abb. 7.8 gezeigt und wird bei einer Kühlluftmenge von 550 Nl/min erreicht. Der vergleichsweise hohe Kühlluftstrom führt zu einem kathodenseitigen Überdruck von 78 mbar im Vergleich zur Anodenseite. Dadurch sind, unter der Annahme einer internen Leckage im Stack, Luftströmungen auf die Brenngasseite möglich, die die Reoxidationsgefahr erhöhen. Die Stackfertigung in Jülich erlaubt eine Leckrate von einem Prozent. Diese Leckrate ist bei Volllast (500 mA/cm^2), einer Stackbrenngasnutzung von 70 % und einem Methan-Wasserdampf-Gemisch mit einem O/C-Verhältnis von zwei definiert. Über das Hagen-Poiseuillesche Gesetz lässt sich die Leckmenge unter den Abkühlbedingungen zu

0,139 Nl/min bestimmen. Im schlechtesten Fall gelangen somit 0,029 Nl/min Sauerstoff auf die Brenngasseite. Diese Menge entspricht lediglich 2 % der anodenseitig verfügbaren Wasserstoffmenge. Eine Reoxidation ist somit nicht zu erwarten.

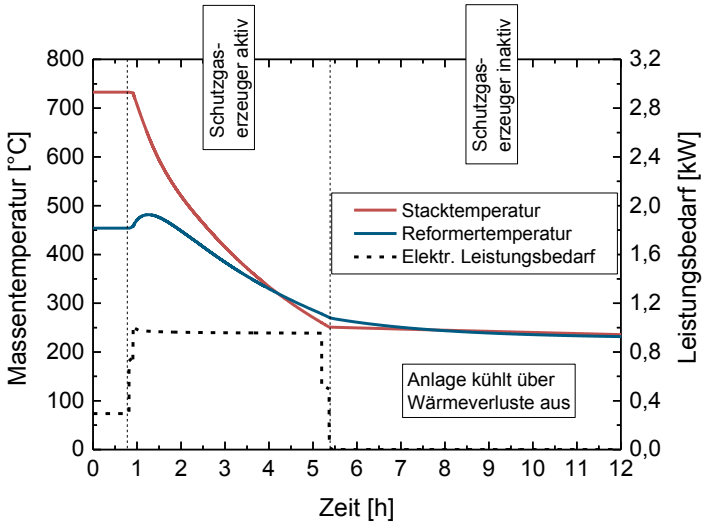


Abb. 7.9: Durchschnittlicher Massentemperatur des Stacks und Reformers sowie der elektrische Leistungsbedarf des Systems über der Abfahr- und Abkühlzeit von Betriebstemperatur

Nach der Luftvolumenstromerhöhung auf 550 Nl/min steigt die Reformertemperatur kurzzeitig an (vgl. Abb. 7.9). Dies ist auf den erhöhten Wärmetransport aus dem Stack über den Nachbrenner zum Reformer zurückzuführen. Der gesamte elektrische Leistungsbedarf des Systems steigt während der Abkühlphase auf 0,95 kW_{el} an.

Abb. 7.10 stellt die Gaszusammensetzung und die Normvolumenstrommenge am Stackeintritt während der Abfahr- und Abkühlzeit dar. Es zeigt sich ein im Vergleich zur Aufheizphase tendenziell gespiegeltes Bild. Erneut ist aufgrund der hohen Stack- und Vorreformertemperatur der Wasserstoffanteil im Stackeintrittsgas vergleichsweise hoch. Mit sinkender Temperatur reduziert sich der Anteil bedingt durch eine chemische Gleichgewichtsverschiebung auf die Eduktseite der Wasserdampf-Reformierungsreaktion.
Unterschreitet die maximale Nickeltemperatur in Stack und Vorreformer die 300 °C Grenze, kann der Schutzgaserzeugerbetrieb eingestellt werden. Zuvor muss die Anodenseite mit dem Wasserdampf aus dem Schutzgaserzeuger kurzzeitig gespült werden. Die potentielle Bildung eines zündfähigen Gemischs ist somit ausgeschlossen. Anschließend ist die Brenngasseite mit Luft zu spülen, damit der Wasserdampf bei der weiteren Abkühlung unter 100 °C nicht auskondensiert. Nach der Luftspülung lässt sich die gesamte Anlage stromlos

schalten. Die weitere Abkühlung von 300 °C auf Raumtemperatur benötigt dadurch viel Zeit, bedarf jedoch keiner weiteren Energie.

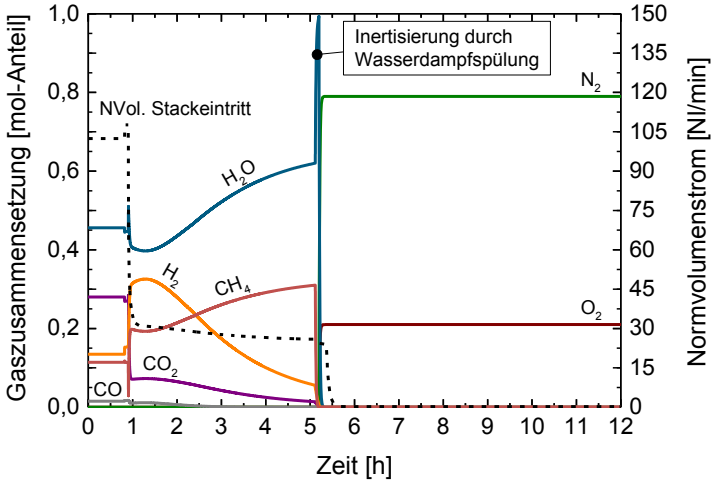


Abb. 7.10: Gaszusammensetzung am anodenseitigen Stackeintritt sowie der Anodennormvolumenstrom am Stackeintritt über der Abfahr- und Abkühlzeit von Betriebstemperatur

Insgesamt dauert die Abfahr- und Abkühlprozedur des 5 kW_{el} Systems bis zu einer Temperatur von 300 °C ca. 4,3 Stunden. Dabei werden 1,5 kWh Methan und 4,3 kWh_{el} elektrische Energie benötigt. Die maximale Leistungsaufnahme des Systems beträgt 0,95 kW_{el}. Eine Abfahr- und Abkühlprozedur kostet entsprechend 1,3 €.
Würde die Abkühlung ohne Schutzgaserzeuger, Rezykliereinheit und mit der herkömmlichen Schutzgasprozedur (Argon-Wasserstoff-Gemisch) bis zur Raumtemperatur durchgeführt werden, läge der Schutzgasverbrauch bei 213,4 Nm^3, was zu Gaskosten von 241,6 € führt. Dies würde inklusive der Stromkosten zu Gesamtkosten von 243 € führen. Die Kostenersparnis liegt somit bei 99,5 %.

Der gesamte Aufheiz-, Anfahr-, Abfahr- und Abkühlprozess beansprucht eine Energiemenge von 34 kWh. Aus Kapitel 6.1.2 ist bekannt, dass der Hot-Standby-Betrieb des Systems eine Leistung von 712 W_{el} benötigt. Daraus lässt sich unter der Berücksichtigung des Schutzgaserzeugerverbrauchs von insgesamt 801,4 W die energetisch sinnvolle maximale Hot-Standby-Zeit zu 22,5 Stunden berechnen. Sind längere lastfreie Zeiten vorhersehbar, ist die Abkühlung des Systems zu favorisieren. Dabei muss berücksichtigt werden, dass häufige Temperaturzyklen, wie sie beim Abkühlen und Aufheizen entstehen, zu steigenden Alterungseffekten im Stack führen.

7.2.5 Notfallphase

Neben den vorhersehbaren Schutzgasbetriebsphasen sind auch unvorhersehbare Abschaltungen, beispielsweise durch einen plötzlichen Lastabwurf, im Hinblick auf die Einsatzfähigkeit des Schutzgaserzeugers zu diskutieren. Bei einem spontanen Lastabwurf muss die Brenngaszufuhr abgeschaltet werden. Dadurch werden eine Überhitzung im Nachbrenner sowie eine Kohlenstoffbildung im System aufgrund des fehlenden elektrochemisch erzeugten Wasserdampfs vermieden. Der Wegfall der schützenden Brenngasatmosphäre erfordert die direkte Schutzgaserzeugung. Dazu muss sich der Schutzgaserzeuger bereits vor dem unvorhersehbaren Ereignis auf Betriebstemperatur befinden. Andernfalls ist eine Verdampfung mit anschließender endothermer Reformierung nicht umsetzbar. Um den Schutzgaserzeuger kontinuierlich auf Betriebstemperatur halten zu können, müssen die Wärmeverluste über die elektrische Beheizung ausgeglichen werden. Dies erfordert eine elektrische Leistung von 318 W_{el}. Der elektrische Systemwirkungsgrad bei Volllast sinkt dadurch dauerhaft um vier Prozentpunkte ab.

Eine Möglichkeit die Wirkungsgradabsenkung zu reduzieren, besteht in der Temperaturabsenkung des Schutzgaserzeugers auf 150 °C während der inaktiven Betriebszeit. Die kontinuierlichen Wirkungsgradverluste reduzieren sich entsprechend auf 0,9 Prozentpunkte. Gleichzeitig ist der Schutzgaserzeuger im Notfall dazu in der Lage, direkt Wasserdampf zu erzeugen. Mit diesem lässt sich im Vorreformer des Systems, welcher bereits eine Betriebstemperatur von ca. 400 °C besitzt, zusammen mit dem in das System eingeströmten Methan Wasserstoff erzeugen, welcher anschließend in den Stack geführt wird. Die eigentliche Schutzgaserzeugung findet somit nicht in dem Schutzgaserzeuger, sondern direkt im Vorreformer des Systems statt.

Eine weitere Möglichkeit bietet die direkte thermische Kopplung des Schutzgaserzeugers an den Abgasstrang des Systems. Im Volllastbetrieb verlässt das Abgas das System mit einer Temperatur von 350 °C. Über einen Wärmeübertrager lässt sich damit der Schutzgaserzeuger ohne zusätzliche elektrische Leistung auf einer ausreichend hohen Betriebstemperatur halten. Nachteilig wirkt sich der zusätzliche Wärmeübertrager auf die Kosten des Systems aus.

Der interessanteste Lösungsansatz besteht in einem inaktiven Schutzgaserzeuger, welche erst im Notfall aufgeheizt wird. Eine dauerhafte Wirkungsgradreduktion existiert somit nicht. Davon ausgehend benötigt der Schutzgaserzeuger zwei Minuten bis eine Temperatur von über 100 °C erreicht und eine Dampferzeugung ermöglicht wird. Dreht das Rezykliergebläse nach dem spontanen Lastabwurf mit konstanter Drehzahl weiter, wird die schützende Brenngasatmosphäre trotz fehlender Schutzgaseinspeisung aufrechterhalten. Über Leckagen im System geht jedoch Brenngas verloren. Zusätzlich saugt das Rezykliergebläse Luft über Leckagen an, wodurch die Brenngasseite zunehmend mit Luftsauerstoff verdünnt wird. Wer-

den die bereits erläuterten Stackfertigungsgrenzen vorausgesetzt, dauert es im kritischsten Fall 2,8 Minuten bis der gesamte Wasserstoff auf der Brenngasseite durch den Luftsauerstoff umgesetzt wird. Die Zeit dieses Szenarios liegt über der Startzeit des Schutzgaserzeugers. Ein inaktiver Schutzgaserzeuger hat somit keine nachteiligen Auswirkungen auf die Reoxidationsgefahr im System und ist aufgrund der fehlenden Wirkungsgradabsenkungen zu favorisieren.

Einen Sonderfall stellt der Stromausfall dar. Die durchschnittliche Stromausfallzeit in Deutschland betrug zwischen 2006 und 2014 im Mittel 16,22 Minuten [125, S. 70-73]. In dieser Zeit ist, unter der Annahme, dass sich das System nicht selbst mit elektrischer Energie versorgen kann, eine Rezyklierung der bestehenden Atmosphäre oder ein Schutzgaserzeugerbetrieb nicht möglich. Da weder Luft noch Brenngas strömen, herrscht Umgebungsdruck im System. Eine Lufteinströmung über Leckagen ist deshalb zunächst nicht zu erwarten. Das System beginnt jedoch nach dem Stromausfall aufgrund von Wärmeverlusten auszukühlen. Dadurch verringert sich das Gasvolumen auf der Brenngasseite. Es entsteht ein leichter Unterdruck, welcher zu einer Luftansaugung über Leckagen, aber vor allem über den Nachbrenner führt. Innerhalb der durchschnittlichen Stromausfallzeit kühlt sich das System um 2,2 °C ab. Dadurch werden 0,0013 Normliter Luft auf die Brenngasseite gesaugt. Reagiert diese Menge vollständig mit der Nickelanode, oxidieren 0,13 % der gesamten Anode. Wie die Literaturrecherche zeigte, führen Oxidationsgrade in dieser Größenordnung zu keinem Zellversagen. Der durchschnittliche Stromausfall in Deutschland bleibt somit ohne negative Folgen für das System. Zur Erhöhung der Ausfallsicherheit könnte für diese Fälle der Einsatz eines Opfermaterials sinnvoll sein.

7.3 Zusammenfassung

Innerhalb dieses Kapitels wurde eine neue Strategie in Form einer externen Wasserdampf-Reformierung unter dem Begriff „Schutzgaserzeuger“ erarbeitet, welche die von der Infrastruktur zur Verfügung gestellten Mittel nutzt. Der Schutzgaserzeuger wurde experimentell charakterisiert und die Funktionsweise mittels eines Stacktests nachgewiesen. Anschließend erfolgte die simulative Untersuchung der schutzgasbedürftigen Betriebsphasen in Kombination mit dem entwickelten Rezykliersystem aus Kapitel 6. Die wesentlichen Simulationsergebnisse sind nachfolgend stichpunktartig zusammengefasst:

- Das System kann in 12,7 Stunden aufgeheizt werden. Dabei werden 28,2 kWh an Energie benötigt. Die Kosten betragen 7,3 € pro Aufheizzyklus.

