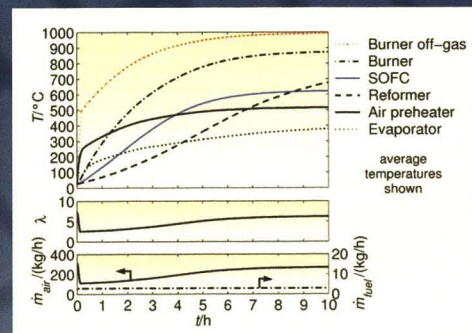
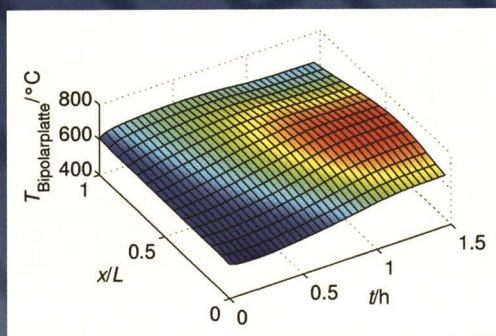
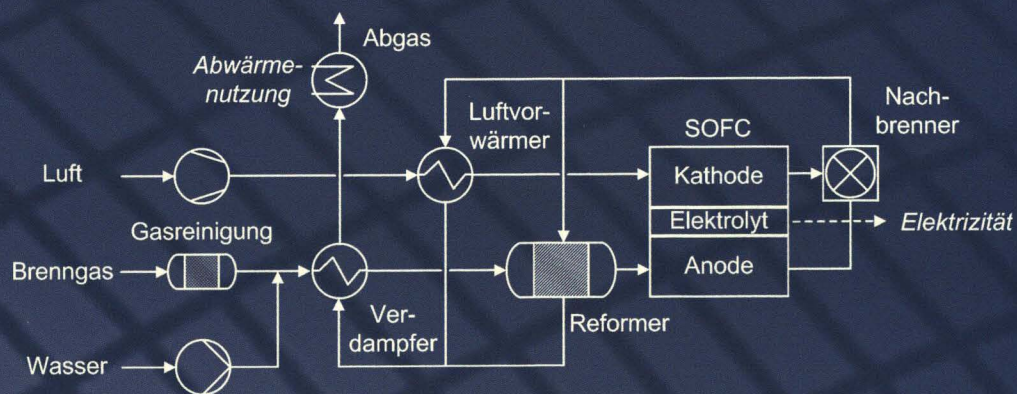




Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens von Kraftwerken mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC)

Matthias Finkenrath



Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band/Volume 44

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 3:
Energieverfahrenstechnik

Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens von Kraftwerken mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC)

Matthias Finkenrath

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band/Volume 44

ISSN 1433-5522

ISBN 3-89336-414-5

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet
über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Herausgeber: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2005

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology Band / Volume 44

D 82 (Diss., RWTH Aachen, 2005)

ISSN 1433-5522
ISBN 3-89336-414-5

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

SIMULATION UND ANALYSE DES DYNAMISCHEN VERHALTENS VON KRAFTWERKEN MIT OXIDKERAMISCHER BRENNSTOFFZELLE (SOFC)

von Matthias Finkenrath

KURZFASSUNG:

Brennstoffzellensysteme mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC) eignen sich besonders für eine hocheffiziente und emissionsarme Energiebereitstellung. Aufgrund der für diesen Brennstoffzellentyp nur sehr begrenzt vorhandenen Betriebserfahrungen ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, eine möglichst verallgemeinerbare dynamische Systemsimulation für SOFC-Kraftwerke zu entwickeln. Auf diese Weise können bereits im Vorfeld des Anlagenbetriebes Wechselwirkungen zwischen Teilsystemen analysiert sowie Strategien für einen ressourcensparenden Betrieb entworfen werden.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Systemsimulation basiert auf einem gemeinsamen generischen Modellansatz für sämtliche Prozesseinheiten. Die Modelldetails der einzelnen Anlagenkomponenten orientieren sich an realen Bauteilen eines am Forschungszentrum Jülich im Aufbau befindlichen 20 kW Brennstoffzellensystems. Vor diesem Hintergrund stehen umfangreiche Messdaten zur Verfügung, mit denen alle entwickelten Komponentenmodelle validiert werden.

Dynamische Systemrechnungen für sämtliche Betriebszustände wie Aufheizen, Anfahren, Nenn- und Teillast sowie eine Außerbetriebnahme bilden den Schwerpunkt der Arbeit. Für den Aufheizvorgang werden in Bezug auf den Energie- sowie Zeitbedarf optimierte Betriebsstrategien ermittelt. Die simulierte Aufheizzeit von Raumtemperatur auf 600 °C liegt für das betrachtete SOFC-System unter den gegebenen Randbedingungen bei mindestens fünf Stunden. Das anschließende elektrochemische Anfahren bis in den Nennlastzustand dauert rund eine Stunde. Wie die Untersuchungen zeigen, lassen sich in der Regel sowohl Lastreduzierungen als auch -erhöhungen unverzüglich durchführen, sofern sich das System nahe seiner Betriebstemperatur befindet. Ein stabiler Betrieb der SOFC-Anlage bei Teillast ist zudem selbst bei geringen Stromdichten möglich. Lediglich für einen mehrstündigen reinen Stand-by-Betrieb muss das System durch Wärmezufuhr auf Temperatur gehalten werden. Mit einem hohen Kühlluftzusatz lässt sich ein Abkühlvorgang im Rahmen einer Außerbetriebnahme derart forcieren, dass alle Systemkomponenten innerhalb eines Tages wieder Umgebungstemperatur erreichen.

Die Berechnungen erfolgen für ein SOFC-System mit separater Bereitstellung von Wasserdampf für die Vorreformierung. Die Simulation einer zusätzlichen Anlagenkonfiguration, in der mittels eines Ejektors Anodenabgas rezykliert wird, zeigt zudem Möglichkeiten einer weiteren Steigerung des Gesamtwirkungsgrades auf.

SIMULATION AND ANALYSIS OF THE DYNAMIC BEHAVIOUR OF SOLID OXIDE FUEL CELL (SOFC) SYSTEMS

by Matthias Finkenrath

ABSTRACT:

Solid oxide fuel cell (SOFC) systems are especially advantageous for a highly efficient and low-emission energy supply. Due to the very limited operating experience with this fuel cell type, the aim of this work is the development of a generalized dynamic system simulation for SOFC power plants. In this way, interactions between subsystems can be analysed before system operation, and resource-saving operating strategies can be developed.

The system simulations presented in this work are based on a common generic modelling concept for all process units. The modelling details are derived from the existing components of a 20 kW fuel cell system, which is currently under construction at Forschungszentrum Jülich. Numerous measurement data are therefore available, and are used to thoroughly validate all component models.

This work is focused on dynamic simulation results for all operating conditions such as heat-up, start-up, nominal and part-load operation as well as shutdown. Operating strategies are thus optimized regarding energy and time requirements. For the SOFC system analysed, simulated heat-up times from room temperature to 600 °C are about five hours under the given constraints. Subsequent electrochemical start-up to nominal load takes an additional hour. As the analysis shows, both load reduction as well as load increase can be performed rapidly if the system is close to its operating temperature. Stable SOFC system operation is possible even at low current densities. Heat input to keep the system on temperature is only required in the case of several hours of pure stand-by operation. During shutdown, all system components can be brought back to room temperature within a day if a high cooling flow is used.

The simulations are carried out for an SOFC system with separate steam production for the reforming unit. Simulation of an additional system configuration, where anode off-gas is recycled, shows the possibility of a further increase in overall system efficiency.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Anlagentechnischer Überblick	5
2.1	Funktionsprinzip der oxidkeramischen Brennstoffzelle und Anforderungen an die Systemtechnik	5
2.1.1	Grundlagen der SOFC	5
2.1.2	Rußproblematik	8
2.1.3	Einfluss von Brenngasverunreinigungen	11
2.1.4	Aufgaben der Abgasnachbehandlung	12
2.1.5	Aufgaben der Luftversorgung	12
2.1.6	Thermomechanische Belastungen	13
2.2	Anlagenkonzepte zur stationären Energieversorgung	14
2.2.1	Grundsätzlicher Aufbau und Kenngrößen zur Charakterisierung	14
2.2.2	Anlagenvarianten	16
2.2.3	Betriebs- und Regelungsstrategien	19
2.3	Stand simulationstechnischer Arbeiten	20
2.3.1	Dynamische Simulation der Netzanbindung	21
2.3.2	Dynamische Simulation des Gesamtsystems	21
2.3.3	Übersichtsdarstellung	23
3	Grundlagen der Anlagensubsysteme	25
3.1	Aufbereitung der Ausgangsstoffe	25
3.1.1	Gasvorwärmung	25
3.1.2	Brenngasreinigung	27
3.1.3	Brenngasbefeuchtung	28
3.1.4	Brenngasreformierung	30
3.2	Nachverbrennung der Reaktionsprodukte	32
3.2.1	Verbrennungstypen und Hilfsgrößen	32
3.2.2	Reaktions- und Zündmechanismen	34
3.2.3	Schadstoffbildung und Flammenlöschung	36
3.2.4	Wärme- und Gasstrahlung	37
3.3	Gasverteilung	38
3.3.1	Druckverluste	38
3.3.2	Verdichter und Pumpen	38
3.3.3	Ejektoren	39
3.4	Wärmeverluste	42

4	Methodik der Modellbildung	45
4.1	Systemtheoretische Grundlagen	45
4.1.1	Strategien zur Modellstrukturierung.....	45
4.1.2	Strukturierung des Brennstoffzellensystems.....	46
4.1.3	Varianten der Modellbildung.....	47
4.2	Modellierung verfahrenstechnischer Reaktoren.....	48
4.2.1	Rührkesselkaskade.....	49
4.2.2	Stoffbilanz	51
4.2.3	Energiebilanz	52
4.3	Programmgestaltung	52
4.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	54
5	Modellierung und Simulation der Anlagenteilkomponenten	57
5.1	Wärmeübertrager	57
5.1.1	Aufbau	57
5.1.2	Wärmeübertragermodell.....	58
5.1.3	Modellvalidierung	59
5.1.4	Simulationsergebnisse	63
5.2	Verdampfer.....	64
5.2.1	Aufbau	64
5.2.2	Verdampfermodell.....	65
5.2.3	Modellvalidierung	69
5.2.4	Simulationsergebnisse	71
5.3	Reformer.....	73
5.3.1	Aufbau	73
5.3.2	Reformermodell.....	73
5.3.3	Modellvalidierung	75
5.3.4	Simulationsergebnisse	77
5.4	Nachbrenner.....	79
5.4.1	Aufbau	79
5.4.2	Nachbrennermodell.....	80
5.4.3	Modellvalidierung	81
5.4.4	Simulationsergebnisse	82
5.5	SOFC.....	83
5.6	Ejektor.....	85
5.6.1	Ejektormodell	85
5.6.2	Simulationsergebnisse	88
5.7	Pumpen und Verdichter.....	90
5.8	Fehlerabschätzung	90

5.9	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	94
6	Dynamische Simulation des Gesamtsystems.....	97
6.1	Basiskonfiguration	98
6.1.1	Aufheizen	98
6.1.1.1	Aufheizen über Verbrennungswärme	100
6.1.1.2	Aufheizen über elektrische Beheizung.....	102
6.1.1.3	Kombiniertes Aufheizen über elektrische Beheizung und Verbrennungswärme.....	104
6.1.1.4	Bewertung der Aufheizstrategien.....	106
6.1.2	Anfahren.....	107
6.1.3	Nennlastfall.....	110
6.1.4	Lastwechsel.....	112
6.1.4.1	Lastreduzierung.....	112
6.1.4.2	Lasterhöhung	117
6.1.4.3	Bewertung des Lastwechselerhaltens.....	122
6.1.5	Stand-by.....	123
6.1.6	Abschalten.....	124
6.2	Konfiguration mit Anodenabgasrückführung.....	125
6.2.1	Nennlastfall.....	125
6.2.2	Lastwechsel.....	126
6.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	128
7	Zusammenfassung und Ausblick	133
8	Literaturverzeichnis	139
9	Nomenklatur	147
10	Anhang.....	151

1 Einleitung und Zielsetzung

Eine sichere und wirtschaftliche Versorgung mit Energie ist von größter Bedeutung für einen hohen Lebensstandard und wirtschaftliches Wachstum. Sie stellt somit eine zentrale Aufgabe einer jeden Gesellschaft dar. Die Umweltverträglichkeit der zur Energieversorgung eingesetzten Technologien erhält dabei einen immer größeren Stellenwert. Beachtliche Erfolge bei der Verminderung von Schadstoffen wie Schwefeldioxid und Stickoxiden im Kraftwerkssektor während des letzten Jahrzehnts tragen diesem Trend Rechnung. Der Anteil der Stromerzeugung an den Kohlendioxidemissionen beträgt jedoch nach wie vor sowohl in Deutschland als auch weltweit rund 40 % [1]. Die überwiegende Mehrheit der wissenschaftlichen Untersuchungen zeigt, dass Kohlendioxid über den so genannten Treibhauseffekt zur Erderwärmung beiträgt. Aus Vorsorgegründen sollte daher eine Reduktion der Kohlendioxidemissionen oberste Priorität erhalten. Dies ist vor dem Hintergrund des bevorstehenden Emissionsrechtehandels innerhalb der Europäischen Union und damit verbundenen möglichen finanziellen Belastungen für Kraftwerksbetreiber zunehmend auch aus ökonomischen Gesichtspunkten von Vorteil.

Bis zum Jahr 2030 wird weltweit eine Verdoppelung des Strombedarfs prognostiziert [1], so dass in absehbarer Zeit eine große Menge an zusätzlichen Kraftwerkskapazitäten erforderlich wird. Allein in Deutschland wird zwischen den Jahren 2010 bis 2020 insbesondere als Ersatz für Altanlagen eine neu zu installierende Kraftwerksleistung von 40 GW, also 40 % des heutigen Kraftwerksparks, benötigt. In der gesamten Europäischen Union wird im gleichen Zeitraum ein Ersatzbedarf von 200 GW erwartet [2].

Derzeit beträgt der Anteil fossiler Brennstoffe an der Stromerzeugung in Deutschland und der Welt über 60 % [1]. Die bevorstehenden Investitionen im Kraftwerkssektor bieten jedoch die Chance, mit hocheffizienten Kraftwerkstechniken die nur begrenzt verfügbaren fossilen Ressourcen zu schonen und zugleich klimapolitischen Herausforderungen gerecht zu werden. Ein sparsamer Umgang mit Rohstoffen ist zudem wünschenswert, um die starke Abhängigkeit der Europäischen Union von Energieimporten zu reduzieren. Auch wenn regenerative Energiesysteme in wachsendem Maße zu einem nachhaltigen Elektrizitätsmix beitragen können, werden dennoch in den kommenden Jahrzehnten fossile Energieträger die breite Basis der Stromversorgung bleiben.

Als Folge der Liberalisierung des Energiemarktes in Deutschland und Europa ist eine zunehmende Dezentralisierung beim Neubau von Kraftwerkskapazitäten zu beobachten. Im Gegensatz zu zentralen Großkraftwerken bieten kleinere dezentrale Systeme auch durch kürzere Planungszeiträume die Möglichkeit, Kraftwerksleistung schrittweise und marktgerecht zuzubauen. Statistisch gesehen steigt außerdem bei vielen verteilten Stromerzeugungseinheiten die Verfügbarkeit, was langfristig zu einer Einsparung von Vorhaltekapazitäten führen kann. Die dezentra-

Die Strom- und Wärmeerzeugung in Anlagen mit Kraft-Wärme-Kopplung ist besonders reizvoll, da in diesen Systemen die mit dem Brennstoff zugeführte Energie besonders gut verwertet wird. Als Folge sinken der Brennstoffbedarf und die spezifischen Kohlendioxidemissionen. Durch den Betrieb in unmittelbarer Nähe des Verbrauchers werden darüber hinaus elektrische Übertragungsverluste minimiert. Kraftwerkskonzepte auf der Basis der oxidkeramischen Brennstoffzelle – kurz SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) – eignen sich zur Kraft-Wärme-Kopplung besonders, da sie in Kombination mit einem hohen elektrischen Wirkungsgrad auch nutzbare Hochtemperaturwärme zur Verfügung stellen können. Neben Anwendungen in der Hausenergieversorgung ist dieser Umstand vor allem für den industriellen Einsatz, etwa zur Bereitstellung von Prozessdampf, von Interesse. Im Gegensatz zu bestehenden konventionellen Techniken erreicht die Brennstoffzellentechnik auch im Teillastbetrieb und bei vergleichsweise kleiner Leistungsgröße hohe Wirkungsgrade. Als besonders kohlenstoffarmer Brennstoff, der über ein weites Versorgungsnetz verfügbar ist, eignet sich derzeit Erdgas besonders gut für die Verwendung in SOFC-Systemen.

Die ausgiebigsten Betriebserfahrungen mit SOFC-Systemen beschränken sich auf Anlagen, die eine röhrenförmige Brennstoffzelle verwenden. Aufgrund von Kostenvorteilen bei der Herstellung wird seit einigen Jahren auch ein alternatives Design auf Basis einer Flachzelle sehr intensiv untersucht. Durch deutliche Entwicklungsfortschritte hat inzwischen auch diese SOFC-Variante ein Stadium erreicht, in dem sie im Rahmen von vollständigen Versuchsanlagen getestet werden kann.

Simulationswerkzeuge können in diesem Zusammenhang helfen, schon im Vorfeld des Anlagenbetriebes wertvolle Erkenntnisse über das Systemverhalten zu gewinnen. So haben stationäre Anlagensimulatoren zur Auslegung einzelner Betriebspunkte bereits eine weite Verbreitung gefunden. Das Zusammenspiel der verschiedenen Systemkomponenten bei dynamischen Vorgängen kann auf diese Weise jedoch nicht untersucht werden. Gerade solche Betriebszustände wie das Aufheizen und Anfahren des Systems oder auch Lastwechsel verlangen jedoch oft besondere Aufmerksamkeit, wenn es darum geht, das System ressourcensparend zu betreiben und gleichzeitig Schädigungen an Teilsystemen zu vermeiden. Während dynamische Systemsimulationen bereits in der Erforschung klassischer Kraftwerkskonzepte einen breiten Einzug erhalten haben, steht eine entsprechende Entwicklung für Brennstoffzellensysteme erst am Anfang. Erschwert wird die Modellierung durch den heterogenen Charakter der einzelnen Anlagenteilsysteme mit starken Wechselwirkungen unterschiedlicher physikalisch-technischer Phänomene innerhalb der Komponenten. Vor allem bei Anlagen mit Hochtemperaturbrennstoffzelle sind einzelne Funktionseinheiten durch stoff- beziehungsweise Energieströme intensiv miteinander gekoppelt, so dass die dynamische Simulation des gesamten Systems eine Herausforderung in Bezug auf die Modellgenauigkeit, numerische Robustheit sowie Rechenzeiten darstellt.

Das vorrangige Ziel dieser Dissertation ist es daher, eine Anlagensimulation für ein SOFC-Brennstoffzellensystem zu erstellen, die auf der Basis aller bedeutenden physikalischen und

chemischen Effekte das dynamische Verhalten der Einzelkomponenten und des Gesamtsystems beschreiben kann. Ein modularer Aufbau, der eine einfache Modifikation des Modells sicherstellt, soll durch ein gemeinsames generisches Komponentenmodell als Grundlage aller Anlagenteilsysteme erreicht werden. Bisher veröffentlichte dynamische Simulationsmodelle für SOFC-Systeme bilden einzelne oder mehrere Systemkomponenten in der Regel nur sehr grob ab. Insofern stellt ein Modellansatz, der die Vorgänge in sämtlichen Teilsystemen detailliert und orts aufgelöst berücksichtigt, eine Neuerung dar. Wesentlich in Bezug auf die Modellgenauigkeit und das Vertrauen in die Simulationsergebnisse ist zudem eine durchgängige experimentelle Validierung der Modelle. Diese spielt in bisherigen Arbeiten oft auch mangels verfügbarer Messdaten meist nur eine untergeordnete Rolle. Über die Modellentwicklung und -validierung hinaus besteht weiterer Bedarf an einer gründlichen Untersuchung des Betriebsverhaltens von SOFC-Systemen, die alle wesentlichen dynamischen Betriebszustände der Anlage umfasst.

Aus den genannten Anforderungen ergibt sich für die vorliegende Arbeit die in Bild 1.1 dargestellte Struktur.

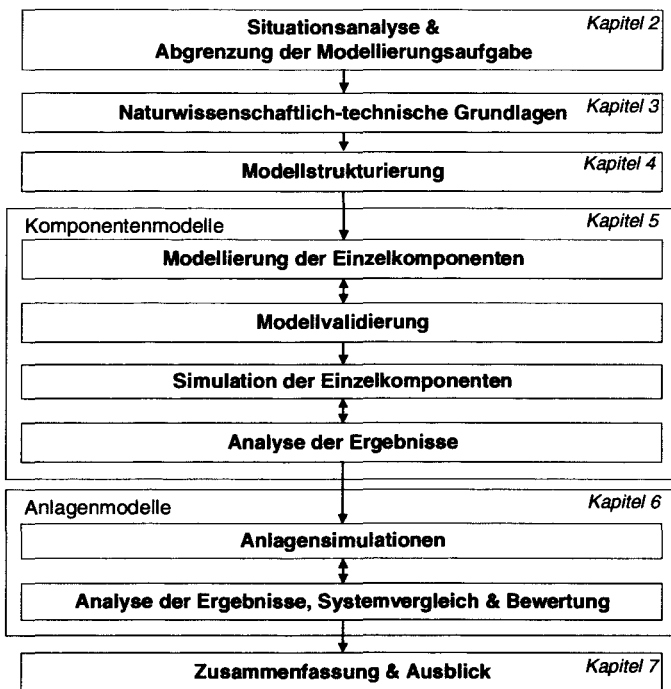


Bild 1.1: Struktur dieser Dissertation.

In Kapitel 2 wird zunächst eine Bestandsaufnahme der wichtigsten Systemkomponenten vorgenommen und deren Funktion für einen einwandfreien Betrieb der SOFC erläutert. Eine Beschreibung unterschiedlicher Anlagenkonzepte verdeutlicht anschließend die Breite der möglichen Systemkonfigurationen. Aus der Vielfalt der möglichen Prozesse werden zwei wesentliche Anlagenkonzepte für die dynamische Systemanalyse ausgewählt. Anhand einer ausführ-

lichen Literaturrecherche wird der derzeitige Wissensstand auf dem Gebiet der dynamischen SOFC-Anlagensimulation erläutert, um im Anschluss besonders lohnenswerte Schwerpunkte für die Modellierung und Simulation auszuwählen.

Die grundlegenden naturwissenschaftlich-technischen Gesetzmäßigkeiten der einzelnen Anlagenteilsysteme werden in Kapitel 3 vorgestellt. Sofern einzelne Teilaufgaben innerhalb des Systems durch unterschiedliche Verfahren erfüllt werden können, werden diese vorgestellt und bewertet.

Kapitel 4 stellt die methodischen Grundlagen für die Modellbildung vor. Der beschriebene verallgemeinerbare Modellansatz ermöglicht es, sämtliche Anlagenkomponenten systematisch zu beschreiben. In diesem Kapitel wird darüber hinaus auch die Struktur des in dieser Arbeit erstellten Simulationsprogramms erläutert.

Danach wird in Kapitel 5 der Modellansatz auf die Systemkomponenten Reformer, Nachbrenner, Verdampfer und Wärmeübertrager angewendet. Für die SOFC beschränkt sich die eigene Modellierungsarbeit auf ein rein thermisches Modell, da für den elektrochemischen Betrieb bereits ein detailliertes Programmmodul vorhanden ist. Dieses wird in die verwendete Simulationsumgebung eingebunden. Die Modelldetails der einzelnen Komponenten orientieren sich an realen Bauteilen für ein Brennstoffzellensystem, das sich derzeit am Forschungszentrum Jülich im Aufbau befindet. Die einzelnen dynamischen Simulationsmodelle werden ausführlich experimentell validiert. Anschließend wird ihr Verhalten über weite Betriebsbereiche simuliert. Die Berechnungen umfassen dabei insbesondere auch Betriebszustände des späteren Anlagenbetriebes, die aufgrund von Einschränkungen bei den Testbedingungen experimentell nicht untersucht werden können.

Die validierten Komponentenmodelle werden schließlich in Kapitel 6 zu zwei verschiedenen Anlagensimulationen zusammengefügt. Als Basisvariante dient ein Verfahrensschema, das der derzeit am Forschungszentrum im Aufbau befindlichen Anlage entspricht. Für diese Konfiguration werden dynamische Betriebszustände wie das Aufheizen, An- und Abfahren, Lastwechsel und der Stand-by-Betrieb untersucht. Die Simulationsergebnisse ermöglichen es, das Leistungsvermögen der Anlage zu charakterisieren sowie besonders günstige Betriebsstrategien zu identifizieren. Zusätzlich wird ein modifiziertes System mit Anodenabgasrückführung berechnet. Die jeweiligen Simulationsdaten für den Nenn- und Teillastbetrieb werden herangezogen, um beide Systemkonzepte miteinander zu vergleichen.

Kapitel 7 fasst die Untersuchungsergebnisse zusammen und bewertet die erstellten Simulationsmodelle. Zudem werden mögliche Anknüpfungspunkte für weiterführende Arbeiten erörtert.

2 Anlagentechnischer Überblick

Brennstoffzellensysteme auf Basis der oxidkeramischen Brennstoffzelle eignen sich hervorragend zur elektrochemischen Umsetzung kohlenwasserstoffhaltiger Brenngase. Bei dieser direkten Umwandlung der in den Brenngasen chemisch gespeicherten Energie in Elektrizität können im Vergleich zu bestehenden Techniken sehr hohe Wirkungsgrade und vernachlässigbare Emissionen erzielt werden. Aus diesem Grund ist der Einsatz von SOFC-Systemen für viele Anwendungen im mobilen und stationären Bereich in den verschiedensten Leistungsklassen überaus attraktiv.

Der Systemtechnik und dort vor allem der Gasaufbereitung kommen für den Betrieb der SOFC eine besondere Bedeutung zu, um die genannten Vorteile vollständig nutzen zu können. Nach einer kurzen Beschreibung des Aufbaus und Funktionsprinzips der SOFC werden daher in diesem Kapitel zunächst die sich daraus ergebenden Anforderungen an die Systemtechnik diskutiert. Im Anschluss werden anhand von Fließbilddarstellungen die grundsätzliche Struktur von SOFC-Anlagen sowie mögliche Varianten der Prozessführung vorgestellt. Die Darstellung beschränkt sich dabei auf den stationären Einsatz von SOFC-Systemen, der auch den Schwerpunkt dieser Arbeit ausmacht.

Eine Literaturrecherche zu den bereits auf diesem Themenfeld durchgeführten Simulationsaktivitäten schließt das Kapitel ab. Dabei wird herausgearbeitet, auf welchen Gebieten der Modellentwicklung sowie der dynamischen Anlagensimulation noch Erweiterungsbedarf vorliegt.

2.1 Funktionsprinzip der oxidkeramischen Brennstoffzelle und Anforderungen an die Systemtechnik

2.1.1 Grundlagen der SOFC

Das zentrale Element einer SOFC bildet ein keramischer Elektrolyt, der meist aus yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid besteht und bei für die SOFC typischen Betriebstemperaturen über 600 °C eine technisch nutzbare Ionenleitfähigkeit aufweist. Auf beiden Seiten des gasdichten Elektrolyten sind poröse Elektroden aufgebracht. Wesentliche Anforderungen an die Elektrodenmaterialien sind eine hohe elektrische Leitfähigkeit sowie eine hohe katalytische Aktivität. Auf der Kathodenseite kommen Mischoxide - häufig ein dotierter Lanthan-Perowskit - zum Einsatz. Wie in Bild 2.1 dargestellt, wird diese Kathodenseite von Luft überströmt. Der Luftsauerstoff wird an der Kathode katalytisch reduziert und die so erzeugten Sauerstoffionen (O^{2-}) können aufgrund von Fehlstellen im Gitter des Elektrolyten zur gegenüberliegenden Anodenseite gelangen. Die Anodenseite besteht üblicherweise aus einem Nickel-Cermet, bei dem Nickel in eine Zirkonoxid-Matrix eingebettet ist. Wasserstoff- oder kohlenmonoxidhaltiges Brenngas reagiert an der

Anode mit den Sauerstoffionen zu Wasser beziehungsweise Kohlendioxid. Die dabei frei werdenden Elektronen können über einen äußeren Stromkreis wieder zurück zur Kathode fließen.

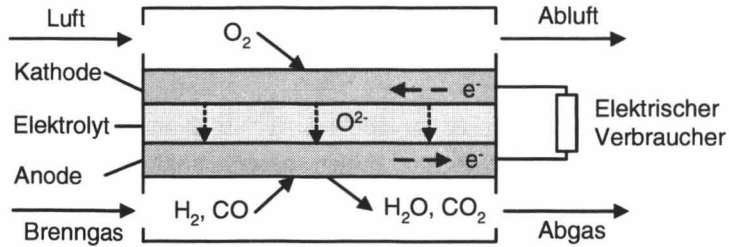
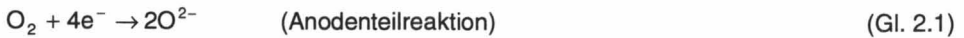


Bild 2.1: Funktionsprinzip der SOFC.

Die Reaktionsgleichungen der anodischen und kathodischen Teilreaktionen lauten:



Als Bruttoreaktionen ergeben sich daraus:



Die maximal durch die Brennstoffzelle gewinnbare elektrische Energie wird durch die freien Reaktionsenthalpien $\Delta_R G$ der beiden Bruttoreaktionen bestimmt. Unter Berücksichtigung der Partialdrücke p_i der Reaktionspartner und der Temperatur T lässt sich daraus für beide Reaktionen die Nernstspannung U_N der Brennstoffzelle berechnen:

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

In dieser Gleichung beschreibt z_e die Anzahl der bei der Reaktion ausgetauschten Elektronen, R die allgemeine Gaskonstante und F die Faraday-Konstante. Der Bezugsdruck p^0 entspricht dem Druck bei Standardbedingungen und beträgt somit 1 bar. Die stöchiometrischen Koeffizienten v_i ergeben sich aus den zugehörigen Reaktionsgleichungen. Die Nernstspannung beschreibt den reversiblen Betriebsfall. Unter Last stellt sich jedoch eine niedrigere Spannung ein, die mit zunehmendem Stromfluss weiter abfällt. Der Spannungsabfall wird einerseits durch ohmsche Verluste η_{Ohm} in Folge von Hemmungen des Elektronen- beziehungsweise Ionen- transports durch die Komponenten hervorgerufen. Zusätzlich bewirken Reaktionshemmungen

durch Diffusionseffekte, Ladungsdurchtritt und vorgelagerte Reaktionen anodische und kathodische Überspannungen, die mit η_A und η_K , bezeichnet werden.

Die tatsächliche Zellspannung U lässt sich somit über folgende Funktion ermitteln:

$$U = U_N - \eta_{Ohm} - \eta_A - \eta_K \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Die geschilderten Überspannungen weisen häufig eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur entsprechend dem Arrhenius-Gesetz auf. Berechnungsansätze für die SOFC können der Literatur entnommen werden [3, pp. 17-21].

Für die SOFC existieren unterschiedliche Bauweisen, die vor allem in ein röhrenförmiges und ein ebenes Zellkonzept unterteilt werden. Die auch als tubular bezeichnete röhrenförmige Ausführung wird maßgeblich von der Firma *Siemens-Westinghouse* entwickelt [4]. An der ebenen beziehungsweise planar ausgeführten SOFC arbeitet dagegen eine größere Zahl an Herstellern. Übersichtsdarstellungen der unterschiedlichen tubularen und planaren Entwicklungslinien sind in der Literatur vorhanden [5, 6].

Die mechanisch stabilisierende Komponente innerhalb der Zelle bietet ein zusätzliches Unterscheidungsmerkmal. So basiert die am Forschungszentrum Jülich entwickelte SOFC auf einem Anodensubstrat als tragendem Bauteil der Zelle. Andere Varianten beziehen ihre Stabilität aus entsprechend belastbar gestalteten Elektrolyten, Kathoden oder zusätzlichen porösen Substraten.

Mehrere Einzelzellen werden zur Erhöhung der Gesamtspannung zu einem Zellstapel, dem so genannten Stack, zusammengeschaltet. Die Reihenschaltung einzelner Zellen geschieht für gewöhnlich mit Hilfe eines elektrisch leitfähigen Interkonnektors beziehungsweise einer Bipolarplatte, die für eine Kontaktierung der einzelnen Zellen untereinander sorgen. Zusätzlich definiert beim planaren Brennstoffzellenkonzept die Bipolarplatte zusammen mit der ebenen Elektrodenfläche die Strömungsquerschnitte für Brenngas und Luft. Bei Betriebstemperaturen von 900 bis 1000 °C werden Bipolarplatten vorzugsweise keramisch ausgeführt. Bei niedrigeren Temperaturen können kostengünstigere metallische Werkstoffe eingesetzt werden.

Das Leistungsvermögen einer Brennstoffzelle kann über die Zellspannung in Form des Last- oder Zellwirkungsgrades η_L beurteilt werden. Er beschreibt das Verhältnis der unter Last abgegebenen Nutzarbeit $W = z_e \cdot F \cdot U$ zur Reaktionsenthalpie der Zellreaktionen $\Delta H = z_e \cdot F \cdot U_{\Delta H}$, wobei $U_{\Delta H}$ auch als Heizwertspannung bezeichnet wird. Daraus ergibt sich die folgende Definition für den Zellwirkungsgrad:

$$\eta_L = \frac{U}{U_{\Delta H}} \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Der Umsatzwirkungsgrad η_u - im Folgenden als Brenngasnutzung bezeichnet - ergibt sich aus dem elektrochemisch umgesetzten Brenngasstrom $\dot{m}_{BG,u}$ und dem zugeführten Gesamtbrenngasstrom \dot{m}_{BG} zu:

$$\eta_u = \frac{\dot{m}_{BG,u}}{\dot{m}_{BG}} \quad (\text{Gl. 2.9})$$

Das Produkt aus Zellwirkungsgrad und Brenngasnutzung definiert den Stackwirkungsgrad $\eta_{st} = \eta_L \cdot \eta_u$, der eine wichtige Größe zur Charakterisierung eines Brennstoffzellen-Stacks darstellt. Der im Brennstoffzellenbetrieb elektrochemisch umgesetzte Brenngasmassenstrom kann mit dem Molekulargewicht des Brenngases M_{BG} und der aktiven Zellfläche A über das Faraday-Gesetz direkt aus der Stromdichte i ermittelt werden:

$$\dot{m}_{BG,u} = \frac{i \cdot A \cdot M_{BG}}{z_e \cdot F} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

2.1.2 Rußproblematik

Im Vergleich zu Niedertemperaturbrennstoffzellen stellt die SOFC deutlich geringere Anforderungen an die Brenngasqualität und ist dadurch in der Lage, eine Vielzahl an gasförmigen Brennstoffen zu nutzen. Grundsätzlich kann sie sogar aufgrund der hohen Betriebstemperatur von über 700 °C direkt mit Kohlenwasserstoffen betrieben werden, ohne diese zuvor in einem externen Reformierungsschritt aufzubereiten. In diesem Fall erfolgt die Reformierungsreaktion, das heißt die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in Wasserstoff und Kohlenmonoxid, innerhalb der Brennstoffzelle. Wasserstoff wird in der SOFC sehr schnell elektrochemisch oxidiert. Der direkte elektrochemische Umsatz von Kohlenmonoxid ist ebenfalls möglich, läuft jedoch deutlich langsamer ab und ist mit höheren Überspannungen verbunden [7]. Mit geeigneten Anodenmaterialien ist es theoretisch auch möglich, Methan direkt elektrochemisch umzusetzen. Erste Versuche hierzu basieren auf keramischen Mischleitern wie cer-dotiertem Zirkonoxid oder dotiertem Titanoxid [8, 9].

Kohlenwasserstoffe der SOFC direkt ohne Vorbehandlung zuzuführen ist problematisch, da unerwünschte Zerfallsreaktionen zur Rußbildung führen können. In diesem Fall blockiert und deaktiviert der entstehende Ruß die Anode. Auch durch die Nickel-Bestandteile in der Elektrode katalysiert, können verschiedene Rußbildungsmechanismen zur Kohlenstoffabscheidung führen. Die genauen kinetischen Vorgänge sind jedoch noch nicht umfassend aufgeklärt. Eine Möglichkeit sich diesem Problem zu nähern ist eine rein thermodynamische Betrachtung, die von dem genauen kinetischen Mechanismus unabhängig ist.

Eine typische Rußbildungsreaktion ist der Zerfall von Kohlenwasserstoffen, der in Gleichung 2.11 am Beispiel von Methan beschrieben ist:



Das thermodynamische Gleichgewicht dieser Reaktion verschiebt sich mit steigender Temperatur deutlich auf die Seite der Produkte. Zwar ist die Reaktion kinetisch gehemmt, jedoch können abgesehen von Katalysatormaterialien auch raue Oberflächen und Kanten die zum Ablauf benötigte Aktivierungsenergie herabsetzen [3, p. 10]. Höhere Kohlenwasserstoffe, die etwa in Erdgas je nach Herkunft bis zu 15 Volumenprozent ausmachen können, zerfallen sogar noch deutlich schneller als Methan [10].