- Die Abkühlphase dauert 4,3 Stunden und benötigt 5,8 kWh Energie. Die Kosten belaufen sich auf 1,3 € pro Abkühlzyklus.
- Im Vergleich zu der herkömmlichen Aufheiz- und Abkühlprozedur mit Schutzgas aus Gasflaschen (Argon-Wasserstoffgemisch) können durch den erarbeiteten Schutzgaserzeuger und die Rezykliereinheit 78,4 % der Betriebskosten in der Aufheizphase und 99,5 % in der Abkühlphase eingespart werden.
- Eine Hot-Standby-Betriebszeit von mehr als 22,5 Stunden ist energetisch nicht sinnvoll.
- Bei unvorhersehbaren Abschaltungen, wie einem Lastabwurf oder einem Stromausfall, entsteht im statistischen Durchschnitt keine gefährliche Reoxidation des im Stack und Reformer befindlichen Nickels.

8 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Arbeit zusammenhängend diskutiert. Dabei werden die kapitelweise bereits zusammengefassten Ergebnisse den einzelnen Arbeitsschwerpunkten der Modellierung, Technik, Betriebsweise und Kosten zugeordnet. Die Auswertung des Literaturteils wird ebenfalls berücksichtigt und an den Ergebnissen gespiegelt.

Der Arbeitsschwerpunkt der Modellierung hatte das Ziel, ein Simulationswerkzeug zu schaffen, mit dem die Analyse beliebig komplexer Anlagenkonzepte sowie deren Betriebsweise durchgeführt werden kann. Als Modellierungsansatz wurde eine ideale Rührkesselreaktorkaskade ausgewählt. Mit dieser Methode konnten einzelne Anlagenkomponenten realitätsnah simuliert werden. Besonders vorteilhaft wirkte sich der gewählte Modellierungsansatz auf die Modellflexibilität aus. So konnten beispielsweise verschiedene Strömungsformen ohne einen zusätzlichen Programmierungsaufwand untersucht werden. Ebenfalls konnten Modellerweiterungen, wie beispielsweise chemische Reaktionen, vergleichsweise einfach vorgenommen werden. Der Genauigkeitsgrad ließ sich vorteilhaft über die Kaskadenanzahl einstellen, wodurch die Rechenzeit bei komplexen Anlagenverschaltungen reduziert werden konnte. Das Ergebnis dieses Arbeitsschwerpunkts waren dynamische Komponentenmodelle, die flexibel angepasst werden können und in der Zusammenschaltung die dynamische Modellierung kompletter Systeme ermöglichen.

Der technische Schwerpunkt der Arbeit umfasste zwei Ziele. Ein erstes Ziel bestand in der Analyse und Bewertung unterschiedlicher Konzepte für Anodenabgasrezyklierschleifen und Schutzgasvermeidungsstrategien. Das zweite Ziel umfasste die Auswahl und experimentelle Validierung des geeignetsten Konzepts.
Die Literaturauswertung bezüglich bekannter Anodenabgasrezykliermethoden zeigte, dass für die Rezyklierung eine Druckerhöhungseinheit benötigt wird, welche grundsätzlich aus einem Ejektor oder einem Gebläse bestehen kann. Ejektoren besitzen vorteilhafterweise einen Aufbau, der ohne drehende Teile auskommt, was die Wartungsintensität und die Ausfallwahrscheinlichkeit verringert. Darüber hinaus werden keine temperaturempfindlichen Dichtungen zum Betrieb benötigt, weshalb Ejektoren für die direkte Rezyklierung des heißen Anodenabgasstroms geeignet sind. Bei einigen Literaturquellen wurde dem Ejektor jedoch eine erhöhte Kohlenstoffbildungsgefahr unterstellt. Um diesen Punkt näher zu untersuchen, wurde ein Anlagenkonzept mit einem Ejektor simulativ analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass die in das System einströmende Brenngasmenge und die Rezyklierrate voneinander abhängig sind, was sich im Teillastfall durch abnehmende Rezyklierraten bemerkbar macht. Die Folge sind eine unzureichende Wasserdampfrückführung, niedrige O/C-Verhältnisse und

daraus resultierend eine Kohlenstoffbildung im System. Die in der Literatur aufgeführten Schwachpunkte konnten somit bestätigt und physikalisch begründet werden.
Um die oben beschriebenen Nachteile umgehen zu können, wurde in einem nächsten Schritt die Ejektorverschaltung durch einen Wasserdampfbetrieb auf der Primärgasseite erweitert. Dadurch konnte die Rezyklierrate von der in das System einströmenden Brenngasmenge entkoppelt werden. Die Teillastfähigkeit ließ sich infolgedessen um dreißig Prozentpunkte auf 38 % verbessern. Das neue Anlagenkonzept erwies sich jedoch als kostenintensiv und komplex, da es vergleichsweise viele Komponenten und Regeleinheiten benötigt. Aufgrund dieser Erkenntnis wurde die Ejektorverschaltung nicht weiterverfolgt und der Fokus auf eine Rezyklierverschaltung mit einem Gebläse gelegt.
Das Gebläse besitzt den Vorteil, dass es leicht über die elektrische Energiezufuhr zu regeln ist. Nachteilig wirken sich die temperaturempfindlichen Abdichtungen des Gehäuses und der Antriebswelle aus, die ohne eine externe Kühlung die direkte Förderung der heißen Anodenabgase verbieten. Aus diesem Grund wurde ein Rezyklierkonzept mit einem Niedertemperaturgebläse und einem vorgeschaltetem Wärmeübertrager konzipiert. Aus Rücksicht auf die zurzeit in der Entwicklung befindlichen Hochtemperaturgebläse, wurde ebenfalls eine Hochtemperaturrezyklierverschaltung analysiert.
Die elektrischen Systemwirkungsgrade zeigen im Vergleich nur geringfügige Unterschiede zwischen den Ejektor- und Gebläsekonzepten. Die Wirkungsgrade liegen in der Größenordnung von 55 bis 60 %. Diese Werte stimmen mit den in der Literatur betrachteten Rezyklierkonzepten überein. Zur Auswahl des geeignetsten Rezyklierkonzepts müssen deshalb andere Kriterien, wie eine möglichst gute Teillastfähigkeit und kostengünstige Komponenten, herangezogen werden. Aus diesem Grund wurde das Niedertemperaturgebläsekonzept ausgewählt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass vier der fünf in der Literatur bekannten Rezykliersysteme ein Gebläse dem Ejektor vorziehen.
In einem Experiment wurde das Niedertemperaturkonzept mit dem Integrierten Modul gekoppelt. Dabei stellte sich heraus, dass die Anlagensimulation nur teilweise mit den experimentell ermittelten Daten übereinstimmt. Als Grund wurde die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten im Integrierten Modul identifiziert. Daraus konnte abgeleitet werden, dass Aussagen zum Systemverhalten hoch integrierter Systeme, trotz der Einzelvalidierung der Komponentensimulationsmodelle, nur bedingt zutreffen. Durch Erweiterungen der Modelle um eine Wärmestrahlung zwischen den Komponenten und einen Teilumsatz im Nachbrenner konnte in diesem Fall ein Simulationsmodell erstellt werden, was das Verhalten des Integrierten Moduls mit ausreichender Genauigkeit beschreibt. Mit dem erweiterten Modell konnte das dynamische Systemverhalten realitätsnah untersucht werden. Dadurch ließen sich Regelstrategien und -parameter für die Temperatur- und Rezyklierratenregelung erforschen und bestimmen.

Die Kombination aus Experiment und Simulation führte zu in der Literatur noch unbekannten Erkenntnissen. So wurde eine Methode erarbeitet und getestet, welche die Bestimmung der Rezyklierrate mit nur einer Messstelle erlaubt. Darüber hinaus konnte die Funktionsfähigkeit der entworfenen Niedertemperaturverschaltung sowie die Kopplung einer Anodenabgasrezyklierschleife mit dem Integrierten Modul nachgewiesen werden. Die Kopplung ist jedoch durch den im Integrierten Modul verbauten thermischen Nachbrenner eingeschränkt, da dieser die zugeführten Brenngase nur teilweise thermisch umsetzen konnte. Für zukünftige Systeme muss der Nachbrenner hinsichtlich des Brenngasumsatzes bei der Verwendung von Gasgemischen mit niedrigem Wasserstoff- und hohem Wasserdampfanteil optimiert werden.
Ein wesentlicher Vorteil der Niedertemperaturrezyklierung ist die zusätzliche Kühlung des Stacks, deren Auswirkung in der Literatur und Simulation zwar bekannt aber als gering eingeschätzt wurde. Aufgrund der Anodenabgaskühlung vor dem Rezykliergebläseeintritt und der gegenseitigen Komponentenbeeinflussung im Integrierten Modul tritt das Anodenabgas mit einer Gastemperatur von ca. 500 °C in den Stack ein. Dadurch wirkt der Anodenstrom neben dem Kathodenstrom als zusätzliche Wärmesenke. Der erforderliche kathodenseitige Luftkühlstrom kann dadurch abgesenkt werden, was den Leistungsbedarf des Luftgebläses verringert. Der entstehende Wirkungsgradgewinn ist somit ein wesentlicher Vorteil gegenüber einer Hochtemperaturrezyklierung.
In der Literatur wurde die Problematik der Nickelreoxidation aufgezeigt. Der reoxidationskritische Temperaturbereich beginnt bei über 300 °C. Der Reoxidationsgrad hängt neben der Temperatur und der Expositionszeit auch vom Sauerstoffpartialdruck ab. Um einen möglichst niedrigen Partialdruck zu realisieren, existieren mehrere Lösungsansätze. Neben der einfachsten aber auch kostenintensivsten Lösung, der Bevorratung des Schutzgases in Druckgasflaschen, wurden insbesondere die in der Literatur aufgezeigten Schutzgasvermeidungsstrategien bewertet und verglichen. Dabei zeigte sich, dass die bisherigen Lösungsansätze nicht zufriedenstellend, komplex und teilweise unzureichend hinsichtlich ihrer Schutzgaswirkung sind. Um die Vorteile der etablierten Nickelanode weiterhin nutzen zu können, wurde innerhalb der Arbeit nach einem verfahrenstechnischen Lösungsansatz gesucht. Es konnte ein neuartiges Verfahren sowie eine neue Komponente erarbeitet werden, welche die von der Infrastruktur zur Verfügung gestellten Betriebsmittel zur Erzeugung eines synthetischen Schutzgases nutzt. Die als Schutzgaserzeuger bezeichnete Komponente benötigt einen Verdampfer und einen Reformer, um ein wasserstoffreiches Gas zu erzeugen. Mit dem vor Ort erzeugten Schutzgas wird das System während der schutzgasbedürftigen Betriebsphasen anodenseitig durchströmt. Wie die Literatur zeigt, reagiert Nickel bei Temperaturen von unter 180 °C mit Kohlendioxid zu Nickeltetracarbonyl (Mond-Verfahren). Um die Reaktion zwischen dem Nickelkatalysator und dem Kohlenmonoxid im Schutzgaserzeugeraustrittsgas zu unterbinden, darf der Schutzgaserzeuger erst bei Nickeltemperaturen von über 180 °C

aktiviert werden. Die Schutzgaserzeugeridee wurde simuliert und experimentell analysiert. Dazu wurde der Schutzgaserzeuger charakterisiert und anschließend mit einem Stack anodenseitig gekoppelt. Die stabile Leistungsabgabe des Stacks nach mehreren Aufheiz- und Abkühlzyklen bestätigte die ausreichende Schutzgaswirkung des Konzepts.
Das Ergebnis dieses Arbeitsschwerpunkts sind validierte Simulationsmodelle, ein neuartiges funktionsfähiges Rezyklier- und Schutzgasvermeidungskonzept sowie Erkenntnisse bei der Kopplung des Integrierten Moduls mit einer Anodenabgasrezyklierung.

Im nächsten Arbeitsschwerpunkt wurde die Betriebsweise untersucht. Das Hauptziel war die Kopplung des neuen Anodenabgasrezyklierkonzepts mit der neuen Schutzgasvermeidungsstrategie. Dazu wurde das experimentell validierte Simulationsmodell genutzt. Mit diesem konnten die Herausforderungen beim Betrieb einer Anodenabgasrezyklierung sowie die schutzgasbedürftigen Betriebsphasen realitätsnah untersucht werden.
Zur Maximierung des elektrischen Systemwirkungsgrads müssen in Abhängigkeit von Stackbrenngasnutzung und Rezyklierrate unterschiedliche Betriebsstrategien angewendet werden. Diese Differenzierung wurde in der Literatur nur teilweise vorgenommen. Vorteilhafterweise müssen bei großen Stackbrenngasnutzungen möglichst kleine Rezyklierraten angefahren werden. Bei kleinen Stackbrenngasnutzungen verhält es sich umgekehrt. Damit die Systembetreiber die optimale Rezyklierrate ermitteln können, wurde eine Gleichung erarbeitet, mit der sich in Abhängigkeit von der Stackbrenngasnutzung die Rezyklierrate zur Erreichung des maximalen elektrischen Wirkungsgrads berechnen lässt.
Die Mindestrezyklierrate, welche die Kohlenstoffbildungsgrenze beschreibt, wurde ebenfalls untersucht. Sie hängt von der Systembrenngasnutzung ab und liegt im Bereich von 65 %. Mit steigender Systembrenngasnutzung können geringere Rezyklierraten kohlenstoffbildungsfrei gefahren werden. Eine feste Mindestrezyklierrate existiert nicht, was das Fehlen eines exakten Werts in der Literatur erklärt.
In der Literatur noch komplett unbehandelt sind die Herausforderungen bei Laständerungen eines SOFC-Systems in Kombination mit einer Anodenabgasrezyklierung. Dabei ist ein spezielles Vorgehen erforderlich, um die Bildung von festem Kohlenstoff zu verhindern. Innerhalb der Arbeit wurde dazu eine Methode erstellt, bei der Stromstärke und einströmende Brenngasmenge parallel entlang einer Rampe verändert werden. Die Folge ist eine an den Brenngasstrom angepasste elektrochemische Wasserdampfproduktion und somit die Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen. Die Rezyklierratenregelung beeinflusst dabei die maximale Leistungsrampe. Mit den aus der dynamischen Simulation ermittelten Regelparametern können Lastrampen von 1 A/s realisiert werden. Schnellere Regelparameter führten in den Experimenten zu Schwingungen der Rezyklierrate, was im schlimmsten Fall zu einem Aufschwingen und somit zu einem Ausfall der Regelung beiträgt. Sind trotzdem schnellere Leistungsänderungen gewünscht, müssen davor höhere Rezyklierraten angefahren werden.

Diese erzeugen ein größeres Wasserdampfreservoir im Rezyklierkreis, was die Kohlenstoffbildung hemmt. Gleichzeitig reduzieren diese höheren Ausgangsrezyklierraten nachteilig den elektrischen Wirkungsgrad, was zu berücksichtigen ist.

Der Systembetrieb bis zu einer Teillast von 50 % ist uneingeschränkt möglich. Bei niedrigeren Teillastpunkten kühlt das System aufgrund der Wärmeverluste an die Umgebung zunehmend aus. Eine Maßnahme, um den Stack auf Temperatur zu halten, ist die Aktivierung der im Intergierten Modul verbauten Heizplatten. Dadurch lässt sich eine Teillast von 12 % erreichen, wobei an diesem Betriebspunkt genau so viel elektrische Energie durch den Systembetrieb inklusive der Heizplatten verbraucht wie vom Stack erzeugt wird.

Die Analyse der Aufheizphase verdeutlicht den Einfluss des Schutzgaserzeugers auf die Aufheizzeit und -strategie. Der gekoppelte Betrieb des Schutzgaserzeugers und der Anodenabgasrezyklierung reduziert vorteilhaft die erforderliche Schutzgasmenge, da ein Teil des Schutzgases über die Anodenabgasrezyklierung zum Stackeintritt rückgeführt wird. Eine geringe Schutzgasmenge erlaubt eine Größenreduktion des Schutzgaserzeugers, was Kosten und Bauraum einspart.

Wie die Simulation der Stack- und Reformertemperatur zeigte, erreicht der Stack im Aufheizfall aufgrund der umliegenden Heizplatten den kritischen Reoxidationsbereich von über 300 °C zeitlich vor dem Reformer. Die weitere Aufheizung des Stacks muss aufgrund der fehlenden Schutzgasatmosphäre unterbrochen werden, da der Schutzgaserzeuger aufgrund der Nickeltetracarbonylbildung erst bei einer Nickeltemperatur im Reformer von 180 °C aktiviert werden darf. Die Aufheizzeit verlängert sich dadurch um 90 min. Diese Wartezeit kann durch eine zusätzliche Beheizung des Reformers, beispielsweise durch Heizplatten, verringert beziehungsweise ganz umgangen werden.

Die Vorgehensweise beim Abkühlen des Systems wurde ebenfalls betrachtet. In Kombination mit der Aufheizanalyse konnte der gesamte Energiebedarf für die Aufheizung und Abkühlung berechnet und mit dem Leistungsbedarf für den Hot-Standby des Systems vergleichen werden. Es wurde festgestellt, dass eine Hot-Standby-Zeit von mehr als 22,5 h aus energetischer Sicht zu vermeiden ist. Werden längere lastfreie Standzeiten geplant, sollte das System abgekühlt werden. Allerdings muss beachtet werden, dass bei jedem Temperaturwechsel Thermospannungen im Stack entstehen, welche zu einer Stackschädigung und somit zu einer Leistungsreduktion führen können. Die Berücksichtigung dieses Aspekts kann deshalb auch längere Hot-Standby-Zeiten legitimieren.

Im unwahrscheinlichen Fall eines Stromausfalls sind weder ein Schutzgaserzeuger- noch ein Anodenabgasrezyklierbetrieb möglich. Die Auswirkungen auf den Stack, insbesondere bezüglich einer möglichen Reoxidationsgefahr, wurden deshalb kritisch untersucht. Durch diese Analyse konnte gezeigt werden, dass das System nach dem Stromausfall abkühlt, was eine Gasdichte- und somit Druckabsenkung zur Folge hat. Dadurch kann es zu einer Rücksau-

gung von Luft über den Nachbrenner auf die Anodenseite kommen. Es resultiert eine Teilreoxidation der Nickelanode, welche in der durchschnittlichen Stromausfallzeit in Deutschland zu einem Reoxidationsgrad von unter 1 % führt. In Übereinstimmung mit der Literatur wurden die Auswirkungen dieses Reoxidationsgrads als vernachlässigbar bewertet.
Innerhalb dieses Arbeitsschwerpunkts wurden Strategien für einen sicheren und effizienten Betrieb eines SOFC-System mit Anodenabgasrezyklierung und Schutzgasvermeidung erforscht.

Der letzte Arbeitsschwerpunkt umfasste die Kostenbetrachtung. Diese werden von der Anlagenverschaltung und deren Betriebsweise beeinflusst. Die Ziele dieses Punktes waren die Abschätzung der Wirtschaftlichkeit der erarbeiteten Anodenabgasrezykliereinheit und die Kostenbetrachtung der schutzgasbedürftigen Betriebsphasen unter der Berücksichtigung des Schutzgaserzeugerkonzepts.
Die Wirtschaftlichkeit der Rezykliereinheit ist von der Stackbrenngasnutzung abhängig. Bei kleinen Brenngasnutzungen lässt sich durch die Rezyklierung des nicht genutzten Brenngases am Stackaustritt eine deutliche Wirkungsgradsteigerung erreichen. In solchen Fällen ist der Einsatz einer Rezykliereinheit besonders empfehlenswert. Bei höheren Stackbrenngasnutzungen im Bereich von 80 % ist ein Investment in eine Rezykliereinheit erst im zweistelligen Kilowattbereich wirtschaftlich.
Die Kostenbetrachtung der schutzgasbedürftigen Betriebsphasen zeigt, dass der Verzicht auf Schutzgas aus Druckflaschen und die Nutzung einer Anodenabgasrezyklierung die Kosten um über 78 % senken.

Wie die Diskussion der Arbeitsschwerpunkte verdeutlicht, konnte das bestehende SOFC-System auf Basis des Integrierten Moduls verfahrenstechnisch weiter verbessert werden. Durch die erarbeitete Anodenabgasrezyklierung und die innovative Betriebsstrategie konnte der elektrische Wirkungsgrad um zwanzig Prozentpunkte gesteigert werden. Der verfahrenstechnische Aufwand während der schutzgasbedürftigen Betriebsphasen ließ sich durch den erarbeiteten Schutzgaserzeuger reduzieren.

9 Zusammenfassung

Die Ausgangslage dieser Arbeit war ein am Forschungszentrum Jülich entwickeltes Integriertes Modul. Durch dieses lassen sich alle Hochtemperaturkomponenten des Systems in einem kompakten Block vereinen, was Verrohrungskosten, den Isolierungsaufwand und die Systemabmessungen vorteilhaft reduziert. Mit dem Integrierten Modul wurde ein 20 kW_{el} SOFC-System errichtet und ein elektrischer Wirkungsgrad von 41 % erreicht. Für den Betrieb des Systems wurde neben Erdgas auch Wasser zur Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen benötigt. Darüber hinaus wurde zum Aufheizen, Abkühlen und in Notfallphasen ein Schutzgas verwendet, welches in Druckgasflaschen gespeichert werden muss. Bei dieser Art der Schutzgasbereitstellung ist ein hoher Platzbedarf erforderlich. Ebenfalls müssen die Druckgasflaschen nach einer schutzgasbedürftigen Betriebsphase ausgewechselt oder erneut befüllt werden.

Das Forschungsziel dieser Arbeit war die Effizienzsteigerung eines am Forschungszentrum Jülich entwickelten SOFC-Systems, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf der Erarbeitung einer neuartigen Schutzgasvermeidungskomponente für die Aufheiz- und Abkühlphase lag. Dadurch sollte zum einen der elektrische Wirkungsgrad gesteigert und zum anderen die Alltagstauglichkeit des SOFC-Systems verbessert werden. Um die Ziele zu erreichen, wurden vier Arbeitsschwerpunkte vernetzt betrachtet. Dazu gehörten die Modellierung, die technischen Aspekte, die Betriebsweise und die Kosten.

Der methodische Arbeitsansatz basierte zunächst auf der Bildung flexibler und dynamischer Komponentensimulationsmodelle. Anschließend erfolgte die technische Analyse der Modelle durch experimentelle Validierungen oder Literaturdaten. Mit den Simulationsmodellen wurden verschiedene Anodenabgasrezyklierkonzepte untersucht. Dabei stellte sich das Niedertemperaturgebläsekonzept aufgrund der Komponentenverfügbarkeit und der vergleichsweise einfacheren Prozessführung als das geeignetste Verschaltungskonzept heraus. Die Funktionsfähigkeit wurde durch einen Anlagentest bestätigt. Parallel dazu wurden die in der Literatur bekannten Schutzgasvermeidungsstrategien bewertet und ein innovativer Lösungsansatz zum Schutzgasverzicht aus Druckgasflaschen erarbeitet. Die Funktionsfähigkeit des erarbeiteten Schutzgaserzeugers wurde anhand von Charakterisierungstests und in Kombination mit einem Stack nachgewiesen.
Durch die Kombination der dynamischen Simulationsmodelle mit den durchgeführten Experimenten konnte ein hocheffizientes SOFC-System mit Anodenabgasrezyklierung und integrierter Schutzgaserzeugung erarbeitet werden. Dabei wurden die Herausforderungen des Systembetriebs durch die Entwicklung eines Rezyklierratenmessverfahrens, einer Hand-

lungsanweisung zur Erreichung des maximalen elektrischen Wirkungsgrads, einer Analyse des kohlenstoffbildungsfreien Betriebsfensters sowie einer neuen Betriebsstrategie innerhalb der schutzgasbedürftigen Betriebsphasen gelöst. Darüber hinaus wurde die Wirtschaftlichkeit der erstellten Anodenabgasrezyklierverschaltung und Schutzgasvermeidungsstrategie mithilfe der Simulationsmodelle untersucht.

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit ein hocheffizientes und anwendungstaugliches SOFC-System durch die Kopplung einer Anodenabgasrezyklierung mit einem Schutzgaserzeuger erarbeitet werden. Darüber hinaus ließen sich die nachfolgenden wesentlichen Ergebnisse erzielen:

1. Es wurde eine Simulationsbibliothek geschaffen, mit der zukünftige Verschaltungen ohne zusätzlichen Programmierungsaufwand analysiert und optimiert werden können. Darüber hinaus wurde ein Simulationsmodell des Integrierten Moduls erstellt und validiert, welches die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten realitätsnah und dynamisch wiedergeben kann.

2. Die Anodenabgasrezyklierung mittels eines Niedertemperaturgebläses ist realisierbar und das Konzept der Wahl. Dazu wurde eine Rezyklierratenmessmethode erarbeitet und Betriebsstrategien, welche einen effizienten und sicheren Betrieb (maximalen elektrischen Wirkungsgrad, Kohlenstoffbildungsvermeidung, Laständerung, Teillast) erlauben, erforscht. Hierdurch konnte der Ausgangswirkungsgrad des Systems ohne Anodenabgasrezyklierung von 41 % auf 60 % gesteigert und ein wasserautarker Betrieb ermöglicht werden. Das Integrierte Modul ist (mit kleinen Anpassungen) für einen Anodenabgasrezyklierbetrieb geeignet.

3. Eine Rezykliereinheit ist ab einer Leistungsgröße im zweistelligen Kilowattbereich wirtschaftlich.

4. Es wurde ein Schutzgaserzeuger erarbeitet und experimentell validiert, wodurch auf die Schutzgasbereitstellung mittels Druckgasflaschen verzichtet werden kann. Die neue Komponente nutzt dabei ausschließlich die von der Infrastruktur zur Verfügung gestellten Betriebsmittel. Sie erzeugt somit vor Ort eine ausreichende Schutzgasmenge. Sie ist kompakt und mit jeder Systemverschaltung koppelbar.

5. Der erarbeitete Schutzgaserzeuger wurde mit dem erstellten Anodenabgasrezyklierungskonzept kombiniert und innerhalb der schutzgasbedürftigen Betriebsphasen (Aufheiz-, Abkühl- und Notfallphase) eingesetzt. Dabei konnten die Kosten im Vergleich zum Druckgasflascheneinsatz um über 78 % reduziert werden.

Anhang

A – Modellierung der Saugkammer des Ejektors

Nachfolgend ist die von Zhu et al. entwickelte Modellierung der Saugkammer des Ejektors erläutert [111]. Die Nummerierung basiert auf der in Abb. 3.20 gezeigten Schnittdarstellung eines Ejektors.