Für Gleichung 2.11 lässt sich bei gegebener Ausgangszusammensetzung thermodynamisch abschätzen, in welche Richtung die Reaktion weiter verlaufen wird. Dies geschieht aufgrund der Kenntnis, dass spontane chemische Vorgänge ein Minimum der Freien Enthalpie der beteiligten Reaktionspartner anstreben. Die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G = (\partial G / \partial \xi)_{p,T}$ beschreibt die Änderung der Freien Enthalpie G mit der Änderung der Reaktionslaufzahl ξ , einem Maß für den Fortschritt einer Reaktion. Für $\Delta_R G < 0$ läuft die Reaktion spontan in Richtung der Produkte, für $\Delta_R G > 0$ dagegen in Richtung der Ausgangsstoffe ab. Im Gleichgewichtszustand wird $\Delta_R G$ zu Null [11, p. 222]. Die Freie Reaktionsenthalpie berechnet sich über das chemische Potential μ der beteiligten Reaktionspartner. Für den Methanzerfall in Gleichung 2.11 erhält man so:

$$\Delta_R G = \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta_R G^\circ + RT \ln \left(\frac{(p_{H_2})^2}{p_{CH_4} p^\circ} \right) + RT \ln a_c \quad (\text{Gl. 2.12})$$

In Gleichung 2.12 bezeichnet $\Delta_R G^\circ$ die Freie Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen, die sich aus tabellierten Werten der Freien Standard-Bildungsenthalpie aller Komponenten berechnen lässt. Mit p° wird der Druck bei Standardbedingungen bezeichnet. Aktivitäten von reinen Festkörpern und somit auch die Aktivität des Kohlenstoffs a_c in Gleichung 2.12 werden vereinbarungsgemäß zu Eins gesetzt, so dass der zugehörige Term in Gleichung 2.12 entfällt [11, p. 225]. Eine Triebkraft zur Rußbildung tritt für den Fall $\Delta_R G < 0$ ein, das heißt falls gilt:

$$\Delta_R G^\circ + RT \ln \left(\frac{(p_{H_2})^2}{p_{CH_4} p^\circ} \right) < 0 \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Über die Definition der Gleichgewichtskonstante K_p

$$K_p = \exp \left(- \frac{\Delta_R G^\circ}{RT} \right) \quad (\text{Gl. 2.14})$$

folgt daraus für die Reaktion des Methanzerfalls als thermodynamische Bedingung für die Abscheidung von Kohlenstoff:

$$K_{p, \text{Methan-Zerfall}} > \frac{(p_{H_2})^2}{p_{CH_4} p^\circ} \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Parallel kann auch über die Boudouard-Reaktion Rußbildung stattfinden, indem Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und Kohlenstoff umgesetzt wird:



Eine analoge Betrachtung der Freien Reaktionsenthalpie für diese Reaktion ergibt hier ein thermodynamisches Potential zur Rußbildung, falls gilt:

$$K_{p,\text{Boudouard}} > \frac{p_{\text{CO}_2} p^\circ}{(p_{\text{CO}})^2} \quad (\text{Gl. 2.17})$$

Da in einem SOFC-System tatsächlich verschiedene Reaktionen parallel ablaufen, muss eine umfassende Untersuchung ihres Simultangleichgewichtes erfolgen. In einer SOFC ist zusätzlich zu den Reaktionspartnern CH_4 , CO , CO_2 und H_2 auch Wasserdampf zugegen, so dass weder Gleichung 2.11 noch 2.16 für sich alleine und unabhängig voneinander betrachtet werden können. Man kann sich dem Problem annähern, indem man zunächst das homogene Reaktionsgleichgewicht untersucht und dann feststellt, ob noch ein Potential für die Kohlenstoffabscheidung besteht. Für in SOFC-Systemen typische Gaszusammensetzungen ergibt die thermodynamische Analyse, dass zur vollständigen Beschreibung der homogenen Gasphase zwei Reaktionsgleichungen benötigt werden. Im vorliegenden Fall sind dies beispielsweise die Reaktion der Methan-Dampfreformierung



sowie die Wasser-Gas-Shift-Reaktion:



Beide Gleichungen werden in Abschnitt 3.1.4 näher erläutert. Aus den Gleichungen 2.18 und 2.19 lassen sich die Gleichgewichtszusammensetzung und das Minimum der Freien Enthalpie zunächst ohne Berücksichtigung von festem Kohlenstoff, also für das homogene Gleichgewicht, ermitteln. Im Anschluss ist zu prüfen, ob ein thermodynamisches Potential für Kohlenstoffbildung vorhanden ist, indem das heterogene Reaktionsgleichgewicht betrachtet wird. Die thermodynamische Analyse zeigt, dass hierzu eine zusätzliche Reaktionsgleichung mit Kohlenstoffbildung, zum Beispiel Gleichung 2.11, berücksichtigt und in das Simultangleichgewicht einbezogen werden muss. Ein thermodynamisches Potential für Kohlenstoffabscheidung besteht, falls für die vorliegenden Reaktionsbedingungen $\Delta_R G < 0$ und somit die partielle Ableitung der Freien Enthalpie nach der Reaktionslaufzahl negativ ist. In diesem Fall sind das thermodynamische Gleichgewicht beziehungsweise das Minimum der Freien Enthalpie noch nicht erreicht.

Das Ergebnis einer entsprechenden thermodynamischen Untersuchung bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken ist in Bild 2.2 für Methan als Brenngas gezeigt. Da von systemtechnischer Seite die Zugabe von Wasserdampf das Problem der Rußbildung entschärfen kann, werden in der Abbildung die Rußbildungsgrenzen als Funktion des Verhältnisses von Wasserdampf und im Brenngas enthaltenen Kohlenstoff aufgetragen. Diese Relation wird kurz als

S/C(steam-to-carbon)-Verhältnis bezeichnet. Demnach kann bei Umgebungsdruck aus thermodynamischer Sicht Rußbildung für sämtliche Temperaturbereiche sicher unterdrückt werden, falls der molare Wasserdampfanteil den Methananteil um den Faktor 1,5 übersteigt. Dieser Wert wird auch von Experimenten bestätigt [12]. In praktisch ausgeführten Anlagen beträgt das S/C-Verhältnis in der Regel mindestens 2.

Den Zerfall von höheren Kohlenwasserstoffen zu Ruß kann bei hohen Temperaturen jedoch auch die Zugabe von Wasserdampf nicht sicher verhindern. Aus diesem Grund muss der SOFC beispielsweise beim Betrieb mit Erdgas ein Vorreformer vorgeschaltet werden, der bei Temperaturen zwischen 300 und 600 °C betrieben wird. Im Reformier reagieren die höheren Kohlenwasserstoffe im Beisein eines Katalysators wie Nickel sehr schnell vollständig zu CO_2 und H_2 .

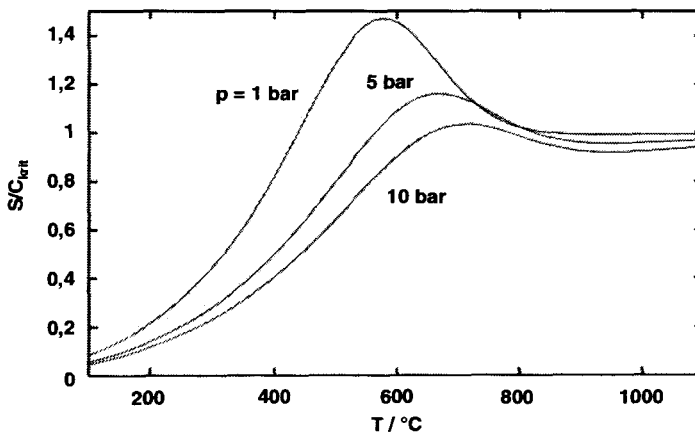


Bild 2.2: Temperatur- und Druckabhängigkeit des kritischen S/C-Verhältnisses [13].

2.1.3 Einfluss von Brenngasverunreinigungen

Fossile oder biogene Brenngase weisen je nach Herkunft neben Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen noch eine Vielzahl weiterer Bestandteile auf. Stickstoff, Wasserdampf oder Kohlendioxid sind für den SOFC-Betrieb unproblematisch, da sie sich inert verhalten oder – wie für den Fall des Wasserdampfes zuvor beschrieben wurde – zur Rußvermeidung beitragen. Überaus kritisch für die Brennstoffzelle sind dagegen im Brenngas enthaltener Schwefel oder Schwefelverbindungen, die in einem Großteil der für den SOFC-Betrieb in Frage kommenden Brennstoffe vorhanden sind. So werden Erdgas schwefelbasierte Odorierungsmittel in einer Größenordnung von bis zu 5 ppm zugesetzt [6, p. 351]. Auch Dieselkraftstoffe, die nach einer Vergasung ebenfalls mögliche SOFC-Brennstoffe sind, weisen in ungünstigen Fällen wie zum Beispiel Schiffsdiesel Schwefelanteile von bis zu 10.000 ppm beziehungsweise 1 Volumenprozent auf [6, p. 16]. Neben ihrem Schwefelanteil erschwert darüber hinaus die Vielzahl an zugesetzten Additiven einen Einsatz flüssiger Kraftstoffe wie Benzin oder Diesel in SOFC-Systemen. Ein typischer Bestandteil von Biogasen ist Schwefelwasserstoff. Die Konzentrationen betragen hier bis zu 2 Volumenprozent [14, p. 417].

Bereits Schwefelanteile kleiner 10 ppm schädigen die SOFC-Anode. Höhere Konzentrationen von 100 ppm führen innerhalb weniger Stunden zur vollständigen Deaktivierung eines Nickelkatalysators [6, p. 16]. Solange keine geeigneten schwefelresistenten SOFC-Katalysatoren zur Verfügung stehen, müssen schwefelhaltige Brenngasbestandteile daher vor dem Eintritt in die Brennstoffzelle auf ein Minimum reduziert werden.

Grenzwerte für weitere Gasverunreinigungen sind in der Literatur für Chlor (< 1 ppm) und Cyanwasserstoff (< 200 ppm) angegeben [14, p. 463]. Von Ammoniak ist dagegen bekannt, dass es sogar als Brennstoff in der SOFC verwendet werden kann [15].

Nickel-Cermet-Anoden dürfen derzeit selbst über kurze Zeiträume nicht höheren Sauerstoffpartialdrücken ausgesetzt werden, da ansonsten der Nickelanteil reoxidiert wird. Die Reoxidation führt neben einer Deaktivierung des Katalysators zu zusätzlichen mechanischen Spannungen und eventuellen Rissen innerhalb des Cermets. Aufgrund dieser mangelnden Redox-Stabilität muss die Brenngaselektrode beim Aufheizen und Abfahren des Systems unter Formiergas gehalten werden. Aus demselben Grund sind im normalen Anlagenbetrieb hohe Brenngasnutzungen über 85 % zu vermeiden. Hohe Brenngasnutzungen führen zu einer Abreicherung des Brenngases am Ende des Gaskanals der SOFC und damit zu einem Abfall der Zellspannung. Sinkt diese sehr stark ab, droht die Reoxidation des Nickels. Über das Oxidationspotential von Nickel und der ungünstigsten Annahme, dass sämtliche Überspannungen an der Anode abfallen, lässt sich eine für einen sicheren Zellbetrieb ohne Reoxidation des Nickels einzuhaltende Mindestspannung von 600 mV abschätzen.

2.1.4 Aufgaben der Abgasnachbehandlung

Um eine Brenngasverarmung am Ende der Brenngaskanals auch bei ungünstiger Gasverteilung zu vermeiden, wird innerhalb der SOFC nicht die gesamte Brenngasmenge umgesetzt. Der elektrochemisch nicht genutzte Brenngasanteil kann verbrannt und das heiße Abgas zur Beheizung weiterer Systemkomponenten genutzt werden. Bei der Verbrennung ist zu beachten, dass insbesondere das im Anodenabgas enthaltene Kohlenmonoxid weitestgehend oxidiert wird, wofür hinreichende Aufenthaltszeiten in der Verbrennungszone sowie ausreichend hohe Verbrennungstemperaturen vorliegen müssen. Für erdgasbetriebene Anlagen mit Feuerungsleistungen kleiner 50 MW gelten derzeit Grenzwerte von 50 mg/m^3 für Kohlenmonoxid. Ferner besteht eine gesetzliche Begrenzung der Stickoxidanteile auf unter $0,2 \text{ g/m}^3$, die jedoch lediglich in Anlagen mit hohen Verbrennungstemperaturen über 1000 °C aufgrund der Bildung von thermischen Stickoxiden relevant wird. Die genannten Emissionswerte beziehen sich auf einen Volumengehalt von 3 % Sauerstoff im Abgas [16].

2.1.5 Aufgaben der Luftversorgung

Kathodenseitig ist von Seiten des Systems eine ausreichende Sauerstoffversorgung sicherzustellen, da ansonsten eine Reduktion der Kathode droht. Im Betriebsfall ist nicht immer eine ideale Gleichverteilung der Luft über den Kanalquerschnitt der SOFC gewährleistet. Als Richt-

wert sollte daher im Betrieb ein auf den umgesetzten Brennstoff bezogener Luftüberschuss λ_u von mindestens 2 gewährleistet werden. Der Luftüberschuss berechnet sich aus dem Quotienten des gesamten Luftmassenstroms \dot{m}_L , der durch die Kathode strömt, und des für den elektrochemischen Umsatz benötigten Luftstroms $\dot{m}_{L,u}$:

$$\lambda_u = \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_{L,u}} \quad (\text{Gl. 2.20})$$

Die der SOFC zugeführte Luftmenge und deren Temperatur beeinflussen wesentlich die Wärmeverteilung innerhalb der einzelnen Zelle und des gesamten Zellenstapels. Üblicherweise wird in allen Lastzuständen der Luftstrom zur Kühlung der SOFC verwendet.

Bei Aufheizvorgängen ist es jedoch auch möglich, die Brennstoffzelle mit heißen Gasströmen konvektiv auf ihre Betriebstemperatur zu bringen. Hier bietet sich die Durchströmung der Kathodenseite mit Abgas oder Luft an. Eine vergleichbare Durchströmung der Anodenseite mit Luft ist derzeit noch nicht möglich, da sie noch eine ungenügende Stabilität gegenüber Redox-Zyklen aufweist.

2.1.6 Thermomechanische Belastungen

Bei sämtlichen Betriebszuständen können thermische Belastungen die mechanische Stabilität der Zelle wesentlich beeinträchtigen. Elektroden und Elektrolyt unterliegen bei Betriebstemperatur in der Regel Vorspannungen. Die Ursache hierfür bilden die Herstellungsverfahren dieser Materialien bei Temperaturen deutlich über 1000 °C, beispielsweise durch Sinterprozesse. Bei diesem hohen Temperaturniveau zum Zeitpunkt der Fertigung sind die Komponenten spannungsfrei. Werden sie jedoch für den normalen Betrieb oder zur Stackmontage auf niedrigere Temperaturen abgekühlt, erzeugen geringfügig unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der gefügten Materialien Vorspannungen. Weitere Vorspannungen ergeben sich bei der Reduktion der Anode, da hiermit eine Materialschrumpfung und Änderungen der elastischen Eigenschaften verbunden sind. Lagerreaktionen – etwa durch eine Fixierung der Zellen mit Glaslot – können diese Effekte zusätzlich verstärken.

Beim Brennstoffzellenbetrieb wird durch die elektrochemische Reaktion in der SOFC Wärme freigesetzt. Innerhalb der Zelle entstehen daher Temperaturgradienten, die ebenfalls zu thermomechanischen Belastungen führen. Diese überlagern sich mit den fertigungsbedingten Vorspannungen. In der Zelle auftretende Reformierungsreaktionen beeinflussen das Temperaturprofil zusätzlich. Durch ihren stark endothermen Charakter führen sie zu einer deutlichen Abkühlung der SOFC am Brenngaseintritt. Umgekehrt können sich besonders heiße Zonen am Lufteintritt der SOFC ergeben, wenn die Brennstoffzelle zum Aufheizen mit sehr heißem Gas durchströmt wird.

Allgemeingültige Aussagen über im SOFC-Betrieb maximal zulässige Temperaturgradienten sind derzeit nur sehr eingeschränkt möglich. Von bestehenden SOFC-Anlagen der tubularen Bauweise sind Aufheizvorgänge von Umgebungstemperatur auf 1000 °C Zelltemperatur inner-

halb von 9,5 und 14 h bekannt. Die mittleren Temperaturgradienten liegen hier bei 1,2 und 1,75 °C/min; vorübergehende Höchstwerte werden mit 3,3 °C/min angegeben [17, pp. 300-304]. Strukturmechanische Simulationen helfen die in der SOFC auftretenden Spannungsverteilungen abzuschätzen. Verallgemeinerbare Aussagen lassen sich derzeit jedoch nur eingeschränkt treffen. Dies liegt einerseits daran, dass die Berechnungsergebnisse stark an konkret vorliegenden Zellgeometrien gebunden sind. Andererseits sind bislang nur unvollständige Informationen über mechanische Eigenschaften für SOFC-Materialien erhältlich [18, 19]. Insgesamt herrscht daher zum Thema thermomechanische Belastungen noch weiterer Forschungsbedarf. Beim Betrieb von SOFC-Systemen sollten bis zur endgültigen Klärung hohe Temperaturgradienten innerhalb der Brennstoffzelle vermieden werden. Aus den bisher bekannten Ergebnissen lassen sich zulässige Temperaturgradienten in der Größenordnung weniger Grad Celsius pro Minute bei instationären Betriebszuständen sowie weniger Grad Celsius pro Millimeter bezogen auf die Zelllänge abschätzen.

2.2 Anlagenkonzepte zur stationären Energieversorgung

2.2.1 Grundsätzlicher Aufbau und Kenngrößen zur Charakterisierung

Für SOFC-Systeme existieren zahlreiche potentielle Einsatzgebiete in unterschiedlichen Leistungsklassen. Denkbar ist die Verwendung in vielen portablen und mobilen Anwendungen, beispielsweise als Batterieersatz wie im Falle der APU (auxiliary power unit) bei Kraftfahrzeugen, oder sogar der Einsatz als Antriebsaggregat für Schiffe.

Für die stationäre Energieversorgung ist die SOFC jedoch besonders geeignet, da sie aufgrund ihres hohen Temperaturniveaus von 700 bis 1000 °C bei gleichzeitiger Nutzung von Elektrizität und Wärme sehr hohe Systemwirkungsgrade erwarten lässt. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich daher auf dieses Anwendungsgebiet für SOFC-Systeme.

Die entsprechende technische Reife vorausgesetzt, sind in der stationären Energieversorgung SOFC-Systeme bis in den MW-Bereich vorstellbar, bei denen auch anspruchsvolle Anlagenkonzepte mit integrierten Gas- oder Dampfturbinenprozessen verwirklicht werden. In näherer Zukunft ist jedoch der Einsatz kleinerer Systeme in häuslichen, gewerblichen oder industriellen Anwendungen wahrscheinlicher. SOFC-Systeme der kW-Klasse können in der Hausenergieversorgung beispielsweise in Ein- oder Mehrfamilienhäusern eingesetzt werden. Die dezentrale Strom- und Wärmebereitstellung in der Größenordnung von 10 kW bis zu mehreren 100 kW ist insbesondere für gewerbliche Anwendungen wie Einkaufszentren oder öffentliche Einrichtungen interessant.

Trotz der im Kontrast zu anderen Brennstoffzellentypen vergleichsweise einfachen Brenngasaufbereitung kommt der Systemtechnik eine große Bedeutung für den SOFC-Betrieb zu. Die Hauptaufgaben der systemtechnischen Komponenten, die einen Großteil des Gesamtvolumens der Anlage ausmachen, sind in Bild 2.3 schematisch anhand eines typischen SOFC-Kraftwerks-

prozesses dargestellt. Die für den reibungslosen Betrieb der SOFC benötigten Anlagenteile werden auch unter der Bezeichnung *Balance of Plant* oder kurz *BoP* zusammengefasst.

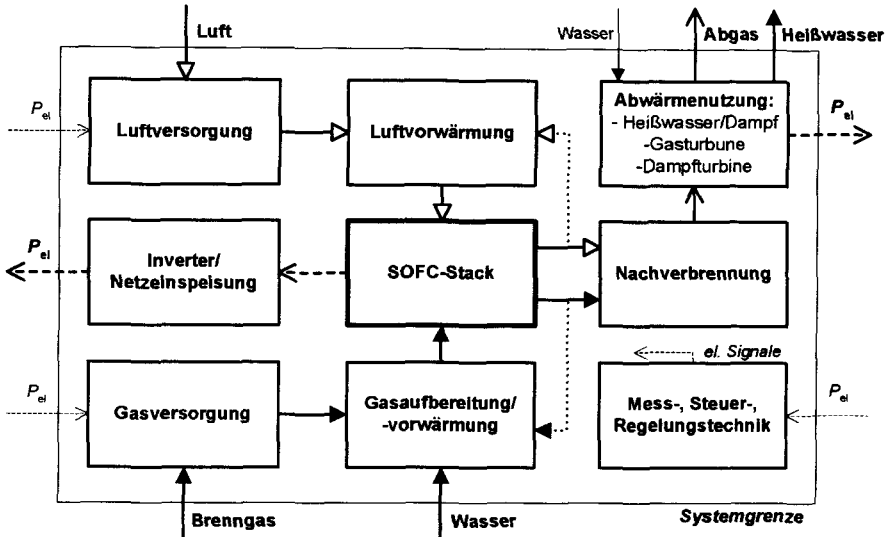


Bild 2.3: Grundsätzlicher Aufbau von SOFC-Kraftwerken (in Anlehnung an [20]).

Im Betrieb müssen dem Brennstoffzellensystem zunächst die benötigten Medien wie Luft, Brenngas und Wasser zugeführt und dort verteilt werden. Die im System herrschenden Druckverluste werden über Lüfter oder Kompressoren überwunden. Sie stellen die einzigen beweglichen Teile innerhalb der Brennstoffzellenanlage dar. Aufgrund des hohen Volumenstroms ist der Luftverdichter zugleich einer der größten Eigenverbraucher innerhalb des Systems. Bevor der Luftstrom der SOFC zugeführt wird, muss er vorgewärmt werden.

Das Brenngas wird zunächst von Gasverunreinigungen wie Schwefel gereinigt. Auf der Brenngasseite reicht bei Verwendung von Erdgas gegebenenfalls der Überdruck aus dem Leitungsnetz für die Verteilung im System aus, so dass keine zusätzliche Verdichtung nötig ist.

Das Brenngas wird anschließend vorgewärmt, was wahlweise über einen separaten Wärmeübertrager, einen beheizten Reformer oder durch Rückführung eines Teils der Kathodenabluft geschehen kann. Die Gasaufbereitung schließt mit dem Reformierungsschritt ab. Für die Dampfreformierung wird Wasser benötigt, das dem Prozess zugeführt und verdampft werden muss.

Es werden üblicherweise höchstens 85 % des Brenngases in der Brennstoffzelle elektrochemisch umgesetzt. Die Gesamtbrenngasnutzung lässt sich auf bis zu 90 % erhöhen, indem das Anodenabgas teilweise rezykliert wird. Zur Rezyklierung bietet sich aufgrund der hohen Betriebstemperaturen der Einsatz eines Ejektors an. Der in der SOFC ungenutzte Brenngasanteil wird zusammen mit der Luft verbrannt und ein Teil der Wärme zur Vorheizung der Gasströme und gegebenenfalls zur Bereitstellung von Wasserdampf verwendet. Die im Abgas verbleibende Energie kann darüber hinaus als Nutzwärme eingesetzt werden. Mögliche Anwendungen sind

hier die Erzeugung von heißem Wasser oder Prozessdampf, sowie in aufwendigeren Systemen die Kopplung mit Gas- oder Dampfturbinenprozessen.

Ein Wechselrichter beziehungsweise Inverter wandelt die von der Brennstoffzelle erzeugte Gleichspannung nach Bedarf in Wechselspannung um. Typische Wirkungsgrade von modernen Invertern liegen bei $\eta_{inv} = 95\%$ [21, p. 8-46]. Ein weiterer wichtiger Systembestandteil ist die Mess-, Regel- und Steuerungstechnik. Formier- beziehungsweise Spülgas muss darüber hinaus bereitgehalten werden, um eine Schädigung der Anode bei An- und Abfahrvorgängen oder bei Störungen zu vermeiden.

Die Güte des im Gesamtsystem ablaufenden Energieumwandlungsprozesses kann über verschiedene Wirkungsgrade charakterisiert werden. Der Stromwirkungsgrad η_I beurteilt den Eigenverbrauch des Systems. Er berechnet sich als Quotient der elektrischen Nutzleistung $P_{el,AC,Netto}$ und der elektrischen Bruttoleistung nach dem Wechselrichter $P_{el,AC,Brutto}$:

$$\eta_I = \frac{P_{el,AC,Netto}}{P_{el,AC,Brutto}} \quad (\text{Gl. 2.21})$$

Der elektrische Anlagenwirkungsgrad η_{el} beschreibt das Verhältnis der verfügbaren elektrischen Nutzleistung zu der über den Brennstoff dem System zugeführten Leistung, die in der Kraftwerkstechnik üblicherweise über den Heizwert ΔH_u ermittelt wird:

$$\eta_{el} = \frac{P_{el,AC,Netto}}{\dot{m}_{BG} \cdot \Delta H_{u,BG}} = \eta_L \cdot \eta_u \cdot \eta_I \cdot \eta_{inv} \quad (\text{Gl. 2.22})$$

Analog berechnet sich der thermische Anlagenwirkungsgrad η_{therm} , indem in 2.22 an Stelle der elektrischen Nutzleistung die verfügbare Wärmeleistung P_{therm} verwendet wird. Der Gesamtwirkungsgrad η_{ges} ist die Summe aus elektrischem und thermischen Wirkungsgrad:

$$\eta_{ges} = \eta_{el} + \eta_{therm} = \frac{P_{el,AC,Netto} + P_{therm}}{\dot{m}_{BG} \cdot \Delta H_{u,BG}} \quad (\text{Gl. 2.23})$$

2.2.2 Anlagenvarianten

Atmosphärisch betriebene SOFC-Systeme erreichen maximale elektrische Wirkungsgrade von 45 bis 50 %. Die Gesamtwirkungsgrade liegen je nach Anlagengröße zwischen 70 und 90 %. Es existieren bereits einige Anlagen dieses Typs. Detaillierte Beschreibungen sind in der Literatur veröffentlicht [6, pp. 380-389]. Hauptgegenstand der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ist ein atmosphärisch betriebenes SOFC-System, das auf einer planaren SOFC basiert. Das System wurde am Forschungszentrum Jülich entwickelt und befindet sich derzeit im Aufbau. Die projektierte elektrische Nennleistung der für Forschungs- und Demonstrationszwecke bestimmten Anlage beträgt 20 kW. Bild 2.4 zeigt den grundsätzlichen Aufbau des Systems. Er entspricht mit wenigen Ausnahmen dem zuvor in Bild 2.3 vorgestellten grundsätzlichen Design eines SOFC-Kraftwerks. Es ist daher davon auszugehen, dass das dynamische Verhalten des untersuchten Systems in wesentlichen Teilen auf anders ausgeführte

SOFC-Kraftwerke übertragbar ist. Besondere Merkmale des mit Erdgas betriebenen Systems in Bild 2.4 sind eine direkte Eindüsung des Wassers in den Brenngasstrom unmittelbar vor dem Verdampfer sowie ein beheizter Vorreformer.

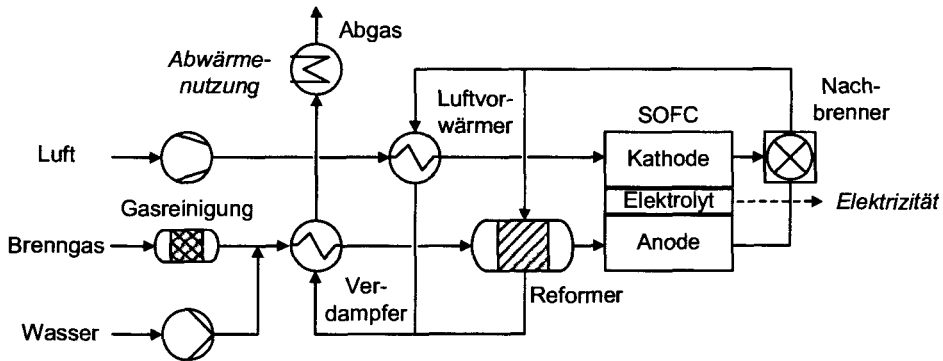


Bild 2.4: Verfahrensschema der untersuchten 20 kW_{el} SOFC-Anlage (Basiskonfiguration).

Bei kleineren Brennstoffzellensystemen wirken sich Wärmeverluste stärker auf den Gesamtwirkungsgrad aus als bei größeren Anlagen. Insofern ist besonders bei diesen Systemen eine hohe thermische Integration der Einzelkomponenten vorteilhaft. In der untersuchten 20 kW SOFC-Anlage wird diesem Umstand durch eine direkte mechanische und thermische Kopplung der heißen Komponenten Rechnung getragen. Wie in Bild 2.5 gezeigt, ergibt sich auf diese Weise ein als Stackmodul bezeichneter hoch integrierter Komponentenstapel, der aus dem SOFC-Stack, einem Nachbrenner, einem Lufterhitzer sowie dem Reformier besteht. Mit diesem Design können aufgrund der hohen thermischen Kopplung der Bauteile Wärmeströme sehr gut zwischen den Komponenten ausgetauscht werden. Eine geringe Gesamtoberfläche trägt in Kombination mit einer guten Isolierung deutlich zur Reduzierung der Wärmeverluste bei.

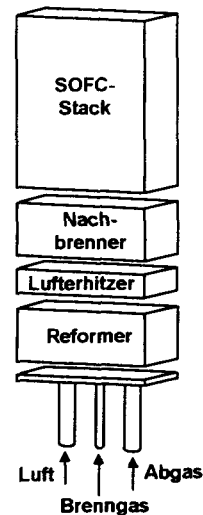


Bild 2.5: Design des integrierten Stackmoduls [22].

Zur Wirkungsgradsteigerung und Systemvereinfachung der in Bild 2.4 dargestellten Basiskonfiguration der 20 kW Anlage kann eine Rückführung der SOFC-Abgasströme beitragen. Für die Rezyklierung von Kathodenabluft und Anodenabgas bieten sich aufgrund der hohen Temperaturen Ejektoren an. Sie enthalten keine beweglichen Teile und sind daher auch unter aggressiven Einsatzbedingungen sehr robust.

Eine Rückführungsvariante besteht darin, einen Teil der Kathodenabluft zu rezyklieren und mit der zugeführten Frischluft zu vermischen. Dadurch reduziert sich zum einen die zur Luftverdichtung eingesetzte Kompressionsarbeit. Da bereits aufgeheizte Luft zurückgeführt wird, verringert

sich zusätzlich die zur Luftvorwärmung benötigte Wärmemenge, was den Luftvorwärmer verkleinert oder sogar überflüssig macht. Nachteilig ist jedoch, dass ein Teil der bei der Luftverdichtung eingesparten elektrischen Energie durch den Druckbetrieb des Ejektors aufgebraucht wird. Der Hauptvorteil der Kathodengasrecycling besteht daher in einem erhöhten thermischen Wirkungsgrad aufgrund geringerer Verluste bei der Luftvorwärmung im System.

Alternativ kann ein Teil des Anodenabgases zurückgeführt und mit frischem Brenngas gemischt werden, bevor es in den Vorreformer strömt. Der Hauptvorteil dieser Variante liegt in der Einsparung eines eigenständigen Verdampfers. Lediglich zum Systemstart wird ein kleiner Dampferzeuger benötigt. In einer Konfiguration mit Anodengasrückführung wird der einmal erzeugte und für die Reformierungsreaktion benötigte Dampf innerhalb des Systems im Kreis geführt und braucht nicht energieaufwendig über fortlaufende Verdampfung von frischem Wasser erzeugt zu werden. Ein um mehrere Prozentpunkte erhöhter thermischer Wirkungsgrad ist ein wesentlicher Effekt dieser Systemführung. Da über das Anodenabgas ebenfalls Wärme zurückgeführt wird, reicht bei dieser Variante unter Umständen ein unbeheizter Vorreformer aus, wodurch die Komplexität dieser Komponente reduziert wird. Zusätzlich lassen sich durch die Rezyklierung eine höhere Gesamtbrenngasnutzung und damit höhere elektrische Wirkungsgrade erreichen. Bei beiden Rezyklierungskonzepten ist der Teillastbetrieb besonders kritisch, da die durch die Rückführung bereitgestellte Wärmemenge zur Luftvorwärmung beziehungsweise für die Reformierungsreaktion ausreichen muss.

Grundsätzlich verspricht die Systemkonfiguration mit Anodenabgasrückführung und unbeheiztem Reformer eine besonders große Prozessvereinfachung und lässt einen deutlich höheren Systemwirkungsgrad im Vergleich zur Basiskonfiguration des 20 kW Systems erwarten. Daher wird in dieser Arbeit zusätzlich auch eine in Bild 2.6 schematisch dargestellte Anlagenvariante mit Anodenabgasrezyklierung untersucht.

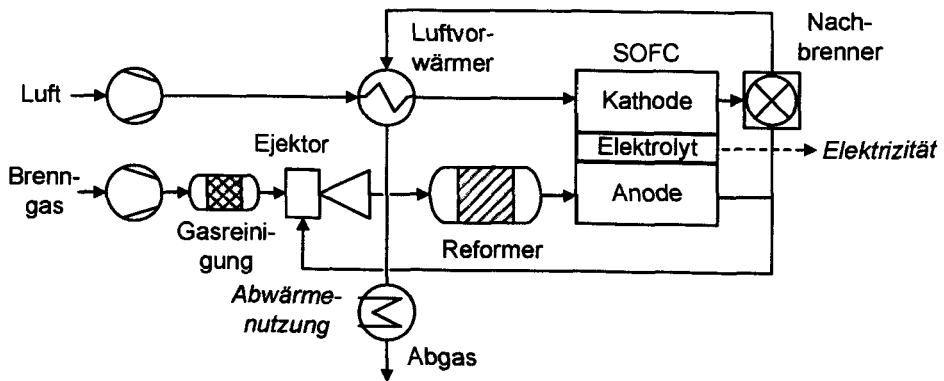


Bild 2.6: Verfahrensschema der 20 kW_{el} SOFC-Anlage mit Anodenabgasrückführung.

Hohe elektrische Wirkungsgrade von 60 bis 70 % könnten zukünftig insbesondere bei größeren SOFC-Systemen über 100 kW Leistung auch durch eine unter Druck betriebene Brennstoffzelle mit nachgeschalteter Gasturbine erreicht werden. Das im Anodenabgas verbleibende Brenngas wird in diesem Fall zusammen mit der Kathodenabluft einem Nachbrenner zugeführt, der als

Brennkammer einer Gasturbine dient. Das unter einem Druck von üblicherweise drei oder mehr bar stehende Abgas wird anschließend in einer Mikrogasturbine entspannt, die mit einem Generator und gegebenenfalls dem Luftverdichter mechanisch gekoppelt ist. Ein Beispiel einer solchen Hybridanlage ist in Bild 2.7 gezeigt.

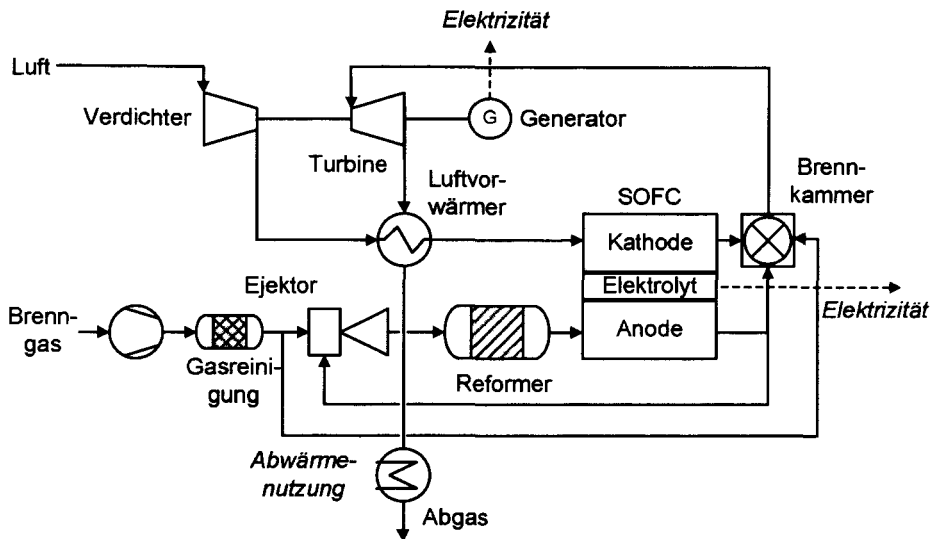


Bild 2.7: Verfahrensschema einer druckbetriebenen SOFC/Gasturbinen-Hybridanlage.