Primärstrom

Die Mach-Zahl entspricht dem Verhältnis zwischen der Strömungsgeschwindigkeit v_i und der Schallgeschwindigkeit c_i an der Stelle i:

$$Ma_i = \frac{v_i}{c_i} \qquad \text{(Gl. A1)}$$

Die Schallgeschwindigkeit hängt von der Temperatur T_i, der spezifischen Gaskonstante R_g und dem Isentropenexponenten κ_i ab:

$$c_i = \sqrt{\kappa_i \cdot R_g \cdot T_i} \qquad \text{(Gl. A2)}$$

Die spezifische Gaskonstante ist über die Stoffmengenanteile x_i sowie über die universelle Gaskonstante R bestimmbar:

$$R_g = \frac{R}{\sum_i x_i \cdot M_i} \qquad \text{(Gl. A3)}$$

Primärdrücke über p_{PE} führen zu einer Überschallströmung am Lavaldüsenaustritt. Die Lavaldüsencharakteristik setzt dabei eine Mach-Zahl von eins am engsten Strömungsquerschnitt voraus. Die Strömungsgeschwindigkeit des Primärstroms an der Stelle 1 beträgt deshalb:

$$v_{P,1} = \sqrt{\kappa_P \cdot R_g \cdot T_{P,1}} \qquad \text{(Gl. A4)}$$

Die Temperatur an der Stelle 1 lässt sich wie folgt abschätzen:

$$\frac{T_{P,0}}{T_{P,1}} = \frac{\kappa_P + 1}{2} \qquad \text{(Gl. A5)}$$

Dabei wird angenommen, dass die Strömungsgeschwindigkeit des Primärstroms an der Stelle 0 im Vergleich zur Schallströmung an der Stelle 1 vernachlässigbar ist.

$$\tilde{c_p} \cdot \left(T_{P,1} - T_{P,0}\right) + \frac{v_{P,1}^2}{2} = 0 \qquad \text{(Gl. A6)}$$

Über die Energiebilanz sowie eine mittlere Wärmekapazität $\tilde{c_p}$, welche nachfolgend in Abhängigkeit des Isentropenexponenten und der spezifischen Gaskonstante ausgedrückt ist, ist das Temperaturverhältnis in Gleichung A5 beschreibbar.

$$\tilde{c_p} = \frac{\kappa_P \cdot R_g}{\kappa_P - 1} \qquad \text{(Gl. A7)}$$

Der Primärmassenstrom am Ejektoreintritt kann mit den zuvor erläuterten Gleichungen bestimmt werden:

$$\dot{m}_{P,1} = \varrho_{P,0} \cdot A_1 \cdot \left(\frac{2}{\kappa_P + 1}\right)^{\frac{\kappa_P + 1}{2 \cdot (\kappa_P - 1)}} \cdot \sqrt{\kappa_P \cdot R_g \cdot T_{P,0} \cdot \eta_D} \qquad \text{(Gl. A8)}$$

Dabei ist die Primärstromdichte an der Stelle 0 $\varrho_{P,0}$ über das ideale Gasgesetzt zu berechnen. Zusätzlich werden die entstehenden Reibungsverluste über einen Düsenwirkungsgrad η_D berücksichtigt. Typische Wirkungsgrade liegen im Bereich von 98 % [111].
Die Geschwindigkeit der Primärströmung am Mischkammereintritt (Stelle 3) lässt sich über die Energiebilanz zwischen Primärstromein- und Mischkammereintritt berechnen:

$$\tilde{c_p} \cdot \left(T_{P,0} - T_{P,3}\right) - \frac{v_{P,3}^2}{2} = 0 \qquad \text{(Gl. A9)}$$

Zusammen mit den Gleichungen A1 und A7 und der Annahme, dass sich der Primärstrom vollständig in der Saugkammer ausbreitet ($p_{p,3} = p_{s,0}$), ist die Mach-Zahl der Primärströmung an der Stelle 3 bekannt:

$$Ma_{P,3} = \sqrt{\frac{2}{\kappa_P - 1} \cdot \left[\left(\frac{p_{P,0}}{p_{S,0}}\right)^{\frac{\kappa_P - 1}{\kappa_P}} - 1\right]} \qquad \text{(Gl. A10)}$$

Die Primärgeschwindigkeit $v_{P,3}$ lässt sich nun über Gleichung A1 ausdrücken.

Wie bereits erläutert wurde, beeinflusst der Strömungsquerschnitt des Primärstroms die Strömungsgeschwindigkeit des Sekundärstroms. Unter der Annahme einer kreisförmigen Querschnittsfläche ist deshalb die Kenntnis des Primärstromströmungsradius $r_{P,3}$ erforderlich:

$$r_{P,3} = \frac{d_1}{2 \cdot \eta_{Mi}} \cdot \sqrt{\frac{1}{Ma_{P,3}}} \cdot \left[\frac{2 + (\kappa_P - 1) \cdot Ma_{P,3}^2}{\kappa_P + 1}\right]^{\frac{\kappa_P + 1}{4 \cdot (\kappa_P - 1)}} \qquad \text{(Gl. A11)}$$

$$\tilde{c_p} \cdot \left(T_{P,1} - T_{P,3}\right) + \frac{v_{P,1}^2}{2} - \frac{v_{P,3}^2}{2} = 0 \qquad \text{(Gl. A12)}$$

$$\frac{\varrho_{P,3}}{\varrho_{P,1}} = \left(\frac{T_{P,3}}{T_{P,1}}\right)^{\frac{1}{\kappa_P - 1}} \qquad \text{(Gl. A13)}$$

Gleichung A11 ist über die Energiebilanz zwischen Lavaldüse und Mischkammer (vgl. Gl. A12) und der Annahme einer isentropen Strömung (vgl. Gl. A13) berechnet. Dabei beschreibt d_1 den Lavaldüsendurchmesser. Die entstehenden Verluste durch die Mischung des Primärstroms und des Sekundärstrom werden über einen Mischungswirkungsgrad η_{Mi} berücksichtigt. Typische Mischungswirkungsgrade liegen bei 98 % [111].

Sekundärstrom

In der Mischkammer entsteht ein zwei-dimensionales Geschwindigkeitsprofil, welches in Abb. A1 beispielhaft dargestellt ist.

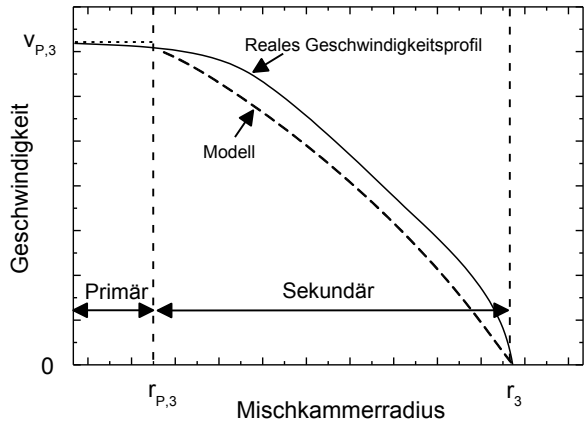


Abb. A1: Geschwindigkeitsprofil in der Mischkammer [111]

Im inneren Strömungsfeld strömt der Primärstrom mit der Geschwindigkeit $v_{P,3}$. Der Strömungsradius des Primärstroms ist bekannt und beträgt $r_{P,3}$. Zwischen der Mischkammerwand, welche den Radius r_3 besitzt und dem Primärstrom fließt der Sekundärstrom. Die Sekundärströmung besitzt an der Wand keine Geschwindigkeit. Bei dem Radius $r_{P,3}$ entspricht die Sekundärströmungsgeschwindigkeit dem Primärgeschwindigkeit. Das Geschwindigkeitsprofil ist mathematisch wie folgt zu beschreiben:

$$v_3 = \begin{cases} v_{P,3} & (0 \le r \le r_{P,3}) \\ v_{P,3} \cdot \left[1 - \frac{r}{r_3}\right]^{\frac{1}{\eta_G}} & (r_{P,3} < r \le r_3) \end{cases} \qquad \text{(Gl. A14)}$$

Unter Einbeziehung der Gleichung 3.40 und $v_3 = Ma_3 \cdot \sqrt{\kappa \cdot R_g \cdot T_{S,0}}$ ergibt sich für den Geschwindigkeitsexponenten η_G der folgende Zusammenhang:

$$\eta_G = \frac{\ln(1 - \frac{r_{p,3}}{r_3})}{\ln\left(\frac{Ma_3}{Ma_{P,3}}\right)} \qquad \text{(Gl. A15)}$$

Über die flächenmäßige Integration der Geschwindigkeit ist der Sekundärmassenstrom $\dot{m}_S$ mathematisch beschreibbar:

$$\dot{m}_S = \int_{r_{P,3}}^{r_3} \varrho_{S,0} \cdot v_r \cdot dA \qquad \text{(Gl. A16)}$$

$$\dot{m}_S = 2\pi \cdot v_{P,3} \cdot \varrho_{S,0} \cdot \left[\frac{\eta_G \cdot r_3^2}{\eta_G + 1} \cdot \left(1 - \frac{r_{P,3}}{r_3}\right)^{\frac{\eta_G+1}{\eta_G}} - \frac{\eta_G \cdot r_3^2}{2\eta_G + 1} \cdot \left(1 - \frac{r_{P,3}}{r_3}\right)^{\frac{2\eta_G+1}{\eta_G}}\right] \qquad \text{(Gl. A17)}$$

Mit den vorgestellten Gleichungen lassen sich die Eintrittsbedingungen in die Mischkammer beschreiben. Für die vollständige Ejektorberechnung sind zusätzlich die in Kapitel 3.7.1 vorgestellten Gleichungen für die Mischkammer- und Diffusorberechnung zu verwenden.

B – Rezyklierratenbestimmung

Ein SOFC-System mit Rezyklierschleife beinhaltet mindestens eine Brenngaszuleitung (1), eine Rezyklierschleife (2) und eine Abgasleitung (3). Darüber hinaus ist eine Druckerhöhungseinheit sowie der Stack und beim Einsatz kohlenstoffhaltiger Brenngase ein Reformer notwendig.

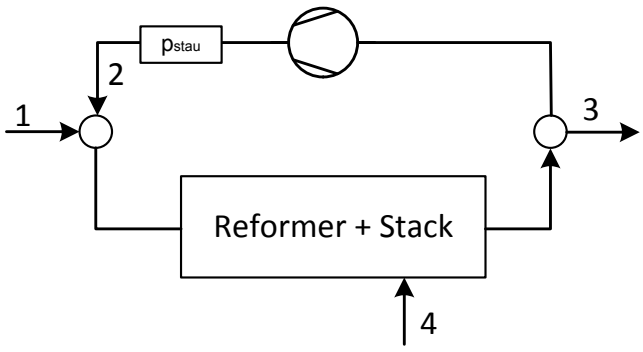


Abb. A2: Beispielhafte Darstellung eines SOFC-Systems mit Rezyklierschleife

Über den Elektrolyten der Brennstoffzelle werden die für den Ablauf der elektrochemischen Reaktion benötigten Sauerstoffionen bereitgestellt. Der anodenseitige Massenstromanstieg durch die Sauerstoffdiffusion wird vereinfacht durch Leitung 4 dargestellt.

Im Lastbetrieb wird elektrochemisch Wasserdampf erzeugt. Dieser strömt über die Rezyklierschleife zurück zum Reformer- und Stackeintritt. Es läuft deshalb unabhängig von der verwendeten Reformierungsart immer die Wasserdampfreformierung ab. Diese tritt aufgrund der Anwesenheit von Kohlenmonoxid im Zusammenhang mit der Wassergas-Shift-Reaktion auf. Die Bruttoreaktion dieser beider Reaktionen ist im Folgenden dargestellt:

$$\mathrm{C_xH_{2x+2}} + 2\mathrm{x\,H_2O} \rightarrow \mathrm{x\,CO_2} + (3\mathrm{x}+1)\,\mathrm{H_2} \qquad \text{(Gl. A18)}$$

Für x = 0 ergibt sich ein Brennstoffzellensystem, welches mit reinem Wasserstoff betrieben wird. Werden höhere Kohlenwasserstoffe (x > 1) eingesetzt, wird aufgrund der hohen Temperaturen im Stack (> 700 °C) die Annahme einer vollständig ablaufenden Reformierung getroffen. Da die elektrisch erzeugte Strommenge vorgegeben oder bekannt ist, kann der elektrochemische Umsatz von Wasserstoff zu Wasserdampf über das Faraday'sche Gesetz bestimmt werden. Die Zusammensetzung des rezyklierten Gemischs (Stelle 2) ist, basierend auf dieser Annahme, ausschließlich von der bekannten Strommenge $\mathrm{I_{ges}}$, der Reyzklierrate RR und dem bekannten Molenstrom an der Stelle 1 $\dot{\mathrm{n}}_1$ abhängig und lässt sich durch folgende Gleichungen berechnen:

$$\dot{\mathrm{n}}_{\mathrm{H_2},2} = \frac{\mathrm{RR}}{\mathrm{RR}-1} \cdot \left(\dot{\mathrm{n}}_1 \cdot (3\mathrm{x}+1) - \frac{\mathrm{I_{ges}}}{2 \cdot \mathrm{F}}\right) \qquad \text{(Gl. A19)}$$

$$\dot{\mathrm{n}}_{\mathrm{H_2O},2} = \frac{\mathrm{RR}}{\mathrm{RR}-1} \cdot \left(\frac{\mathrm{I_{ges}}}{2 \cdot \mathrm{F}} - 2\mathrm{x} \cdot \dot{\mathrm{n}}_1\right) \qquad \text{(Gl. A20)}$$

$$\dot{\mathrm{n}}_{\mathrm{CO_2},2} = \frac{\mathrm{RR}}{\mathrm{RR}-1} \cdot (\mathrm{x} \cdot \dot{\mathrm{n}}_1) \qquad \text{(Gl. A21)}$$

Der Gesamtmolenstrom des Rezyklats (Stelle 2) ergibt sich durch die Addition aller Einzelmolenströme zu:

$$\dot{\mathrm{n}}_2 = \frac{\mathrm{RR}}{\mathrm{RR}-1} \cdot (2\mathrm{x}+1) \cdot \dot{\mathrm{n}}_1 \qquad \text{(Gl. A22)}$$

Durch die Kenntnis der Zusammensetzung und Gesamtmolenstrommenge kann die Molmasse $\mathrm{M_2}$ des Rezyklats bestimmt werden:

$$\mathrm{M_2} = \frac{\dot{\mathrm{n}}_{\mathrm{H_2},2}}{\dot{\mathrm{n}}_2} \cdot \mathrm{M_{H_2}} + \frac{\dot{\mathrm{n}}_{\mathrm{H_2O},2}}{\dot{\mathrm{n}}_2} \cdot \mathrm{M_{H_2O}} + \frac{\dot{\mathrm{n}}_{\mathrm{CO_2},2}}{\dot{\mathrm{n}}_2} \cdot \mathrm{M_{CO_2}} \qquad \text{(Gl. A23)}$$

Über das ideale Gasgesetz und die Messung der Temperatur T_2 sowie des statischen Drucks p_2 sind der Volumenstrom $\dot{V}_2$ und die Dichte ϱ_2 des Rezyklats berechenbar:

$$p_2 \cdot \dot{V}_2 = \dot{n}_2 \cdot R \cdot T_2 \quad \text{(Gl. A24)}$$

$$\dot{V}_2 = v_2 \cdot A_2 \quad \text{(Gl. A25)}$$

$$\varrho_2 = \frac{p_2 \cdot M_2}{R \cdot T_2} \quad \text{(Gl. A26)}$$

Ebenso lässt sich der rezyklierte Massenstrom berechnen:

$$\dot{m}_2 = \dot{n}_2 \cdot M_2 \quad \text{(Gl. A27)}$$

Mit vergleichsweise preisgünstigen Messmethoden (Messblenden, Prandtl-Rohre, Pitot-Rohre, Laminar-Flow-Elemente, usw.) lässt sich der Staudruck $p_{stau} = \frac{\varrho_2 \cdot v_2^2}{2}$ oder Volumenstrom $\dot{V}_2$ (A entspricht der Strömungsfläche des Rohres) oder die Geschwindigkeit v_2 im Rezyklatstrom messen. Die Messung ermöglicht in Kombination mit den zuvor erläuterten Berechnungsschritten die direkte Bestimmung der Rezyklierrate. Dies ist nachfolgende für Methan (x = 1) als Brenngas und eine Staudruckmessung gezeigt:

$$K = \sqrt{p_{Stau} \cdot 2 \cdot \frac{p_2 \cdot A_2}{R \cdot T_2} \cdot \frac{1}{\left[\left(\frac{4}{3} - \frac{1}{z \cdot F \cdot 3 \cdot \dot{n}_{CH_4}}\right) \cdot M_{H_2} + \left(\frac{1}{z \cdot F \cdot 3 \cdot \dot{n}_{CH_4}} - \frac{2}{3}\right) \cdot M_{H_2O} + \frac{1}{3} \cdot M_{CO_2}\right] \cdot 9 \cdot \dot{n}_{CH_4}}} \quad \text{(Gl. A28)}$$

$$RR = \frac{K}{K+1} \quad \text{(Gl. A29)}$$

C – Grundlagen der Wirtschaftlichkeitsanalyse

Bei der Wirtschaftlichkeitsanalyse sind zwei Kostenreduktionspotentiale betrachtet. Zum einen die spezifischen Kosten einer Komponente, welche mit steigender Komponentengröße abnehmen. Zum anderen Degressionseffekte durch höhere Stückzahlen, welche durch Lerneffekte, wie beispielsweise geringere Ausschussquote, effizienteren Personaleinsatz und verbesserte Materialausbeute, entstehen [126, S. 115].
Die Skalierungseffekte sind über Gleichung A30 abgeschätzt, wobei Z der Größenparameter, C bauteilspezifische Konstanten und K die Komponentenkosten beschreiben [118, S. 954-960].

$$\log_{10} K_0(Z) = C_1 + C_2 \cdot \log_{10} Z + C_3 (\log_{10} Z)^2 \quad \text{(Gl. A30)}$$

Die bauteilspezifischen Konstanten sind in Tabelle A1 für das verwendete Niedertemperatur-Gebläse und den plattenförmigen Doppelwärmeübertrager aufgelistet. Der Größenparameter Z beschreibt bei dem Gebläse den verdichteten Volumenstrom und beim Wärmeübertrager die Übertragungsfläche.

Tabelle A1: Daten zur Ermittlung der Komponentenkosten im Basiszustand [118, S. 954-960]. Daten gelten für das Jahr 2001.

Komponente	Beschreibung	K_1	K_2	K_3	Z, Einheit
Gebläse	Radial	3,5391	-0,3533	0,4477	Gasstrom, m^3/s
Wärmeübertrager	Platten	4,6656	-0,1557	0,1547	Fläche, m^2

Die verwendeten Daten beschreiben die Investitionskosten für das Jahr 2001. Um den aktuellen Investitionsbedarf zu bestimmen, wird der Quotient aus dem derzeit aktuellsten *Chemical Engineering Plant Cost Index* für das Jahr 2012 (I_{2012}=584,6 [127]) und das Jahr 2001 (I_{2001}=394 [118, S. 167]) gebildet und mit den Kosten von 2001 multipliziert:

$$\mathrm{K_0}(2012) = \mathrm{K_0}(2001) \cdot \frac{\mathrm{I_{2012}}}{\mathrm{I_{2001}}} \qquad \text{(Gl. A31)}$$

Die Kosten beziffern das Investment in US-Dollar. Zur Umrechnung in Euro wird der durchschnittliche Wechselkurs zwischen 1999 und 2014 mit 1,2205 US-$/€ herangezogen [128].

$$\mathrm{K_0}(2012)_{€} = \frac{\mathrm{K_0}(2012)}{1{,}2205} \qquad \text{(Gl. A32)}$$

Mit den genannten Gleichungen lassen sich die Kosten einer Rezykliereinheit in verschiedenen Leistungsgrößen abschätzen. Um ein möglichst reales Preisverhalten zu erzielen, sind errechneten Investitionskosten auf die bekannten Prototypenkosten eines 5 kW_{el} Systems normiert.

Neben den Skalierungseffekten sind unterschiedliche Stückzahlen der Rezykliereinheit und die damit einhergehenden Kostenreduktionen über Gleichung A33 berücksichtigt [117, S. 67].

$$\mathrm{K(N)} = \mathrm{K_0} \cdot \varepsilon^{\log_{2,5}\left(\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{N_0}}\right)} \qquad \text{(Gl. A33)}$$

Dabei beschreibt N eine beliebige Stückzahl, N_0 die Stückzahl der bekannten Kosten K_0 und ε den Kostenreduktionsfaktor. Bei der Kostenrechnung wurde angenommen, dass sich die

Kosten bei einer 2,5-fachen Stückzahl um 20 % reduzieren [119, S. 260]. Dafür ist ein Kostenreduktionsfaktor von 80 % einzusetzen.

Nomenklatur

Lateinische Formelzeichen

A	Fläche		m^2
ASR_0	Präexponentieller Faktor		$\Omega \cdot m^2$
C	Konstante		-
c	Schallgeschwindigkeit		m/s
c_p	Wärmekapazität		J/(kg·K)
d	Durchmesser		m
E_A	Aktivierungsenergie		J/mol
F	Faraday-Konstante	96.485	C/mol
ΔG_R	Freie Reaktionsenthalpie		J/mol
h	Molare Enthalpie		J/mol
ΔH_u	Heizwert		J/kg
i	Stromdichte		A/m^2
I	Strom		A
k	Wärmeübergangswiderstand		$W/(m^2 \cdot K)$
k_0	Präexponentieller Faktor		$mol/(s \cdot m^2 \cdot bar^2)$
ks_j	Geschwindigkeitskonstante		$mol/(s \cdot m^2 \cdot bar^2)$
K	Gleichgewichtskonstante		-
K	Kosten		€
L	Länge		m
m	Masse		kg
$\dot{m}$	Massenstrom		kg/s
M	Molare Masse		kg/mol
Ma	Mach-Zahl		-
n	Stoffmenge		mol
$\dot{n}$	Molenstrom		mol/s
N	Stückzahl		-
p	Druck		Pa
P	Leistung		W
$\dot{Q}$	Wärmestrom		W
r	Radius		m
$\dot{r}$	Reaktionsrate		mol/s
R	Universelle Gaskonstante	8,314	J/(mol·K)
R_g	Spezifische Gaskonstante		J/(kg·K)
RR	Rezyklierrate		-
s	Molare Entropie		J/(mol·K)
t	Zeit		s
T	Temperatur		K
u	Nutzungsgrad		-
U	Spannung		V
U	Umfang		m
v	Geschwindigkeit		m/s

V	Volumen		m^3
x	Stoffmengenanteil		-
Z	Größenparameter		-
z_e	Elektronenanzahl		-

Griechische Formelzeichen

α	Wärmeübertragungskoeffizient		$W/(m^2 \cdot K)$
δ	Plattendicke		m
ε	Emissionsgrad		-
η	Wirkungsgrad		-
η_{dyn}	Dynamische Viskosität		kg/(m·s)
η_G	Geschwindigkeitsexponent		-
κ	Isentropenexponent		-
λ	Wärmeleitfähigkeit		W/(m·K)
λ_{ox}	Luftüberschuss		-
μ	Chemisches Potential		J/mol
ν	Stöchiometrischer Koeffizient		-
ξ_R	Reaktionslaufzahl		-
ξ_W	Widerstandsbeiwert		-
ϱ	Dichte		kg/m^3
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante	$5{,}67 \cdot 10^{-8}$	$W/(m^2 \cdot K^4)$
ω	Massenstromverhältnis		-

Indizes

A	Anode
AG	Anodenabgas
AC	Wechselstrom
D	Düse
DC	Gleichstrom
el	Elektrisch
ER	Elektrochemische Reaktorfläche
F	Brenngas
ges	Gesamt
G	Gas
h	hydraulisch
H	Heizen
is	Isentrop
K	Kathode
Komp	Komponente
l	Laminar
L	Luft
m	Molar
M	Masse
Mech	Mechanisch
Mi	Mischung

Mot	Motor
N	Nernst
ohm	Ohmsch
Opt	Optimum
ox	Sauerstoff
P	Primärstrom
R	Reaktion
RR	Rezyklierrate
S	Sekundärstrom
Str	Strahlung
Stau	Staudruck
t	Turbulent
u	Umgesetzt
V	Verlust
WD	Wasserdampf-Reformierung
WÜK	Kaskadeneinheit eines Wärmeübertragers
Z	Zelle

Akronyme

APU	Auxiliary Power Unit	
ASC	Anode Supported Cell	
ASR	Area Specific Resistance	$\Omega \cdot m^2$
CSC	Cathode Supported Cell	
ESC	Electrolyte Supported Cell	
O/C	Oxygen to Carbon Ratio	
SOFC	Solide Oxide Fuel Cell	
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid	

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1: Darstellung des Vorgehens und der Kapitelbeziehungen innerhalb der Arbeit 4

Abb. 2.1: Skizzenhafte Darstellung des Funktionsprinzips der SOFC 8

Abb. 2.2: Beispielhafte Darstellung einer typischen Strom-Spannungskennlinie einer SOFC 10

Abb. 2.3: Thermodynamisches Simultangleichgewicht für ein Methan-Wasserdampf-Gemisch 16

Abb. 2.4: Untersuchungen der mikrostrukturellen Veränderungen in Anode und Elektrolyt durch Redox-Zyklierung mittels Rasterelektronenmikroskop. (a) Ursprungszustand-Herstellung, (b) reduzierter Zustand, (c) reoxidierter Zustand, (d) re-reduzierter Zustand, (e) re-reoxidierter Zustand [50] 19

Abb. 2.5: Integriertes Modul 22

Abb. 2.6: Vereinfachtes Fließbild des am Forschungszentrum Jülich entwickelten 20 kW_{el} Systems 23

Abb. 2.7: Fließbilddarstellung zur Erklärung der Funktionsweise einer Anodenabgasrezyklierung 24

Abb. 2.8: Darstellung eines Membranverdichters [71, P26] 28

Abb. 2.9: Schematische Darstellung eines Verdichters mit Magnetkupplung [73] 29

Abb. 2.10: Vereinfachte Schnittdarstellung eines Ejektors mit einer Lavaldüse 31

Abb. 2.11: Vereinfachte Fließbildskizze eines SOFC-Systems mit / ohne Anodenabgasrezyklierung 35

Abb. 3.1: (a) Der ideale Strömungsrohrreaktor und (b) der ideale Rührkesselreaktor 41

Abb. 3.2: Funktionsprinzip der Rührkesselreaktorkaskade im Gegenstrom 43

Abb. 3.3: Wärmeströme innerhalb der Rührkesselreaktorkaskade des Wärmeübertragermodells 46

Abb. 3.4: Beispielhafter Temperaturverlauf im Querschnitt der Kaskadeneinheit iii 46

Abb. 3.5: Wärmeübertragers der Firma Sunfire mit den dazugehörigen technischen Daten 50

Abb. 3.6: (a) Vergleich der Temperaturverläufe zwischen Simulation und realen Messwerten sowie (b) Darstellung der Auswirkungen einer veränderten Anzahl an Kaskadeneinheiten auf die Simulation 50

Abb. 3.7: Explosionsdarstellung des Reformeraufbaus im Integrierten Modul 52

Abb. 3.8: Wärmeströme innerhalb der Rührkesselreaktorkaskade des Reformermodells 52

Abb. 3.9: Bild des Reformertestaufbaus mit den dazugehörigen technischen Daten 54

Abb. 3.10: Vergleich der Mess- und Simulationswerte der Zusammensetzung am Reformeraustritt 55

Abb. 3.11: Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle im Integrierten Modul 55

Abb. 3.12: Energie- und Stoffströme innerhalb der Rührkesselreaktorkaskade des Brennstoffzellenmodells 56

Abb. 3.13: Bild des 5 kW Stacks mit den dazugehörigen technischen Daten 58

Abb. 3.14: Vergleich der Mess- und Simulationswerte der Brennstoffzellenmassentemperatur 59

Abb. 3.15: Explosionsdarstellung eines Nachbrenners im Integrierten Modul 60

Abb. 3.16: Vergleich der Mess- und Simulationswerte der Nachbrennermassentemperatur 62

Abb. 3.17: Bild des magnetgekoppelten Seitenkanalverdichters der Firma Vacuvane 64

Abb. 3.18: Vergleich der Mess- und Simulationswerte der Gebläseleistung in Abhängigkeit der Druckdifferenz und des Normvolumenstroms 64

Abb. 3.19: Vereinfachte Darstellung der Charakteristik eines Ejektors mit Lavaldüse 65

Abb. 3.20: Schnittdarstellung des Ejektors mit Strömungsnummerierung 67

Abb. 4.1: Anodenabgasrezyklierung mittels Niedertemperaturgebläse und Wärmeübertrager 74

Abb. 4.2: Notwendige konstruktive Veränderungen am Integrierten Modul 74

Abb. 4.3: Freie Reaktionsenthalpie der Kohlenstoffbildungsreaktion am Reformereintritt über der Temperatur 75

Abb. 4.4: Konzept einer Anodenabgasrezyklierung mit einem Hochtemperaturgebläse 77

Abb. 4.5: Konzept einer Anodenabgasrezyklierung mit einem brenngasbetriebenen Ejektor 79

Abb. 4.6: (a) Betriebscharakteristik des brenngasbetriebenen Ejektors (b) Stromdichte, Freie Reaktionsenthalpie und O/C-Verhältnis in Abhängigkeit vom Primärdruck 80

Abb. 4.7: Konzept einer Anodenabgasrezyklierung mit einem wasserdampfbetriebenen Ejektor 84

Abb. 4.8: (a) Betriebscharakteristik des wasserdampfbetriebenen Ejektors (b) Stromdichte, Freie Reaktionsenthalpie und O/C-Verhältnis am Ejektoraustritt in Abhängigkeit vom Primärdruck 85