Für den druckaufgeladenen SOFC-Betrieb mit Gasturbine sind eine Vielzahl an Schaltungsvarianten denkbar. Je nach Inbetriebnahmestrategie sind über die in Bild 2.7 gezeigten Systemkomponenten zum Anfahren zusätzliche Brenner notwendig. Der Gasturbinenprozess trägt in der Regel zu rund einem Drittel der elektrischen Gesamtleistung bei. Der elektrische Wirkungsgrad der Gasturbine liegt je nach Leistungsklasse zwischen 20 und 35 %.

2.2.3 Betriebs- und Regelungsstrategien

Unabhängig von der konkreten Ausführung der SOFC-Systeme kommen verschiedene Strategien für den Betrieb der Anlage in Frage. Unterschieden wird hier nach der verwendeten Führungsgröße in eine wärmegeführte und eine stromgeführte Betriebsweise. Während sich die wärmegeführte Fahrweise vorrangig nach dem Wärmebedarf des Versorgungsobjektes richtet, orientiert sich der stromgeführte Betrieb an seinem Bedarf an elektrischer Energie. Ein Sonderfall der stromgeführten Betriebsweise ist der netzgeführte Betrieb, bei dem ein an das Stromnetz angeschlossenes Brennstoffzellensystem zum Ausgleich oder zur Stabilisierung von Netz-anforderungen dient.

Die zuvor getroffene Differenzierung bezieht sich auf die Hauptanforderung an das Gesamtsystem, wahlweise bevorzugt Wärme oder elektrische Leistung zu erzeugen. Im Fall einer angeforderten elektrischen Leistung an das System kann jedoch zusätzlich unterschieden werden, welcher Betriebsmodus für den SOFC-Stack selbst gewählt wird. Die entscheidende Komponente

ist hier der Wechselrichter, der den Verbraucher beziehungsweise das Stromnetz mit der Brennstoffzellenseite koppelt. Verbraucherseitig wechselnde Leistungsanforderungen können je nach Betriebsweise des Wechselrichters auf der Brennstoffzellenseite ebenfalls leistungsführend durch Nachregelung sowohl der Zellspannung als auch des Stroms befriedigt werden. Alternativ kann über die Leistungselektronik des Wechselrichters eine feste Zellspannung bei veränderlichem Strom vorgegeben werden, was als spannungsgeführter Betrieb bezeichnet wird und einer potentiostatischen Fahrweise entspricht. Im galvanostatisch oder ebenfalls als stromgeführt bezeichneten Brennstoffzellenbetrieb wird dagegen der Strom beziehungsweise die Stromdichte als Führungsgröße verwendet, während sich die Zellspannung entsprechend der vorliegenden Randbedingungen wie Stacktemperatur und Gaskonzentrationen einstellt.

Nachteilig beim leistungsführten Betriebsfall ist eine schwierigere Regelung, da sowohl Spannung als auch Strom gleichzeitig verändert werden. Der spannungsgeführte Betrieb hat den Vorteil, dass durch die Vorgabe der Zellspannung deren Abfallen auf unzulässig niedrige Werte, bei denen eine Schädigung der Anode auftritt, unterbunden wird. Beim stromgeführten Betrieb kann über das Faraday-Gesetz direkt die benötigte Brennstoffmenge bestimmt werden. Dies erleichtert die Brenngasregelung und erlaubt eine Betriebsweise bei konstanten Brenngasnutzungen.

Über die Fahrweise der SOFC hinaus müssen Entscheidungen bezüglich des Temperaturmanagements getroffen werden, da in der SOFC unterschiedliche temperaturabhängige Effekte eine Rolle spielen. Thermodynamisch gesehen verbessert sich zwar der elektrochemische Brenngasumsatz bei niedrigeren Temperaturen, und die Alterungsrate der Zellen sinkt. Gegenläufig verhält sich jedoch der Zellwiderstand, der bei höheren Temperaturen niedriger ausfällt. Materialeigenschaften bestimmen zudem zulässige Temperaturobergrenzen, etwa bei Verwendung eines metallischen Interkonnektors. Die Stacktemperatur wird über die Kühlluftmenge eingestellt. Über Kühlluft, die gegebenenfalls auch über einen Bypass am Stack vorbeigeführt werden kann, lässt sich bei Bedarf auch die maximale Nachbrennertemperatur regulieren. Eine ausreichende Brenngasbefeuchtung zur Vermeidung von Rußbildung ist eine zusätzliche Regelungsaufgabe. Das An- und Abfahren der Anlage verlangt zusätzliche regelungstechnische Maßnahmen wie das rechtzeitige Zuführen von Formiergas.

Hybridsysteme erfordern komplexere Regelungsstrategien, da die Lastanforderung und die im System zur Verfügung stehende Brenngasmenge auf SOFC und Gasturbine aufgeteilt werden müssen.

2.3 Stand simulationstechnischer Arbeiten

Für die SOFC wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl an Simulationsmodellen entwickelt, die sich je nach Anwendungsgebiet erheblich in ihrer Komplexität unterscheiden. Sehr detaillierte neuere Modelle basieren häufig auf kommerziellen Strömungssimulationsprogrammen, die um Routinen zur Beschreibung der elektrochemischen Vorgänge erweitert wurden. Auf diese Weise ist es möglich geworden, komplette SOFC-Stacks inklusive der Gaszu- und -abführungen sowohl stationär als auch instationär zu simulieren [3, 23, 24].

Prozesssimulationen vollständiger SOFC-Anlagen, die auf stationären Komponentenmodellen basieren, sind bereits weit entwickelt. Vielfach werden sie zur thermodynamischen Analyse von Hybridsystemen mit SOFC und nachgeschalteter Gasturbine eingesetzt, etwa in [25-29].

Dynamische Simulationen von SOFC-Systemen für die Kraft-Wärme-Kopplung sind deutlich weniger verbreitet. Ein Teil der vorhandenen Studien beschäftigt sich mit der Anbindung von SOFC-Systemen an das Stromnetz und daraus resultierenden Beeinflussungen des Netzes. Die zweite Gruppe der dynamischen SOFC-Anlagensimulatoren betrachtet die systemtechnischen Komponenten und ihre Wechselwirkungen.

2.3.1 Dynamische Simulation der Netzanbindung

Der Schwerpunkt der Arbeiten zur dynamischen Simulation der Netzanbindung von SOFC-Systemen liegt auf der Modellierung des Wechselrichters und anderer Komponenten der Leistungselektronik. Die in der Literatur bekannten Arbeiten beschränken sich in der Regel auf diesen Teil des Gesamtsystems. Üblicherweise berücksichtigen die Simulationsmodelle lediglich eine mit Wasserstoff betriebene Brennstoffzelle und vernachlässigen alle restlichen Systemkomponenten einschließlich der Brenngasbereitstellung. Die verwendeten Simulationswerkzeuge sind *PSS/E* [30] oder *Matlab/Simulink* [31-35]. Die Brennstoffzelle wird in diesen Arbeiten über einfache Kennlinien bei homogener konstanter Zelltemperatur beschrieben. Die Trägheit der Zelle wird oft über Verzögerungsglieder erster Ordnung mit Zeitkonstanten im Sekundenbereich angenähert [31, 32]. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass die Brennstoffzelle wirksam den Lastgang in einem Niederspannungsnetz unterstützen kann [30]. In Kombination mit parallel betriebenen Gasturbinenanlagen können SOFC-Systeme bei geeigneter Leistungselektronik und Regelung auch zur Stabilisierung eines Mittelspannungsnetzwerkes bei Störfällen etwa nach Kurzschlüssen beitragen [33-35].

Wesentlich detaillierter ist eine Arbeit, in der vorrangig das dynamische Verhalten der Leistungselektronik eines bei 1000 °C betriebenen, tubularen SOFC-Systems untersucht wird [36]. Neben einem orts aufgelösten Brennstoffzellenmodell werden zusätzlich weitere Systemkomponenten, etwa zur Brenngasaufbereitung und -nachbehandlung, berücksichtigt. Brennstoffzelle, Systemkomponenten sowie Leistungselektronik werden in unterschiedlichen Programmen wie *Femlab*, *Visual Fortran*, *gPROMS* und *Saber Designer* simuliert. Die Simulation des Gesamtsystems wird von der Software *iSight* koordiniert. Die Untersuchungen zeigen, dass durch die Leistungselektronik bedingte zyklische Stromänderungen mit Schaltzeiten unter 1 ms keine Auswirkungen auf das Verhalten der SOFC besitzen. Lastwechsel über längere Zeiträume führen dagegen zu deutlichen Veränderungen im Temperaturprofil der Zelle. Für einen isoliert betriebenen Wärmeübertrager wird in dieser Arbeit darüber hinaus eine Berechnung des Aufheizverhaltens gezeigt.

2.3.2 Dynamische Simulation des Gesamtsystems

Es existieren mehrere Veröffentlichungen über dynamische Simulationsmodelle, die das Gesamtsystem sowie die gegenseitige Beeinflussungen der Systemkomponenten als Schwerpunkt haben.

Die dynamische Simulation kompletter SOFC-Kraftwerke wird erstmalig in [10, 37] erwähnt, jedoch ohne Modelldetails oder Systemsimulationsergebnisse anzugeben.

Eine weitere Veröffentlichung beschreibt die dynamische Simulation eines Gesamtsystems auf Basis einer planaren SOFC [38]. Die Modelle für sämtliche Komponenten inklusive der SOFC werden über makroskopische Bilanzgleichungen und damit ohne eine örtliche Auflösung der Zustände beschrieben. Solche Modelle werden auch als nulldimensional oder kurz 0-D bezeichnet. Aus den Simulationsergebnissen ziehen die Autoren selbst die Schlussfolgerung, dass dieser Ansatz für eine realistische Anlagensimulation unzureichend ist.

In [39] wird das von [30] entwickelte SOFC-Modell, bei dem eine über die Zelle konstante und zeitlich unveränderliche Temperatur angenommen wird, in die Simulationsumgebungen *Matlab* und *PSS/E* implementiert. In Kombination mit einem Modell für eine Mikrogasturbine wird gezeigt, dass regelungstechnisch gesehen eine Kopplung von SOFC und Gasturbine auch unter wechselnden Lastanforderungen und in Teillast möglich ist.

Eine einheitliche Temperatur über die SOFC-Kanallänge wird auch in [40] vorausgesetzt. Die restlichen Systemkomponenten sind dem Simulationsprogramm *gPROMS* entnommen. Die Simulationsergebnisse weisen nach, dass ein bei unter 800 °C betriebenes planares SOFC-System auch mit Anodengasrückführung stabil bei 50 % Teillast betrieben werden kann. Zusätzlich werden das Aufheizen und die Inbetriebnahme des Systems simuliert. Hierbei wird der SOFC-Stack elektrisch sowie die restlichen Komponenten über heiße Abgase beheizt. Die Simulation ergibt eine Startzeit beginnend vom kalten Systemzustand bis zum 20 kW Vollastbetrieb innerhalb von 47 Minuten. Nach den Rechnungen produziert dabei das System bis auf einen Zeitraum von 10 Minuten mehr Elektrizität als für die Inbetriebnahme inklusive elektrischer Beheizung nötig ist. Diese Schlüsse werden jedoch auf der Basis eines sehr vereinfachten SOFC-Modells getroffen, welches von einer für sämtliche Zellbereiche einheitlichen und zeitlich konstanten Temperatur ausgeht.

Das dynamische Verhalten eines planaren 5 kW SOFC-Systems wird in [41] unter Zuhilfenahme der Software *SimulationX* simuliert. Das SOFC-Modell berücksichtigt lediglich makroskopische Bilanzgleichungen, so dass keine Ortsauflösung der Zustände möglich ist. Für die Reformierungsreaktionen kommt ein einfacher kinetischer Ansatz auf Basis des Arrhenius-Gesetzes zum Einsatz. Die dafür benötigten Parameter entstammen eigenen Messungen. Das Aufheizen des Systems über heiße Abgase und die Inbetriebnahme ist den Simulationsergebnissen zufolge innerhalb von drei Stunden möglich. Zusätzlich wird ein Lastwechsel auf eine nicht näher bestimmte Teillast gezeigt. Dieser Übergang ist nach rund einer halben Stunde abgeschlossen. Unter den bislang veröffentlichten dynamischen SOFC-Anlagensimulationen wird in [42] das detaillierteste Brennstoffzellenmodell eingesetzt. Es handelt sich dabei um ein als quasi-zweidimensional bezeichnetes Modell einer bei rund 1000 °C betriebenen tubularen SOFC, das in *gPROMS* eingebunden ist. Die Gaskanäle werden in diesem Ansatz eindimensional über ein Strömungsrohrreaktormodell beschrieben. Die beteiligten Feststoffe sind axial und radial diskretisiert berücksichtigt. Auch in diesem SOFC-Modell wird für die Methan-Dampf-Reformierung eine der Literatur entnommene Kinetik berücksichtigt. Alle weiteren Systemkomponenten werden über makroskopische Bilanzgleichungen erfasst. Im Vorreformer finden ausschließlich Gleichgewichtsreaktionen statt. Dynamische Simulationsergebnisse sind für einen Sprung von

Volllast auf halbe Last und wieder zurück gezeigt. Die Lastreduzierung ist innerhalb von 100 s möglich. Ebenfalls in 100 s kann die Lasterhöhung zurück in den Nennlastfall durchgeführt werden, wobei zwischenzeitlich hohe Brenngasnutzungen von 95 % erreicht werden. Bei einer Lasterhöhung mit konstant gehaltener Brenngasnutzung von 85 % wird erst nach 1000 s der Volllastzustand erreicht.

2.3.3 Übersichtsdarstellung

Tabelle 2.1 fasst die in der Literatur zugänglichen dynamischen SOFC-Anlagensimulationen zusammen, die ihren Schwerpunkt – im Gegensatz zu Studien der Netzanbindung – auf der Systemtechnik und dem Zusammenspiel der einzelnen Komponenten haben. Zur Beschreibung des Betriebsverhaltens der SOFC sowie der restlichen Systemkomponenten werden vorzugsweise nulldimensionale, also auf makroskopischen Bilanzgleichungen beruhende Modelle verwendet. In zwei Arbeiten werden darüber hinaus Teilkomponenten mit einer detaillierteren Ortsauflösung der Zustände beschrieben.

Tabelle 2.1: Übersicht über dynamische SOFC-Anlagensimulationen.

Ref.	SOFC-Typ /Leistung	SOFC- Temp.	SOFC- Modell	BoP- Modelle	Ref.- kinetik	Exp. Validierung	Simulierte Betriebsfälle	Software
[37]	planar/ 5 kW _{el}	1000 °C	k.A.	k.A.	k.A.	-	Lastwechsel	<i>SpeedUp</i>
[38]	planar/ 100 kW _{el}	1000 °C	0D	0D	SOFC	-	Lastwechsel	<i>SpeedUp</i>
[39]	tubular/ 100 kW _{el}	1000 °C konstant	0D	0D	-	-	Lastwechsel	<i>Matlab/ PSS/E</i>
[40]	planar/ 20 kW	<800 °C	0D	0D	-	-	Aufheizen/ Anfahren bis Nennlastbetrieb	<i>gPROMS</i>
[41]	planar/ 5 kW	750 °C	0D	Ref., WÜ: 1D, sonst 0D	SOFC	SOFC, Reformer	Aufheizen/ Anfahren bis Nennlastbetrieb, Lastwechsel	<i>SimulationX</i>
[42]	tubular/ k.A.	750 °C	1D/2D	0D	SOFC	-	Lastwechsel	<i>gPROMS</i>

Die bestehenden Anlagensimulationen, die zum Teil auch Reformierungskinetiken berücksichtigen, ermöglichen bereits erste Aussagen über das dynamische Betriebsverhalten von SOFC-Systemen. Einen Schwerpunkt der Berechnungen bildet dabei das Lastwechselverhalten. Lastsprünge in den Teillastbetrieb und wieder zurück zur Nennlast werden von mehreren Autoren gezeigt. Die dafür ermittelten Zeitkonstanten reichen von 100 s bis zu einer halben Stunde. In zwei Veröffentlichungen wird zusätzlich die Inbetriebnahme einer SOFC-Anlage betrachtet. Als

Simulationsergebnisse werden für das System Aufheizzeiten von unter einer Stunde und von bis zu drei Stunden genannt.

Den Ansatzpunkt für eine weiterführende Arbeit auf diesem Gebiet bildet die deutliche Erhöhung des Detaillierungsgrades der Simulationsmodelle. Ein wichtiger Bestandteil ist hier die durchgängige orts aufgelöste Beschreibung der Zustände innerhalb der Systemkomponenten. Dadurch lässt sich insbesondere für die SOFC aufgrund der starken Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit von Elektrochemie und Reaktionen eine erhebliche Erhöhung der Simulationsgenauigkeit erwarten. Die örtliche Diskretisierung spielt jedoch auch für weitere Systemkomponenten wie Reformier, Nachbrenner, Verdampfer und Wärmeübertrager eine wichtige Rolle, um präzisere Simulationsergebnisse zu erzielen. Dem starken Einfluss der Reformierungsreaktion auf den Brenngasumsatz und das Temperaturprofil in Vorreformier und SOFC sollte durch die Verwendung einer Reformierungskinetik Rechnung getragen werden.

Um die Verlässlichkeit der Simulationsergebnisse weiter zu erhöhen, ist zusätzlich eine umfangreiche experimentelle Validierung der Simulationsmodelle sowohl für die SOFC als auch die restlichen Systemkomponenten anzustreben.

Mit einem detaillierten und experimentell validierten SOFC-Anlagenmodell ist es dann möglich, über die Betrachtung von Lastwechseln und Aufheizvorgängen hinaus alle im Betrieb eines SOFC-Systems relevanten Zustände zu untersuchen. Die folgenden Betriebszustände erscheinen diesbezüglich besonders interessant:

- Aufheizen der Systemkomponenten,
- (elektrochemisches) Anfahren in den Nennlastbetrieb,
- Lastwechsel in Teillast- oder Überlastbetrieb,
- Leerlaufbetrieb beziehungsweise Stand-by sowie
- Außerbetriebnahme und Abkühlen der Anlage.

3 Grundlagen der Anlagensubsysteme

Im vorherigen Kapitel wurde bereits die Bedeutung der verschiedenen Anlagenteilsysteme für den einwandfreien Betrieb einer SOFC erläutert. Nachfolgend werden die diesen Prozesseinheiten zugrunde liegenden naturwissenschaftlich-technischen Grundlagen aufbereitet. Für jedes Subsystem werden dabei zunächst denkbare Alternativen für den Einsatz in einer SOFC-Anlage vorgestellt. Besonders geeignet erscheinende Prozessvarianten werden anschließend auch im Hinblick auf die spätere Modellierung beleuchtet.

3.1 Aufbereitung der Ausgangsstoffe

Verfahrensschritte zur Aufbereitung der Ausgangsstoffe sind auch innerhalb einer im Vergleich zu anderen Brennstoffzellensystemen relativ anspruchslosen SOFC-Anlage unverzichtbar. In diesem Abschnitt werden die für die Reinigung, Vorwärmung und Verdampfung sowie Reformierung zuständigen Mechanismen näher beschrieben.

3.1.1 Gasvorwärmung

Sowohl Luft als auch Brenngas müssen vor ihrem Eintritt in die SOFC vorgewärmt werden, um zu große thermomechanische Spannungen im Stack zu vermeiden. Zur Vorwärmung der Gase wird im Anlagenbetrieb ein Teil des vom Nachbrenner kommenden heißen Abgasstromes verwendet. Der Energietransfer vom Abgas auf den Luft- beziehungsweise den Brenngasstrom erfolgt über Wärmeübertrager, so dass eine räumliche Trennung der beiden Gasströme vorliegt. Ein direkter Wärmeübertrag durch Vermischung von heißem SOFC-Abgas und dem vorzuwärmenden Gasstrom ist ebenfalls möglich. In diesem Fall können Ejektoren eingesetzt werden, deren Funktion gesondert in Abschnitt 3.3.3 beschrieben wird.

In einem Wärmeübertrager sind die beiden Fluide durch eine feste Wand voneinander getrennt. Die Wärme geht von dem Fluid mit der höheren Temperatur zunächst an die Wand über, wird in dieser weitergeleitet und anschließend an das kältere Fluid abgegeben. Diese Reihenschaltung von Wärmeübergangs- und Wärmeleitungsphänomenen wird als Wärmedurchgang bezeichnet und durch den Wärmedurchgangskoeffizienten k charakterisiert. Der beim Wärmeübergang im stationären Zustand fließende Wärmestrom \dot{Q} ergibt sich mittels der Bezugsfläche A sowie der Temperaturdifferenz der Fluide ΔT zu:

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Für das Beispiel einer ebenen Wand berechnet sich der Wärmedurchgangskoeffizient k aus den Beiträgen der Wärmeübergangskoeffizienten α_i , der Dicke δ_i verschiedener Wandschichten und deren Wärmeleitfähigkeit λ_i nach [43, p. 35] aus:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \sum_i \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_2} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Zur Beschreibung von Wärmeübergängen wird die Nußelt-Zahl Nu verwendet. Sie stellt das Verhältnis aus konvektivem und diffusivem Wärmübergang dar und ist definiert als

$$Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Die charakteristische Länge l entspricht bei Rohren mit Kreisprofil dem Innendurchmesser. Nichtkreisförmige Strömungsquerschnitte werden stattdessen über den so genannten hydraulischen Durchmesser d_h berücksichtigt. Er berechnet sich nach [43, p. 281] mit dem durchströmten Querschnitts A_q sowie dem vom Fluid benetzten Umfang U zu:

$$d_h = 4 \cdot \frac{A_q}{U} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Wärmeübergangskoeffizienten lassen sich außer bei sehr einfachen Strömungen nicht analytisch bestimmen. Stattdessen werden sie in Versuchen ermittelt und für die praktische Anwendung in semi-empirischen Korrelationen in Form der Nußelt-Zahl zusammengefasst. Die Korrelationsgleichungen sind meist Funktionen der Reynolds-Zahl sowie der Prandtl-Zahl. Die Prandtl-Zahl Pr ist eine Stoffeigenschaft und beschreibt das Verhältnis der kinematischen Viskosität ν zur Temperaturleitfähigkeit a des Fluids [43, p. 21]:

$$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Die Reynolds-Zahl Re ist aus der Strömungslehre bekannt und kennzeichnet das Verhältnis der Reibungs- und Trägheitskräfte im Fluid. Sie ist über die Strömungsgeschwindigkeit w definiert als [43, p. 21]:

$$Re = \frac{w \cdot l}{\nu} = \frac{w \cdot l \cdot \rho}{\eta} \quad (\text{Gl. 3.6})$$

Bei Strömungen durch Rohre oder rechteckige Kanäle, wie sie in vielen Wärmeübertrager-Bauformen vorkommen, erfolgt ab kritischen Reynolds-Zahlen von 2300 ein Umschlag von laminarer zu turbulenter Strömung.

Mit Ausnahme von sehr kurzen Rohren ($d/l > 0,1$) stellt sich bei laminarer Strömung sehr schnell ein hydrodynamisch und thermisch ausgebildetes Strömungsprofil ein [44, p. Gb 2]. Der Wärmeübergang einer laminaren, hydrodynamisch ausgebildeten Rohrströmung kann nach [44, p. Gb 2] über die mittlere Nußelt-Zahl wie folgt beschrieben werden:

$$Nu_{lam} = (Nu_1^3 + 0,7^3 + (Nu_2 - 0,7)^3)^{1/3} \quad (\text{Gl. 3.7})$$

mit

$$\text{Nu}_1 = 3,66$$

$$\text{Nu}_2 = 1,615 \cdot \sqrt[3]{\text{Re} \cdot \text{Pr} \cdot d_i / l}$$

Für das Übergangsgebiet sowie den Bereich der turbulenten Rohrströmung gilt für die mittlere Nußelt-Zahl folgender Zusammenhang [44, p. Gb 7]:

$$\text{Nu}_{\text{turb}} = \frac{\zeta / 8 \cdot (\text{Re} - 1000) \cdot \text{Pr}}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{\zeta / 8} \cdot (\text{Pr}^{2/3} - 1)} \cdot \left\{ 1 + \left(\frac{d_i}{l} \right)^{2/3} \right\} \quad (\text{Gl. 3.8})$$

mit

$$\zeta = (1,82 \cdot \log_{10} \text{Re} - 1,64)^{-2}$$

Stoffwerte für alle Berechnungsgleichungen für die Nußelt-Zahl werden bei der Mitteltemperatur des Strömungsmediums bestimmt [44, p. Gb2].

3.1.2 Brenngasreinigung

Brenngase auf Basis fossiler oder biogener Energieträger enthalten in der Regel Schwefelverbindungen, die vor der Verwendung in der Brennstoffzelle vollständig entfernt oder auf sehr geringe Konzentrationen kleiner als 0,1 ppm [45] reduziert werden müssen. Zur Entschwefelung kommen unterschiedliche technische Verfahren in Frage. Bei erhöhten Temperaturen von 350 bis 400 °C läuft die so genannte Hydrodesulfurierung ab. Bei dieser Reaktion werden organische Schwefelverbindungen zusammen mit zusätzlich zugeführtem Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff umgesetzt. Für den vollständigen Umsatz erfordert diese auch als Hydrogenolyse bezeichnete Reaktion einen Katalysator. Üblicherweise werden Katalysatoren auf Basis von Nickel- oder Kobalt-Molybdänoxid eingesetzt [10]. Der erzeugte Schwefelwasserstoff kann in einem Zinkoxid-Bett absorbiert werden:



Die Regenerierung des Zinkoxid-Bettes kann mittels Wasserdampf erfolgen. Als Alternative zu Zinkoxid kommt auch Eisenoxid in Frage [46, p. 22].

Der zur Hydrogenolyse benötigte Wasserstoff kann bereitgestellt werden, indem ein kleiner Teil des Reformats rezykliert wird. Ohne Wasserstoff kommt der *ICI PURASPEC* Prozess [10] aus, der bei einer Temperatur von 350 °C abläuft. In diesem Fall werden die organischen Schwefelverbindungen bei erhöhtem Druck thermisch zu Schwefelwasserstoff aufgespalten. Darüber hinaus sind Katalysatoren bekannt, die organische Schwefelverbindungen und Schwefelwasserstoff bei Raumtemperaturen entfernen [6, p. 352]. In der Literatur wird ferner der so genannte *Sulfatreat*-Prozess genannt. Er basiert auf nicht näher spezifizierten Eisenverbindungen, die auf ein inertes Substrat aufgebracht sind [10].

Entschwefelungsverfahren nach dem Prinzip der Niedertemperaturabsorption benötigen ebenfalls keinen Wasserstoff und basieren häufig auf Aktivkohle oder Molekularsieben. Sie sind in erdgasbetriebenen Brennstoffzellensystemen sehr verbreitet und aufgrund ihrer Kompaktheit insbesondere für kleinere Leistungsklassen besonders geeignet. Bei Verwendung von Aktivkohle kann deren Wirksamkeit durch geeignete metallische Beschichtungen weiter erhöht werden. Eine Regeneration des Materials erfolgt über eine thermische Behandlung [6, p. 352].

3.1.3 Brenngasbefeuchtung

Kohlenwasserstoffe zerfallen bei erhöhten Temperaturen und bilden dabei Ruß, der Zuleitungen verstopfen oder sich auf der Anodenoberfläche ablagern und zu einer Deaktivierung des Katalysators führen kann. Die Reaktionsmechanismen der Rußbildung wurden bereits in Abschnitt 2.1 erläutert. Sie können durch Zugabe von Wasserdampf zum Brenngas, der zudem für die Dampfreformierung des Brenngases benötigt wird, unterdrückt werden. Zwar ist grundsätzlich auch eine trockene Reformierung etwa im Rahmen einer partiellen Oxidation des Brenngases mit Sauerstoff möglich. Wie in Abschnitt 3.1.4 ausführlicher begründet wird, ist dies jedoch mit Nachteilen verbunden, so dass hierauf in bestehenden SOFC-Systemen in der Regel verzichtet wird.

Für den im Brenngas enthaltenen Kohlenstoff muss mindestens die doppelte Stoffmenge an Wasserdampf bereitgestellt werden. Brennstoffzellenprozesse ohne Rezyklierung des Anodenabgases erfordern eine kontinuierliche Dampferzeugung. In der Systemvariante mit Anodenabgasrückführung wird ein Dampferzeuger lediglich zu Beginn des Betriebes benötigt, da im weiteren Verlauf der in der SOFC anfallende Dampf wiederverwertet werden kann.

Verschiedene technische Verfahren eignen sich zur Dampfbereitstellung. Besonders einfach ist die Verwendung eines Dampfkessels, der – idealerweise vom Abgas beheizt – Wasserdampf im Überschuss erzeugt und bei Bedarf an das System abgibt. Nachteilig ist hier, dass mehr Dampf erzeugt als tatsächlich gebraucht wird und bei kleinen Massenströmen eine genaue Regelung der zugeführten Dampfmenge schwierig ist. Die Dampferzeugung durch Entspannung von unter Druck stehendem Wasser kommt ebenfalls in Frage. Ferner ist die Verwendung eines Membranbefeuchters möglich, der jedoch eine genaue Temperaturregelung der Wassermenge erfordert, um den Befeuchtungsgrad des Brenngases exakt einstellen zu können. Die exakte Temperaturregelung bereitet auch bei Aufsättigungsapparaten, bei denen Gas und Wasser in direkten Kontakt gebracht werden, Schwierigkeiten.

Eine Alternative bildet ein Verdampfer, bei dem lediglich die tatsächlich zur Brenngasbefeuchtung benötigte Wasserdampfmenge erzeugt wird. Die Beheizung dieser auch als Komplettverdampfer bezeichneten Apparate kann elektrisch oder über den Abgasstrom erfolgen. Ein Vorteil der Komplettverdampfung ist, dass lediglich die Zuführung von flüssigem Wasser geregelt werden muss, was deutlich einfacher realisierbar ist. Eine elektrische Beheizung des Komplettverdampfers führt aufgrund des hohen Eigenverbrauchs zu einer deutlichen Verschlechterung des elektrischen Systemwirkungsgrades und sollte daher vermieden werden. Eine Ausnahme stellt ein System mit Anodenabgasrückführung dar, bei dem die Verwendung eines zusätzlichen Ver-

dampfers auf den Anfahrvorgang beschränkt bleibt. Im weiteren Betrieb wird hier der in der Brennstoffzelle erzeugte Wasserdampf teilweise zur Brenngasbefeuchtung wieder verwendet. Für den Betrieb eines SOFC-Systems ohne Anodenabgasrecycling sollte die Nutzung der heißen Abgase zur Verdampfung an Stelle einer elektrischen Heizung den Vorzug erhalten. Die Dosierung und Zerstäubung des zugeführten Wassers kann bei kleinen Mengenströmen auch mittels eines Ultraschallverdampfers vollzogen werden. Kostengünstiger und flexibler ist jedoch ein Verdampfer, bei dem das Wasser mit Hilfe von Düsen zerstäubt und in den Brenngasstrom eingesprüht wird. Im beheizten Verdampfer werden dann die feinen Wassertröpfchen verdampft und gegebenenfalls überhitzt. Es kann günstig sein, mehrere Düsen parallel anzuordnen, um über einen weiten Betriebsbereich ein gleichmäßig feines Sprühbild zu erhalten.

Thermodynamisch lässt sich der Befeuchtungsprozess mittels Eindüsung von Wasser in den Brenngasstrom analog zur Theorie der *feuchten Luft* behandeln. Allerdings wird im vorliegenden Fall Brenngas an Stelle der Luft verwendet. Die Wasserbeladung x beschreibt nach [47, p. 215] den Wasseranteil im Gemisch als Massenverhältnis von Wasser und trockenem Brenngas:

$$x = \frac{m_w}{m_{BG}} \quad (\text{Gl. 3.10})$$

Die maximale Menge an Wasserdampf, die vom Brenngas höchstens aufgenommen werden kann, wird über die Wasserdampfbeladung x_s bestimmt. Sie berechnet sich beim Sättigungsdruck von Wasser, p_s , zu [47, p. 216]:

$$x_s = \frac{M_w}{M_{BG}} \cdot \frac{p_s}{p - p_s} \quad (\text{Gl. 3.11})$$

Der Sättigungsdampfdruck von Wasser ist temperaturabhängig und kann über sehr genaue Korrelationsgleichungen beschrieben werden [48, pp. 56]. Für Wasserbeladungen $x \leq x_s$ kann sämtliches Wasser vom Gasgemisch in Form von Wasserdampf aufgenommen werden, ohne dass flüssiges Wasser auskondensiert.

Zusätzlich zu den aus Wärmeübergängen an einphasigen Strömungen bekannten Parametern spielen bei Strömungen mit Phasenumwandlungen auch Größen wie die Verdampfungsenthalpie, die Siedetemperatur oder die Grenzflächenspannung eine Rolle. Darüber hinaus sind auch die Art und Beschaffenheit der Heizfläche von Bedeutung. Aufgrund dieser Vielfalt an Variablen ist es bei Verdampfungsprozessen schwieriger als bei anderen Gebieten der Wärmeübertragung, Berechnungsgleichungen für den Wärmeübergangskoeffizienten anzugeben [43, p. 458]. Zahlreiche Ansätze für spezifische Problemstellungen sind in der Literatur aufgeführt [44, Abschnitt H]. Eine verallgemeinerbare Beschreibung von Verdampfungsproblemen ist nicht möglich. Korrelationsgleichungen, die den in dem in dieser Arbeit betrachteten System eingesetzten Verdampfer charakterisieren, werden in Abschnitt 5.2.2 im Zusammenhang mit der Verdampfermodellierung erläutert.

3.1.4 Brenngasreformierung

Die Reformierung des Brenngases ist über verschiedene Reaktionen möglich, die – mit Ausnahme von sehr hohen Reaktionstemperaturen über 1200 °C – grundsätzlich heterogen katalysiert werden müssen. Theoretisch kann dabei auch vollständig auf eine vorherige Befeuchtung verzichtet werden, etwa indem Methan und höhere Kohlenwasserstoffe mittels Kohlendioxid oxidiert werden [6, p. 343]:



Rußbildung lässt sich in diesem Fall nicht sicher vermeiden. Daher erfordert dieses Verfahren gegenüber Rußablagerungen tolerante Katalysatoren, die nicht verfügbar oder aufgrund ihres hohen Edelmetallgehaltes sehr teuer sind.

Besonders in kleinen Systemen ist die Bereitstellung von Wasserdampf für die Dampfreformierung eine besondere Herausforderung. Als Alternative kommt daher für diese Anwendungen auch die partielle Oxidation als Reformierungsschritt in Frage. Realisierte Reformer für SOFC-Systeme auf Basis der partiellen Oxidation sind in der Literatur beschrieben [49, 50]. Da Luft als Sauerstoffquelle verwendet werden kann, vereinfacht sich die Systemtechnik erheblich. Folgende Reaktionsgleichungen liegen der partiellen Oxidation zugrunde:



Vor allem bei Sauerstoffüberschuss besteht zusätzlich zu den genannten Reaktionen eine Neigung zur Totaloxidation der Brenngase zu Wasser und Kohlendioxid, die in der SOFC nicht elektrochemisch genutzt werden können. Da die Reaktionsgleichungen 3.14 und 3.15 stark exotherm sind, kann keine Abwärme der SOFC genutzt werden. Der Reformierwirkungsgrad – definiert über das Verhältnis der Enthalpien der elektrochemisch verwertbaren Gasströme am Reformeraustritt und der verwendeten Ausgangsstoffe – verschlechtert sich dadurch. Als unmittelbare Folge sinkt auch der elektrische Systemwirkungsgrad. Vorteilhaft ist das stark exotherme Verhalten dagegen beim Anfahren des Systems, da keine Wärmequelle erforderlich ist.