Abb. 4.9: Massenstromdifferenz im Kondensator bei unterschiedlichen Primärdrücken und Kondensationstemperaturen 86

Abb. 5.1: Fließbild des experimentellen SOFC-Systemaufbaus mit Anodenabgasrezyklierung und Integriertem Modul 93

Abb. 5.2: Teststandsbild des SOFC-Systems mit Anodenabgasrezyklierung und Integriertem Modul 95

Abb. 5.3: Großaufnahme der Rezykliereinheit des SOFC-Systems (1: Elektronik, 2: zwei 2/2-Wege-Ventile, 3: Doppelwärmeübertrager, 4: Rezykliergebläse, 5: Messeinrichtung zur Rezyklierratenbestimmung) 96

Abb. 5.4: Gegenüberstellung des zeitlichen Regelverhaltens der gemessenen und der simulierten Rezyklierrate bei Änderungen des zugeführten Brenngasstroms 97

Abb. 5.5: Gemessene Stackspannung und durchschnittliche Stacktemperatur bei einer Stromstärke von 90, 144 und 155 A und Rezyklierraten zwischen 74 und 82 % sowie Brenngasnutzungen im System von 90 und 93 % 98

Abb. 5.6: Links: Temperaturverteilung im Integrierten Modul im Vergleich mit der Basis Simulation bei Testnummer 2 / Rechts: Strömungsführung im Integrierten Modul sowie Erweiterungsmaßnahmen (gelb) für eine realitätsnähere Simulation 100

Abb. 5.7: Temperaturverteilung im Integrierten Modul im Vergleich mit der Basis Simulation und der erweiterten, angepassten Simulation bei Testnummer 2 103

Abb. 5.8: Vergleich des gemessenen und simulierten zeitlichen Stackspannungsverlaufs bei Änderungen der Rezyklierrate von 80 auf 77 auf 74 % (Testnummer 1, 2, 3) 104

Abb. 5.9: Veränderung der Temperatur, gemessen in der Komponentenmitte, bei einer Veränderung der Rezyklierrate von 80 auf 77 auf 74 % (Testnr. 1, 2, 3) und Vergleich der Verläufe mit den simulierten Daten 105

Abb. 5.10: Druckverlustkurve der entwickelten Rezykliereinheit und der kompletten Rezyklierschleife inklusive des Integrierten Moduls sowie der simulierten Verläufe 106

Abb. 5.11: Temperaturverteilung im Integrierten Modul bei zwei Testnummer 2 und 8 (90 A; 77 % Rezyklierrate und 155 A; 73 % Rezyklierrate) und Vergleich mit dem Simulationsverlauf 107

Abb. 5.12: (a) Elektrischer Wirkungsgrad bei verschiedenen Rezyklierraten und einer Brenngasnutzung im System von 90 respektive 93 % / (b) Elektrischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit von DC Stackleistung, Rezyklierrate und gemittelter Stacktemperatur 108

Abb. 6.1: (a) Elektrischer AC Nettowirkungsgrad und (b) thermischer Wirkungsgrad bei Volllast über der Rezyklierrate bei unterschiedlichen Brenngasnutzungen im System zwischen 80 und 95 % 113

Abb. 6.2: (a) Elektrischer AC Nettowirkungsgrad und (b) thermischer Wirkungsgrad bei Volllast über der Rezyklierrate bei unterschiedlichen Brenngasnutzungen im Stack zwischen 50 und 85 % 117

Abb. 6.3: Teillastverhalten des betrachteten Systems. Gezeigt sind die Brenngasnutzung, die eingehenden Volumenströme, der elektrische Wirkungsgrad, die durchschnittliche Stacktemperatur und die Heizleistung der Nachbrenner- und Stackheizplatten über der DC Stackleistung 119

Abb. 6.4: Verhalten des Systems beim Lastsprung von 50 auf 100 % bei einer konstanten Systembrenngasnutzung von 90 % und einer Rezyklierrate von 70 %. 122

Abb. 6.5: Vergleich der elektrischen Wirkungsgradkennlinien eines SOFC-System ohne und mit Anodenabgasrezyklierung in Abhängigkeit von der Brenngasnutzung im Stack 125

Abb. 6.6: Mindestleistungsgröße einer Rezykliereinheit im Prototypenbau, der Klein-, Serien- und Massenfertigung über der Stackbrenngasnutzung für eine Amortisationszeit von zehn Jahren 127

Abb. 6.7: Sensitivität der Amortisationszeit einer 5 (a) und 50 kW_{el} (b) Rezykliereinheit in der Serienfertigung bei einer Referenzstackbrenngasnutzung von 70 % gegenüber dem Methan- und dem Wasserpreis, den Volllaststunden und den Investitionskosten 129

Abb. 7.1: Gaszusammensetzung des trockenen Schutzgaserzeugeraustrittsgases in Abhängigkeit von der Reformertemperatur bei 2,2 Nl/min Methan und 4,4 Nl/min Dampf (entspricht einer Raumgeschwindigkeit von 6923 h^{-1}) am Reformereintritt 134

Abb. 7.2: Vereinfachtes Fließbild des Schutzgaserzeugertestversuchs in Kombination mit einem Stack 135

Abb. 7.3: Beispielhafter Verlauf eines Testzyklus mit Schutzgaserzeuger. Gezeigt sind die verschiedenen Phasen eines Zyklus sowie die durchschnittliche Stackmassentemperatur und Stackspannung über der Zeit 135

Abb. 7.4: Zellspannungen und durchschnittliche Stacktemperatur bei verschiedenen Zyklen und einer Brenngasmenge von 4,5 Nl/min Wasserstoff und 10 Nl/min Luft sowie einer Stromdichte von 500 mA/cm^2 137

Abb. 7.5: Durchschnittlicher Massentemperaturverlauf des Stacks und Vorreformers sowie die benötigte elektrische Leistung über der Aufheizzeit von Umgebungs- bis Betriebstemperatur 139

Abb. 7.6: Elektrischer Energieverbrauch des Gesamtsystems während der Aufheizung von Umgebungstemperatur bis auf 300 °C (Bereich: Schutzgaserzeuger inaktiv und Wartezeit durch Nickeltetracarbonylvermeidung) über der rezyklierten Luftvolumenstrommenge 140

Abb. 7.7: Gaszusammensetzung am anodenseitigen Stackeintritt sowie der Anodennormvolumenstrom am Stackeintritt über der Aufheizzeit von Umgebungs- bis Betriebstemperatur 141

Abb. 7.8: Energiebedarf des Gesamtsystems (elektrischer Verbrauch und Methanverbrauch zum Betrieb des Schutzgaserzeugers) während der Abkühlung von Betriebstemperatur bis auf 300 °C über der kathodenseitigen Kühlluftvolumenstrommenge 143

Abb. 7.9: Durchschnittlicher Massentemperatur des Stacks und Reformers sowie der elektrische Leistungsbedarf des Systems über der Abfahr- und Abkühlzeit von Betriebstemperatur 144

Abb. 7.10: Gaszusammensetzung am anodenseitigen Stackeintritt sowie der Anodennormvolumenstrom am Stackeintritt über der Abfahr- und Abkühlzeit von Betriebstemperatur 145

Abb. A1: Geschwindigkeitsprofil in der Mischkammer [111] 161

Abb. A2: Beispielhafte Darstellung eines SOFC-Systems mit Rezyklierschleife 162

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Übersicht vorhandener SOFC-Systeme mit Anodenabgasrezyklierung 27

Tabelle 2.2: Übersicht vorhandener Vermeidungsstrategien für den Schutzgaseinsatz 34

Tabelle 3.1: Anoden- und kathodenseitige Randbedingungen bei der Brennstoffzellenmodellvalidierung 58

Tabelle 3.2: Vergleich zwischen experimentellen Daten und den Ejektorsimulationsmodellergebnissen 69

Tabelle 4.1: Festgelegte Randbedingungen für die Anlagenkonzeptanalyse 72

Tabelle 4.2: Untersuchte Anodenabgaszusammensetzung am Reformereintritt 75

Tabelle 4.3: Vergleich der Ergebnisse der Niedertemperaturverschaltung in Nenn- und Teillast 76

Tabelle 4.4: Vergleich der Ergebnisse der Hochtemperaturverschaltung in Nenn- und Teillast 78

Tabelle 4.5: Vergleich der Ergebnisse der Brenngas-Ejektor-Verschaltung in Nenn- und Teillast 82

Tabelle 4.6: Vergleich der Ergebnisse der Wasserdampf-Ejektor-Verschaltung in Nenn- und Teillast 88

Tabelle 4.7: Gegenüberstellung der Ergebnisse der betrachteten Anlagenkonzepte sowie eines Referenzsystems 89

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der im Experiment verwendeten Komponenten 94

Tabelle 5.2: Randbedingungen der wichtigsten Versuchspunkte 99

Tabelle 6.1: Randbedingungen bei der Systemanalyse 111

Tabelle 6.2: Kostenentwicklung der Investitions- und Wartungskosten einer Rezykliereinheit eines 5 kW_{el} Systems bei unterschiedlichen Stückzahlen und einer Betriebszeit von zehn Jahren 126

Tabelle 6.3: Annahmen der Wirtschaftlichkeitsanalyse bezüglich Kosten und Betriebszeit 126

Tabelle 6.4: Mindestleistungsgröße in der Serienfertigung für einen wirtschaftlichen Einsatz der Rezykliereinheit bei einer Amortisationszeit von einem und zwei Jahren 128

Tabelle A1: Daten zur Ermittlung der Komponentenkosten im Basiszustand [118, S. 954-960]. Daten gelten für das Jahr 2001. 165

Literaturverzeichnis

[1] Hare, B.: *Relationship between increases in global mean temperature and impacts on ecosystems, food production, water and socio-economic systems*. Avoiding dangerous climate change, UK, 2005.

[2] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: *Die Klimakonferenz in Paris*. Verfügbar unter: http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/internationale-klimapolitik/pariser-abkommen/ - Aufgerufen am: 16.05.2016.

[3] Statista: *Verteilung der Treibhausgasemissionen weltweit nach Quellgruppe im Jahr 2012*. Verfügbar unter: http://de.statista.com/statistik/daten/studie/168588/umfrage/verteilung-der-emissionen-von-treibhausgasen-nach-sektoren-weltweit/ - Aufgerufen am: 08.06.2016.

[4] International Energy Agency: *World Energy Outlook 2015 - Energy and Climate Change*. Frankreich, 2015.

[5] Umweltbundesamt: *Emissionsquellen*. Verfügbar unter: https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/klimaschutz-energiepolitik-in-deutschland/treibhausgas-emissionen/emissionsquellen - Aufgerufen am: 16.05.2016.

[6] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie: *Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung*. Berlin, 2010.

[7] Dresselhaus, M. S., Thomas, I. L.: *Alternative energy technologies*. Nature, vol. 414, S. 332-337, 2001.

[8] Blum, L., Batfalsky, P., de Haart, L. G. J., Malzbender, J., Menzler, N. H., Peters, R., Quadakkers, W. J., Remmel, J., Tietz, F., Stolten, D.: *Overview on the Jülich SOFC Development Status*. ECS Transactions, vol. 57, S. 23-33, 2013.

[9] Peters, R., Blum, L., Deja, R., Hoven, I., Tiedemann, W., Kupper, S., Stolten, D.: *Operation Experience with a 20kW SOFC System*. Fuel Cells, vol. 14, S. 489-499, 2014.

[10] Kurzweil, P.: *Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. ISBN: 9783658000844, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2012.

[11] Lee, Y.-H., Muroyama, H., Matsui, T., Eguchi, K.: *Degradation of nickel–yttria-stabilized zirconia anode in solid oxide fuel cells under changing temperature and humidity conditions*. Journal of Power Sources, vol. 262, S. 451-456, 2014.

[12] Hassmann, K.: *SOFC Power Plants, the Siemens-Westinghouse Approach*. Fuel Cells, vol. 1, S. 78-84, 2001.

[13] George, R. A.: *Status of tubular SOFC field unit demonstrations*. Journal of Power Sources, vol. 86, S. 134-139, 2000.

[14] Tietz, F., Buchkremer, H. P., Stöver, D.: *Components manufacturing for solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, vol. 152–153, S. 373-381, 2002.

[15] Blum, L., Buchkremer, H. P., Gross, S., Gubner, A., de Haart, L. G. J., Nabielek, H., Quadakkers, W. J., Reisgen, U., Smith, M. J., Steinberger-Wilckens, R., Steinbrech, R. W., Tietz, F., Vinke, I. C.: *Solid oxide fuel cell development at Forschungszentrum Juelich*. Fuel Cells, vol. 7, S. 204-210, 2007.

[16] Steinberger-Wilckens, R., Blum, L., Buchkremer, H. P., de Haart, B., Malzbender, J., Pap, M.: *Recent Results in Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Juelich*. Solid Oxide Fuel Cells 12, vol. 35, S. 53-60, 2011.

[17] Apfel, H., Rzepka, M., Tu, H., Stimming, U.: *Thermal start-up behaviour and thermal management of SOFC's*. Journal of Power Sources, vol. 154, S. 370-378, 2006.

[18] Ettler, M.: *Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen*. Dissertation, Universität Bochum, 2008.

[19] Blum, L., Riensche, E.: *Systems*. In: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, vol. 3, Garche, J., Dyer, C., Moseley, P., Ogumi, Z., Rand, D., Scrosati, B., Amsterdam, S. 99-119, 2009.

[20] Larrain, D., Van herle, J., Favrat, D.: *Simulation of SOFC stack and repeat elements including interconnect degradation and anode reoxidation risk*. Journal of Power Sources, vol. 161, S. 392-403, 2006.

[21] Q. Fang, L. B., R. Peters, D. Stolten: *SOFC stack performance under high current densities and fuel utilizations*. 11th European SOFC and SOE Forum 2014, Luzern, 2014.

[22] Rasmussen, J. F. B., Hagen, A.: *The effect of H2S on the performance of Ni–YSZ anodes in solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, vol. 191, S. 534-541, 2009.

[23] Töpler, J., Lehmann, J.: *Wasserstoff und Brennstoffzelle: Technologien und Marktperspektiven*. ISBN: 9783642374159, Springer Berlin Heidelberg, 2013.

[24] Zahradnik, R. L.: *Diffusional processes in solid electrolyte fuel cell electrodes*. Journal of the Electrochemical Society, vol. 117, S. 1443-1446, 1970.

[25] Flot, D. M., Irvine, J. T. S.: *Synthesis, electrical properties and thermal analysis of transition metal-doped Mg2TiO4 spinels*. Solid State Ionics, vol. 135, S. 513-518, 2000.

[26] Schimanke, D., Posdziech, O., Mai, B. E., Kluge, S., Strohbach, T., Wunderlich, C.: *Demonstration of a Highly Efficient SOFC System with Combined Partial Oxidation and Steam Reforming*. Solid Oxide Fuel Cells 12, vol. 35, S. 231-242, 2011.

[27] Rostrup-Nielsen, J. R.: *Steam Reforming Catalysts*. ISBN: 9788757104943, Haldor Topsoe, 1975.

[28] Alzate-Restrepo, V., Hill, J. M.: *Carbon deposition on Ni/YSZ anodes exposed to CO/H2 feeds*. Journal of Power Sources, vol. 195, S. 1344-1351, 2010.

[29] Kim, Y., Kim, J. H., Bae, J., Yoon, C. W., Nam, S. W.: *In Situ Analyses of Carbon Dissolution into Ni-YSZ Anode Materials*. Journal of Physical Chemistry C, vol. 116, S. 13281-13288, 2012.

[30] He, H. P., Hill, J. M.: *Carbon deposition on Ni/YSZ composites exposed to humidified methane*. Applied Catalysis a-General, vol. 317, S. 284-292, 2007.

[31] Lanzini, A., Leone, P., Guerra, C., Smeacetto, F., Brandon, N. P., Santarelli, M.: *Durability of anode supported Solid Oxides Fuel Cells (SOFC) under direct dry-reforming of methane*. Chemical Engineering Journal, vol. 220, S. 254-263, 2013.

[32] Klein, J. M., Bultel, Y., Pons, M., Ozil, P.: *Modeling of a Solid Oxide Fuel Cell Fueled by Methane: Analysis of Carbon Deposition*. Journal of Fuel Cell Science and Technology, vol. 4, S. 425-434, 2006.

[33] Gerthsen, T.: *Chemie für den Maschinenbau - Anorganische Chemie für Werkstoffe und Verfahren*. ISBN: 978-3-86644-079-1, Universitätsverlag Karlsruhe, 2006.

[34] Lucas, K.: *Thermodynamik - Die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlung*. ISBN: 978-3-540-68645-3, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.

[35] Riensche, E., Fedders, H.: *Conversion of Natural-Gas into CO-Rich Syngases*. ISBN: 0-444-88735-0, Elsevier Science Publ B V, 1991.

[36] Yu, J. G., Wang, Y. Z., Weng, S. L.: *Effects of Syngas Components on the Carbon Formation in Planar Solid Oxide Fuel Cell*. Journal of Inorganic Materials, vol. 26, S. 1129-1135, 2011.

[37] Peters, R., Riensche, E., Cremer, P.: *Pre-reforming of natural gas in solid oxide fuel-cell systems*. Journal of Power Sources, vol. 86, S. 432-441, 2000.

[38] Rashed, A. H., Rao, Y. K.: *Kinetics of reduction of nickel oxide with hydrogen gas in the 230-452 degrees C range*. Chemical Engineering Communications, vol. 156, S. 1-30, 1996.

[39] Waldbillig, D., Wood, A., Ivey, D. G.: *Thermal analysis of the cyclic reduction and oxidation behaviour of SOFC anodes*. Solid State Ionics, vol. 176, S. 847-859, 2005.

[40] Pihlatie, M., Kaiser, A., Larsen, P. H., Mogensen, M.: *Dimensional Behaviour of Ni-YSZ Anode Supports for SOFC Under RedOx Cycling Conditions.* In: Solid Oxide Fuel Cells 10, S. 1501-1510, 2007.

[41] Stathis, G., Simwonis, D., Tietz, F., Moropoulou, A., Naoumides, A.: *Oxidation and resulting mechanical properties of Ni/8Y(2)O(3)-stabilized zirconia anode substrate for solid-oxide fuel cells*. Journal of Materials Research, vol. 17, S. 951-958, 2002.

[42] Nguyen, V. N., Blum, L., Peters, R.: *Operational behavior and reforming kinetics over Ni/YSZ of a planar type pre-reformer for SOFC systems*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 39, S. 7131-7141, 2014.

[43] Gubner, A., Landes, H., Metzger, J., Seeg, H., Stubner, R.: *Investigations into the degradation of the cermet anode of a solid oxide fuel cell.* In: Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Pennington, S. 844-850, 1997.

[44] Rostrup-Nielsen, J. R.: *Catalytic Steam Reforming*. In: Catalysis: Science and technology, ISBN: 978-3-642-93250-2, Springer-Verlag Berlin, 1984.

[45] Sarantaridis, D., Atkinson, A.: *Redox cycling of Ni-based solid oxide fuel cell anodes: A review*. Fuel Cells, vol. 7, S. 246-258, 2007.

[46] Finkenrath, M.: *Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens von Kraftwerken mit oxidkeramischer Brennstoffzelle*. Dissertation, RWTH Aachen, Jülich, 2005.

[47] Waldbillig, D., Wood, A., Ivey, D. G.: *Electrochemical and microstructural characterization of the redox tolerance of solid oxide fuel cell anodes*. Journal of Power Sources, vol. 145, S. 206-215, 2005.

[48] Klemenso, T., Chung, C., Larsen, P. H., Mogensen, M.: *The mechanism behind redox instability of anodes in high-temperature SOFCs*. Journal of the Electrochemical Society, vol. 152, S. A2186-A2192, 2005.

[49] Wood, A., Pastula, M., Waldbillig, D., Ivey, D. G.: *Initial testing of solutions to redox problems with anode-supported SOFC*. Journal of the Electrochemical Society, vol. 153, S. A1929-A1934, 2006.

[50] M. Ettler, H. Timmermann, J. Malzbender, A. Weber, Menzler, N. H.: *Durability of Ni anodes during reoxidation cycles*. Journal of Power Sources, vol. 195, S. 5452-5467, 2010.

[51] Simwonis, D.: *Optimierung von Anoden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle durch Korrelation von Herstellungsverfahren, Gefüge und Eigenschaften*. Dissertation, Ruhruniversität Bochum, 1999.

[52] Iverstiffee, E., Wersing, W., Schiess, M., Greiner, H.: *Ceramic and Metallic Components for a planar SOFC*. Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 94, S. 978-981, 1990.

[53] Ishihara, T., Shibayama, T., Nishiguchi, H., Takita, Y.: *Nickel-Gd-doped CeO2 cermet anode for intermediate temperature operating solid oxide fuel cells using LaGaO3-based perovskite electrolyte*. Solid State Ionics, vol. 132, S. 209-216, 2000.

[54] Ju, Y. W., Ida, S., Ishihara, T.: *Nickel-Iron Anode Substrate for Smart Solid Oxide Fuel Cells with a Self-Protecting Function Against Reoxidation*. Fuel Cells, vol. 12, S. 1064-1069, 2012.

[55] Roehrens, D., Buchler, O., Sebold, D., Kappertz, M., Schafbauer, W., Franco, T., Menzler, N. H., Buchkremer, H. P.: *Redox-stability of a Planar Metal-supported SOFC*. Solid Oxide Fuel Cells 13, vol. 57, S. 665-672, 2013.

[56] Powell, M., Meinhardt, K., Sprenkle, V., Chick, L., McVay, G.: *Demonstration of a highly efficient solid oxide fuel cell power system using adiabatic steam reforming and anode gas recirculation*. Journal of Power Sources, vol. 205, S. 377-384, 2012.

[57] *Verordnung über kleine und mittlere Feruerungsanlagen vom 26. Januar 2010 (BGBl. I S. 38),* Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2010.

[58] SMA Technologie AG: *Datenblatt - Hydro Boy 4500*. Verfügbar unter: www.SMA.de - Aufgerufen am: 19.10.2014.

[59] Peters, R., Deja, R., Blum, L., Pennanen, J., Kiviaho, J., Hakala, T.: *Analysis of solid oxide fuel cell system concepts with anode recycling*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 38, S. 6809-6820, 2013.

[60] Watanabe, K., Yokoo, M., Hayashi, K., Arai, H.: *Demonstration of Principle of Electrical Power Generation at High Fuel Utilization Efficiency by an SOFC System with an Anode Recycle Line.* In: Fuel Cell Seminar 2010, Pennington, S. 151-155, 2011.

[61] Eveloy, V.: *Numerical analysis of an internal methane reforming solid oxide fuel cell with fuel recycling*. Applied Energy, vol. 93, S. 107-115, 2012.

[62] Halinen, M., Thomann, O., Kiviaho, J.: *Effect of Anode off-gas Recycling on Reforming of Natural Gas for Solid Oxide Fuel Cell Systems*. Fuel Cells, vol. 12, S. 754-760, 2012.

[63] Lee, T. S., Chung, J. N., Chen, Y. C.: *Design and optimization of a combined fuel reforming and solid oxide fuel cell system with anode off-gas recycling*. Energy Conversion and Management, vol. 52, S. 3214-3226, 2011.

[64] Saebea, D., Patcharavorachot, Y., Arpornwichanop, A.: *Analysis of an ehtanol-fuelled solid oxide fuel cell system using partial anode exhaust gas recirculation*. Journal of Power Sources, vol. 208, S. 120-130, 2012.

[65] Jia, J. X., Li, Q. A., Luo, M., Wei, L. M., Abudula, A.: *Effects of gas recycle on performance of solid oxide fuel cell power systems*. Energy, vol. 36, S. 1068-1075, 2011.

[66] Rechberger, J., Reissig, M., Hauth, M.: *AVL SOFC Systems on the Way of Industrialization.* In: Solid Oxide Fuel Cells 13, Pennington, S. 141-148, 2013.

[67] Immisch, C., Dietrich, R.-U., Lindermeir, A.: *Technical progress of partial anode offgas recycling in propane driven Solid Oxide Fuel Cell system.* In: 10. European SOFC Forum 2012, Luzern, S. A1319, 2012.

[68] Dietrich, R.-U., Lindermeir, A., Immisch, C., Spieker, C., Spitta, C., Stenger, S., Leithner, R., Küster, T., Oberland, A.: *SOFC System Using a Hot Gas Ejector for Offgas Recycling for High Efficient Power Generation from Propane.* In: Solid Oxide Fuel Cells 13, Pennington, S. 171-184, 2013.

[69] Borglum, B., Ghezel-Ayagh, H.: *Development of Solid Oxide Fuel Cells at Versa Power Systems and FuelCell Energy.* In: Solid Oxide Fuel Cells 13, Pennington, S. 61-66, 2013.

[70] Halinen, M., Rautanen, M., Saarinen, J., Pennanen, J., Pohjoranta, A., Kiviaho, J., Pastula, M., Nuttall, B., Rankin, C., Borglum, B.: *Performance of a 10 kW SOFC Demonstration Unit.* In: Solid Oxide Fuel Cells 12, Pennington, S. 113-120, 2011.

[71] Grote, K.-H., Feldhusen, J.: *Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau*. ISBN: 978-3-540-49714-1, Springer-Verlag, 2007.

[72] KNF: *Datenblatt - Membranpumpe N 0100 ST.26 E*. Verfügbar unter: www.KNF.de - Aufgerufen am: 01.11.2014.

[73] Feldle, G.: *Spaltrohrmotorpumpen nach API 685 - Ein Beitrag zum Umweltschutz*. Hermetic-Pumpen GmbH, 2007.

[74] Vetter, G.: *Leckfreie Pumpen, Verdichter und Vakuumpumpen*. ISBN: 3-8027-2185-3, Vulkan-Verlag, 1998.

[75] Vacuvane Vacuum Technology GmbH: *Seitenkanalverdichter ASV0035-1MM300-2*. Verfügbar unter: www.vacuvane.com - Aufgerufen am: 06.12.2014.

[76] CAP: *CAP Recirculation blower SSR*. Verfügbar unter: http://www.cap-co.jp/SOFCE.html - Aufgerufen am: 09.11.2014.

[77] Tanaka, Y., Sato, K., Yamamoto, A., Kato, T.: *Development of Anode Off-Gas Recycle Blowers for High Efficiency SOFC Systems.* In: Solid Oxide Fuel Cells 13, Pennington, S. 443-450, 2013.

[78] Ghezel-Ayagh, H.: *Advances in SOFC Development at FuelCell Energy.* In: 14. Annual SECA Workshop, Pittsburgh, S. 30, 2013.

[79] Cizungu, K. I.: *Modellierung und Optimierung von Ein- und Zweiphasen-Strahlverdichtern im stationären Betrieb*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2003.

[80] Dietrich, R.-U., Oelze, J., Lindermeir, A., Spitta, C., Steffen, M., Kuester, T., Chen, S., Schlitzberger, C., Leithner, R.: *Efficiency gain of solid oxide fuel cell systems by using anode offgas recycle - Results for a small scale propane driven unit*. Journal of Power Sources, vol. 196, S. 7152-7160, 2011.

[81] Engelbracht, M., Peters, R., Blum, L., Stolten, D.: *Comparison of a fuel-driven and steam-driven ejector in solid oxide fuel cell systems with anode off-gas recirculation: Part-load behavior*. Journal of Power Sources, vol. 277, S. 251-260, 2015.

[82] Wolfgang, W.: *Brennstoffzellenanlagen*. ISBN: 978-3-662-06170-1, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.

[83] Halinen, M., Thomann, O., Kiviaho, J.: *Experimental study of SOFC system heat-up without safety gas*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 39, S. 552-561, 2013.

[84] Al-Masri, A., Peksen, M., Blum, L., Stolten, D.: *A 3D CFD model for predicting the temperature distribution in a full scale APU SOFC short stack under transient operating conditions*. Applied Energy, vol. 135, S. 539-547, 2014.

[85] Robert, G., Kaiser, A., Batawi, E.: *Structured body for an anode used in fuel cells*. Patent US20030165726 A1, 2003.