Die endotherm ablaufende Dampfreformierung stellt aufgrund ihres höheren Wirkungsgrades für die meisten SOFC-Systeme die günstigste Variante dar. In Form der autothermen Reformierung kann sie als Sonderfall auch mit der partiellen Oxidation so gekoppelt werden, dass für die Reformierungsreaktion kein Wärmebedarf vorhanden ist. Die grundlegenden Reaktionsgleichungen für die Dampfreformierung von Methan und eines höheren Kohlenwasserstoffs sind:





Industriell ist die Dampfreformierung zur Wasserstoffproduktion bereits sehr weit entwickelt [51, 52]. Die Reaktionen werden üblicherweise über einen Nickel-Katalysator heterogen katalysiert. Kobalt oder Edelmetalle kommen ebenfalls in Frage, sind jedoch kostspieliger. Es ist anhand dieser Reaktionsgleichungen sofort ersichtlich, dass bei diesen Reaktionen deutlich mehr Wasserstoff pro Mol Brenngas erzeugt wird als bei der partiellen Oxidation. Die Reformierungsreaktionen nach Gleichung 3.17 laufen in der Regel überaus schnell und nahezu vollständig ab [51]. Mit steigender Temperatur und sinkendem Druck verschiebt sich bei der Dampfreformierung nach dem Prinzip von *Le Chatelier* das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte. Denselben Effekt hat eine Steigerung des Wasserdampfanteils. Deutlich überstöchiometrische Wasserdampfanteile sind auch zur Vermeidung der Rußbildung erwünscht und fördern darüber hinaus die zusätzliche Produktion von Wasserstoff über die parallel ablaufende Wasser-Gas-Shift-Reaktion:



Einige wenige Experimente liefern Hinweise auf eine kinetische Limitierung der Wasser-Gas-Shift-Reaktion [53]. Die meisten Untersuchungen deuten jedoch darauf hin, dass sich die Reaktion bei den für die Reformierung üblichen Temperaturen im Gleichgewicht befindet [52, pp. 57-58]. Der Umsatz der Shift-Reaktion $\Delta \dot{n}_{\text{Shift}}$ berechnet sich über die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zu [3, p. 24]:

$$K_{p,\text{Shift}} = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(\dot{n}_{\text{CO}_2} + \Delta \dot{n}_{\text{Shift}}) \cdot (\dot{n}_{\text{H}_2} + \Delta \dot{n}_{\text{Shift}})}{(\dot{n}_{\text{CO}} - \Delta \dot{n}_{\text{Shift}}) \cdot (\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta \dot{n}_{\text{Shift}})} \quad (\text{Gl. 3.19})$$

Bei der Methan-Dampfreformierung ist unstrittig, dass kinetische Einflüsse beachtet werden müssen. Eine verallgemeinerte Beschreibung über Reaktionskinetiken erweist sich jedoch als schwierig, da bei üblicherweise verwendeten Katalysatoren eine sehr hohe Abhängigkeit der kinetischen Eigenschaften von der Materialstruktur vorliegt [54].

Für Reformierungstemperaturen über 700 °C, wie sie typischerweise innerhalb der SOFC anzutreffen sind, finden sich mehrere Reformierungskinetiken für Nickel-Zirkonoxid als Katalysator. Die spezifischen Unterschiede einiger dieser Kinetiken werden in [55] diskutiert. In [56] wird eine Formalkinetik für ein Anodensubstrat vorgeschlagen, die mit Messwerten im Temperaturbereich von 700 bis 940 °C erstellt wurde. Dieser Ansatz hat in der SOFC-Modellierung weite Verbreitung gefunden. Die Umsatzrate des Methans \dot{i}_{CH_4} berechnet sich demnach über ein Arrhenius-Gesetz zu:

$$\dot{i}_{\text{CH}_4} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot p_{\text{CH}_4,w} \quad (\text{Gl. 3.20})$$

Die Aktivierungsenergie wird mit $E_a = 82 \text{ kJ/mol}$ und der präexponentielle Faktor mit $k_0 = 4274 \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ bar s})$ angegeben. Der Methanpartialdruck an der Wand $p_{\text{CH}_4,w}$ weicht ledig-

lich bei sehr großen Brenngaskanälen signifikant vom Partialdruck in der Hauptströmung ab. In diesem Fall kann zusätzlich der Diffusionseinfluss über ein Stoffübergangsgesetz analog zum Wärmeübergang in der Kanalströmung berücksichtigt werden [56, p. 23]. Zur Abschätzung des Diffusionseinflusses über den Kanalquerschnitt kann die Damköhler-Zahl Zweiter Art Da verwendet werden. Sie kennzeichnet das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Stoffübergangshemmung zu der mit maximaler Stoffübergangshemmung und wird nach [57, pp. 112] ermittelt über:

$$Da = \frac{k}{\beta \cdot a} \quad (\text{Gl. 3.21})$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist in Gleichung 3.21 mit k angegeben, der gasei-tige Stoffübergangskoeffizient mit β , und a beschreibt die spezifische äußere Katalysatoroberfläche. Für Reaktionen erster Ordnung wie die Methan-Dampf-Reformierung kann die Damköhler-Zahl sehr einfach berechnet werden [57, pp. 115]. Die effektive Reaktionsrate mit Berücksichtigung der Diffusionshemmung ergibt sich dann aus der ohne Diffusionseinfluss berechneten Reaktionsrate durch Multiplikation mit dem so genannten externen Wirkungsgrad η_{ext} :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{\dot{r}_{\text{eff}}}{\dot{r}} = \frac{1}{1 + Da} \quad (\text{Gl. 3.22})$$

Um zu gewährleisten, dass der Methan-Umsatz nur bis zum thermodynamischen Gleichgewichtszustand ablaufen kann, muss die aus Gleichung 3.20 berechnete Reaktionsrate zusätzlich mit dem folgenden Term multipliziert werden:

$$f_{\text{Eq}} = \left(1 - \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_p} \right) \quad (\text{Gl. 3.23})$$

3.2 Nachverbrennung der Reaktionsprodukte

Da der elektrochemische Umsatz innerhalb der SOFC unvollständig ist, sind im Anodenabgas abgesehen von Wasserdampf und Kohlendioxid auch brennbare Bestandteile wie Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Spuren von Methan enthalten. Diese Brenngase sind in Verbindung mit Luftsauerstoff hoch entzündlich und zum Teil schädlich und können daher nicht direkt an die Umwelt abgegeben werden.

3.2.1 Verbrennungstypen und Hilfsgrößen

Üblicherweise werden diese brennbaren Bestandteile daher durch eine Nachverbrennung in unproblematischere Komponenten umgewandelt. Die in einem erdgasbetriebenen SOFC-System in Frage kommenden Verbrennungsreaktionen sind:





Als Oxidationsmittel bieten sich im Betrieb die Kathodenabluft der SOFC oder gegebenenfalls zusätzlich zugeführte Luft an.

Um den Verbrennungsvorgang zu charakterisieren, ist es zunächst nützlich, zwischen grundlegenden Verbrennungstypen zu unterscheiden (Tabelle 3.1), da sie einen bedeutenden Einfluss auf die Flammenform und die Verbrennungseigenschaften haben.

Tabelle 3.1: Grundsätzliche Verbrennungstypen.

Mischungstyp	Strömungstyp
vorgemischt	laminar
vorgemischt	turbulent
nicht-vorgemischt	laminar
nicht-vorgemischt	turbulent

Bei einer vorgemischten Verbrennung werden Brennstoff und Oxidationsmittel zuerst gemischt und dann verbrannt. Laufen die beiden Prozesse gleichzeitig ab, spricht man dagegen von einer nicht-vorgemischten Verbrennung. Zusätzlich werden Verbrennungsreaktionen nach der vorliegenden Strömungsform unterteilt, die anhand der Reynolds-Zahl nach Gleichung 3.6 bestimmt werden kann.

Das Mischungsverhältnis zwischen Brennstoff und Luft wird durch die Luftzahl λ beziehungsweise das Äquivalenzverhältnis Φ in Bezug auf die für eine stöchiometrische Verbrennung mindestens benötigte Luftmenge m_L^{min} beschrieben:

$$\lambda = \frac{1}{\Phi} = \frac{m_L}{m_L^{\text{min}}} \quad (\text{Gl. 3.28})$$

Luftzahlen von $\lambda < 1$ charakterisieren fette, Luftzahlen von $\lambda > 1$ magere Verbrennungen. Für $\lambda = 1$ liegt ein stöchiometrisches Verhältnis vor.

Turbulente Verbrennungsvorgänge sind überaus komplex. Sie werden insbesondere dann eingesetzt, wenn eine sehr intensive Verbrennung auf kleinstem Raum benötigt wird. Schnelle Fluktuationen von Geschwindigkeiten, Dichte, Temperatur und Zusammensetzung und stark nichtlineare physikalisch-chemische Zusammenhänge kennzeichnen turbulente Verbrennungsprozesse. Selbst überaus detaillierte mathematische Modelle sind daher nur eingeschränkt in

der Lage, die in einer turbulenten Verbrennungszone ablaufenden Vorgänge zu beschreiben [58, p. 179]. Umfassende Ausführungen zu diesem Thema sind in der Literatur zu finden [59].

Laminare Verbrennungsprozesse lassen sich oft über geeignete Vereinfachungen annähern. So existieren beispielsweise für vorgemischte Flammen Korrelationsgleichungen, um für unterschiedliche Gaszusammensetzungen, Drücke und Temperaturen die Flammgeschwindigkeit zu bestimmen. Nicht-vorgemischte Flammen sind schwieriger zu erfassen, da sich die Verbrennungszone über einen weiten Mischungsbereich zwischen dem reinen Brenngas einerseits und dem reinen Oxidationsmittel andererseits bewegt. Insofern finden sowohl eine fette Verbrennung auf der Brenngasseite und eine magere auf der Luftseite statt. Die eigentliche Flammenfront ist in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung zu erwarten.

Die adiabate Flammentemperatur T_{ad} beschreibt den Grenzfall einer Verbrennungsreaktion, bei dem sämtliche freigesetzte Energie zum Aufheizen eines geschlossenen, adiabaten Systems verwendet wird. Sie berechnet sich nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik über die Erhaltung der spezifischen Enthalpie h von unverbranntem Frischgas (Index 0) und Abgas mit den Massenanteilen $w_i = m_i/m$ der Einzelkomponenten aus [58, p. 50]:

$$h_0 = \sum_i w_{i0} \cdot h_{i0} = \sum_i w_i \cdot h_i = h \quad (\text{Gl. 3.29})$$

mit

$$h_{i0} - h_i = \int_{T_0}^{T_{ad}} c_{p,i} dT$$

Praktisch lässt sich die adiabate Flammentemperatur aus Gleichung 3.29 mittels Intervallschachtelung ermitteln, wenn die Ein- und Ausgangszusammensetzungen und die Eintrittstemperatur bekannt sind.

3.2.2 Reaktions- und Zündmechanismen

Das Reaktionsgleichgewicht von Verbrennungsreaktionen liegt bei üblichen Reaktionsbedingungen in der Regel deutlich auf der Seite der Produkte. Ein vollständiger Umsatz der Brenngase ist allerdings nur dann zu erwarten, wenn die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktionen wesentlich schneller als die Geschwindigkeit der Strömung und der molekularer Transportprozesse ist. Eine möglichst lange Aufenthaltszeit der Brenngase im Verbrennungsraum wirkt sich diesbezüglich günstig aus. Ein Maß für die Aufenthaltszeit ist die mittlere hydrodynamische Verweilzeit τ , die sich über den mittleren Gasvolumenstrom \dot{V} sowie das durchströmte Gesamtvolumen V abschätzen lässt:

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad (\text{Gl. 3.30})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Verbrennungsreaktionen können über Reaktionskinetiken ähnlich der in Abschnitt 3.1.4 angegebenen Reaktionskinetik für die Dampfreformierung bestimm-

mt werden. Eine Besonderheit bei Verbrennungsreaktionen ist jedoch, dass selbst einer Verbrennung von einfachen Kohlenwasserstoffen überaus umfangreiche Reaktionsmechanismen zugrunde liegen. Aufgrund der komplexen Wechselwirkungen müssen diese zur Berechnung von Verbrennungsvorgängen berücksichtigt werden. Die Verwendung einfacher Formalkinetiken, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit von den Ausgangskonzentrationen der Hauptkomponenten wie Wasserstoff und Sauerstoff abhängt, ist daher nicht ohne weiteres möglich. Für eine aussagekräftige Beurteilung der Reaktionen müssen stattdessen detaillierte Radikalkettenreaktionen berücksichtigt werden.

Das Prinzip der Radikalkettenreaktionen soll anhand der Wasserstoffverbrennung erläutert werden. Diese läuft in der Realität nicht direkt nach der Bruttoreaktionsgleichung 3.24 ab, sondern über Elementarreaktionen mit den reaktiven Teilchen H, O und OH als Zwischenprodukten. Die Teilschritte des Reaktionsmechanismus sind in Tabelle 3.2 angegeben. In den Gleichungen werden für einzelne Reaktionen benötigte Stoßpartner, die sich bei der Reaktion selbst nicht verändern, mit M bezeichnet.

Tabelle 3.2: Wichtigste Elementarreaktionen der Wasserstoffverbrennung [58, p. 117].

$H_2 + O_2 \leftrightarrow 2OH\cdot$	Ketteneinleitung	(Gl. 3.31)
$OH\cdot + H_2 \leftrightarrow H_2O + H\cdot$	Kettenfortpflanzung	(Gl. 3.32)
$H\cdot + O_2 \leftrightarrow OH\cdot + O\cdot$	Kettenverzweigung	(Gl. 3.33)
$O\cdot + H_2 \leftrightarrow OH\cdot + H\cdot$	Kettenverzweigung	(Gl. 3.34)
$H\cdot \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2$	Kettenabbruch (heterogen)	(Gl. 3.35)
$H\cdot + O_2 + M \leftrightarrow HO_2 + M$	Kettenabbruch (homogen)	(Gl. 3.36)

Für die Verbrennung eines als SOFC-Abgas typischen Gemisches aus den Brenngasen H_2 , CO, CH_4 sowie Inertgasen sind einschließlich der in Tabelle 3.2 genannten Reaktionen fast 40 Elementarreaktionen erforderlich. Diese stellen die bedeutendsten Reaktionen des vorliegenden Verbrennungssystems dar. Darüber hinaus sind in der Literatur eine Vielzahl weiterer Elementarreaktionen für andere Brenngaskomponenten bekannt [60]. Die Teilreaktionen für die Verbrennung von H_2 , CO und CH_4 sowie die dazugehörigen kinetischen Parameter sind im Anhang aufgeführt. Bruttoreaktionskinetiken für die Gleichungen 3.24 bis 3.27 haben aufgrund der hohen Druck- und Temperaturabhängigkeit der Elementarreaktionen nur eine begrenzte Aussagekraft, so dass zur Ermittlung der Reaktionskinetik – sofern keine Messdaten vorliegen – auf diese ausführlichen Reaktionsmechanismen zurückgegriffen werden muss [61, p. 84]. Dies führt mathematisch zu einem System gewöhnlicher Differentialgleichungen. Ergeben die Berechnungen im Vergleich zur Verweilzeit sehr schnelle Reaktionen, so kann die Verbrennung nach dem Konzept der *unendlich schnellen Chemie* [58, p. 146] als vollständiger Umsatz entsprechend der Bruttoreaktionsgleichungen 3.24 bis 3.27 angenommen werden. In diesem Fall vereinfacht

sich die Berechnung erheblich, indem zum Beispiel die Abgaszusammensetzungen sofort mit Hilfe der Bruttoreaktionsgleichungen bestimmt werden können.

Die Zündbarkeit eines Brenngas-Luft-Gemisches hängt von vielen Parametern ab. In der Literatur sind untere und obere Gemischkonzentrationen bei Normbedingungen angegeben, innerhalb derer ein zündbares Gemisch vorliegt [62] (Tabelle 3.3). Mit steigender Temperatur lässt sich dabei oft eine Aufweitung des Zündbereiches erkennen [63]. Oberhalb der Zündtemperatur zündet ein zündfähiges Gemisch von selbst. Liegt die Gemischtemperatur unterhalb der Zündtemperatur, so muss zur Zündung eine Mindestzündenergie aufgebracht werden. Die Zündgrenzen sind oft komplexe Funktionen der Zusammensetzung, des Druckes und der Gemischtemperatur. Für die Knallgasreaktion sowie Kohlenwasserstoff-Luft-Systeme sind diese Zusammenhänge detailliert untersucht [64, 65].

Tabelle 3.3: Zündgrenzen für brennbare SOFC-Abgase in Luft (bei Normbedingungen) [66].

	Zündtemperatur [°C]	Untere Zündgrenze [mol-%]	Obere Zündgrenze [mol-%]
Wasserstoff	560	4	75
Methan	595	5,4	15
Kohlenmonoxid	605	12,5	74

3.2.3 Schadstoffbildung und Flammenlöschung

Die Stickoxidbildung spielt bei Brennstoffzellensystemen eine untergeordnete Rolle, solange die Verbrennungstemperatur unterhalb von 1000 °C gehalten wird und der Stickstoffanteil im Brennstoff gering ist.

Rußbildung kann grundsätzlich in einem Temperaturbereich von 1000 bis 2000 K auftreten. Messungen zeigen jedoch, dass Ruß vorrangig in brennstoffreichen Gemischen ($C/O > 0,5$) und bei Umgebungsdruck erst über 1400 K gebildet wird [58, p. 289]. In SOFC-Systemen liegt bei der Nachverbrennung von Anodenabgasen mit abgereicherter Kathodenabluft jedoch meist ein deutlicher Sauerstoffüberschuss vor, weswegen keine Rußbildung zu erwarten ist.

Eine lokale Flammenlöschung in der Verbrennungszone kann jedoch bewirken, dass Kohlenwasserstoffe nicht vollständig verbrannt werden. In der Nähe kalter Wände ist beispielsweise eine Flammenlöschung möglich. Bei nicht-vorgemischten Gegenstromflammen führen zu hohe Anströmgeschwindigkeiten der Luft dazu, dass die Flamme zunächst gestreckt und anschließend ausgeblasen wird [58, p. 215]. Alternativ kann bei zu hohen Brenngasgeschwindigkeiten die Flamme abheben und schließlich abreißen. Im Gleichstrombetrieb gibt ein Vergleich der Strömungsgeschwindigkeiten mit der Flammengeschwindigkeit einen Anhaltspunkt, ob ein Ausblasen der Flamme zu erwarten ist. Flammengeschwindigkeiten für ein nicht-vorgemischtes Gemisch aus Methan und Wasserstoff sowie Luft liegen bei 40 bis 70 cm/s [67].

3.2.4 Wärme- und Gasstrahlung

Neben Konvektion und Wärmeleitung können bei den im Nachbrenner vorliegenden hohen Temperaturen auch Strahlungseffekte eine signifikante Rolle spielen. Wärmestrahlung findet zwischen Körpern mit einer unterschiedlichen Oberflächentemperatur statt. Für den Strahlungsaustausch zwischen zwei unendlich ausgedehnten schwarzen Platten, bei denen die gesamte auftreffende Strahlung absorbiert wird, berechnet sich der Nettostrahlungsfluss mit der Stefan-Boltzmann-Konstante $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4)$ über:

$$\dot{q}_{\text{Str}} = \sigma \cdot (T_1^4 - T_2^4) \quad (\text{Gl. 3.37})$$

In realen Anordnungen muss zusätzlich über einen Sichtfaktor berücksichtigt werden, welcher Anteil des von einem Körper ausgehenden Strahlungsflusses auf den anderen Körper fällt. Zusätzlich sind auch die reflektierten Strahlungseinflüsse zu beachten, falls die Platten nicht als schwarze Körper aufgefasst werden können. Dies geschieht über den Emissionsgrad ε , aus dem sich der Reflexionsgrad direkt über $r = 1 - \varepsilon$ ermitteln lässt. Für die Berechnung des Absorptionsgrades gilt $a = \varepsilon$.

Technisch bedeutend ist bei Verbrennungsvorgängen auch die Gasstrahlung. Vor allem Kohlendioxid und Wasserdampf absorbieren und emittieren Strahlung; dagegen lassen Sauerstoff und Stickstoff Strahlung im relevanten Wellenbereich ungehindert durch.

Für einen gasbefüllten Hohlraum, der von grauen Wänden mit dem Emissionsgrad ε_w begrenzt wird, beträgt der Strahlungswärmeaustausch zwischen Gas (Index G) und Wand (Index W) nach [43, p. 626]:

$$\dot{q}_{\text{Gasstr}} = \frac{\varepsilon_w \cdot \sigma}{1 - (1 - a_G) \cdot (1 - \varepsilon_w)} \cdot (\varepsilon_G \cdot T_G^4 - a_G \cdot T_W^4) \quad (\text{Gl. 3.38})$$

Emissions- und Absorptionsgrad des Gases sind stark von der vorliegenden Geometrie sowie der Temperatur abhängig. Die Geometrieabhängigkeit wird über die so genannte optische Schichtdicke s_{gl} erfasst, die aus dem Brennraumvolumen V und der Wandoberfläche A_w sowie einem Formfaktor $C \approx 0,9$ berechnet wird [43, p. 622]:

$$s_{\text{gl}} = 4 \cdot C \cdot \frac{V}{A_w} \quad (\text{Gl. 3.39})$$

Die Emissions- und Absorptionsgrade für Wasserdampf und Kohlendioxid können mittels der optischen Schichtdicke s_{gl} und der Gastemperatur aus umfangreichen Korrelationsgleichungen [68] bestimmt und zu einem gemeinsamen Emissionsgrad ε_G zusammengefasst werden. Emissionsgrade der Wand sind für unterschiedliche Materialien und Oberflächenbeschaffenheiten in [69] tabelliert.

3.3 Gasverteilung

3.3.1 Druckverluste

Bei der Verteilung der Gase innerhalb des Brennstoffzellensystems entstehen Druckverluste. Diese Druckverluste Δp berechnen sich für eine beliebige Strömung mit dem Widerstandsbeiwert ζ und dem so genannten Körperfaktor a aus folgender Gleichung [44, p. La1]:

$$\Delta p = \zeta \cdot a \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{2} \quad (\text{Gl. 3.40})$$

Für Strömungen durch Rohre ist der Körperfaktor der Quotient aus der Leitungslänge l und dem Rohrrinnendurchmesser d_i , $a = l/d_i$. In Gleichung 3.40 sind ρ und w die mittlere Dichte und Geschwindigkeit entlang des Strömungsweges. In technisch glatten Rohren gilt das Hagen-Poiseuillesche Gesetz und somit

$$\zeta = \frac{64}{\text{Re}} \quad (\text{Gl. 3.41})$$

Bei einer turbulenten Strömung mit Reynolds-Zahlen zwischen 3.000 und 100.000 gilt für glatte Rohre, beispielsweise aus Glas oder gezogenem Messing, nach Blasius

$$\zeta = \frac{0,3164}{\sqrt[4]{\text{Re}}} \quad (\text{Gl. 3.42})$$

Jedoch spielt im turbulenten Strömungsbereich der Zustand der Rohrwand eine große Rolle. Im Übergangsbereich von der glatten zur rauen Strömung wird die gleichzeitige Abhängigkeit des Widerstandsbeiwertes von der Reynolds-Zahl und der absoluten Rauigkeit K nach [44, p. Lb3] wie folgt berücksichtigt:

$$\frac{1}{\sqrt{\zeta}} = -2 \cdot \lg \left[\frac{2,51}{\text{Re} \cdot \sqrt{\zeta}} + \frac{K/d_i}{3,71} \right] \quad (\text{Gl. 3.43})$$

Werte für K sind in der Literatur für verschiedene Rohrmaterialien und Oberflächenbeschaffenheiten wie zum Beispiel gezogene oder geschweißte Stahlrohre tabelliert [44, p. Lb2]. Dort sind ebenfalls Widerstandsbeiwerte für Querschnittsänderungen zu finden.

3.3.2 Verdichter und Pumpen

Die Druckverluste im System, die bei der Gasverteilung auftreten, können mit Verdichtern beziehungsweise Lüftern überwunden werden. Aufgrund der geringen Verdichtungsverhältnisse (meist $p_2/p_1 < 1,5$) in SOFC-Brennstoffzellensystemen eignen sich hierfür beispielsweise Seitenkanal-, Radial- oder Flügelzellenverdichter, die in [70] gesondert beschrieben sind.

Der reale Verdichtungsprozess kann über idealisierte Vergleichsprozesse aus der Thermodynamik charakterisiert werden. So lässt sich die Temperaturänderung eines idealen Gases bei einer als adiabatisch und reversibel angenommenen Verdichtung über die Isentropengleichung bestimmen [47, p. 199]:

$$\frac{T_{2, \text{is}}}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(\kappa-1)/\kappa} \quad (\text{Gl. 3.44})$$

Der Isentropenexponent κ eines idealen Gases ist eine Funktion der Temperatur:

$$\kappa = \frac{c_p(T)}{c_p(T) - R} \quad (\text{Gl. 3.45})$$

Die für die isentrope Verdichtung benötigte Verdichterleistung P_{is} berechnet sich nach [71]:

$$P_{\text{is}} = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_{2, \text{is}} - T_1) \quad (\text{Gl. 3.46})$$

Für die real benötigte Verdichterleistung P gilt:

$$P = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (\text{Gl. 3.47})$$

Aus den Gleichungen 3.44 bis 3.47 lassen sich die tatsächliche Gastemperatur am Verdichteraustritt T_2 sowie die benötigte Verdichterleistung P bestimmen, sofern der isentrope Verdichtерwirkungsgrad η_{is} bekannt ist. Dieser ist definiert zu:

$$\eta_{\text{is}} = \frac{P_{\text{is}}}{P} \quad (\text{Gl. 3.48})$$

Typische isentrope Verdichtерwirkungsgrade liegen bei $\eta_{\text{is}} = 0,6$. Die elektrische Antriebsleistung des Verdichters P_{el} berechnet sich mit dem Motorwirkungsgrad η_{Motor} und dem mechanischen Wirkungsgrad η_{Mech} zu:

$$P_{\text{el}} = \frac{P}{\eta_{\text{Motor}} \cdot \eta_{\text{Mech}}} \quad (\text{Gl. 3.49})$$

Erfolgt die Befeuchtung des Brenngases wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben über eine Eindüsung von flüssigem Wasser, so ist zusätzlich eine Pumpe erforderlich. Die benötigte Pumpenleistung ergibt sich nach [47, p. 365] für den adiabaten Fall aus dem Volumenstrom \dot{V} und dem isentropen Pumpenwirkungsgrad η_{Pumpe} zu:

$$P_{\text{Pumpe}} = \frac{\dot{V}}{\eta_{\text{Pumpe}}} \cdot (p_2 - p_1) \quad (\text{Gl. 3.50})$$

Übliche Pumpenwirkungsgrade betragen zwischen 75 und 80 % [47, p. 365].

3.3.3 Ejektoren

Ejektoren beziehungsweise Strahlpumpen werden aufgrund ihres einfachen Aufbaus in vielen Anwendungsgebieten zum Fördern von Medien verwendet. Sie sind überaus kostengünstig zu fertigen, unterliegen mangels beweglicher Teile keinem Verschleiß und benötigen kaum Bauraum. Ejektoren eignen sich darüber hinaus zur Förderung aggressiver Medien, da sie sich leicht aus Sondermaterialien herstellen lassen und keine aufwendigen Dichtungen benötigt wer-

den. Ihr Funktionsprinzip beruht darauf, dass ein unter Druck stehendes Medium entspannt und dadurch auf eine hohe Geschwindigkeit gebracht wird. Die so erzeugte Bewegungsenergie wird anschließend auf das zu fördernde oder zu verdichtende Medium übertragen, indem beide Gasströme miteinander vermischt werden.

Ejektoren können mit flüssigen oder gas- beziehungsweise dampfförmigen Medien betrieben werden. In SOFC-Systemen kommen Gasstrahlejektoren zum Einsatz, um heißes Brennstoffzellenabgas oder Abluft zu rezyklieren. Bei der Rezyklierung des Anodenabgases dient der Brenngasstrom als Treibstrahl, während bei der Rückführung von Kathodenabluft stattdessen komprimierte Frischluft verwendet werden kann. SOFC-Systeme mit Rückführungskreislauf benötigen Ejektoren, die Druckdifferenzen bis zu 500 mbar erzeugen können. Diese Ejektoren werden auch als Gasstrahlventilatoren bezeichnet.

Der grundsätzliche Aufbau eines Ejektors ist in Bild 3.1 gezeigt. Wesentliche Komponenten eines Ejektors sind Treib- und Saugdüse, ein Mischrohr sowie ein Diffusor. Der unter Druck stehende Treibstrom wird in der Treibdüse entspannt und auf hohe Geschwindigkeiten beschleunigt. Oftmals wird eine Laval-Düse verwendet, so dass sich bei entsprechend niedrigen Gegenständen am Düsenaustritt eine Überschallströmung einstellt. Das entspannte Treibmedium erzeugt stromabwärts einen Unterdruck, wodurch der Saugstrom in die Saugdüse gefördert wird.

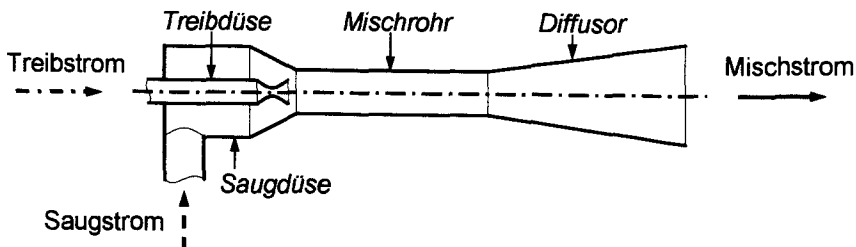


Bild 3.1: Schematischer Aufbau eines Ejektors.

Durch einen Impulsaustausch von Treib- und Saugstrom vermischen sich beide Medien innerhalb des Mischrohrs. Der sich anschließende Diffusor führt zu einer abnehmenden Strömungsgeschwindigkeit bei gleichzeitigem Druckanstieg.

Druck- und Geschwindigkeitsprofile innerhalb eines Ejektors sind für Treib- und Saugstrom qualitativ in Bild 3.2 dargestellt.

Das Verhältnis zwischen angesaugtem Massenstrom \dot{m}_s und Treibstrahlmassenstrom \dot{m}_T ist ein wichtiger Betriebsparameter eines Ejektors und wird als Gasbelastung μ bezeichnet. Sie ist definiert als:

$$\mu = \frac{\dot{m}_s}{\dot{m}_T} \tag{Gl. 3.51}$$

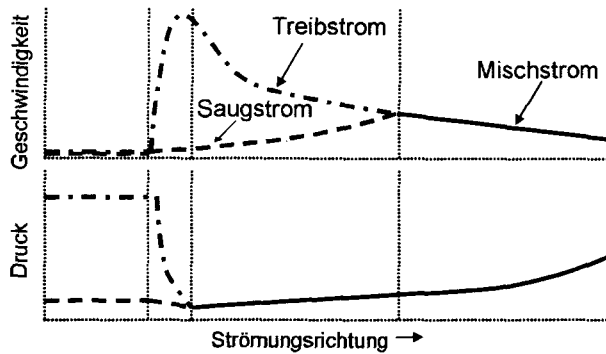


Bild 3.2: Qualitative Druck- und Geschwindigkeitsverläufe innerhalb eines Ejektors [72].

Die Funktionsweise eines Ejektors lässt sich anhand grundlegender physikalischer Beziehungen erklären, die nachfolgend jeweils für den stationären Betriebsfall angegeben sind. Die Eigenschaften der einzelnen Gasströme können entlang des Strömungsweges über die Kontinuitätsgleichung [47, p. 73]:

$$\dot{m} = \rho \cdot A \cdot w = \text{const.} \quad (\text{Gl. 3.52})$$

sowie den Energieerhaltungssatz beschrieben werden [47, p. 223]:

$$q + w_1 = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} \cdot (w_2^2 - w_1^2) + g \cdot (z_2 - z_1) \quad (\text{Gl. 3.53})$$

Wird eine inkompressible und reibungsfreie Strömung angenommen, kann aus Gleichung 3.53 die Bernoullische Gleichung hergeleitet werden [47, p. 226]:

$$p + \frac{\rho}{2} \cdot w^2 + g \cdot \rho \cdot z = \text{const.} \quad (\text{Gl. 3.54})$$

Eine Strömung kann mit einem Fehler unter 5 % als inkompressibel betrachtet werden, falls die Mach-Zahl der Strömung kleiner als 0,3 ist [73]. Die Mach-Zahl berechnet sich aus der Schallgeschwindigkeit c und der Strömungsgeschwindigkeit w nach [47, pp. 238-239] zu:

$$\text{Ma} = \frac{w}{c} \quad (\text{Gl. 3.55})$$

Die Schallgeschwindigkeit eines idealen Gases ist eine Funktion der Temperatur:

$$c = \sqrt{\kappa \cdot R \cdot T} \quad (\text{Gl. 3.56})$$

Der Mischvorgang im Ejektor wird über den Impulserhaltungssatz beschrieben, der für ein Mischrohr mit konstanter Querschnittsfläche A wie folgt formuliert werden kann [47, p. 264]:

$$\sum_i \dot{m}_{i2} \cdot w_{i2} - \sum_i \dot{m}_{i1} \cdot w_{i1} = \Delta p \cdot A \quad (\text{Gl. 3.57})$$

Um die Entspannung des Treibstromes zu berechnen, wird zusätzlich die Isentropengleichung, Gleichung 3.44, benötigt. Außerdem können für die einzelnen Teilbereiche Verluste über Wirkungsgrade berücksichtigt werden.

3.4 Wärmeverluste

Wärme kann über die Oberflächen von Brennstoffzellenkomponenten durch freie Konvektion oder – bei ausreichend hoher Oberflächentemperatur – auch durch Wärmestrahlung an die Umgebung abgegeben werden. Zusätzliche Wärmeverluste treten durch Wärmeleitung auf, beispielsweise über Kontaktflächen zu Anschlussleitungen oder Befestigungsvorrichtungen.

Bei hinreichend guter Isolierung der Systemkomponenten werden selbst bei heißen Systemkomponenten Oberflächentemperaturen von deutlich weniger als 100 °C erreicht, so dass Wärmeverluste durch Wärmestrahlung ohne Bedeutung sind. Die Temperaturunterschiede zwischen Oberfläche und Umgebung reichen jedoch aus, um lokale Dichtegradienten in der umgebenden Luft und folglich eine freie Konvektionsströmung hervorzurufen. Die damit verbundene Wärmeübertragung wird durch die Grashof-Zahl Gr charakterisiert, die die Auftriebskräfte ins Verhältnis zur viskosen Reibung innerhalb des Fluids setzt. Sie ist mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizient β_∞ der Umgebungsluft (Index ∞) definiert als [43, p. 389]:

$$Gr = \frac{\beta_\infty \cdot (T - T_\infty) \cdot g \cdot l^3}{\nu^2} \quad (\text{Gl. 3.58})$$

Bei idealen Gasen gilt für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einfache Zusammenhang [43, p. 388]:

$$\beta = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{R}{p} = \frac{1}{T} \quad (\text{Gl. 3.59})$$

Mit der Rayleigh-Zahl $Ra = Gr \cdot Pr$ berechnet sich die mittlere Nußelt-Zahl für die freie Konvektionsströmung an einer waagerechten beheizten Oberfläche zu [43, p. 395]:

$$Nu = 0,54 \cdot Ra^{1/4} \quad \text{für } 10^4 \leq Ra \leq 10^7 \quad (\text{Gl. 3.60})$$

und

$$Nu = 0,15 \cdot Ra^{1/4} \quad \text{für } 10^7 < Ra \leq 10^{11} \quad (\text{Gl. 3.61})$$

Die äquivalente Länge l wird bei einer waagerechten beheizten Oberfläche als Quotient aus der wärmeübertragenden Fläche und dem Umfang der äußeren Umrandung der Platte gebildet.

Für eine freie Konvektionsströmung an einer senkrechten Platte oder einem Zylinder gilt für alle Rayleigh-Zahlen nach [43, p. 394]:

$$Nu = \left(0,825 + \frac{0,387 \cdot Ra^{1/6}}{\left[1 + (0,492/Pr)^{9/16} \right]^{4/27}} \right) \quad (\text{Gl. 3.62})$$

Als Folge von Temperaturgradienten zwischen den heißen Komponenten des SOFC-Systems und kälteren Elementen, die zum Beispiel Anschlussrohre oder Befestigungselemente sein können, können auch Wärmeverluste durch Wärmeleitung auftreten. Die Wärmeübertragung durch Wärmeleitung wird durch das Gesetz von Fourier beschrieben:

$$\dot{q}_{\text{Leitung}} = -\lambda \cdot \text{grad}(T) \quad (\text{Gl. 3.63})$$

4 Methodik der Modellbildung

Die detaillierte Modellierung komplexer Prozesse erfordert zunächst eine Aufteilung des Gesamtsystems in handhabbare Subsysteme. Für diesen Strukturierungsprozess stellt die Systemtheorie grundlegende Strategien zur Verfügung, die nachfolgend vorgestellt und auf das in dieser Arbeit betrachtete Brennstoffzellensystem übertragen werden. Zur Modellierung des dynamischen Verhaltens der einzelnen Teilsysteme ist ein einheitlicher und leicht übertragbarer Modellansatz zweckmäßig. Aus der Verfahrenstechnik sind diesbezüglich unterschiedliche Vorgehensweisen bekannt. Für die vorliegende Systemsimulation werden daher ein Ansatz als gemeinsames Grundelement aller Komponentenmodelle ausgewählt, die zugrunde liegenden Modellannahmen erläutert und die verwendeten instationären Erhaltungsgleichungen für Stoffmenge und Energie hergeleitet. Das Kapitel schließt mit Besonderheiten zur Programmgestaltung ab.

4.1 Systemtheoretische Grundlagen

Aufgrund der zunehmenden Komplexität technischer Apparate und Anlagen ist ein systematischer Modellierungsansatz erforderlich, um übersichtliche Modelle und einen nachvollziehbaren Modellierungsweg zu gewährleisten. Allgemeingültige Werkzeuge zur Strukturierung des Modellierungsprozesses sind aus der Systemtheorie bekannt, deren Ziel eine einheitliche methodische Behandlung von Systemen unterschiedlicher Wissenschaftsgebiete ist. Wesentliches Merkmal der systemtheoretischen Vorgehensweise ist das Zerlegen eines Prozesses in abgegrenzte, miteinander wechselwirkende Bausteine. Bei einem Brennstoffzellensystem treten diese Wechselwirkung sowohl makroskopisch zwischen gekoppelten Anlagenkomponenten als auch lokal innerhalb einer Komponente durch parallel ablaufende physikalisch-chemische Prozesse auf. Es stellt sich somit also eine sehr vielschichtige und multi-disziplinäre Modellierungsaufgabe. Die nachfolgend vorgestellten Konzepte helfen hier, das Gesamtsystem sinnvoll zu strukturieren und anschließend in eine geeignete mathematische Formulierung zu übersetzen.