[86] Hansen, J., Larsen, P., Mogensen, M., Hendriksen, P.: *Conductive material comprising at least two phases*. Patent US20040081893 A1, 2004.

[87] Fu, Q., Tietz, F., Buchkremer, H. P., Stoever, D.: *Keramische werkstoffkombination für eine anode für eine hochtemperatur-brennstoffzelle*. Patent WO2008003288 A1, 2008.

[88] Keuter, T., Menzler, N. H., Mauer, G., Vondahlen, F., Vaßen, R., Buchkremer, H. P.: *Modeling precursor diffusion and reaction of atomic layer deposition in porous structures*. Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 33, S. 01A104, 2015.

[89] Badenhop, T., Kraus, M., Lis, R., Plümke, M.: *SOFC Brennstoffzelle mit einem externen Dampfreformer*. Patent EP 2219256 A2, 2010.

[90] Li, B. X., Grieves, M. J., Kelly, S. M.: *Anode protection system for shutdown of solid oxide fuel cell system*. Patent US 20140170513 A1, 2014.

[91] England, D., Haltiner, K., Kelly, S., Faville, M.: *Oxygen getters for anode protection in a solid-oxide fuel cell stack*. Patent US20030235752 A1, 2003.

[92] Pastula, M., Smith, J., Chiang, Q. Y. F.: *Fuel cell shutdown with steam purging*. Patent US2011111310 A1, 2011.

[93] Kudo, T.: *Emergency shut down method of high temperature form fuel cell system e.g. solid oxide electrolyte type fuel cell (SOFC) system, involves purging inside of anode chambers of modifier and fuel cell with steam*. Patent JP2009224115-A, 2008.

[94] Hottinen, T., ÅSTRÖM, K., Laitinen, M.: *Method and arrangement for minimizing need for safety gases*. Patent WO 2013001166 A1, 2013.

[95] Anzai, I.: *Method of starting-up solid oxide fuel cell system*. Patent CA 2594394 A1, 2006.

[96] Hottinen, T., Lehtinen, T., GÖÖS, J.: *Method and arrangement to reduce the consumption of safety gas in a fuel cell system*. Patent WO 2010004091 A1, 2010.

[97] Ruokomäki, J.: *Method and arrangement for utilizing recirculation for high temperature fuel cell system*. Patent WO 2013117810 A1, 2013.

[98] Kaupert, A., Schloß, J.: *Betriebsverfahren für ein Brennstoffzellensystem*. Patent DE 102009060679 A1, 2011.

[99] Yang, D., Steinbugler, M., Sawyer, R., Van Dine, L., Reiser, C.: *Procedure for starting up a fuel cell system having an anode exhaust recycle loop*. Patent US 20060093879 A1, 2006.

[100] Baerns, M., Behr, A., Brehm, A., Gmehling, J., Hofmann, H., Onken, U., Renken, A.: *Technische Chemie*. ISBN: 978-3-527-31000-5, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

[101] Gilles, E. D., Holl, P., Marquardt, W.: *Dynamische Simulation komplexer chemischer Prozesse*. Chemie Ingenieur Technik, vol. 58, S. 268-278, 1986.

[102] MathWorks: *Matlab Simulink*. Verfügbar unter: http://de.mathworks.com/products/simulink/ - Aufgerufen am: 05.05.2015.

[103] Gesellschaft, V.: *VDI-Wärmeatlas*. ISBN: 978-3-540-25504-8, Springer-Verlag 2006.

[104] Nagel, F. P., Schildhauer, T. J., Biollaz, S. M. A., Stucki, S.: *Charge, mass and heat transfer interactions in solid oxide fuel cells operated with different fuel gases—A sensitivity analysis*. Journal of Power Sources, vol. 184, S. 129-142, 2008.

[105] Drescher, I.: *Kinetik der Methan-Dampf-Reformierung*. Dissertation, RWTH Aachen, 1999.

[106] Aguiar, P., Adjiman, C. S., Brandon, N. P.: *Anode-supported intermediate-temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell: II. Model-based dynamic performance and control*. Journal of Power Sources, vol. 147, S. 136-147, 2005.

[107] Fang, Q., Blum, L., Peters, R., Peksen, M., Batfalsky, P., Stolten, D.: *SOFC stack performance under high fuel utilization*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 40, S. 1128-1136, 2015.

[108] Zhu, Y., Cai, W., Li, Y., Wen, C.: *Anode gas recirculation behavior of a fuel ejector in hybrid solid oxide fuel cell systems: Performance evaluation in three operational modes*. Journal of Power Sources, vol. 185, S. 1122-1130, 2008.

[109] Huang, B. J., Chang, J. M., Wang, C. P., Petrenko, V. A.: *A 1-D analysis of ejector performance*. International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid, vol. 22, S. 354-364, 1999.

[110] Spurk, J. H., Aksel, N.: *Strömungslehre - Einführung in die Theorie der Strömungen*. ISBN: 978-3-540-389439-7, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.

[111] Zhu, Y. H., Cai, W. J., Wen, C. Y., Li, Y. Z.: *Fuel ejector design and simulation model for anodic recirculation SOFC system*. Journal of Power Sources, vol. 173, S. 437-449, 2007.

[112] Zhu, Y., Jiang, P.: *Geometry Optimization Study of Ejector in Anode Recirculation Solid Oxygen Fuel Cell System*. 6th IEEE Conference on Industrial Electronics and Applications, S. 51-55, 2011.

[113] Marsano, F., Magistri, L., Massardo, A. F.: *Ejector performance influence on a solid oxide fuel cell anodic recirculation system*. Journal of Power Sources, vol. 129, S. 216-228, 2004.

[114] Vincenzo, L., Mads Pagh, N., Søren Knudsen, K.: *Ejector design and performance evaluation for recirculation of anode gas in a micro combined heat and power systems based on solid oxide fuel cell*. Applied Thermal Engineering, vol. 54, S. 26-34, 2013.

[115] SWU Stadtwerke Ulm: *Immer unter Druck: Erdgas ist sauber und sicher*. Verfügbar unter: www.swu.de - Aufgerufen am: 16.06.2015.

[116] Hakala, T.: *Method and arrangement for controlling anode recirculation for fuel cells using a steam jet ejector*. Patent US8580443 B2, 2013.

[117] Werhahn, J.: *Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge*. Dissertation, RWTH Aachen, 2008.

[118] Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., Shaeiwitz, J. A., Bhattacharyya, D.: *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes, Fourth Edition*. ISBN: 978-0-13-261812-0, Prentice Hall, 2012.

[119] Baier, P.: *Praxishandbuch Controlling - Controlling-Instrumente, Unternehmensplanung und Reporting*. ISBN: 978-3-636-03098-6, mi-Fachverlag, 2008.

[120] Europäische Kommission: *eurostat - Statistische Datenbank*. Verfügbar unter: http://ec.europa.eu/eurostat/de/data/database - Aufgerufen am: 24.03.2016.

[121] NEW Konzern: *Wassertarife des NEW Konzern in NRW*. Verfügbar unter: https://www.new.de/wasser/wasserpreise-in-moenchengladbach-und-korschenbroich/ - Aufgerufen am: 24.03.2016.

[122] Lascelles, K., Morgan, L. G., Nicholls, D., Beyersmann, D.: *Nickel Compounds.* In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, ISBN: 9783527306732, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.

[123] Zeyer, B.: *Beitrag zur Kenntnis und Darstellung von Carbonylen der Eisengruppe*. Dissertation, Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, 1956.

[124] BDEW Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V.: *Strompreisentwicklung der Haushalte zwischen 1998 und 2015*. Verfügbar unter: https://www.bdew.de/internet.nsf/id/9D1CF269C1282487C1257E22002BC8DD/$file/150409%20BDEW%20zum%20Strompreis%20der%20Haushalte%20Anhang.pdf - Aufgerufen am: 20.04.2016.

[125] Bundesnetzagentur für Elektrizität, Gas, Telekommunikation, Post und Eisenbahn: *Monitoringbericht 2015*. Bonn, 2016.

[126] Wöhe, G., Döring, U.: *Einführung in die Allgemeine Betriebswirtschaftslehre*. ISBN: 3-8006-2865-1, Franz Vahlen Verlag, 2002.

[127] Chemical Engineering: *Economic Indicators*. Verfügbar unter: http://www.chemeng.queensu.ca/courses/CHEE332/files/CEPCI_2014.pdf - Aufgerufen am: 31.03.2016.

[128] Wechselkurse, M.: *Currency Langzeit- Wechselkursdiagramm von Euro nach US-Doller*. Verfügbar unter: http://www.moneysam.de/diagramm/euro/usdollar/all.htm - Aufgerufen am: 31.03.2016.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand am Institut für Energie- und Klimaforschung - Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) der Forschungszentrum Jülich GmbH.

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten für die Möglichkeit an seinem Institut an einem bedeutenden und spannenden Thema im Bereich zukünftiger Energiesysteme forschen zu können. Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Manfred Wirsum vom Institut für Kraftwerkstechnik, Dampf- und Gasturbinen danke ich für die Übernahme des Korreferats. Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Torsten Dellmann vom Institut für Schienenfahrzeuge und Transportsysteme gilt mein Dank für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Bei meinem Abteilungsleiter Herrn Prof. Ludger Blum bedanke ich mich für die fachliche Unterstützung. Aufgrund seiner Erfahrung und Persönlichkeit war die Arbeit in der Abteilung stets motivierend und interessant. Großer Dank gebührt meinem Gruppenleiter und Bürokollegen Herrn Roland Peters. Er war in fachlichen, methodischen, organisatorischen und persönlichen Fragen immer ansprechbar und stand mir mit konstruktiven Vorschlägen und hilfreichen Diskussionen zur Seite. Seine Erfahrung, Unterstützung und Vertrauen in mich haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ganz besonders bedanke ich mich bei den Kollegen der gesamten SOFC Abteilung und insbesondere bei Herrn Willfried Tiedemann, Herrn Stefan Küpper, Herrn Ingo Hoven und Herrn Rabah Lekehal. Ohne ihre technische Erfahrung und Unterstützung beim Aufbau meiner Versuche wäre die Arbeit in der Kürze der Zeit nicht gelungen. Herrn Robert Deja danke ich besonders für die kritische Durchsicht meiner Arbeit.

Herrn Dr. Norbert Menzler danke ich für die Unterstützung auf meiner ersten Konferenz in Glasgow und der Koordination der informativen SOFC Treffen.

Weiterhin gilt mein Dank allen Doktoranden des IEK-3 für die gegenseitige Unterstützung. Insbesondere danke ich Herrn Dr. Martin Robinius, Herrn Dr. Johannes Keppner, Herrn Dr. Carsten Krupp, Herrn Dr. Sebastian Luhr, Herrn Marco Schleutker, Herrn Philipp Jehnichen, Frau Anne Schulz, Herrn Fabian Scheepers und Frau Dr. Susanne Kuhri für die kulturellen Gespräche am Mittagstisch und die unzähligen Spieleabende.

Mein größter Dank gilt meiner Verlobten Stephanie Jansen, meiner Schwester Julia Eickhoff, meinem Vater Ralph Engelbracht und meiner Mutter Martina Engelbracht. Ihre Unterstützung, Vertrauen und Liebe waren und sind für mich eine große Hilfe im Leben.

Band / Volume 334
Konzeption von Membranmodulen zur effizienten Abtrennung von Kohlendioxid aus Gasgemischen
S. Luhr (2016)
ISBN: 978-3-95806-170-5

Band / Volume 335
Einfluss fehlpassungsinduzierter Spannungsfelder auf den Transportprozess bei ionischer Leitung
J. Keppner (2016), viii, 171 pp
ISBN: 978-3-95806-171-2

Band / Volume 336
Production and Characterization of Monodisperse Uranium Particles for Nuclear Safeguards Applications
A. Knott (2016), A-H, 123, xxviii, xiii pp
ISBN: 978-3-95806-172-9

Band / Volume 337
3D hydrological simulation of a forested headwater catchment: Spatio-temporal validation and scale dependent parameterization
Z. Fang (2016), XVII, 119 pp
ISBN: 978-3-95806-174-3

Band / Volume 338
Influence of Thermomechanical Treatment on High Temperature Properties of Laves Phase Strengthened Ferritic Steels
M. Talík (2016), xxiii, 130 pp
ISBN: 978-3-95806-175-0

Band / Volume 339
Groundwater recharge in Slovenia
Results of a bilateral German-Slovenian Research project
Mišo Andjelov, Zlatko Mikulič, Björn Tetzlaff, Jože Uhan & Frank Wendland (2016)
ISBN: 978-3-95806-177-4

Band / Volume 340
Atomic oxygen derived from SCIAMACHY O(^{1}S) and OH airglow measurements in the Mesopause region
Y. Zhu (2016), 206 pp
ISBN: 978-3-95806-178-1

Band / Volume 341
Diagnostic Mirror Concept Development for Use in the Complex Environment of a Fusion Reactor
A. Krimmer (2016), x, 123 pp
ISBN: 978-3-95806-180-4

Band / Volume 342
Long-Term Measurements of the Radiation Exposure of the Inhabitants of Radioactively Contaminated Regions of Belarus – The Korma Report II (1998 – 2015)
P. Zoriy, H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2016), ca 105 pp
ISBN: 978-3-95806-181-1

Band / Volume 343
Entwicklung und Charakterisierung von Nickel/Gadolinium-Ceroxid-basierten Anoden für die metallgestützte Festoxid-Brennstoffzelle
V. Rojek-Wöckner (2016), XVI, 136 pp
ISBN: 978-3-95806-182-8

Band / Volume 344
Reaction-diffusion modelling of hydrogen retention and release mechanisms in beryllium
M. Wensing (2016), 100 pp
ISBN: 978-3-95806-184-2

Band / Volume 345
Light Management by Intermediate Reflectors in Silicon-based Tandem Solar Cells
A. Hoffmann (2016), 199 pp
ISBN: 978-3-95806-186-6

Band / Volume 346
Design eines hocheffizienten Festoxid-Brennstoffzellensystems mit integrierter Schutzgaserzeugung
M. Engelbracht (2016), 190 pp
ISBN: 978-3-95806-189-7

Weitere ***Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich*** unter
http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp

Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 346
ISBN 978-3-95806-189-7

JÜLICH
FORSCHUNGSZENTRUM