4.1.1 Strategien zur Modellstrukturierung

Ein komplexes verfahrenstechnisches System kann in verallgemeinerter Form als Netzwerk gekoppelter Teilsysteme aufgefasst werden. Beispiele für einzelne Teilsysteme sind die verfahrenstechnischen Prozesseinheiten. Sie können häufig unabhängig voneinander modelliert werden. Bild 4.1 veranschaulicht die Zerlegung eines Gesamtsystems in miteinander in Wechselwirkung stehende Teilsysteme. In der Systemtheorie wird diese Vorgehensweise als Top-Down-Strategie oder Dekomposition bezeichnet; der Zerlegungsprozess endet auf der untersten Hierarchieebene bei nicht weiter aufteilbaren, elementaren Einheiten. Der umgekehrte

Weg wird bei der Bottom-Up-Strategie beschrieben: Hierbei werden aus elementaren Teilsystemen über mehrere Hierarchiestufen hinweg übergeordnete Systeme gebildet. Dieser Vorgang wird Aggregation genannt.

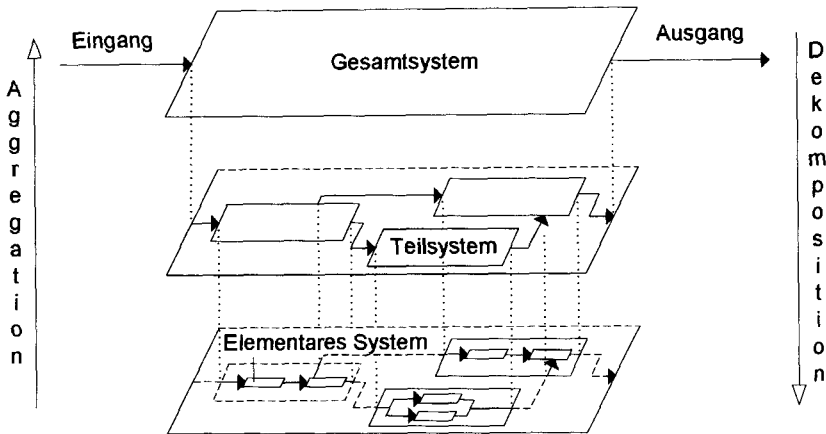


Bild 4.1: Aggregation und Dekomposition von Systemen (nach [74]).

Die Dekomposition eines komplexen technischen Systems führt in der Modellbildung zu separat behandelbaren Teilaufgaben. Oft ist es sinnvoll, für jede Teilaufgabe zunächst ein vereinfachtes Modell und damit eine Reduktion der Komplexität anzustreben. Im Anschluss daran folgt dann ein Verfeinerungsprozess, bis alle wesentlichen Details berücksichtigt wurden. Modellierung und Simulation stellen somit iterative Schritte dar, die aus sukzessiver mathematischer Modellbildung und rechnergestützten Simulationsschritten bestehen. Grundsätzlich ist im Modellierungsprozess jedoch selbst bei einem hohen Verfeinerungsgrad eine gezielte Vereinfachung der realen Vorgänge durch Abstraktion unumgänglich.

4.1.2 Strukturierung des Brennstoffzellensystems

Bild 4.2 zeigt auf der Basis eines vereinfachten Prozessfließbildes die Strukturierung einer Brennstoffzellenanlage nach der Top-Down-Strategie. Wesentliche Grundelemente des Gesamtsystems sind neben der Brennstoffzelle selbst Reformier, Nachbrenner, Verdampfer, Wärmeübertrager und Verdichter. Diese können als eigenständige Teilsysteme betrachtet werden, die dann – wie in Bild 4.2 für den Fall des Reformiers gezeigt – in einzelne Untersysteme zerlegt und anschließend separat modelliert werden. Am Beispiel des Reformiers führt dies zu einer Auftrennung des vollständigen Reformierstapels in einzelne, sich innerhalb der Komponente wiederholende Grundeinheiten. In der in dieser Anlage verwendeten Ausführung besteht eine Reformereinheit vereinfacht aus einem Katalysator, der in einen Metallrahmen eingelegt ist und beidseitig von Brenngas umströmt wird. Zusätzlich stellen zwei äußere von heißem Abgas überströmte Metallplatten die zur Reformierungsreaktion benötigte Wärmemenge bereit. Gasräume, Metallwände sowie Katalysator können nach einem weiteren Abstraktionsschritt als

wechselwirkende elementare Systeme aufgefasst werden. Die Dekomposition der restlichen Anlagenkomponenten geschieht auf eine vergleichbare Weise.

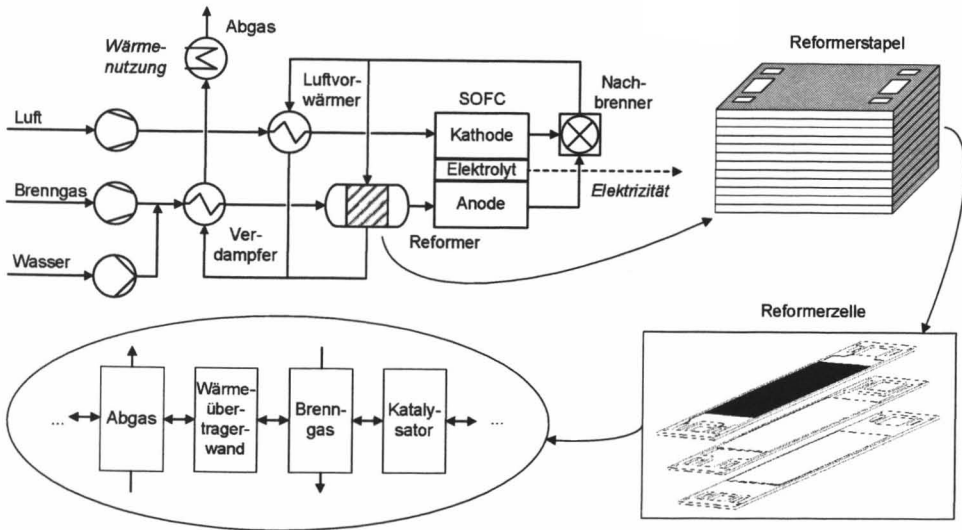


Bild 4.2: Dekomposition der SOFC-Anlage am Beispiel des Reformers.

4.1.3 Varianten der Modellbildung

Die Modellbildung kann induktiv oder deduktiv erfolgen. Ein durch Induktion hergeleitetes Modell basiert auf Beobachtungen des gemessenen Verhaltens der Ein- und Ausgangsgrößen eines Systems. Diese werden im Anschluss mittels eines mathematischen Modellansatzes korreliert, so dass sich ein empirisches Systemmodell ergibt, das keine Aussagen über die inneren Systemzustände macht. Deduktiv abgeleitete Modelle basieren dagegen auf Vorwissen über naturwissenschaftliche Grundgesetzmäßigkeiten. Sie werden auch als theoretische Modelle bezeichnet. Ergänzend finden phänomenologische Zusammenhänge – etwa zur Beschreibung von Reaktionen oder Wärme- und Stoffübergängen – sowie Stoffgesetze Anwendung, so dass prinzipiell auch Aussagen über innere Zusammenhänge im System getroffen werden können. Eine strikte Trennung zwischen deduktiv und induktiv ermittelten Modellen lässt sich jedoch oft nicht vornehmen, da auch die zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten deduktiver Modelle sowie einzelne für phänomenologische Gleichungen benötigte Modellparameter aus experimentellen Beobachtungen abgeleitet werden.

In der Energie- und Verfahrenstechnik werden vorrangig deduktiv hergeleitete Modelle verwendet. Sie beruhen meist auf den Bilanzgleichungen für Energie, Materie und Impuls. Diese Gleichungen bilden auch die Grundlage der vorliegenden Arbeit und werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

4.2 Modellierung verfahrenstechnischer Reaktoren

Nachdem eine Strukturierung des Gesamtsystems erfolgt ist, stellt sich die Frage nach einer geeigneten mathematischen Beschreibung der einzelnen Prozessstufen. Für verfahrenstechnische Grundoperationen kommen hierfür aufgrund gemeinsamer charakteristischer Eigenschaften häufig idealisierte Grundtypen chemischer Reaktoren zum Einsatz. Diese Vorgehensweise erlaubt es, die im realen Prozess oft komplexen Zusammenhänge, bei denen etwa Wärme- und Stoffübergänge sowie Reaktionen parallel ablaufen, systematisch zu erfassen. Es wird dabei zwischen kontinuierlich und diskontinuierlich betriebenen Reaktoren unterschieden. Im Gegensatz zu den in der chemischen Reaktionstechnik verbreiteten diskontinuierlichen Batchprozessen werden Brennstoffzellensysteme in aller Regel kontinuierlich betrieben. Für diese Betriebsweise stehen zwei Grundmodelle zur Verfügung, die eine idealisierte Beschreibung des reaktionstechnischen Verhaltens einzelner Prozessstufen ermöglichen. Diese beiden Idealtypen sind

- der kontinuierlich betriebene ideale Rührkesselreaktor sowie
- der ideale Strömungsrohrreaktor.

In der Modellvorstellung des idealen Rührkesselreaktors, Bild 4.3a, bleibt eine Ortsabhängigkeit der Zustände innerhalb des Reaktorvolumens unberücksichtigt. Stattdessen wird von einer vollständigen Durchmischung der Reaktionsmasse im Reaktorinnern ausgegangen, so dass innerhalb des Reaktorvolumens keine Temperatur- oder Konzentrationsgradienten auftreten. Die Durchmischung der dem Reaktor zugeführten Komponenten geschieht nach dieser Modellvorstellung unmittelbar am Reaktoreintritt. Die Zustände im Reaktorinnern entsprechen deshalb den Zuständen am Reaktorausgang. Da die im Innern des Bilanzraumes örtlich veränderlichen Zustandsgrößen nicht explizit beschrieben werden, ergeben sich integrale Bilanzgleichungen.

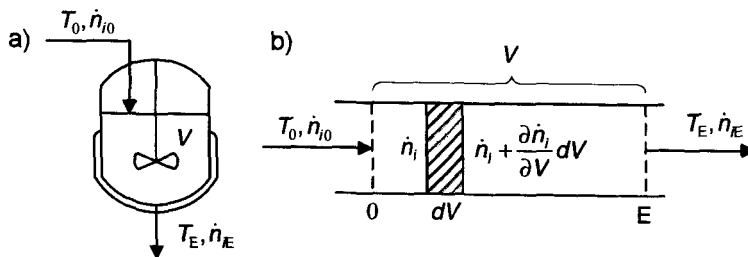


Bild 4.3: Idealer Rührkesselreaktor (a) und idealer Strömungsrohrreaktor (b).

Im Modell des Strömungsrohrreaktors, Bild 4.3b, wird im Gegensatz zum Rührkesselreaktor die Ortsabhängigkeit der Zustände innerhalb des Bilanzraumes berücksichtigt. Beim idealen Strömungsrohrreaktor werden lediglich Ortsabhängigkeiten in axialer Richtung betrachtet. Er stellt damit einen Sonderfall der differentiellen und somit örtlich aufgelösten Bilanzierung dar. Diese Vereinfachung ist besonders dann sinnvoll, wenn die radialen Ortsabhängigkeiten der Zustände im betrachteten Fall nicht stark ausgeprägt sind. Folglich sind dann Konzentrationen und Temperatur über den Reaktorquerschnitt nahezu konstant. Häufig wird für diesen Modelltyp zudem

eine Pfropfenströmung angenommen, bei der jede Dispersion oder Wärmeleitung in axialer Richtung unterbunden ist.

Die Auswahl eines geeigneten Reaktormodells wird entscheidend durch die konkrete Aufgabenstellung und den Anwendungsbereich bestimmt. So sind zur Aufklärung komplexer reaktionskinetischer Vorgänge in der Regel sehr detaillierte Modelle erforderlich. Zur Prozessplanung und Prozessführung reicht dagegen – auch zur Reduzierung des numerischen Lösungsaufwandes und der Rechenzeit – meist eine auf das Globalverhalten der Teilsysteme ausgerichtete integrale Beschreibung aus [75]. Vor diesem Hintergrund wird vielfach mit dem Modell der Rührkesselkaskade ein Mittelweg zwischen dem vereinfachten Modell des Rührkesselreaktors und dem ortsauflösenden Strömungsrohrreaktor gewählt. Das Modell der Rührkesselkaskade soll im folgenden Abschnitt ausführlicher erläutert werden.

Die Erstellung dynamischer Modelle erfordert hierbei erhebliche zusätzliche Anstrengungen, da im Gegensatz zu stationären Prozesssimulationen für energie- und verfahrenstechnische Anlagenkomponenten kaum Modellbibliotheken zur Verfügung stehen. Zudem zeigt die bisherige Erfahrung mit dynamischer Simulation, dass im Gegensatz zum stationären Fall unterschiedliche Anwendungen vielfach deutlich unterschiedliche Modelle erfordern. Ein Grund dafür ist, dass verfahrenstechnische Grundoperationen selbst bei gleichen stationären Zuständen deutliche Unterschiede im dynamischen Verhalten vorweisen können [76]. Zur Untersuchung von An- und Abfahrvorgängen oder Lastwechseln, wie sie in dieser Arbeit vorgesehen ist, erhält jedoch gerade eine gute Wiedergabe des dynamischen Verhaltens zwischen stationären Betriebspunkten eine besondere Bedeutung.

4.2.1 Rührkesselkaskade

Sowohl in der technischen Anwendung als auch bei der Modellierung ist das Konzept der Rührkesselkaskade weit verbreitet [77-79]. Hierbei werden mehrere kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktoren in Reihe geschaltet. Innerhalb der Kaskade werden keine Reaktanden zu- und keine Produkte abgeführt. Deswegen entsprechen die Ausgangszustände eines Rührkesselreaktors den Eingangszuständen seines Nachfolgers. Durch Variation der Anzahl der in der Kaskade verwendeten Rührkesselreaktoren kann mit diesem Modellansatz sowohl der Grenzfall des idealen kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktors als auch – bei entsprechend hoher Anzahl an Reaktoren – der des idealen Strömungsrohrreaktors angenähert werden. In Hinblick auf das örtliche Auflösungsvermögen und den numerischen Lösungsaufwand stellt die Rührkesselkaskade somit einen Kompromiss zwischen diesen beiden Grenzfällen dar.

In dieser Arbeit werden sämtliche Hauptkomponenten der SOFC-Anlage, das heißt Reformer, Nachbrenner, Verdampfer und Wärmeübertrager auf Basis der Rührkesselkaskade modelliert. Die Brennstoffzelle selbst wird unterschiedlich behandelt: Für Betriebszustände ohne Reformierungsreaktion und Elektrochemie – etwa beim Aufheizen oder Abkühlen des Systems – wird ebenfalls ein Modell auf Basis der Rührkesselkaskade verwendet. Für den elektrochemischen Betrieb der Brennstoffzelle reicht diese Vorgehensweise jedoch nicht aus. Die lokale Temperatur- und Konzentrationsverteilung innerhalb der Zelle besitzt hier einen zu großen Einfluss vor

allein auf elektrochemische und reaktionskinetische Kenngrößen. Dem wird in der Prozesssimulation durch ein eindimensionales Strömungsrohrreaktormodell der SOFC Rechnung getragen. Dafür wird ein bereits existierendes SOFC-Modell von [24] über eine entsprechende Schnittstelle in die Prozesssimulation integriert.

Alle auf der Rührkesselkaskade basierenden Modelle besitzen eine gemeinsame verallgemeinerbare Grundstruktur [75], die in Bild 4.4 gezeigt ist. Das Grundelement des Modells besteht aus zwei ideal durchmischten Phasen, den Rührkesselreaktoren. Diese sind über eine Phasengrenze – bei einem Wärmeübertrager zum Beispiel die Wärmeübertragerwand – miteinander verbunden. Grundsätzlich können in beiden Phasen oder auch der Grenzschicht Reaktionen ablaufen. Neben Wärmeübertragung kann auch Stoffaustausch zwischen den Phasen berücksichtigt werden. Werden mehrere dieser Grundelemente in Serie geschaltet, so bilden sie jeweils eine Rührkesselkaskade. Auf diese Weise ergibt sich eine Ortsauflösung der Zustände innerhalb der Komponenten entlang der Strömungsrichtung. Eine Anordnung im Gegenstrombetrieb ist in Bild 4.4 dargestellt. Andere Konfigurationen wie Gleich- oder Kreuzstrom können auf eine ähnliche Weise realisiert werden [80].

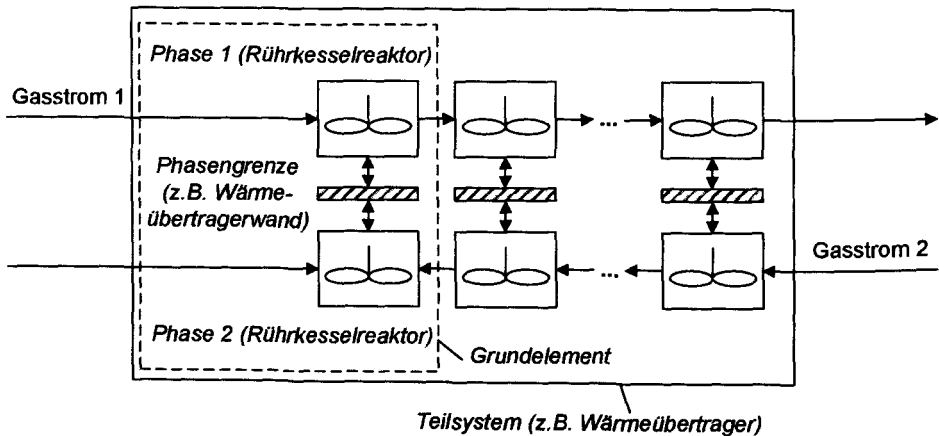


Bild 4.4: Verallgemeinertes Komponentenmodell auf Basis der Rührkesselkaskade (nach [75]).

Folgende Annahmen liegen dem in dieser Arbeit verwendeten Modellansatz zugrunde:

- In den einzelnen Reaktorvolumina liegt eine vollständige Durchmischung vor.
- Es findet keine Wärmeleitung in Strömungsrichtung statt.
- Gase und Gasgemische zeigen aufgrund des niedrigen Betriebsdrucks nahe dem Umgebungsdruck Idealgasverhalten [47, p. 194].
- Kinetische und potentielle Energien, Energiedissipation durch Reibung sowie Diffusionseffekte werden vernachlässigt.
- Druckänderungen innerhalb eines Reaktorvolumens werden vernachlässigt, da die Änderungen des Druckes in einzelnen Systemkomponenten klein (< 50 mbar) im Vergleich zum Gesamtsystemdruck (ca. 1 bar) sind.

Das dynamische Verhalten der Zustände innerhalb jedes Rührkesselreaktors wird durch instationäre Energiebilanzgleichungen für jede homogene Phase und instationäre Stoffbilanzgleichungen für jede Komponente beschrieben. Die mathematische Formulierung dieser Bilanzgleichungen erfolgt in den beiden nächsten Abschnitten.

4.2.2 Stoffbilanz

In dem mathematischen Modell wird die zeitliche Änderung der Stoffmengen einzelner Komponenten innerhalb eines Reaktorvolumens erfasst. Die zugehörige instationäre Stoffbilanz einer Einzelkomponente i in einem kontinuierlich betriebenen idealen Rührkesselreaktors lautet [81]:

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i0} - \dot{n}_i + \sum_j v_{ij} \cdot r_j \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Die Stoffmenge der Komponente innerhalb des Reaktors wird hierbei mit n_i bezeichnet. Einbeziehungsweise austretende Stoffströme dieser Komponente sind mit \dot{n}_i benannt. Der zusätzliche Index 0 kennzeichnet Zustände am Reaktoreintritt. Die durch im Innem des Reaktors ablaufende Reaktionen erzeugten oder verbrauchten Anteile einer Komponente werden über die der jeweiligen Reaktion j zugehörige Reaktionsrate r_j berücksichtigt. Die entsprechenden stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktionspartner sind mit v_{ij} bezeichnet.

Die Bilanzierung der Gesamtstoffmenge n im Reaktor ergibt:

$$\frac{dn}{dt} = \dot{n}_0 - \dot{n} + \sum_i \sum_j v_{ij} \cdot r_j = \sum_i \left(\dot{n}_{i0} - \dot{n}_i + \sum_j v_{ij} \cdot r_j \right) \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Für praktische Rechnungen ist es überschaubarer, die Stoffbilanz in Form molarer Konzentrationen $x_i = n_i / n$ auszudrücken. Die Bilanz der Einzelstoffmenge lautet dann

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(x_i \cdot n)}{dt} = \frac{dx_i}{dt} \cdot n + \frac{dn}{dt} \cdot x_i \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Aus den drei vorhergehenden Gleichungen und der Zustandsgleichung für ideale Gase ergibt sich somit eine Formulierung der Stoffbilanz für eine Einzelkomponente i in Form ihrer molaren Konzentration:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{R \cdot T}{p \cdot V} \cdot \left(\dot{n}_0 \cdot (x_{i0} - x_i) + \sum_j v_{ij} \cdot r_j - x_i \cdot \sum_i \sum_j v_{ij} \cdot r_j \right) \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Leitet man bei konstantem Druck und konstantem Volumen die Zustandsgleichung für ideale Gase nach der Zeit ab, folgt der Zusammenhang:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{T} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (\text{Gl. 4.5})$$

Zusammen mit Gleichung 4.2 lässt sich dann der aus dem Reaktor austretende Gesamtmolenstrom bestimmen:

$$\dot{n} = \dot{n}_0 + \sum_i \sum_j v_{ij} \cdot r_j - \frac{dn}{dt} = \dot{n}_0 + \sum_i \sum_j v_{ij} \cdot r_j + \frac{n}{T} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

4.2.3 Energiebilanz

Bei konstantem Druck und Volumen lautet die instationäre Energiebilanz eines Führkesselreaktors mit der molaren Enthalpie h_m , dem ausgetauschten Wärmestrom \dot{Q} und der über die Systemgrenze übertragenen elektrischen oder mechanischen Leistung P [81]:

$$\sum_i \dot{n}_i \cdot \frac{dh_{mi}}{dt} + \sum_i h_{mi} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \sum_i \dot{n}_{i0} \cdot h_{mi0} - \sum_i \dot{n}_i \cdot h_{mi} + \dot{Q} + P \quad (\text{Gl. 4.7})$$

Mit Gleichung 4.1 und der molaren isobaren Wärmekapazität c_{pm} des strömenden Gases kann die Temperaturänderung innerhalb des jeweiligen Gasraumes direkt berechnet werden:

$$\frac{dT}{dt} = \left(\sum_i \dot{n}_{i0} \cdot (h_{mi} - h_{mi0}) + \sum_i \sum_j v_{ij} \cdot r_j \cdot h_{mi} + \dot{Q} + P \right) / \left(\sum_i \dot{n}_i \cdot c_{pmi} \right) \quad (\text{Gl. 4.8})$$

Die Wandtemperatur – oder in der allgemeinen Formulierung nach Bild 4.4 die Temperatur der Phasengrenze – wird ebenfalls berücksichtigt. Unter der Annahme, dass sämtliche Materialien in einer Gesamtwandmasse m mit der spezifischen Wärmekapazität c_p zusammengefasst werden, lautet die Gleichung zur Beschreibung der Wandtemperatur

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q}}{m \cdot c_p} \quad (\text{Gl. 4.9})$$

4.3 Programmgestaltung

Die zuvor hergeleiteten instationären Energie- und Stoffbilanzen bilden das mathematische Grundgerüst der in dieser Arbeit entwickelten dynamischen Anlagensimulation. Zur vollständigen Charakterisierung der Prozessgrößen müssen darüber hinaus die in Kapitel 3 vorgestellten physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten, etwa zur Beschreibung von Wärmeübertragung und Reaktionskinetiken, berücksichtigt werden. Thermophysikalische Stoffdaten beziehungsweise Zustandsgleichungen sowie Transport- und Oberflächeneigenschaften müssen zusätzlich bereitgestellt werden. Es ergeben sich daraus für das Gesamtsystem komplexe nichtlineare mathematische Modellgleichungen, die die Möglichkeiten einer analytischen Lösung stark einschränken. Üblicherweise kommen in einem solchen Fall Simulationsprogramme zum Einsatz, in denen leistungsfähige und robuste numerische Lösungsverfahren implementiert sind.

Für die vorliegende dynamische Simulation eines SOFC-Systems kommt die kommerziell erhältliche Simulationsumgebung *Matlab/Simulink* der Firma *The Mathworks* zum Einsatz [82]. Der Programmkern *Matlab* stellt eine Vielzahl bewährter numerischer Lösungsverfahren zur

Verfügung. Die Simulationsoberfläche *Simulink* ermöglicht eine übersichtliche Darstellung des Systems anhand von Blockdiagrammen, die sehr flexibel miteinander verknüpft werden können. Simulationsergebnisse können während des Simulationsgeschehens verfolgt oder im Anschluss mittels vielfältiger graphischer Hilfsmittel visualisiert werden. Ursprünglich entstammt *Matlab/Simulink* aus dem Bereich der Regelungstechnik. Im Laufe der Jahre hat es jedoch Einzug in zahlreiche ingenieurwissenschaftliche Fachrichtungen gefunden, in der Energietechnik beispielsweise in die dynamische Simulation konventioneller Kraftwerksprozesse [83, 84].

Bild 4.5 veranschaulicht schematisch den Aufbau der angefertigten Systemsimulation. Auf der Benutzerebene wird die Simulationsoberfläche *Simulink* verwendet, um einzelne Systemkomponenten zu dem Gesamtsystem zu verschalten. Ein- und Ausgangsvektoren aller Komponentenmodelle sind standardisiert, um Verschaltungen zu beliebigen Verfahrensvarianten zu ermöglichen. Die in dieser Arbeit entwickelten und validierten Apparatemodelle sind zu diesem Zweck in Form einer Modellbibliothek zusammengefasst.

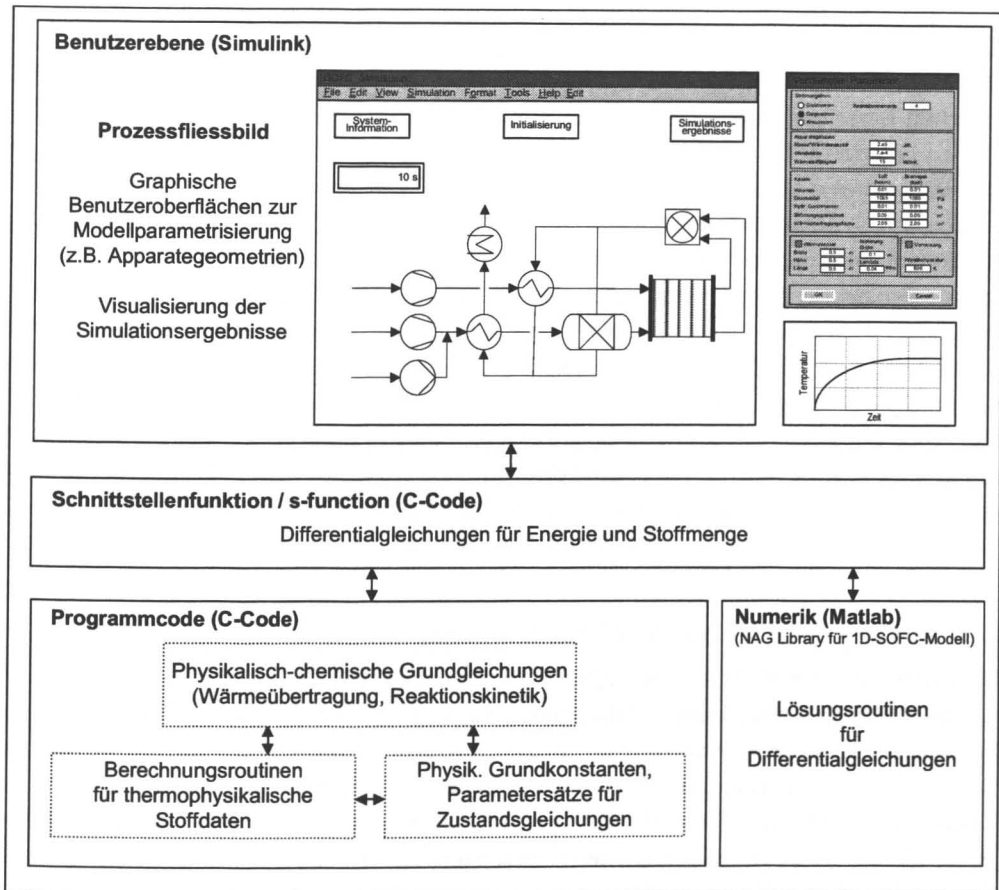


Bild 4.5: Schematischer Aufbau der dynamischen Prozesssimulation.

Graphische Benutzeroberflächen erleichtern die Parametrisierung der einzelnen Apparate, so dass Simulationsrechnungen ohne Programmierkenntnisse ausgeführt und ausgewertet werden können. Wählbare Modellparameter betreffen beispielsweise die Anzahl der verwendeten Rührkesselreaktorkaskaden oder die im Apparat vorhandene Strömungsführung. Zusätzlich bestimmen sie auch Modelldetails wie die Wärmekapazität und Isolierungseigenschaften der Komponente, Kanalgeometrien oder Daten zur Spezifizierung von Reaktionskinetiken. Auch die Vorinitialisierung der Systemzustände, etwa der Anfangstemperatur der Komponenten, kann auf diese Weise vorgegeben werden. Die Benutzerebene dient darüber hinaus auch der Visualisierung der Simulationsergebnisse.

Über eine in *Matlab/Simulink* auch als *s-function* bezeichnete Schnittstellenfunktion wird der eigentliche Programmcode in die Simulationsumgebung eingebunden. Die Schnittstellenfunktion enthält gleichzeitig die Differentialgleichungen für Energie- und Stoffmenge für die Einzelkomponenten. Von ihr aus wird auf physikalisch-chemische Grundgleichungen zurückgegriffen, die im Programmcode implementiert sind. In diesem Teil der Prozesssimulation finden sich auch sämtliche Berechnungsroutinen für Stoffdaten, physikalische Grundkonstanten und Parametersätze für Zustandsgleichungen. Eine ausführliche Beschreibung der verwendeten thermophysikalischen Berechnungsgleichungen findet sich in [80]. Durch die gemeinsamen Unterroutinen können unterschiedliche Komponentenmodelle auf die gleiche Berechnungsbasis zurückgreifen, wodurch eine modulare und flexible Programmstruktur erzielt wird. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die einfache Erweiterung der bestehenden Prozesssimulation um zusätzliche Apparatmodelle. Sowohl die *s-function* als auch der Programmcode sind in C programmiert, woraus sich deutliche Rechenzeitvorteile von bis zu einer Größenordnung ergeben [85]. Die numerische Lösung der Differentialgleichungen erfolgt über entsprechende Routinen aus der *Matlab*-Umgebung. Einen Sonderfall bildet hier das eindimensionale Strömungsrohrreaktormodell für die SOFC, das über eine entsprechend angepasste Schnittstelle in die Gesamtsimulation eingebunden ist. Um eine Wiederverwertung dieses Modells in anderen Prozesssimulatoren zu ermöglichen, wird hier die Lösung des zugrunde liegenden Differentialgleichungssystems vollständig von Routinen aus einer externen Numerikbibliothek übernommen. Im konkreten Fall werden dafür Algorithmen der Firma *NAG* eingesetzt [86].

4.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Systemtheoretische Methoden ermöglichen die Strukturierung von komplexen Prozessen, um auf diese Weise überschaubare Teilaufgaben zu erhalten. Das zu untersuchende Brennstoffzellensystem zeichnet sich durch eine Vielzahl parallel ablaufender und wechselwirkender Subsysteme aus. Mittels Dekomposition kann der komplexe Gesamtprozess jedoch in elementare Bausteine zerlegt werden, die separat modelliert werden können. Ein allen Komponentenmodellen gemeinsames Grundelement stellt dabei ein hohes Maß an Modularität sicher. Es basiert auf dem Konzept einer Kaskadenschaltung idealer, kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktoren. In Bezug auf die örtliche Auflösung der Systemzustände und damit den Detailgehalt der Modelle einerseits und den numerischen Lösungsaufwand andererseits stellt diese Vorgehensweise einen geeigneten Kompromiss dar. Die SOFC wird für einige Betriebszustände über ein

bereits bestehendes, feiner orts aufgelöstes Modell beschrieben, das in die Prozesssimulation eingebunden ist. Dieses Strömungsrohrreaktormodell wird benötigt, um lokale Temperatur- und Konzentrationsprofile exakter abzubilden. Dies ist erforderlich, um Elektrochemie und Reaktionskinetik innerhalb der Zelle ausreichend genau zu beschreiben. Die Verknüpfung der Einzelkomponenten des Systems und die numerische Lösung der nichtlinearen Modellgleichungen erfolgt in der Simulationsumgebung *Matlab/Simulink*.

5 Modellierung und Simulation der Anlagenteilkomponenten

Auf Basis der in Kapitel 3 vorgestellten naturwissenschaftlich-technischen Grundlagen und des verallgemeinerbaren Modellierungsansatzes aus Kapitel 4 werden in diesem Kapitel die einzelnen Subsysteme eines SOFC-Systems modelliert. Mit Ausnahme des Ejektors orientieren sich sämtliche Simulationsmodelle an existierenden Komponenten, die für den Einsatz in der geplanten 20 kW SOFC-Anlage nach Bild 2.1 vorgesehen sind. Soweit dies möglich ist, sind die Simulationsmodelle so universell wie möglich formuliert, damit sie vielseitig verwendbar bleiben und die Berechnung unterschiedlicher Schaltungsvarianten ermöglichen.

Durch zahlreiche Tests der realen Komponenten liegen sehr viele Messdaten vor, anhand derer die Modelle einer detaillierten Validierung unterzogen werden können. Üblicherweise umfasst dieser Validierungsvorgang über das Aufheizverhalten der Komponenten hinaus Betriebszustände bei wechselnden Strömungsbedingungen, wie sie im realen Einsatz im Teil- oder Überlastbetrieb zu erwarten sind.

Zusätzlich werden für jede Komponente Simulationsrechnungen durchgeführt, um die Datenbasis insbesondere in messtechnisch schwer zugänglichen Bereichen zu erweitern. Sofern nicht anders angegeben, werden für diese Simulationsrechnungen die in Tabelle 5.1 angegebenen Zusammensetzungen von Luft, Brenngas und Abgas angenommen.

Tabelle 5.1: Für Simulationsrechnungen verwendete Gaszusammensetzungen (Molanteile).

	x_{N_2}	x_{O_2}	$x_{H_2O, vap.}$	x_{CO_2}	x_{CH_4}	$x_{C_2H_6}$	$x_{C_3H_8}$
Luft	0,79	0,21	-	-	-	-	-
Brenngas	0,05	-	-	0,01	0,85	0,06	0,03
Abgas ($\lambda \sim 4$)	0,7	0,12	0,15	0,03	-	-	-

5.1 Wärmeübertrager

5.1.1 Aufbau

Aufgrund ihrer kompakten Bauform kommen Plattenwärmeübertrager, deren Aufbau in Bild 5.1 schematisch gezeigt ist, häufig in praktischen Anwendungen zum Einsatz. Sie bieten den Vorteil einer besonders hohen Wärmeübertragungsfläche in Bezug auf das Gesamtvolumen des Wärmeübertragers. In einem SOFC-System eignen sich Plattenwärmeübertrager besonders, um den Luft- oder Brenngasstrom vor ihrem Eintritt in die SOFC beziehungsweise den Reformier aufzuwärmen. Der vom Nachbrenner kommende heiße Abgasstrom dient dazu idealerweise als Wärmequelle.

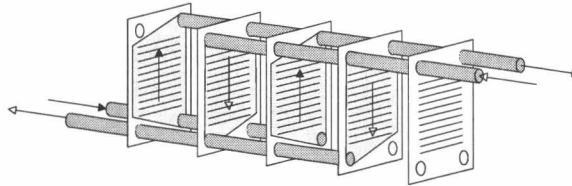


Bild 5.1: Prinzipskizze eines Plattenwärmeübertragers.

Meist rechteckig ausgeführte, stark strukturierte Bleche bilden das Grundelement eines Plattenwärmeübertragers. Die übereinander gelegten Einzelbleche lassen sich zusammen mit Dichtungen zu einem Stapel verspannen. Alternativ können die üblicherweise wenige Zehntelmillimeter dicken Bleche auch direkt miteinander verschweißt oder hartgelötet werden. Zwischen den gefügten Platten ergeben sich Spalte in der Größenordnung weniger Millimeter, durch die die Medien strömen können. Um die Medien zuzuführen, sind die Einzelbleche mit Ein- und Austrittsöffnungen versehen. Diese sind so angeordnet, dass sich vom wärmeaufnehmenden Medium durchströmte Spalte mit Spalten für das wärmeabgebende Medium abwechseln.

Die in Plattenwärmeübertragern verwendeten Bleche sind stark profiliert, wie in Bild 5.2 an zwei Beispielen gezeigt ist. Diese Maßnahme prägt der Strömung ein hohes Maß an Turbulenz auf und führt damit zu einem verbesserten Wärmeübergang.

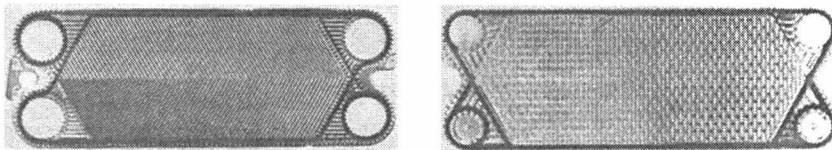


Bild 5.2: Beispiele für profilierte Wärmeübertragerplatten [87].

5.1.2 Wärmeübertragermodell

Zur Modellierung des Wärmeübertragers wird der in Kapitel 4 vorgestellte verallgemeinerte Modellansatz verwendet. Die Strömungswege des wärmeaufnehmenden und des wärmeabgebenden Mediums innerhalb des Plattenwärmeübertragers werden dabei anhand einer idealen Rührreaktorkaskade nachgebildet. Die Wärmeübertragung zwischen den Medien findet über einzelne Wandelemente statt, wie in Bild 4.4 dargestellt ist.

Aufgrund der zuvor beschriebenen starken Profilierung liegen beim Plattenwärmeübertrager besondere geometrische Verhältnisse vor, die auch die Strömungsform beeinflussen. So ist aus der Literatur bekannt, dass innerhalb von Plattenwärmeübertragern schon bei verhältnismäßig kleinen Reynolds-Zahlen eine sehr turbulente Strömung vorliegt. Kritische Reynolds-Zahlen werden je nach konkret vorliegender Geometrie in einem Bereich von 10 bis 400 angege-

ben [87, 88]. Für den turbulenten Strömungsfall in Plattenwärmeübertragern ist folgende empirische Berechnungsgleichung für den Wärmeübergang verbreitet [87]:

$$Nu_{\text{turb}} = 0,374 \cdot Re^{0,668} \cdot Pr^{0,333} \cdot \left(\frac{\eta}{\eta_w} \right)^{0,15} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Als hydraulischer Durchmesser wird bei der Berechnung der Reynolds-Zahl in Gleichung 5.1 analog zu einer Strömung durch einen ebenen Spalt der doppelte Wandabstand verwendet. Die dynamische Viskosität des Fluids bei der Wandtemperatur ist mit η_w bezeichnet.

Für den Wärmeübergang bei laminarer Strömung hat sich in Bezug auf Plattenwärmeübertrager keine einheitliche Berechnungsvorschrift durchgesetzt. Es wird daher in diesem Fall die Berechnungsgleichung für eine Kanalströmung, Gleichung 3.7, verwendet. Das Übergangsgebiet, das für unterschiedliche Plattenwärmeübertrager bei Reynolds-Zahlen zwischen 10 und 400 zu erwarten ist, wird über eine Interpolation zwischen laminar und turbulent berechneter Nußelt-Zahl erfasst. In Analogie zu [44, p. Gc2] lautet dann die Nußelt-Zahl im Übergangsgebiet:

$$Nu = (1 - \gamma) \cdot Nu_{\text{lam}} + \gamma \cdot Nu_{\text{turb}} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

mit

$$\gamma = \frac{Re - 10}{400 - 10} \quad \text{und} \quad 0 \leq \gamma \leq 1$$

Ist über die Nußelt-Zahl der zwischen den Medien ausgetauschte Wärmestrom bekannt, können anschließend für beide Gasströme sowie die Wärmeübertragerwand die instationären Energiebilanzgleichungen, Gleichungen 4.8 und 4.9, gelöst werden. Wärmeverluste werden als rein konvektiv angenommen und berechnen sich nach den Gleichungen für freie Konvektion aus Abschnitt 3.4.

Das Simulationsmodell ist über den Anwendungsfall des Plattenwärmeübertragers hinaus auch in der Lage, das Verhalten eines Rohrwendelwärmeübertragers nachzubilden.

5.1.3 Modellvalidierung

Bevor das Wärmeübertragermodell zu Vergleichsrechnungen mit experimentellen Daten herangezogen werden kann, ist es sinnvoll zu überprüfen, welche Anzahl an Kaskadenelementen hinreichend genaue Ergebnisse ermöglicht, ohne zu hohe Rechenzeiten zu verursachen. Die Rechenzeiten steigen für das Wärmeübertragermodell ungefähr linear mit der Anzahl der verwendeten Kaskadenelemente an. Bild 5.3 verdeutlicht die Sensitivität der berechneten Austrittstemperaturen in Abhängigkeit von der Kaskadenanzahl für die Strömungsformen Gleich-, Gegen- und Kreuzstrom. Gezeigt ist die relative Temperaturabweichung von simulierten stationären Betriebszuständen in Bezug auf einen Simulationsfall, bei dem mit 16 Kaskadenelementen eine hohe Ortsauflösung vorhanden ist.

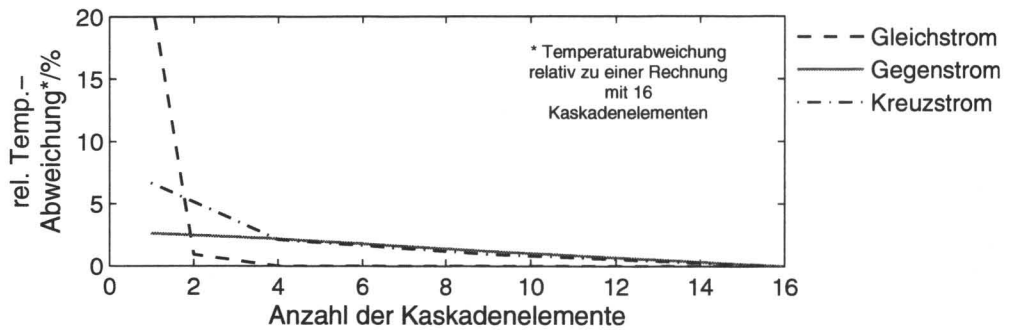
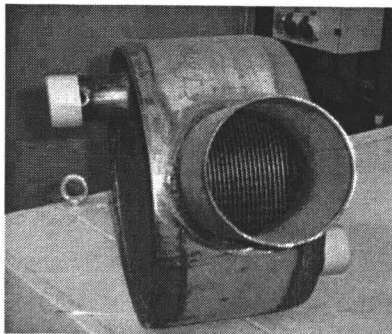


Bild 5.3: Modellsensitivität in Bezug auf die Anzahl der verwendeten Kaskadenelemente.

Aus Bild 5.3 wird deutlich, dass im Vergleich zu detaillierteren Rechnungen bereits sehr wenige Kaskadenelemente ausreichen, um die Austrittstemperaturen mit lediglich geringen Abweichungen wiederzugeben. Dieses Ergebnis bestätigen auch andere Simulationsrechnungen mit kaskadierten Wärmeübertragermodellen [89]. Vor diesem Hintergrund werden in dieser Arbeit – sofern nicht im Einzelfall anders angegeben – für sämtliche Rechnungen mit dem Wärmeübertragermodell und daraus abgeleiteten Modellen als Kompromiss zwischen benötigter Rechenzeit und Rechengenauigkeit vier Kaskadenelemente verwendet.

Die Validierung des Wärmeübertragermodells basiert auf Messdaten für einen Plattenwärmeübertrager der Firma *Vatherus*. Der Wärmeübertrager, der in Bild 5.4 zusammen mit seinen technischen Daten gezeigt ist, verwendet runde Wärmeübertragerplatten aus einem hitzebeständigen, austenitischen Stahl. Aufgrund seiner hohen Temperaturbeständigkeit eignet er sich in einem SOFC-System beispielsweise als Luftvorwärmer, der auf der wärmezuführenden Seite von heißem Abgas durchströmt wird. Die Komponente ist vollverschweißt ausgeführt und kommt daher ohne Dichtungen aus. Die Medienführung innerhalb des Wärmeübertragers erfolgt im Kreuzstrom.



Typbezeichnung	PSHE-3HH-50/1
Anzahl der Platten	50
Plattenstärke	0,7 mm
Wärmeübertragerfläche	3,5 m ²
Plattenabstand	4 mm
Gesamtmasse	60 kg

Bild 5.4: Plattenwärmeübertrager der Firma *Vatherus* und zugehörige technische Daten.

Bild 5.5 veranschaulicht den Einbau des Wärmeübertragers im Teststand vor der Isolierung mit Dämmmaterial. Darüber hinaus ist auf dem rechten Bild die Positionierung der für die Messung verwendeten Thermoelemente zu erkennen.

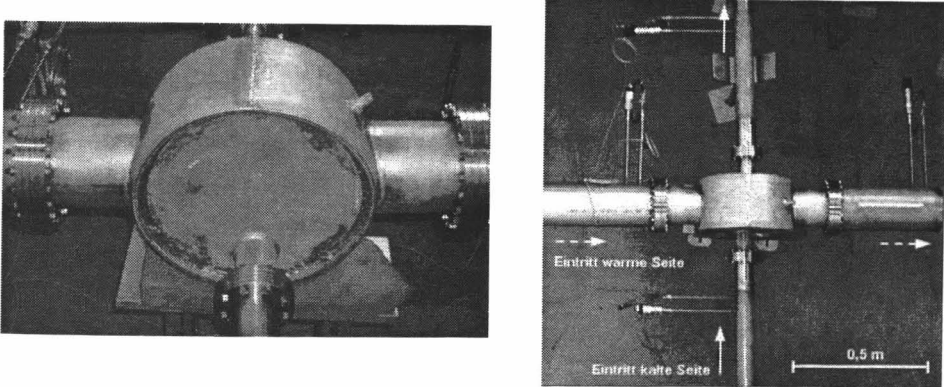


Bild 5.5: Plattenwärmeübertrager im eingebauten Zustand (ohne Isolierung).

Um das entwickelte Wärmeübertragermodell zu validieren, wird es zunächst mit den geometrischen Daten des realen Apparates parametrisiert. Anschließend können Messreihen mit dem in Bild 5.4 gezeigten Plattenwärmeübertrager bei gleichen Eingangsbedingungen nachgerechnet und mit den Originalwerten verglichen werden. In der Literatur sind unterschiedliche experimentelle Techniken zur Untersuchung von Wärmeübertragern beschrieben [90, pp. 277-285]. Eine Vielzahl der Methoden beschränkt sich auf stationäre Betriebszustände. Versuchsanordnungen, die das transiente Verhalten des Wärmeübertragers untersuchen, beruhen in der Regel auf gezielten Sprüngen, die den Eintrittstemperaturen oder Massenströmen aufgeprägt werden.

Der Wärmeübertrager kann im SOFC-System als Luftvorwärmer verwendet werden, um die der SOFC zugeführte Frischluft mit dem heißen Abgasstrom vorzuwärmen. Vor diesem Hintergrund wird der Wärmeübertrager getestet. Messungen mit einer realistischen Abgaszusammensetzung würden den apparativen Aufwand stark erhöhen, weshalb bei den Versuchen sowohl auf der Abgasseite als auch auf der Luftseite Luft als Medium zum Einsatz kommt. Zu Beginn des in Bild 5.6 gezeigten Aufheizversuchs wird der Wärmeübertrager beidseitig mit kalter Luft durchströmt, so dass er sich in einem stationären Zustand nahe der Umgebungstemperatur befindet. Auf der Abgasseite wird dann sehr schnell die Temperatur erhöht und das Verhalten der Ausgangsströme aufgezeichnet. Die Abbildung enthält zum Vergleich die mit dem Wärmeübertragermodell berechneten Austrittstemperaturen.

Elektrische Vorheizer dienen dazu, den abgasseitigen Luftstrom vor seinem Eintritt in den Wärmeübertrager vorzuwärmen. Da diese Geräte eine eigene thermische Trägheit besitzen, erhöht sich die Temperatur des Gasstromes nicht schlagartig sondern mit einer zeitlichen Verzögerung.

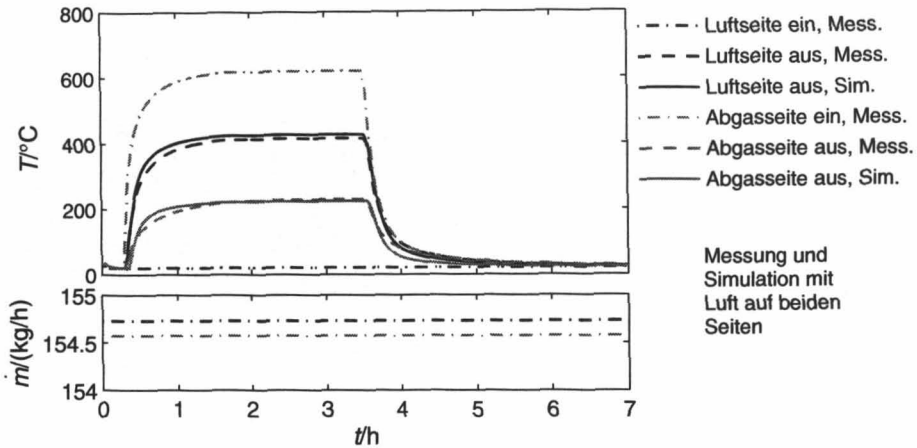


Bild 5.6: Modellvalidierung: Aufheiz- und Abkühlvorgang des Wärmeübertragers.

Neben dem Aufheizverhalten und veränderlichen Eintrittstemperaturen sind auch unterschiedliche Strömungszustände innerhalb des Wärmeübertragers, wie sie etwa beim Teillastbetrieb entstehen, von Bedeutung. Aus diesem Grund wird zusätzlich das Übergangsverhalten bei wechselnden Durchflussraten betrachtet. Für schnelle Änderungen des Massenstromes auf der Abgasseite stellt Bild 5.7 Messwerte und Simulationsergebnisse gegenüber. Vergleichsweise große Sprünge lassen sich bei der verwendeten Versuchsanordnung für die Durchflussraten sehr viel schneller realisieren als die in Bild 5.6 gezeigten Temperaturänderungen. Die Gesamtheit der durchgeführten Experimente umfasst über den gezeigten Fall hinaus Durchflussraten, die weite Teile eines späteren Betriebsbereiches im System abdecken.

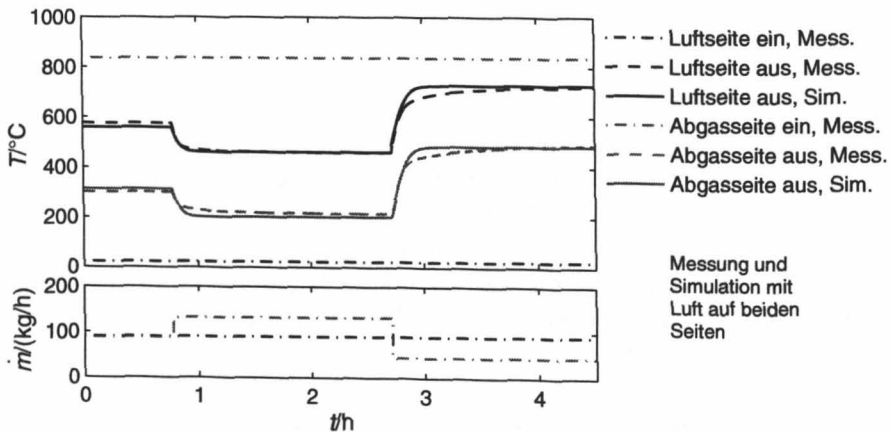


Bild 5.7: Modellvalidierung: Lastwechselvorgang des Wärmeübertragers.

Die gemessenen und unter den gleichen Eingangsbedingungen simulierten Daten zeigen über weite Bereiche eine hohe Übereinstimmung. Abweichungen in den Austrittstemperaturen liegen mit Ausnahme weniger, zeitlich eng begrenzter Übergangszustände deutlich unter 5 %. Für die

verbleibenden Unterschiede könnten Wärmeleitungseffekte, beispielsweise über die in Bild 5.5 gezeigten massiven Anschlussflansche, verantwortlich sein. In demselben Bild wird auch deutlich, dass die verwendeten Thermoelemente in einem Abstand zu den Austrittsflanschen des Wärmeübertragers angebracht sind, wodurch sich Verzerrungen im gemessenen Temperaturniveau ergeben können. Wie zusätzliche Untersuchungen ergeben, hat auch die Positionierung der Thermoelemente innerhalb der Rohrleitung einen deutlichen Einfluss auf die Temperaturmessung. Weicht die Position des Thermoelements nur geringfügig von der Kanalmitte ab, können sich leicht Temperaturunterschiede von 10 bis 20 °C ergeben. Zieht man zusätzlich die relative Messungenauigkeit der verwendeten Massendurchflussregler von rund 2 % in Betracht, so liegen die Abweichungen zwischen Modellergebnissen und Messwerten in der Größenordnung der zu erwartenden Messunsicherheiten.

5.1.4 Simulationsergebnisse

Mit dem validierten Simulationsmodell ist es möglich, den Wärmeübertrager über den gesamten Einsatzbereich zu charakterisieren. Bild 5.8 verdeutlicht, wie der Wärmedurchgangskoeffizient k mit sinkender Reynolds-Zahl abfällt. Eine Reynolds-Zahl von 400 entspricht in der vorliegenden Anwendung als Luftvorwärmer ungefähr der Durchströmung bei Nennlastbetrieb. Der Wärmedurchgangskoeffizient fällt zunächst bei einer geringeren Durchströmung, bis er bei sehr kleinen Reynolds-Zahlen auf einem konstanten Niveau stagniert. In diesem Bereich stellt sich im Plattenwärmeübertrager eine vollständig laminare Strömung und ein konstanter Wert für die Nußelt-Zahl ein.

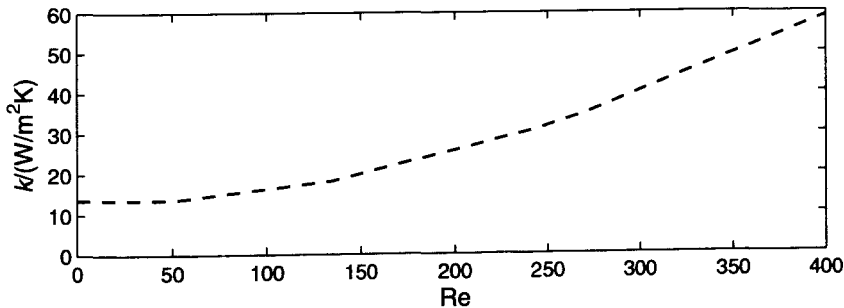


Bild 5.8: Wärmedurchgangskoeffizient in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl.

Der Einfluss des Abgastemperaturniveaus auf die Austrittstemperaturen ist in Bild 5.9 für drei unterschiedliche Fälle dargestellt. Im Gegensatz zu den begrenzten Möglichkeiten des Teststandes lässt das Simulationsmodell zu, das thermische Verhalten des Wärmeübertragers mit einer realistischen Abgaszusammensetzung entsprechend Tabelle 5.1 nachzubilden. Der in der Darstellung zuvor beobachtete Effekt, dass sich bei Verringerung der Durchströmung ein überproportional guter Wärmedurchgang einstellt, zeigt sich auch hier: Bei niedrigen Massenströmen führt ein überdurchschnittlich guter Wärmeübergang zu höheren Austrittstemperaturen auf der Luftseite.

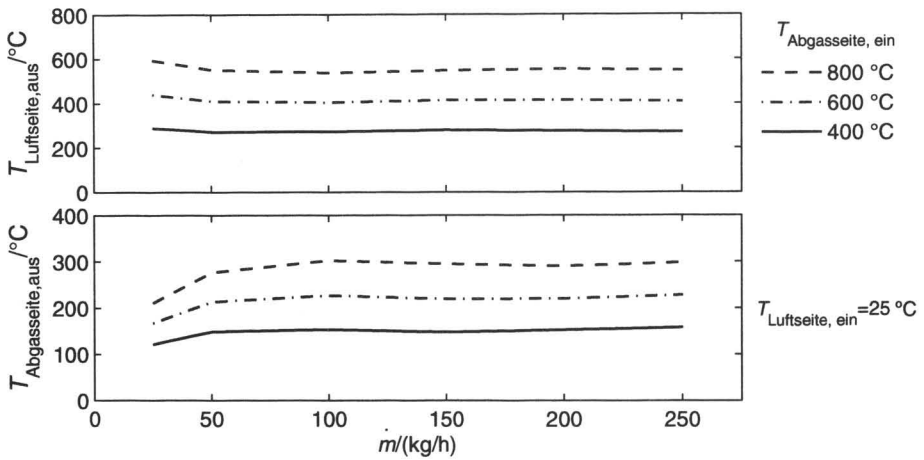


Bild 5.9: Austrittstemperaturen in Abhängigkeit der abgasseitigen Eintrittstemperatur.

Bild 5.8 und Bild 5.9 liegen Berechnungen zugrunde, bei denen sowohl auf der Luft- als auch auf der Abgasseite jeweils identische Massenströme vorliegen. Dieser Fall entspricht bei den meisten Schaltungsvarianten auch näherungsweise dem tatsächlichen Anlagenbetrieb.

5.2 Verdampfer

5.2.1 Aufbau

Aufgrund des einfachen Aufbaus und der guten Dosierbarkeit stellt die Eindüsung von Wasser in den Brenngasstrom eine erfolgversprechende Methode zur Brenngasbefeuchtung dar. Dieses Konzept wird auch in der Basiskonfiguration der 20 kW SOFC-Anlage verwendet. Bild 5.10 verdeutlicht das Funktionsprinzip des Verfahrens: Flüssiges Wasser wird zunächst mit einer Pumpe gefördert und dabei auf einige bar Überdruck verdichtet. Anschließend wird das Wasser über eine oder mehrere Düsen in einer Mischstrecke als Sprühnebel in den Brenngasstrom eingedüst. Die Zweiphasenströmung passiert danach einen Plattenwärmeübertrager, in dem die Wassertröpfchen verdampft und das Gasgemisch überhitzt wird. Die Düse befindet sich in unmittelbarer Nähe des Verdampfereintritts, um eine Benetzung der Mischrohrwand mit einem Flüssigkeitsfilm zu erschweren.

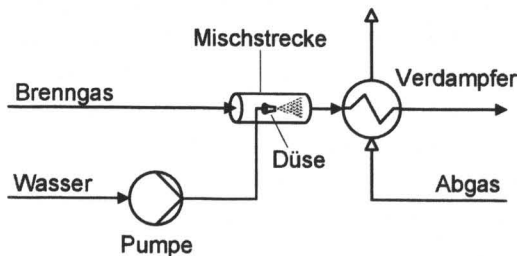
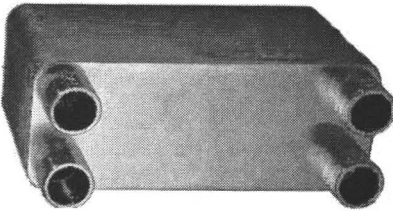


Bild 5.10: Brenngasbefeuchtung mittels Eindüsung und Verdampfung von flüssigem Wasser.

Die zwei im vorliegenden System verwendeten Düsen werden mit Vordrücken von 2 bis 12 bar betrieben. Daraus resultiert eine mittlere Tröpfchengröße von 20 μm .

Als Verdampfer wird ein in Bild 5.11 dargestellter hartgelöteter Plattenwärmeübertrager der Firma *SWEP* eingesetzt, der im Gegenstrom betrieben wird. Bei dem in der Abbildung gezeigten Verdampfer handelt es sich um das Basismodell. Es unterscheidet sich von dem für die Messungen eingesetzten Verdampfer lediglich durch eine geringere Plattenanzahl.



Typbezeichnung	B12
Anzahl der Platten	120
Plattenstärke	ca. 0,5 mm
Wärmeübertragerfläche	2 m ²
Plattenabstand	3 mm
Gesamtmasse	20 kg

Bild 5.11: Plattenwärmeübertrager der Firma *SWEP* und zugehörige technische Daten [91].

5.2.2 Verdampfermodell

Die Basis des Verdampfermodells bildet das zuvor in Abschnitt 5.1.2 beschriebene Modell für den Wärmeübertrager. Allerdings erfordert der Verdampfungsprozess modifizierte Wärmeübergangscharakteristiken. Zu diesem Zweck müssen zunächst die vorliegende Strömungsform und Phänomene der Wandbenetzung untersucht werden, da sie einen bedeutenden Einfluss auf die Wärmeübertragungseigenschaften besitzen.

Zweiphasenströmungen lassen sich je nach Volumenanteil der Gasphase und den vorliegenden Strömungsgeschwindigkeiten in unterschiedliche Grundtypen einteilen. Die Eindüsung voluminmäßig kleiner Wassermengen zum Zweck der Verdampfung, wie sie auch im betrachteten Brennstoffzellensystem vorliegt, wird in [92, pp. 44] untersucht. Wie die Auswertung entsprechender Strömungskarten [93] ergibt, kann selbst bei hohen Wasserbeladungen aufgrund der vielfach höheren Dichte von flüssigem Wasser im Vergleich zum Brenngas immer von einer Sprühströmung ausgegangen werden. Bei dieser Strömungsform werden fein verteilte Flüssigkeitströpfchen von der Gasströmung mitgerissen. Je nach Bauform lässt sich bei der Eindüsung von flüssigem Wassers in einen beheizten Verdampfer jedoch nicht vollständig ausschließen, dass eine teilweise Benetzung der Wand mit einem Wasserfilm auftritt. Werden Plattenwärmeübertrager als Verdampfer eingesetzt, ist bei den in Brennstoffzellensystemen vorliegenden Volumenstromverhältnissen von Wasser und Gas im ungünstigsten Fall eine Teilbenetzung der Wärmeübertragerplatten in Form von Rinnsalen innerhalb der ausgeprägten Profile zu erwarten [94]. Durch Wärmezufuhr aus dem Abgasstrom erfolgt die Verdampfung dieses Wasserfilms. Verstärkt durch Scherkräfte zwischen strömender Gas- und Flüssigkeitsphase trocknet

schließlich die Wand aus, was in der klassischen Verdampfertechnik auch als Siedekrise oder *dry-out* bezeichnet wird. Stromabwärts liegt dann je nach verbleibendem Flüssigkeitsgehalt in der Kernströmung eine Sprühströmung oder, nach vollständiger Verdampfung der Flüssigkeitströpfchen, eine reine Gasströmung vor.

Eine Benetzung der Wärmeübertragerwand mit Flüssigkeit kann abreißen, falls lokal eine zu hohe Wärmestromdichte vorliegt. Bei Überschreiten einer kritischen Heizflächenbelastung, also bei sehr hohen Wärmeströmen, entsteht dann ein Gasfilm zwischen Rohrwand und Flüssigkeit, der die direkte Wärmeübertragung von der Wand zur Flüssigkeit behindert. Dieses Phänomen des *dry-out* ist vor allem aus großtechnischen Anwendungen wie zum Beispiel innerhalb von Verdampferrohren in der klassischen Kraftwerkstechnik bekannt. Die Abschätzung einer kritischen Wärmestromdichte ist für die im Brennstoffzellenbetrieb vorliegenden sehr geringen Wassermassenströme schwer möglich [92].

Bedeutender in Bezug auf eine mögliche Benetzung der Wand mit einem Flüssigkeitsfilm ist der Einfluss der Wandtemperatur. Überschreitet diese einen bestimmten Wert, so bildet sich im Moment des Aufpralls eines Flüssigkeitstropfens schlagartig ein Gasfilm zwischen Tropfen und Wand aus, und eine Benetzung ist nicht möglich. Dieser Effekt wird als Leidenfrost-Phänomen bezeichnet. Die zugehörige Grenztemperatur der Wand lässt sich für verschiedene Flüssigkeiten empirisch ermitteln. Die Temperatur, bei der dieses Phänomen auftritt, wird entsprechend als Leidenfrost-Temperatur T_L bezeichnet. Für Wasser berechnet sie sich mit dem kritischen Druck p_{krit} und der Sättigungstemperatur T_s zu [44, p. Md7]:

$$T_L = T_s + 0,555 \cdot \left[52 \cdot \left(1 - \frac{p}{p_{krit}} \right) + \frac{0,04}{\left(\frac{p}{p_{krit}} \right)^2} \right] \quad (\text{Gl. 5.3})$$

Zusätzlich zu den in dieser Gleichung enthaltenen Parametern haben Oberflächenbeschaffenheiten wie Rauigkeit, Ablagerung und Oxidation ebenfalls einen großen Einfluss auf die Leidenfrosttemperatur [95]. Auch die Temperatur der benetzenden Flüssigkeit kann von Bedeutung sein. Ist das Fluid unterkühlt, das heißt, seine Temperatur liegt unterhalb der zugehörigen Sättigungstemperatur, verschiebt sich die Leidenfrost-Temperatur zu höheren Werten. Für eine Platte aus rostfreiem Stahl ergeben Messwerte für Wasser Leidenfrost-Temperaturen, die 225 K über der jeweiligen Sättigungstemperatur liegen [96].

Wird Wasserdampf in einen Brenngasstrom eingedüst und das Gemisch in einen Plattenwärmeübertrager eingeleitet, so kann der Vorgang – falls die oben genannten Bedingungen für Benetzung zutreffen – als Wärmeübergang an eine benetzte Fläche aufgefasst werden [88]. Die Verdampfung des Fallfilms findet bei nicht zu großen Heizflächenbelastungen ausschließlich an der freien Oberfläche statt.

Zur Beschreibung dieses Wärmeübertragungsphänomens wird nach [44, p. Md1] die Nußelt-Zahl in der folgenden Formulierung benötigt:

$$\text{Nu} = \frac{\alpha}{\lambda} \cdot \left(\frac{v^2}{g} \right)^{1/3} \quad (\text{Gl. 5.4})$$

Die Größe $(v^2/g)^{1/3}$ hat die Dimension einer Länge und wird an Stelle der schwerer zugänglichen Filmdicke als charakteristische Länge verwendet. Die Reynolds-Zahl wird für den Rieselfilm mit dem mit dem benetzten Umfang b definiert als [44, p. Md1]:

$$\text{Re} = \frac{\dot{m}/b}{\eta} \quad (\text{Gl. 5.5})$$

Die Berechnungsgleichungen für den Fall des Siedens an der Filmoberfläche lauten [44, p. Md5]:

$$\text{Nu} = \sqrt{\text{Nu}_{\text{lam}}^2 + \text{Nu}_{\text{turb}}^2}; \text{Pr} < 50 \quad (\text{Gl. 5.6})$$

mit

$$\text{Nu}_{\text{lam}} = 0,9 \cdot \text{Re}^{1/2} \quad (\text{Gl. 5.7})$$

$$\text{Nu}_{\text{turb}} = 0,0062 \cdot \text{Re}^{0,4} \cdot \text{Pr}^{0,65} \quad (\text{Gl. 5.8})$$

Werden statt glatter Oberflächen gewellte Profile eingesetzt, können sich die Wärmeübergänge nochmals um den Faktor 2 bis 2,5 erhöhen [97].

Reißt der Flüssigkeitsfilm im Verdampfer ab, verbleibt eine Tröpfchenströmung, die einen etwas besseren Wärmeübergang als eine reine Gasströmung, jedoch einen deutlich schlechteren Wärmeübergang im Vergleich zur Fallfilmverdampfung aufweist. Für die Berechnung des Wärmeübergangs dieser Sprühströmung muss grundsätzlich zwischen dem Grenzfall des thermodynamischen Gleichgewichts und des thermodynamischem Nichtgleichgewichts unterschieden werden. Im Falle des thermodynamischen Gleichgewichts wird angenommen, dass sowohl die Flüssigkeitstropfen als auch die Gas- beziehungsweise Dampfströmung die Sättigungstemperatur innehaben. Zugeführte Wärme dient bei dieser Annahme ausschließlich der Verdampfung der Flüssigkeit. Bei thermodynamischem Nichtgleichgewicht dient nur ein Teil der zugeführten Wärme der Verdampfung von Flüssigkeit; der Rest bewirkt eine Überhitzung des in der Gasphase befindlichen Mediums.

Zur Modellierung einer Sprühströmung in einem zweiphasigen Mehrkomponentengemisch wie dem befeuchteten Brenngas sind keine verallgemeinerbaren Wärmeübergangsgesetze bekannt. Vielfältige Untersuchungen für Tröpfchenströmungen wurden jedoch im Rahmen der konventionellen Verdampfertechnik mit reinem Wasser als Strömungsmedium durchgeführt. Demnach lassen sich Wärmeübergänge an Tröpfchenströmungen analog zu einphasigen Strömungen bestimmen. Allerdings muss die für die reine Gasströmung ermittelte Reynolds-Zahl

Re_G unter Berücksichtigung des in der Strömung vorliegenden Dampfgehaltes \dot{x} wie folgt modifiziert werden [44, p. Hbd 3]:

$$Re = Re_G \cdot \left(\dot{x} + (1 - \dot{x}) \cdot \frac{\rho_G}{\rho_W} \right) \quad (\text{Gl. 5.9})$$

Bei vollständiger Verdampfung des Flüssigkeitsanteils, das heißt $\dot{x} = 1$, geht somit die Reynolds-Zahl der Zweiphasenströmung in die Reynolds-Zahl der reinen Gasströmung über. Der Wärmeübergang an die Tröpfchenströmung wird im Verdampfermodell analog zum Plattenwärmeübertrager beschrieben. Der Einfluss des Flüssigkeitsanteils in der Strömung wird durch Gleichung 5.9 berücksichtigt. Das Verdampfermodell ist wie das Plattenwärmeübertragermodell aus vier Kaskadenelementen aufgebaut.

Abgesehen von Mechanismen der Thermodynamik und der Wärmeübertragung kann bei der Tröpfchenverdampfung auch eine kinetische Limitierung von Seiten des Stoffübergangs vorliegen. Die quasi-stationäre Verdampfung eines einzelnen Tropfens in einem Gas bildet einen theoretischen Grenzfall, über den die zur Verdampfung der Flüssigkeit benötigte Zeit abgeschätzt werden kann. Mathematisch kann dieses Problem über die Diffusionsgleichung beschrieben werden. Der Flüssigkeitstropfen wird dabei idealisiert als kugelförmig angenommen. Für die Berechnung wird die Löslichkeit des Gases im Wasser vernachlässigt, so dass ein einseitiger Diffusionsvorgang vorliegt. Die Sherwood-Zahl Sh charakterisiert den auftretenden Stoffübergang. Sie beschreibt das Verhältnis zwischen konvektivem und diffusivem Stofffluss und wird aus dem Stoffübergangskoeffizienten β und dem Diffusionskoeffizienten D gebildet:

$$Sh = \frac{\beta \cdot l}{D} \quad (\text{Gl. 5.10})$$

Die Sherwood-Zahl einer umströmten Kugel ergibt sich aus der Analogiebeziehung zwischen Stoff- und Wärmeübertragung [98, p. 439]:

$$Sh = 2 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (\text{Gl. 5.11})$$

mit der Schmidt-Zahl Sc

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (\text{Gl. 5.12})$$

Bei geringen Drücken gilt für den Diffusionskoeffizient D in einem binären Gasgemisch der Stoffe A und B nach [98, p. 521]:

$$D_{AB} = a \cdot \left(\frac{T}{\sqrt{T_{krit,A} \cdot T_{krit,B}}} \right)^b \cdot \frac{(p_{krit,A} \cdot p_{krit,B})^{1/3} (T_{krit,A} \cdot T_{krit,B})^{5/12} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{p} \quad (\text{Gl. 5.13})$$

Der Index *krit* kennzeichnet die Stoffdaten am kritischen Punkt. Für Wasser und unpolare Gase wie Methan werden die Konstanten zu $a = 3,64 \times 10^{-4}$ sowie $b = 2,334$ gesetzt.

Für das geschilderte Problem der Verdampfung eines kugelförmigen Wassertropfens mit dem Durchmesser d berechnet sich die Verdampfungsrate des Wassers \dot{n}_A durch die Kugeloberfläche aus der Diffusionsgleichung zu [98, p. 683]:

$$\dot{n}_A = \beta \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \frac{p}{RT} \cdot \frac{x_{A0} - x_{A\infty}}{1 - x_{A0}} \quad (\text{Gl. 5.14})$$

Die benötigten Stoffdaten werden bei Mittelwerten der Zustände an der Phasengrenze (Index 0) und des Umgebungszustandes (Index ∞) berechnet. An der Phasengrenze wird thermodynamisches Gleichgewicht angenommen. Die molare Konzentration des Wasserdampfes an der Tropfenoberfläche x_{A0} kann über den zur Tropfentemperatur zugehörigen Sättigungsdampfdruck bestimmt werden.

Gleichung 5.14 ermöglicht die Berechnung der Verdampfungsrate eines in den Brenngasstrom eingedüsten Wassertröpfchens. Für die im vorliegenden Betriebsfall zu erwartenden Tröpfchengrößen von durchschnittlich 20 μm ergibt sich damit eine Verdampfungszeit von rund 0,2 Sekunden. Da die mittlere Verweilzeit der Gasströmung innerhalb des Verdampfers bei über einer halben Sekunde liegt, ist eine vollständige Verdampfung innerhalb des Verdampfers anzunehmen. Eine Verdampfungskinetik ist daher im Verdampfermodell nicht berücksichtigt.

5.2.3 Modellvalidierung

Die Validierung des Verdampfermodells erfolgt zweigeteilt. Der erste Schritt beruht auf Messdaten aus dem trockenen Verdampferbetrieb. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass das Modell auch eine rein einphasige Durchströmung richtig wiedergeben kann. Dieser Fall tritt im regulären Betrieb im letzten Abschnitt des Verdampfers vor dem Brenngasauslass auf, wenn sämtliche Wassertropfen bereits vollständig verdampft sind. Eine rein einphasige Strömung liegt darüber hinaus vor, wenn das System über einen heißen Abgasstrom aufgeheizt wird.

Bild 5.12 vergleicht gemessene und simulierte Werte für eine reine Gasströmung sowohl auf der Brenngas- als auch auf der Abgasseite. Bei konstanten Massenströmen, die näherungsweise den späteren Nennlastbedingungen entsprechen, wird auf der Abgasseite zu Beginn der Messung ein Temperatursprung aufgegeben. Gezeigt ist das Übergangsverhalten des Verdampfers sowohl beim Aufheizen als auch beim anschließenden Abkühlen.

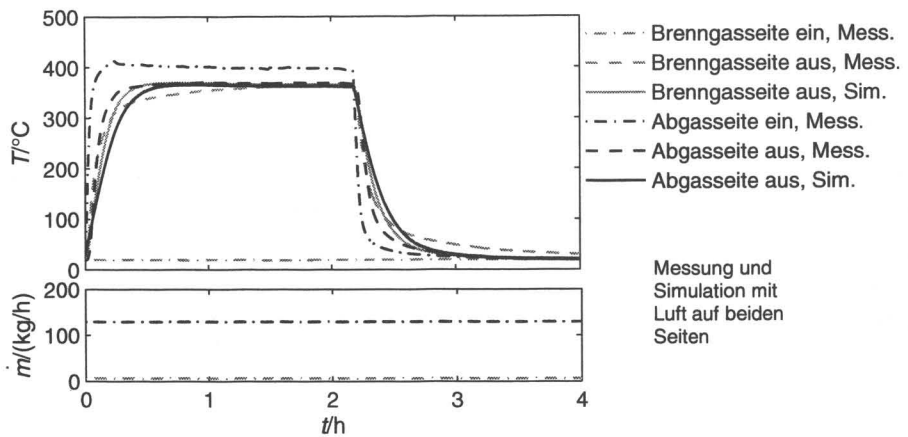


Bild 5.12: Modellvalidierung: Aufheiz- und Abkühlvorgang des Verdampfers.

Messreihen mit eingedüstem kaltem Wasser werden in einem zweiten Schritt betrachtet. Sie unterscheiden sich insbesondere in der eingedüsten Wassermenge und dem Verhältnis von Wasseranteil zu Brenngasanteil, das heißt dem S/C-Verhältnis. Im Versuch wird anstatt von Brenngas und Abgas Luft verwendet, da am Teststand keine entsprechenden Gasversorgungen vorhanden sind. In den Experimenten werden abgesehen von variierenden Wassermengen auch verschiedene Abgasmengenströme und -eintrittstemperaturen untersucht.

In einigen Messreihen zeigt sich bei eingedüsten Wassermengen größer als 7 kg/h ein plötzlicher Abfall der Temperatur am Brenngasaustritt. Die Ursache dieses Phänomens könnte eine unvollständige Verdampfung der Wassertröpfchen innerhalb des Apparates sein, die zu einer Benetzung des Temperaturfühlers am Ende des Brenngaskanals führen kann. Die Verdampfung dieses Wasserfilms auf dem Sensor würde die beobachtete Temperaturabsenkung erklären. Die Rechnungen aus dem vorherigen Abschnitt lassen jedoch eine zur vollständigen Verdampfung ausreichende Verweilzeit eines Tröpfchens innerhalb der Komponente erwarten. Ein Grund für den beschriebenen Effekt könnte daher eine Ungleichverteilung der Strömung innerhalb des Verdampfers sein, die lokal zu einer beschleunigten Strömung und damit zu kürzeren Verweilzeiten führt. Andererseits ist es möglich, dass einzelne Wassertröpfchen innerhalb des Verdampfers erneut zu größeren Tropfen agglomerieren, die dann eine entsprechend längere Verdampfungszeit benötigen. Nach Gleichung 5.14 überschreitet die Verdampfungszeit die mittlere Verweilzeit des Gases im Verdampfer, falls die Tröpfchengröße über 60 μm beträgt. In der realen Anlage können im Volllastbetrieb gerade Wassermengen von rund 7 kg/h erreicht werden, so dass das beschriebene Phänomen möglicherweise auftreten könnte. Allerdings ist zu erwarten, dass die zusätzliche Wegstrecke bis zum Vorreformer im System und die damit verbundene Verweilzeit eine komplette Verdampfung der Wassertröpfchen ermöglichen. Im Teillastbetrieb ist eine unvollständige Verdampfung wegen der geringeren Wassermengen nicht wahrscheinlich.

Für Messungen mit vollständiger Verdampfung zeigt Bild 5.13 exemplarisch stationäre Betriebspunkte, die über die eingedüste Wassermenge $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O},l}$ aufgetragen sind. Den gemessenen Daten sind simulierte Werte gegenübergestellt.

Das Verdampfermodell ist in der Lage, die Messdaten sowohl für den trockenen als auch den befeuchteten Verdampferbetrieb gut wiederzugeben. Beim gezeigten Aufheiz- und Abkühlvorgang, Bild 5.12, betragen die Abweichungen mit Ausnahme kurzzeitiger Übergangszustände nicht mehr als 5 %. Betriebspunkte mit Wassereindüsung, Bild 5.13, werden mit durchschnittlich 2 % Abweichung reproduziert. Messwerte mit Verdampfung werden auch für hier nicht gezeigte Abgasströme kleiner als 125 kg/h in ähnlicher Güte wiedergegeben.

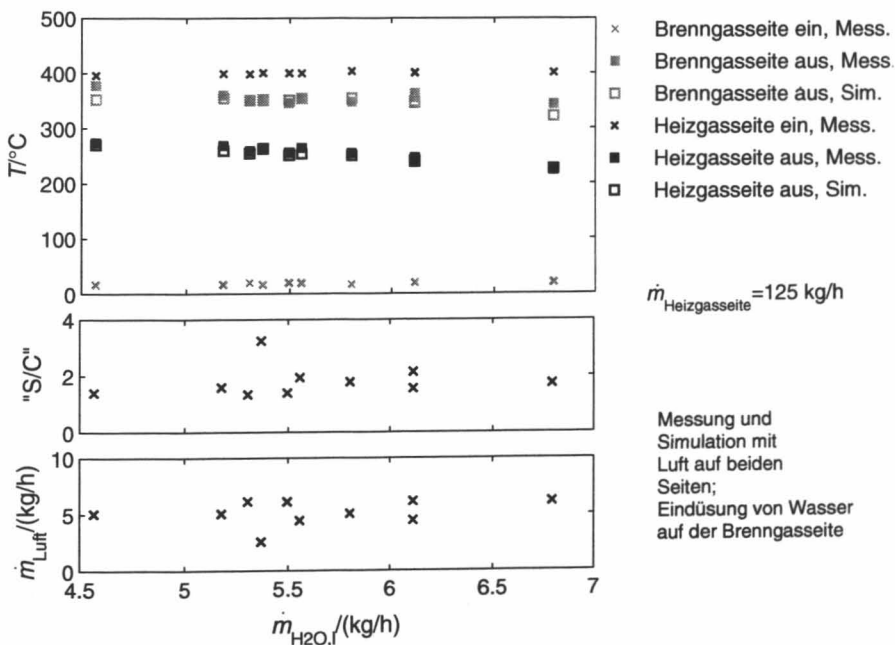


Bild 5.13: Modellvalidierung: Betriebspunkte des Verdampfers mit Wassereindüsung.

5.2.4 Simulationsergebnisse

Während im verwendeten Teststand an Stelle von Brenngas und Abgas nur Luft als Messgas verwendet werden kann, erlaubt das validierte Verdampfermodell auch Simulationsrechnungen mit realistischen Gaszusammensetzungen entsprechend Tabelle 5.1. Dies ist für die Brenngasseite besonders relevant, da befeuchtetes Brenngas im Vergleich zu Luft eine rund doppelt so hohe Wärmekapazität besitzt.

Das Verdampferverhalten bei unterschiedlichen Betriebszuständen kann daher aus den beiden nachfolgenden Abbildungen ermittelt werden. Die beiden Grafiken zeigen für ein im SOFC-Be-

trieb übliches S/C-Verhältnis von 2,2, welchen Einfluss Abgasmenge und -temperatur auf die Brenngastemperatur am Verdampferaustritt besitzen. Ergebnisse für die im Nennlastfall benötigte Brenngasmenge von rund 3 kg/h sind in Bild 5.14 dargestellt.

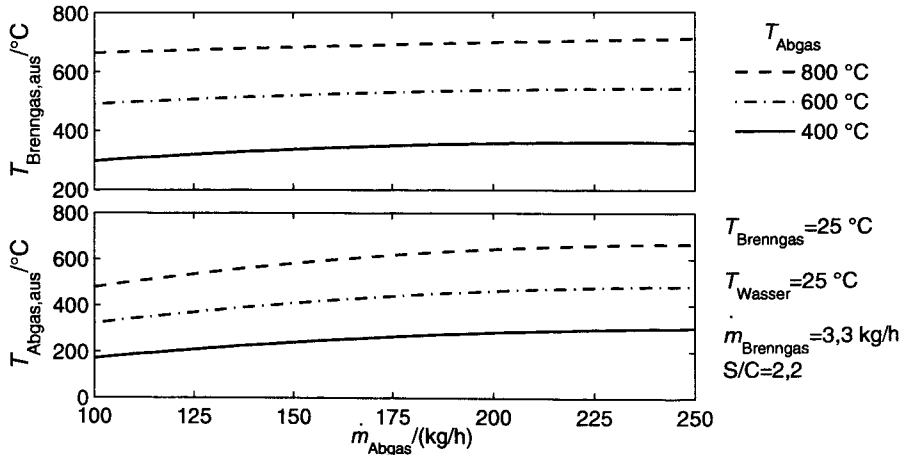


Bild 5.14: Einfluss der Abgasmenge und -temperatur (Brenngasmenge des Nennlastfalls)

Für einen Teillastbetrieb mit halbiertem Brenngasmenge zeigt Bild 5.15 den Einfluss der Abgasparameter.

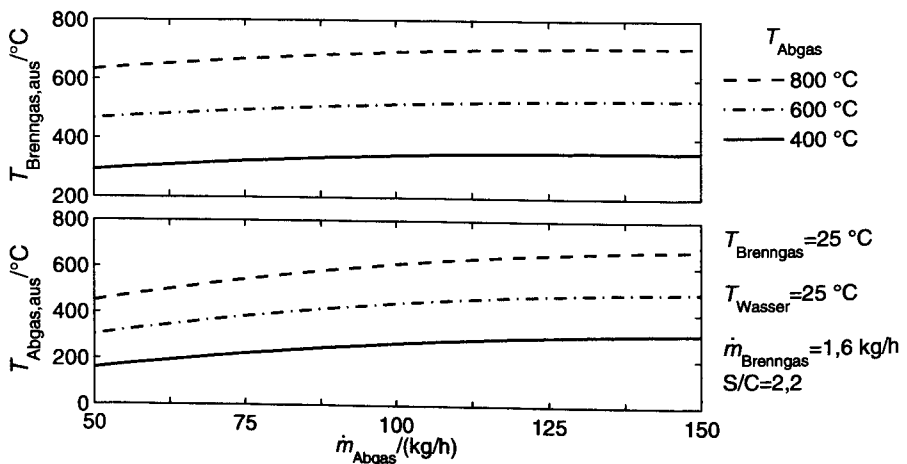


Bild 5.15: Einfluss der Abgasmenge und -temperatur (halbierte Brenngasmenge).

Beide Darstellungen zeigen mit abnehmender Abgasmenge stärker sinkende Austrittstemperaturen sowohl auf der Brenngas- als auch der Abgasseite. Der Grund dafür sind relativ hohe Wärmeverluste beim Verdampfer, die sich insbesondere bei geringen Wärmekapazitätsströmen verhältnismäßig stark auf das Gesamttemperaturniveau auswirken. Es wird deutlich, dass bereits verhältnismäßig geringe Abgasmassenströme und eine geringe Abgastemperatur von 400 °C ausreichen, um das eingedüste Wasser zu verdampfen und den Brenngasmassenstrom

auf Temperaturen von 200 °C und mehr aufzuheizen. Dieses Temperaturniveau reicht für den Brenngasstrom aus, falls ein beheizter Reformer verwendet wird. Temperaturen über 500 °C, wie sie für einen unbeheizten Reformerbetrieb erforderlich sind, erfordern dagegen eine Abgastemperatur von mindestens 600 °C.

5.3 Reformer

5.3.1 Aufbau

Für die Dampfvorreformierung des Erdgases wird ein Reformer verwendet, der aus mehreren planaren Reformierzellen besteht. Diese sind analog zu einem Brennstoffzellenstack übereinander angeordnet. Als Katalysator wird ein Nickel-Cermet verwendet, das auch in der SOFC als Anodensubstrat zum Einsatz kommt. Wie in Bild 5.16 gezeigt ist, bildet das in einen Trägerrahmen eingelegte Nickel-Cermet das zentrale Element einer einzelnen Reformierzelle.

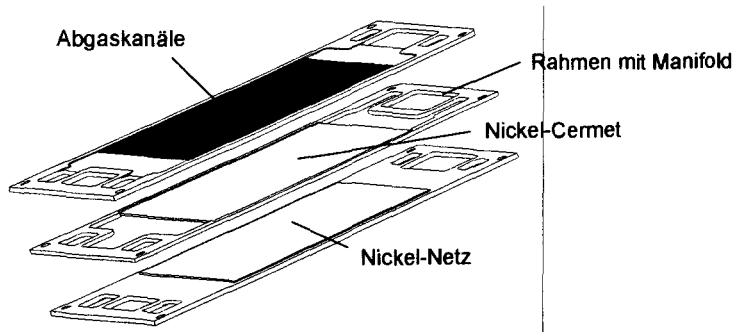


Bild 5.16: Aufbau einer Reformierzelle [22].

Oberhalb und unterhalb des Substrates liegen Platten, die die Strömungskanäle für das Brenngas, das beidseitig an der Katalysatoroberfläche entlangströmt, begrenzen. Um das Brenngas gleichmäßiger über den Kanalquerschnitt zu verteilen, befinden sich in den Zwischenräumen zusätzlich Nickel-Netze. In die obere und untere Platte sind Kanäle eingebracht, durch die optional Abgas geleitet werden kann, um den Reformer zu beheizen. Die Zu- und Abführung der Gase erfolgt über Kanäle an den schmalen Seiten der Platten, die als Manifold bezeichnet werden. Ein vollständiger Reformer besteht aus zehn der beschriebenen Reformierzellen. Die Bauweise erlaubt es, den Reformer sehr einfach und kompakt zusammen mit den Komponenten SOFC, Nachbrenner und einem planaren Luftvorwärmer in das in Bild 2.5 vorgestellte Modul zu integrieren. In dem 20 kW System kommen vier integrierte Module mit jeweils 5 kW elektrischer Leistung zum Einsatz.

5.3.2 Reformersmodell

Für den Temperaturbereich unterhalb von 700 °C, bei dem ein der SOFC vorgeschalteter Reformer betrieben wird, ist lediglich eine Reaktionskinetik für Nickel-Zirkonoxid als Katalysator

bekannt. Sie basiert auf Messwerten eines Temperaturbereiches von 610 bis 690 °C und ist in Form eines Langmuir-Hinshelwood-Ansatzes formuliert [55]:

$$\dot{r}_{\text{CH}_4} = \frac{k \cdot K_{\text{CH}_4} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{(1 + K_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (\text{Gl. 5.15})$$

Im Gegensatz zur in Gleichung 3.20 vorgestellten Reformierungskinetik für höhere Temperaturen basieren die zugrunde liegenden Experimente für diese Kinetik auf zerkleinerten Proben aus Anodensubstrat, um Stofftransportlimitierungen auszuschließen. Gleichung 5.15 berücksichtigt die konkurrierende Adsorption von Wasserdampf und Methan über die Konstanten $K_{\text{H}_2\text{O}}$ und K_{CH_4} . Während K_{CH_4} mit dem Wert $0,16 \text{ kPa}^{-1}$ angegeben ist, berechnet sich $K_{\text{H}_2\text{O}}$ mit der Adsorptionswärme $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}} = 39 \text{ kJ/mol}$ und $K_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$ zu:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}}}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Gl. 5.16})$$

Die Geschwindigkeitskonstante k in Gleichung 5.15 wird durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben:

$$k = k^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Gl. 5.17})$$

Werden als Vorfaktor $k_0 = 660 \text{ kmol}_{\text{CH}_4}/(\text{mol}_{\text{Ni}} \cdot \text{s})$ sowie als Aktivierungsenergie $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$ gewählt, ist Gleichung 5.15 in der Lage, die zugrunde gelegten Messdaten zu reproduzieren. Da die Reformierung höherer Kohlenwasserstoffe überaus schnell abläuft, wird für sie ein vollständiger Umsatz direkt am Eintritt des Reformers angenommen. Die Shift-Reaktion wird entsprechend Gleichung 3.19 als Gleichgewichtsreaktion angenommen.

Stofftransportbehinderungen innerhalb des Kanals können über die Damköhler-Zahl beziehungsweise den externen Wirkungsgrad nach Gleichung 3.22 abgeschätzt werden. Für die im Reformier vorliegenden Verhältnisse sind diesbezüglich jedoch keine signifikanten Behinderungen des Stofftransportes zu erwarten. Zusätzlich treten im Rahmen von Porendiffusion im Katalysatormaterial Stofftransportbehinderungen auf, so dass die aktive Zone der Methan-Dampfreformierung beispielsweise bei Verwendung von Nickel-Zirkonoxid auf eine Eindringtiefe von 150 bis 300 μm beschränkt sein kann [99]. Um diesem Effekt Rechnung zu tragen, wird als Mittelwert lediglich die oberste Schicht von 225 μm als katalytisch aktive Zone berücksichtigt.

Das Reformiermodell bildet einen repräsentativen Kanal innerhalb des Reformers nach. Bild 5.17 verdeutlicht, wie dabei anhand unterschiedlicher Kaskadenelemente die Bereiche, in denen reine Wärmeübertragung stattfindet, und Zonen mit zusätzlicher Reformierungsreaktion berücksichtigt werden. Die Zonen mit reiner Wärmeübertragung sind die vertikalen und horizontalen Verteilerkanäle. Dieser Bereich wird mit einem für den Fall der Kanalströmung angepassten mittleren hydraulischen Durchmesser und Korrelationsgleichungen der Nußelt-Zahl für eine Rohrströmung, Gleichungen 3.7 und 3.8, beschrieben. Für die Reformierungszone erweist sich

ein Berechnungsansatz in Anlehnung an die Modellierung des Plattenwärmeübertragers nach Gleichung 5.1 als besonders günstig. Es werden insgesamt sechs Kaskadenelemente für die Reformersimulation verwendet.

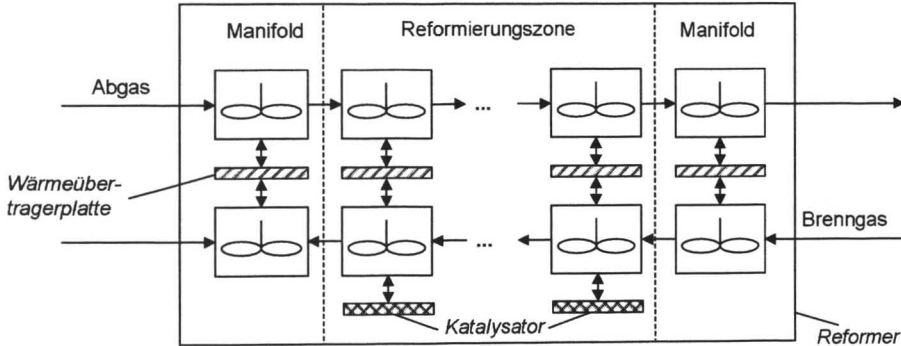


Bild 5.17: Kaskadenmodell des Reformers.

5.3.3 Modellvalidierung

Zunächst wird lediglich das rein thermische Verhalten des Reformers untersucht, indem der Reformer ohne Brenngas betrieben wird. In den Versuchen werden die Brenngas- und die Abgasseite grundsätzlich im Gegenstrom durchströmt. Das Aufheizverhalten der mit heißer Luft durchströmten Komponente ist in Bild 5.18 gezeigt.

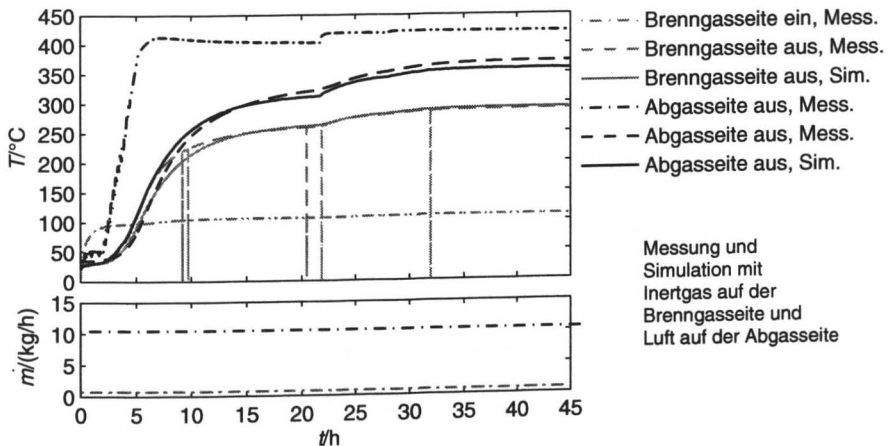


Bild 5.18: Modellvalidierung: Aufheizvorgang des Reformers.

Bei Lastwechseln liegen veränderliche Massenströme im Reformer vor. Dieser Betriebsfall wird in Bild 5.19 untersucht. Sowohl beim Aufheizen als auch bei wechselnden Abgasströmen strömt auf der Brenngasseite Inertgas, um eine Reduktion des Anodensubstrates zu verhindern.

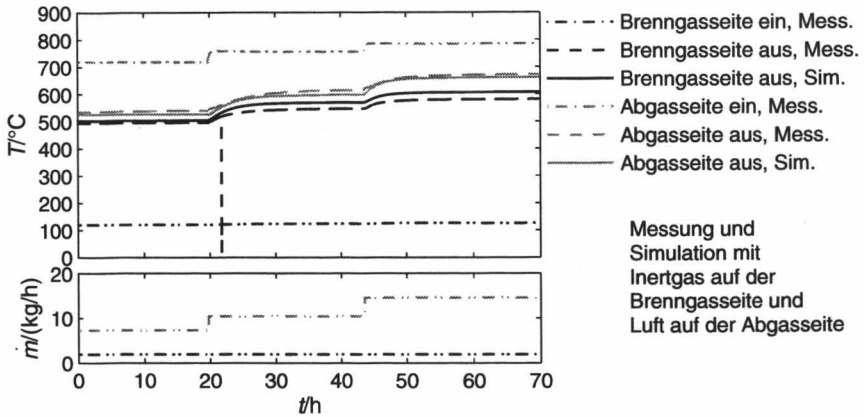


Bild 5.19: Modellvalidierung: Lastwechselbetrieb des Reformers.

In einem nächsten Validierungsschritt gilt es zu überprüfen, ob im Modell neben dem Wärmeübergangverhalten auch die Reformierungsreaktion richtig beschrieben wird. Zu diesem Zweck werden Messdaten aus dem beheizten Reformierbetrieb verwendet. Als Brenngas kommt befeuchtetes Methan mit einem S/C-Verhältnis von 2,4 zum Einsatz. An Stelle des Abgasstromes dient bei dem Versuch heiße Luft als Wärmequelle. Bild 5.20 zeigt Mess- und Simulationsergebnisse für die Austrittstemperaturen der Gasströme sowie den Methanumsatz X_{CH_4} . Die Werte sind über die maximale in der Reformierungszone innerhalb der metallischen Trägerplatte gemessene Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich ist auch der Methanumsatz angegeben, der bei Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts von Dampfreformierung und Shift-Reaktion möglich wäre.

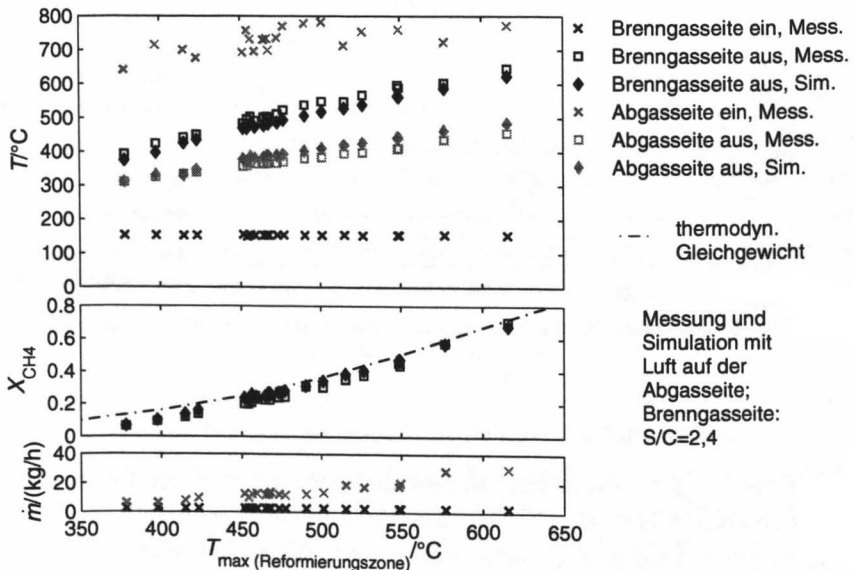


Bild 5.20: Modellvalidierung: Stationäre Betriebspunkte mit Methanreformierung.

Aus Bild 5.20 wird deutlich, dass insbesondere zu niedrigeren Temperaturen hin der gemessene und simulierte Methanumsatz deutlich vom Gleichgewichtsumsatz abweichen.

Insgesamt zeigt der Vergleich des Reformersmodells mit der realen Komponente eine hohe Übereinstimmung in den Ergebnissen. Sowohl die Austrittstemperaturen als auch der Methanumsatz weichen durchschnittlich rund 3 % voneinander ab. Nur in einzelnen ungünstigen Fällen treten größere Unterschiede bis zu 9 % bei den Temperaturen und bis zu 7 % beim Methanumsatz auf. Die vorliegenden Messunsicherheiten werden für die komplexe Messsituation des Reformers gesondert in Abschnitt 5.8 beurteilt.

5.3.4 Simulationsergebnisse

Über die bislang durchgeführten Experimente hinaus kann mit dem erstellten Modell das Reformerverhalten für weite Betriebsbereiche und mit Erdgas als Brenngas untersucht werden. Der Einfluss der Abgastemperatur und -menge auf die Temperaturen am Reformeraustritt ist in Bild 5.21 für einen dem Nennlastfall entsprechenden Brenngasstrom gezeigt. Zusätzlich ist auch der im Reformer umgesetzte Brenngasanteil X_{Brenngas} dargestellt.

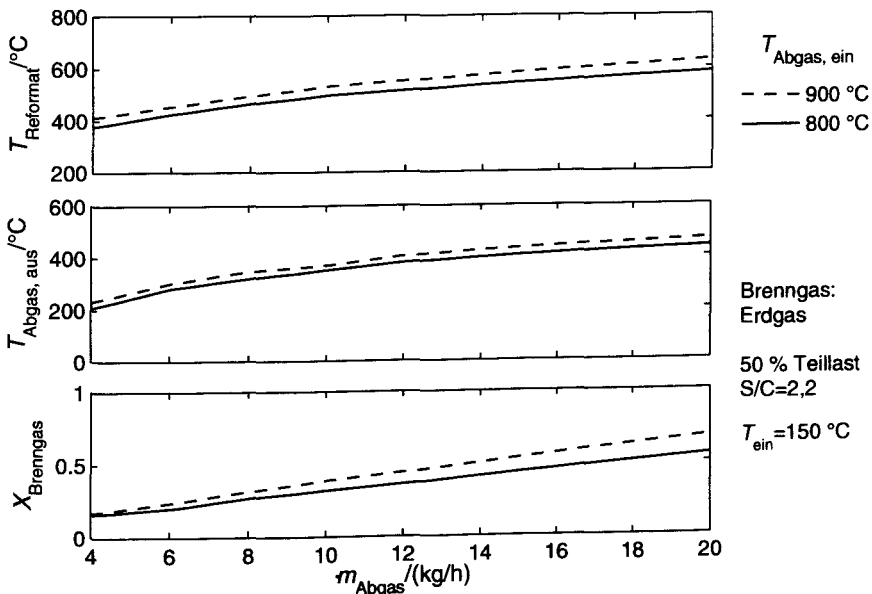


Bild 5.21: Einfluss der Abgasmenge und -temperatur (Brenngasmenge des Nennlastfalls).

Bild 5.22 zeigt ergänzend das Reformerverhalten für den Teillastfall mit halbiertem Brenngasmenge. Bei beiden Rechnungen tritt das befeuchtete Brenngas mit 150 °C in den Vorreformer ein.

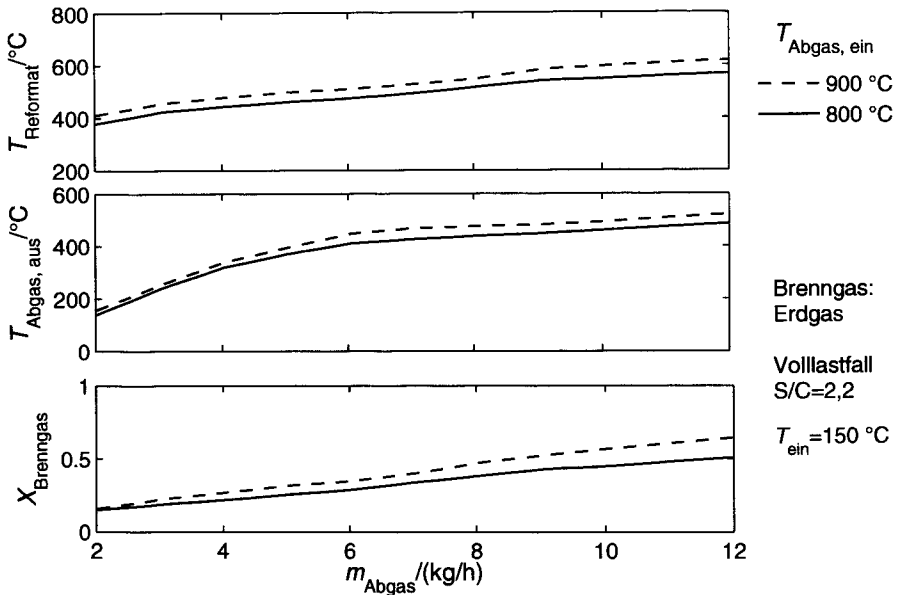


Bild 5.22: Einfluss der Abgasmenge und -temperatur (halbierte Brenngasmenge).

Aus den Abbildungen wird deutlich, dass bei einem reduzierten Abgasstrom der Brenngasumsatz abnimmt. Bei sehr geringen Brenngasströmen wird schließlich unabhängig von der Abgaseintrittstemperatur ein Mindestumsatz von rund 12 % erreicht. An diesem Betriebspunkt werden lediglich die im Erdgas enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe umgesetzt, während die Reformertemperatur zu gering für einen signifikanten Methanumsatz ist. Bei sehr kleinen Abgasmassenströmen unter 4 kg/h machen sich zusätzlich zu der durch die Reformierung höherer Kohlenwasserstoffe bedingten Abkühlung auch zunehmend die Wärmeverluste der Komponente bemerkbar. Für einen Vorreformierungsgrad von 25 % wird eine Abgasmenge von rund 7 kg/h benötigt, was bei vier im System betriebenen Reformern ungefähr 15 % des Gesamtabgasmassenstromes ausmacht. Im Teillastbetrieb mit halbiertem Brenngasstrom ist ein Abgasstrom von rund 4 kg/h erforderlich.

Bild 5.23 zeigt Simulationsergebnisse für den unbeheizten Reformerbetrieb, bei dem die Reformierungswärme ausschließlich durch die Abkühlung des Brenngasstromes aufgebracht wird. Die Kurvenverläufe für einen dem Nennlastfall entsprechenden Brenngasstrom liegen etwas höher als bei einem Betrieb mit halbiertem Brenngasstrom, da aufgrund des doppelt so großen Wärmekapazitätsstromes die Wärmeverluste weniger bedeutend sind. Für einen Vorreformierungsgrad von 20 %, der derzeit für den SOFC-Betrieb angestrebt wird, muss das Brenngas mit rund 700 °C in den Vorreformer eintreten. Die Simulationsrechnungen basieren auf Erdgas mit der in Tabelle 5.1 genannten Zusammensetzung.

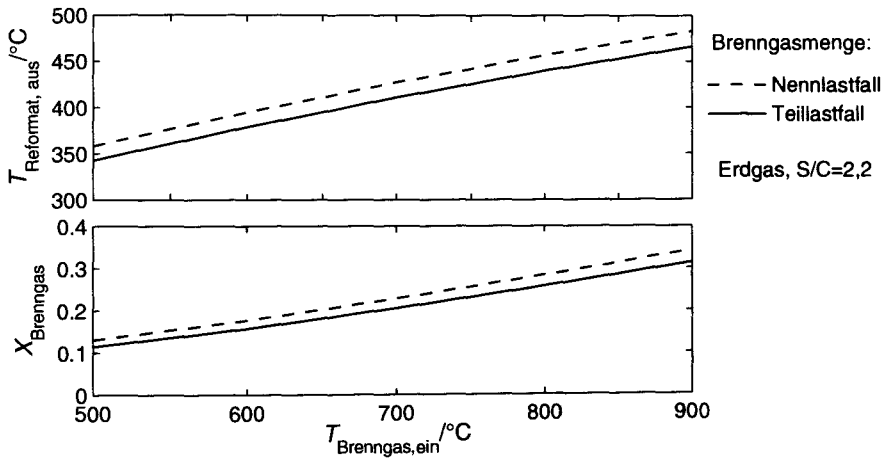


Bild 5.23: Unbeheizter Reformerbetrieb mit Erdgas: Einfluss der Gaseintrittstemperatur.

5.4 Nachbrenner

5.4.1 Aufbau

Der für die 20 kW Anlage vorgesehene Nachbrenner wird bei Temperaturen oberhalb der Zündtemperatur von Wasserstoff und Kohlendioxid betrieben. Deshalb wird zur Zündung der Verbrennungsreaktion kein Katalysator benötigt. Der ebenfalls im planaren Design ausgeführte Nachbrenner besteht aus mehreren zweiteiligen Elementen. Der Aufbau eines Elements ist in Bild 5.24 gezeigt.

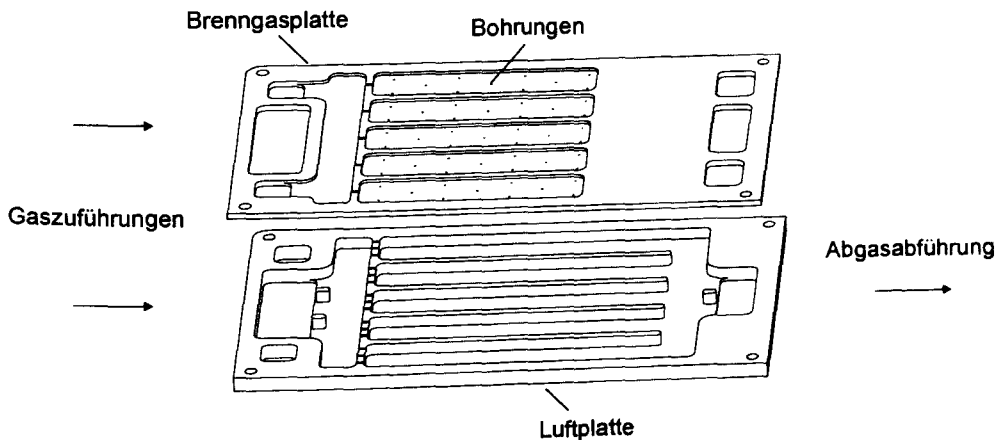


Bild 5.24: Aufbau eines Nachbrennerelementes [22].

Das SOFC-Anodenabgas, das als größten brennbaren Bestandteil Wasserstoff enthält, wird dem Nachbrenner über die Brenngasplatte zugeführt. Innerhalb der Brenngasplatte wird das

Brenngas in fünf Kammern verteilt. Jede dieser Kammern weist über sieben Einlassebenen verteilte Bohrungen auf, wobei sich jeweils zwei und eine Bohrung je Ebene abwechseln. Durch die Bohrungen strömt das Brenngas schrittweise in die abgereicherte Kathodenabluft auf der anderen Plattenseite, zündet dort und verbrennt. Die über die Brennerfläche verteilten Öffnungen reduzieren die lokale Heizflächenbelastung. Insgesamt bilden zehn aus Brenngas- und Luftplatte bestehende Elemente den vollständigen Nachbrenner.

5.4.2 Nachbrennermodell

Zu Beginn der Nachbrennermodellierung muss beurteilt werden, ob die Verbrennungsreaktion so schnell stattfindet, dass von einem vollständigen Brenngasumsatz innerhalb des Brenners ausgegangen werden kann. Eine solche Annahme vereinfacht das Modell wesentlich, da keine Reaktionskinetiken berücksichtigt werden müssen. Diese Betrachtung ist auch insofern von Interesse, als der Gesetzgeber für erdgasbetriebene Anlagen mit Feuerungsleistungen bis zu 50 MW eine Begrenzung der Kohlenmonoxid-Abgase auf 50 mg/m^3 bezogen auf einen Sauerstoffgehalt von 3 % im Brenngas vorschreibt [16]. Daher ist zu überprüfen, ob das im SOFC-Anodenabgas enthaltene Kohlenmonoxid im Nachbrenner in ausreichender Menge umgesetzt wird.

Die Vollständigkeit des Brenngasumsatzes kann mit einem detaillierten Modell für die Verbrennung von Methan, Kohlenmonoxid und Wasserstoff untersucht werden [92]. Der Ansatz beruht auf den in Abschnitt 3.2.2 erläuterten Elementarreaktionen. Im Anhang ist der vollständige Reaktionsmechanismus angegeben. Mit dem Reaktionsmechanismus ist es möglich, die Konzentrationsverläufe der Reaktanden innerhalb der Verbrennungszone des Nachbrenners nachzubilden. Um die mittlere Verbrennungstemperatur abzuschätzen, kann die adiabate Verbrennungstemperatur hinzugezogen werden. Die adiabate Verbrennungstemperatur liegt für übliche Temperaturen und Zusammensetzungen der Kathodenabluft und des Anodenabgases, die in Tabelle 5.2 aufgeführt sind, sowie einem Luftüberschuss von $\lambda = 10$ bei rund $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Da diese Temperatur gleichzeitig die Obergrenze der zulässigen Materialtemperatur des für die Nachbrennerplatten verwendeten Stahls darstellt, muss ein Luftüberschuss in dieser Größenordnung im vorliegenden System eingestellt werden.

Tabelle 5.2: Typische Zusammensetzungen von Kathodenabluft und Anodenabgas.

	x_{N_2}	x_{O_2}	$x_{\text{H}_2\text{O, vap.}}$	x_{H_2}	x_{CO_2}	x_{CO}	x_{CH_4}
Kathodenabluft	0,83	0,17	-	-	-	-	-
Anodenabgas	0,035	-	0,6	0,175	0,125	0,05	0,015

Für die reaktionskinetische Verbrennungsrechnung wird eine Verbrennungstemperatur von $950 \text{ }^\circ\text{C}$ über die gesamte Kanallänge angenommen. Die berechneten Konzentrationsverläufe für Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid entlang des Strömungskanals sind in Bild 5.25 gezeigt. Die relative Kanallänge beginnt in dieser Abbildung bei der ersten Bohrungsebene, durch die das Brenngas in den Luftraum strömen und aufgrund der hohen Temperatur zünden kann.

Insgesamt wechseln sich sieben Bohrungsebenen mit jeweils zwei beziehungsweise einer Bohrung je Kammer ab. In Bild 5.27 sind deutlich die sieben Eindüsungsebenen zu erkennen. Es stellt sich heraus, dass sowohl der Wasserstoff als auch die geringe Menge an Methan sehr schnell umgesetzt werden. Der Umsatz des Kohlenmonoxids erfolgt dagegen wesentlich langsamer. Am Kanalende verbleibt eine auf einen Sauerstoffgehalt von 3 % bezogene Kohlenmonoxid-Konzentration von rund 20 mg/m^3 . Nachträglich durchgeführte Messungen der Abgaskonzentrationen bestätigen dieses Berechnungsergebnis [22]. Dieser Wert für die Schadstoffkonzentration im regulären Betrieb liegt unterhalb des gesetzlichen Grenzwertes. Zusätzlich zeigen die Berechnungen, dass bei der Modellierung des Nachbrenners ein vollständiger Brenngasumsatz angenommen werden darf.

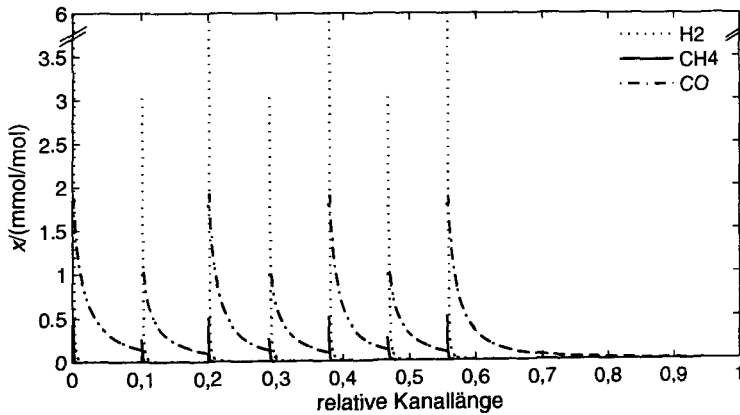


Bild 5.25: Konzentrationsprofil entlang der Verbrennungszone (Gase nach Tabelle 5.2, $\lambda = 10$).

Die Basis der Nachbrennermodellierung bildet das Plattenwärmeübertragermodell, das in Abschnitt 5.1 beschrieben ist. Für den Nachbrennerbetrieb im Gleichstrom sind drei Kaskadenelemente hinreichend genau [92, pp. 63-64]. Zusätzlich zu den beim Plattenwärmeübertrager verwendeten Wärmeübergangsgesetzen wird aufgrund der erhöhten Temperaturen auch Gasstrahlung nach Gleichung 3.38 berücksichtigt. Wärmestrahlung zwischen den Wänden ist nicht zu erwarten, da aufgrund der Geometrie des Verbrennungsraumes keine signifikanten Temperaturunterschiede zwischen den gegenüberliegenden Platten zu erwarten sind. Im Modell sind die Zündgrenzen der einzelnen Brenngase implementiert. Eine Verbrennung erfolgt nur, falls ein zündfähiges Gemisch vorliegt und die Zündtemperatur überschritten ist.

5.4.3 Modellvalidierung

Analog zu den zuvor gezeigten Komponenten wird der Nachbrenner zunächst nur mit heißer Luft durchströmt, um sein Aufheizverhalten kennen zu lernen. Für einen Aufheizvorgang von 400 auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ sind in Bild 5.26 gemessene Daten und simulierte Werte dargestellt.

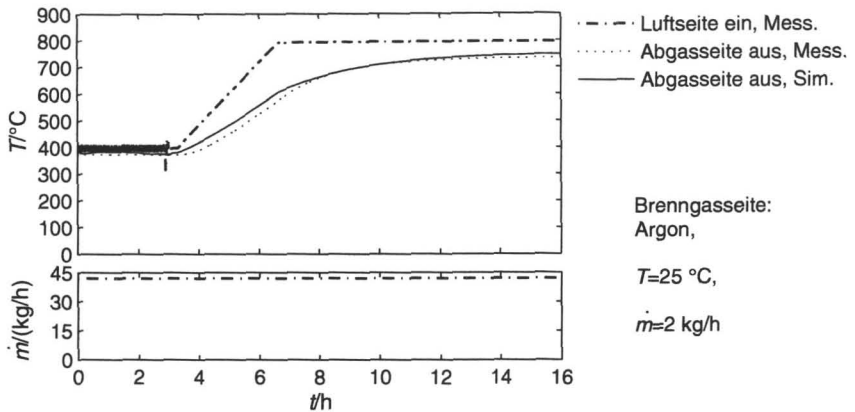


Bild 5.26: Modellvalidierung: Aufheizvorgang.

Hat der Nachbrenner seine Betriebstemperatur zwischen 700 und 900 °C erreicht, kann Brenngas zugespeist werden. Insbesondere Wasserstoff und Kohlenmonoxid zünden bei diesem Temperaturniveau spontan und verbrennen in Verbindung mit Luftsauerstoff. Das Verhalten des Nachbrenners bei wechselnden Brenngaskonzentrationen ist in Bild 5.27 dargestellt. Als Brenngas wird eine Gasmischung verwendet, deren Zusammensetzung näherungsweise dem im Betrieb zu erwartenden Anodenabgas nach Tabelle 5.2 entspricht.

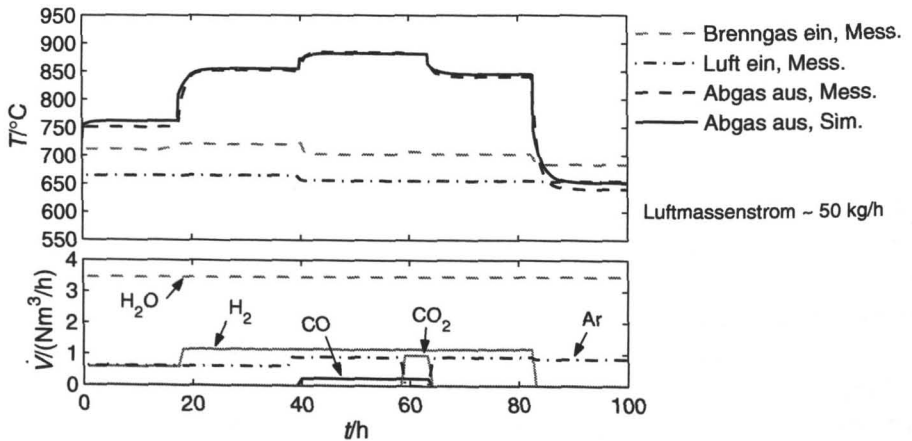


Bild 5.27: Modellvalidierung: Verbrennung verschiedener Brenngase.

Die maximalen Abweichungen zwischen gemessenen und simulierten Abgastemperaturen betragen für den gezeigten Fall unter 2,5 %. Das Modell ist somit in der Lage, die Messdaten hinreichend genau nachzubilden.

5.4.4 Simulationsergebnisse

Durch die im Nachbrenner eingesetzten Materialien ist die maximal zulässige Gastemperatur auf rund 950 °C begrenzt. Mit dem Nachbrennermodell ist es möglich, den für einen Betrieb un-

terhalb dieser Temperaturobergrenze benötigten Luftüberschuss zu bestimmen. Da das Brenngas innerhalb des Nachbrenners über hintereinander angeordnete Bohrungen in den Luftstrom eingespeist wird, erhöht sich die Gastemperatur auf der Luftseite entlang des Verbrennungsweges kontinuierlich und erreicht ihr Maximum auf der Höhe der letzten Bohrungen. Näherungsweise entspricht somit die maximale Gastemperatur innerhalb des Nachbrenners der Abgastemperatur. Bild 5.28 zeigt die Abhängigkeit der Abgastemperatur vom Luftüberschuss. Als Brenngas wird ein typisches Anodenabgas und als Verbrennungsluft Kathodenabluft entsprechend Tabelle 5.2 verwendet. Zusätzlich ist der Einfluss der Eintrittstemperatur der beiden Medien auf das Abgastemperaturniveau dargestellt. Dabei wird angenommen, dass beide Gase mit einer einheitlichen Temperatur in den Nachbrenner eintreten.

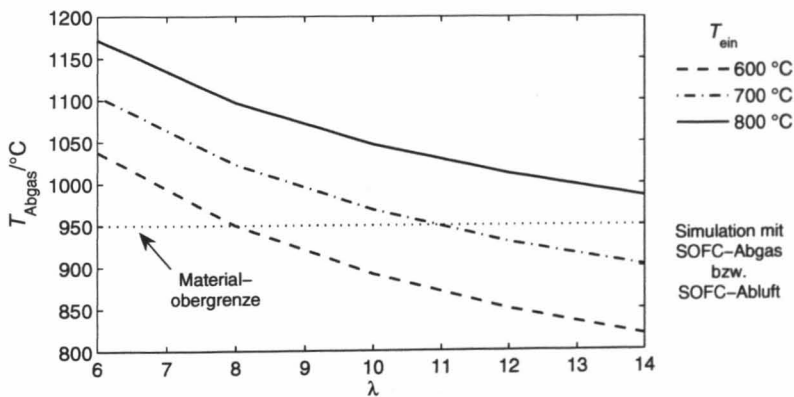


Bild 5.28: Abgastemperaturen in Abhängigkeit von Gaseintrittstemperatur und Luftüberschuss.

Nach den Berechnungen ist bei Gastemperaturen von 700 °C am Nachbrennereintritt ein Luftüberschuss von ungefähr $\lambda = 10$ notwendig, um eine Überhitzung des Nachbrenners zu vermeiden.

5.5 SOFC

In dieser Arbeit wird ein Brennstoffzellensystem mit einer planaren SOFC betrachtet. Eine solche Zelle wird auch am Forschungszentrum Jülich entwickelt [100]. Ihre mechanische Stabilität erhält die Zelle aufgrund eines 1,5 mm dicken Anodensubstrates, auf das ein lediglich rund 10 μm dünner Elektrolyt aufgebracht ist. Die Schichtdicke der Kathode beträgt 50 μm . Bild 5.29 veranschaulicht den grundsätzlichen Aufbau einer Einzelzelle.

Die dünne Elektrolytschicht in dieser Konfiguration ermöglicht aufgrund ihres reduzierten ohmschen Widerstandes den Betrieb bei reduzierten Temperaturen zwischen 700 und 800 °C, wodurch die Anforderungen an die in der Zelle verwendeten Materialien sinken. So kann in diesem Zelldesign der Interkonnektor metallisch ausgeführt werden. Die Elektroden sind mit den Interkonnektoren über eine entsprechende Kontaktschicht auf der Kathodenseite und ein Nickel-Netz auf der Anodenseite elektrisch leitfähig verbunden.

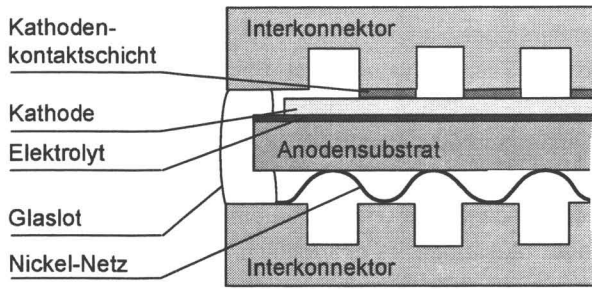


Bild 5.29: Schematischer Aufbau einer SOFC auf Anodensubstratbasis [101].

Die Anordnung mehrerer Einzelzellen innerhalb eines SOFC-Stacks ist in Bild 5.30 gezeigt. In dieser Darstellung wird zusätzlich die Funktion der Interkonnektoren deutlich, Brenngas und Luft über an den schmalen Seiten angeordnete Zuführungsbohrungen innerhalb des Stacks zu verteilen sowie verbrauchte Gase abzuführen.

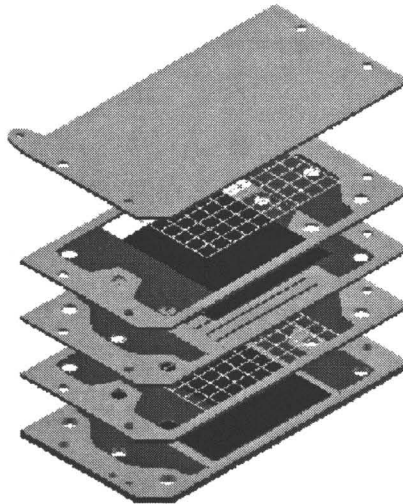


Bild 5.30: Schematischer Aufbau eines SOFC-Stacks [102].

Die Modellierung der SOFC erfolgt zweigeteilt. Für Berechnungen von Aufheiz- oder Abkühlvorgängen müssen keine Reformierungsreaktionen oder elektrochemischen Vorgänge berücksichtigt werden. Aufgrund des sehr ähnlichen Aufbaus von SOFC und Reformer wird für diese Betriebsfälle ein rein thermisches Kaskadenmodell auf Basis des Reformersmodells verwendet, da dieses bereits anhand von Aufheizmessungen experimentell validiert ist.

Zur Beschreibung des elektrochemischen Betriebs mit interner Reformierungsreaktion wird dagegen ein bereits bestehendes, eindimensionales Strömungsrohrreaktormodell von [24] eingesetzt. Das Simulationsmodell ist von einem detaillierten dreidimensionalen CFD-Modell abgeleitet und in der Lage, innerhalb der SOFC Temperatur- und Konzentrationsprofile in Strömungs-

richtung auch für transiente Betriebszustände sehr genau aufzulösen. Das Modell beschreibt eine Einzelzelle repräsentativ für das Verhalten des gesamten Stacks.

Reaktionskinetiken und Elektrochemie werden in dem SOFC-Modell in Anlehnung an die Arbeit von [3] berücksichtigt. Die Shift-Reaktion wird als Gleichgewichtsreaktion betrachtet. Gemessene und mit dem genannten CFD-Modell [24] berechnete Temperatur- und Konzentrationsverläufe innerhalb der Zelle können mit dem eindimensionalen SOFC-Modell mit hoher Genauigkeit reproduziert werden.

Das Modell wird über eine entsprechende Schnittstelle in die für die Anlagensimulation verwendete Simulationsumgebung *Matlab/Simulink* eingebunden. Die numerische Lösung der zugrunde liegenden partiellen Differentialgleichungen erfolgt über eine ausgelagerte Numerikbibliothek [86], wodurch das Modell nicht an eine Simulationsumgebung gebunden und somit plattformunabhängig einsetzbar ist. Die typische Simulationsschrittweite des Modells beträgt eine Sekunde und liegt damit in der Größenordnung der Gasverweilzeiten innerhalb des Systems.

5.6 Ejektor

Die Basisvariante der 20 kW Anlage besitzt keine Gasrezirkulierung und kommt daher ohne einen Ejektor aus. Ein System mit Anodenabgasrückführung verspricht jedoch deutliche Wirkungsgradsteigerungen und wird daher auch in der vorliegenden Arbeit untersucht. Zu diesem Zweck wird ein Ejektormodell erstellt, das nachfolgend beschrieben ist. Mit Hilfe des Ejektormodells ist es möglich, ein für den Einsatz im SOFC-System geeignetes Ejektordesign sowie zugehörige Betriebsparameter für Teil- und Vollast zu ermitteln. Das Modell basiert auf Arbeiten von [103] und [104].

5.6.1 Ejektormodell

Die Funktion des Ejektors lässt sich anhand der grundlegenden physikalischen Prinzipien der Massen-, Energie- und Impulserhaltung nach den Gleichungen 3.52 bis 3.54 und 3.57 beschreiben.

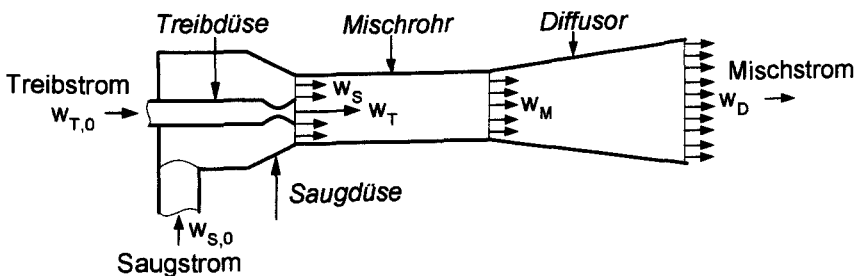


Bild 5.31: Teilbereiche des Ejektormodells.

Die Stoffeigenschaften des Treib- und Saugstrahls vor ihrem Eintritt in den Ejektor (Index 0) können als bekannt angenommen werden. Für den Treibstrahl lassen sich diese Parameter wie

Druck, Temperatur und Massenstrom im Anlagenbetrieb in gewissen Grenzen direkt vorgeben. Die Stoffdaten des Saugstrahls ergeben sich beim Anodengaskreislauf aus den Berechnungsergebnissen für das Anodenabgas. Sind zusätzlich sämtliche Ejektorgeometrien bekannt, können die Eigenschaften der Medien innerhalb des Ejektors ermittelt werden. Für die Modellierung ist es dabei ratsam, den Ejektor entlang der Strömungsrichtung in seine Hauptbestandteile Treib- und Saugdüse, Mischrohr und Diffusor zu zerlegen und diese Einheiten getrennt zu betrachten.

Saugdüse

Der Saugstrahl (Index S) wird innerhalb der Saugdüse aufgrund der konvergenten Düsenform von seiner Anfangsgeschwindigkeit $w_{S,0}$ am Eintritt zur Düse auf die Endgeschwindigkeit w_S am Eingang des Mischrohrs beschleunigt. Diese Geschwindigkeitsänderung des Saugstrahls in der Saugdüse berechnet sich mit dem Düsenquerschnitt aus der Kontinuitätsgleichung, Gleichung 3.52. Liegt die Mach-Zahl dieses Teils der Strömung unter 0,3, so kann eine inkompressible Strömung mit konstanter Dichte angenommen werden [73]. Ansonsten wird die Dichteänderung iterativ bestimmt. Die Endgeschwindigkeit w_S am Eingang des Mischrohrs berechnet sich entsprechend der Kontinuitätsgleichung. Bei inkompressibler Strömung folgt dann:

$$w_S = \frac{\dot{m}_S}{\rho_{S,0} \cdot (A_M - A_T)} \quad (\text{Gl. 5.18})$$

Die Differenz $(A_M - A_T)$ ist die Querschnittsfläche am Eingang des Mischrohrs abzüglich der vom Treibstrahl beanspruchten Fläche. Die Beschleunigung des angesaugten Gases bewirkt einen Druckabfall, der nach der Gleichung von Bernoulli berechnet werden kann:

$$\Delta p_{\text{Saugdüse}} = \frac{\rho_{S,0}}{2} \cdot (w_{S,0}^2 - w_S^2) \quad (\text{Gl. 5.19})$$

Treibdüse

Im Fall der Anodenabgasrekyclingung ist der Brenngasstrom der Treibstrahl. Er steht unter einem Vordruck von einigen bar und wird in der Treibdüse auf das Druckniveau des Saugstrahls entspannt. Häufig wird eine Laval-Düse als Treibdüse verwendet. Sie ermöglicht eine sichere Beschleunigung des Treibstrahls auf Überschallgeschwindigkeit, sofern der Gegendruck am Ende der Düse niedrig genug ist. Eine Überschallströmung kann erreicht werden, falls der Gegendruck p unter dem Laval-Druck p^* im engsten Querschnitt der Düse liegt. Der Laval-Druck bestimmt sich aus dem Stagnationsdruck p_0 des Treibstrahles, der sich einstellt, falls das Treibstrahlmedium adiabat und reversibel vollständig abgebremst wird. Für den Laval-Druck gilt dann [47, p. 249]:

$$p^* = p_0 \cdot \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\kappa/(\kappa-1)} \quad (\text{Gl. 5.20})$$

Das Verhältnis p^*/p_0 beträgt für in technischen Anwendungen übliche Gase ungefähr 0,5 [47, p. 249]. Da in einem drucklos betriebenen SOFC-System der Gegendruck ungefähr bei Atmos-

phärendruck liegt, reichen Treibstrahlvordrücke über 2 bar aus, um bei Verwendung einer Laval-Düse eine Überschallströmung zu gewährleisten.

Die Treibstrahlgeschwindigkeit am Düsenaustritt w_T berechnet sich mit den Zuständen am Düsen Eintritt (Index 0) und dem Gegendruck p aus dem Energieerhaltungssatz und der Isentropengleichung zu [47, p. 249]:

$$w_T = \sqrt{\frac{2 \cdot \kappa}{\kappa - 1} \cdot R \cdot T_{T,0} \cdot \left(1 - \frac{p}{p_{T,0}}\right)^{(\kappa-1)/\kappa}} \quad (\text{Gl. 5.21})$$

Auch mit einer einfachen Düse an Stelle einer Laval-Düse kann eine Überschallströmung erreicht werden, falls der Gegendruck hinreichend klein ist. In diesem Fall erfolgt die Nachexpansion des Treibstrahls hinter dem Düsenaustritt [105]. Die erreichte Überschallgeschwindigkeit berechnet sich mit den Zuständen im engsten Querschnitt (Index *) der Düse in diesem Fall nach [106] zu:

$$w_T = c^* + \frac{p^* - p}{\rho^* \cdot c^*} \quad (\text{Gl. 5.22})$$

Die Temperaturen sowohl des Saug- als auch des Treibstrahles am Eintritt zum Mischrohr werden über die Isentropengleichung, Gleichung 3.44, ermittelt. Über einen Düsenwirkungsgrad können zusätzlich Irreversibilitäten bei der Expansion berücksichtigt werden. Typische Wirkungsgrade für die Düse $\eta_{\text{Düse}}$ liegen zwischen 95 bis 99 %, so dass sich die Verluste in der Düse in Grenzen halten [107, p. 37].

Mischrohr

Im Mischrohr treten Saug- und Treibstrahl in Kontakt und vermischen sich aufgrund des Impulsaustausches. Der Druckanstieg während des Mischungsvorganges wird über den Impulserhaltungssatz beschrieben. Die bei der Mischung auftretenden Verluste können über einen Wirkungsgrad für die Mischstrecke, $\eta_{\text{Mischrohr}}$, berücksichtigt werden. Der Gesamtmassenstrom am Ende der Mischstrecke \dot{m}_M entspricht der Summe der beiden Teilmassenströme. Die Gleichung für den Druckanstieg innerhalb des Mischrohres mit der Querschnittsfläche $A_{\text{Mischrohr}}$ lautet dann [104, p. 30]:

$$\Delta p_{\text{Mischrohr}} = \frac{\eta_{\text{Mischrohr}}}{A_{\text{Mischrohr}}} \cdot (\dot{m}_S \cdot w_S + \dot{m}_T \cdot w_T - \dot{m}_M \cdot w_M) \quad (\text{Gl. 5.23})$$

Die Geschwindigkeit am Ende der Mischstrecke w_M ist zunächst nicht bekannt und muss iterativ mit der Kontinuitätsgleichung und dem Energieerhaltungssatz bestimmt werden. Druckverluste in Folge von Reibungseffekten, $\Delta p_{\text{Reibung}}$, werden nach Gleichung 3.40 berücksichtigt.

Diffusor

Die Gasströmung tritt anschließend in den Diffusor ein, wird dort weiter verzögert und auf ein höheres Druckniveau gebracht. Mit dem Diffusorwirkungsgrad η_{Diffusor} und der Geschwindigkeit am Austritt des Diffusors w_D ergibt sich die folgende Druckerhöhung:

$$\Delta p_{\text{Diffusor}} = \eta_{\text{Diffusor}} \cdot \left(\frac{\rho_M}{2} \cdot w_M^2 - \frac{\rho_D}{2} \cdot w_D^2 \right) \tag{Gl. 5.24}$$

Wiederum ist zu Beginn der Rechnung der Zustand am Austritt des Diffusors nicht bekannt, kann jedoch über Iterationen mit der Kontinuitätsgleichung und dem Energieerhaltungssatz ermittelt werden. Bei diesem Vorgang ergibt sich gleichzeitig auch die Temperatur des Gasgemisches am Diffusoraustritt.

Der Gesamtdruckaufbau innerhalb des Ejektors Δp ist die Summe der einzelnen Druckdifferenzen:

$$\Delta p = \Delta p_{\text{Düse}} + \Delta p_{\text{Mischrohr}} + \Delta p_{\text{Reibung}} + \Delta p_{\text{Diffusor}} \tag{Gl. 5.25}$$

Erfahrungswerte für den Mischraumwirkungsgrad $\eta_{\text{Mischrohr}}$ und den Diffusorwirkungsgrad η_{Diffusor} schwanken stark zwischen 60 und 90 % [107, p. 37] für den Mischvorgang und zwischen 70 und 90 % [107, p. 41,108] für den Diffusor.

Die thermische Masse des Ejektors bleibt im Modell unberücksichtigt, da sie sehr gering ist. Das Ejektorverhalten wird somit als quasi-stationär angenommen, das heißt eine Änderung der Eingangsparameter führt ohne Verzögerungen auch zu Änderungen der Zustände am Ejektorausgang. Vom Ejektorhersteller *GEA Jet Pumps* liegen Betriebsdaten für einen Ejektor vor, der in einem Anodenabgaskreislauf eingesetzt werden kann. Diese Daten können mit dem Modell mit geringfügigen Abweichungen reproduziert werden.

5.6.2 Simulationsergebnisse

Auf Basis der beschriebenen Gleichungen ist es möglich einen Ejektor auszulegen, der für die Rezyklierung von SOFC-Anodenabgasen geeignet ist. Typische Betriebsparameter für den Treib- und den Saugstrahl sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Die Gasbelastung als Quotient aus Saug- und Treibstrahlmassenstrom beträgt im gezeigten Fall 6,7.

Tabelle 5.3: Gasparameter für den Ejektorbetrieb im Anodengaskreislauf (Nennlastfall).

	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Massenstrom [kg/h]
Treibstrahl (Brenngas)	3	200	3
Saugstrahl (Anodenabgas)	1,06	730	20

Der Druckverlust innerhalb des Anodengaskreislaufes beträgt im Nennlastpunkt rund 20 mbar. Dieser Druckverlust kann für die in Tabelle 5.3 genannten Betriebsbedingungen mit einem Ejek-

tor überwunden werden, der die in Tabelle 5.4 genannte Bauform aufweist. Zur Auslegung wurden ein Düsenwirkungsgrad von 99 % sowie Mischraum- und Diffusorwirkungsgrade von 90 % angenommen. Die Mischrohr-Länge stellt ein Optimierungsproblem dar, da einerseits in zu kurzen Mischrohren keine vollständige Mischung erreicht wird, andererseits jedoch bei zu langen Mischrohren die Reibungsverluste zunehmen. Zahlreiche Untersuchungen haben ergeben, dass die optimale Mischrohrlänge L das rund 7,5-fache des Mischrohrdurchmessers D_M betragen sollte [108]. Dieser Wert wird daher auch für die Auslegung des Ejektors für den Anodengaskreislauf übernommen. Reibungsverluste sind für die Mischrohrstrecke mit einem Widerstandsbeiwert von $\zeta = 0,02$ berücksichtigt.

Tabelle 5.4: Geeignete Ejektorbauweise für die Verwendung im Anodengaskreislauf.

Düsentyp	Düsen- \emptyset [mm]	Mischrohr- \emptyset [mm]	Mischrohr-Länge [mm]	Diffusoraustritts- \emptyset [mm]
Lavaldüse	1,3	10,3	77,3	21,0

Die Sensitivität der Auslegungsparameter bei Änderungen relativ zum Auslegungspunkt ist in Bild 5.32 gezeigt. Die Darstellung verdeutlicht einen sehr großen Einfluss des Diffusor- und des Mischrohrwirkungsgrades auf die Leistungsfähigkeit des Ejektors. Zusätzlich darf der Mischrohrdurchmesser nicht zu groß gewählt werden, da ansonsten das Druckniveau am Ejektoraustritt deutlich abfällt. Nach der Darstellung liegt auf den ersten Blick nahe, den Mischrohrdurchmesser um rund 10 % zu verringern, um einen größeren Druckanstieg zu erzielen. Dieser Druckgewinn würde jedoch durch höhere Druckverluste innerhalb der Mischstrecke wieder kompensiert.

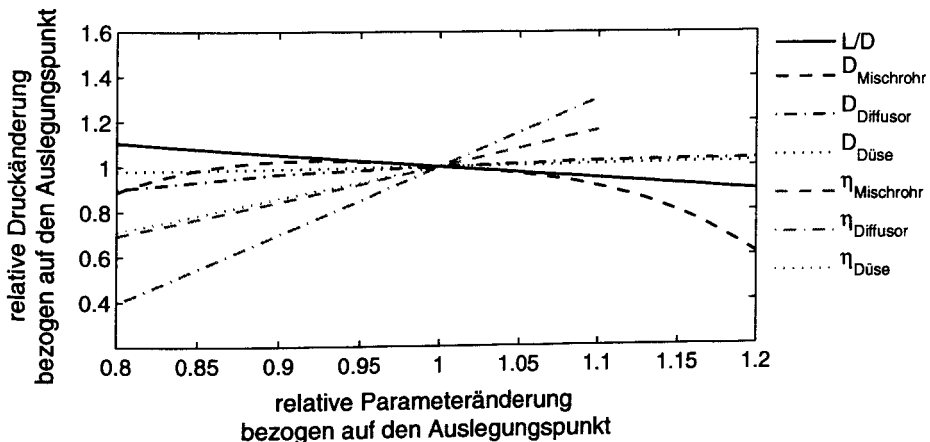


Bild 5.32: Sensitivität der Ejektorparameter relativ zum Nennlastfall.

Um das Anodenabgas im System zu rezyklieren, muss mit dem Ejektor ein Druck aufgebaut werden, der genauso groß ist wie der Druckverlust im Kreislauf. Stabile Betriebspunkte sind die Schnittpunkte der in Bild 5.33 dargestellten Druckverlustkennlinie des Anodenabgaskreislaufes und des Ejektors, die in Abhängigkeit des Lastfalls aufgetragen sind.

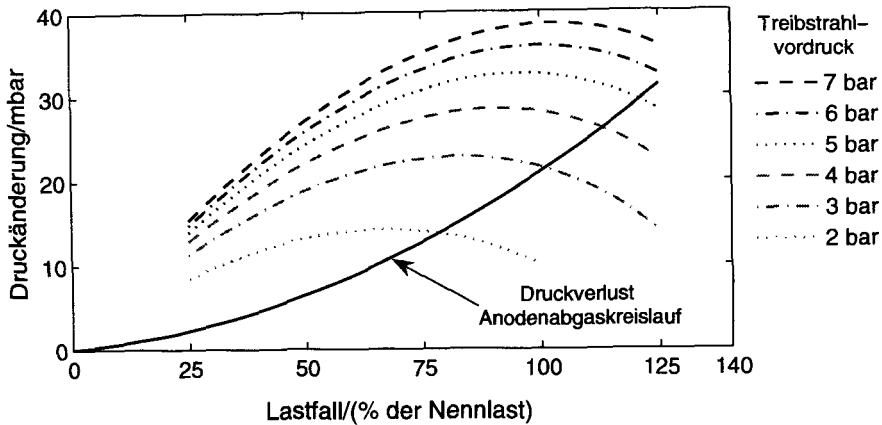


Bild 5.33: Kennlinien von Ejektor und Anodenabgaskreislauf (Gasbeladung = 6,4).

Aus der Abbildung, der Rechnungen mit realistischen Brenngas- und Anodenabgaszusammensetzungen zugrunde liegen, kann direkt der für die unterschiedlichen Betriebsfälle benötigte Treibstrahlvordruck abgelesen werden. Bei Teillastbetrieb unter 75 % reicht in jedem Fall ein Vordruck von 2 bar aus, um das Gas im Kreislauf zu rezyklieren.

5.7 Pumpen und Verdichter

Die Leistungsaufnahme der für den Verdampferbetrieb benötigten Wasserpumpe liegt in der Größenordnung von 25 W und wird daher für die Anlagensimulation vernachlässigt. Wesentlich bedeutender für die Leistungsbilanz der Anlage ist der Luftverdichter. Er wird im Verdichtermmodell über die in Abschnitt 3.3.2 vorgestellten grundlegenden thermodynamischen Beziehungen beschrieben. Als isentroper Verdichterwirkungsgrad wird bei den Rechnungen $\eta_{is} = 0,6$ angenommen. Das Produkt aus Motor- und mechanischem Wirkungsgrad zur Berücksichtigung weiterer Verluste wird auf der Basis der Ergebnisse aus Komponententests zu $\eta_{Motor} \eta_{Mech} = 0,5$ abgeschätzt.

5.8 Fehlerabschätzung

Die in dieser Arbeit erstellten Simulationsmodelle sind in der Lage, bis auf wenige Ausnahmen experimentell ermittelte Messdaten mit Abweichungen von unter 5 % wiederzugeben. Für einfache Komponenten wie beispielsweise den Luftvorwärmer lässt sich leicht überschlagen, dass die Messungenauigkeiten – bedingt insbesondere durch Messfehler bei der Messung der Massenströme und Gastemperaturen – in einer ähnlichen Größenordnung wie die Abweichungen zum Modell liegen (vergleiche Abschnitt 5.1.3). Bei komplexeren Komponenten ist dagegen eine detailliertere Betrachtung der Versuchsanordnung nötig, um quantitative Aussagen über die Messunsicherheiten zu treffen und im Vergleich dazu die Genauigkeit des Simulationsmodells beurteilen zu können. Am Beispiel des Reformers wird in diesem Abschnitt eine genauere

Fehlerabschätzung vorgenommen. Diese Komponente ist aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen Wärmehaushalt und Reaktionskinetik hinreichend komplex und eignet sich daher besonders gut für eine detailliertere Betrachtung.

Bild 5.34 beschreibt schematisch die Messsituation beim Reformertest. Der Reformer wird im Gegenstrom betrieben.

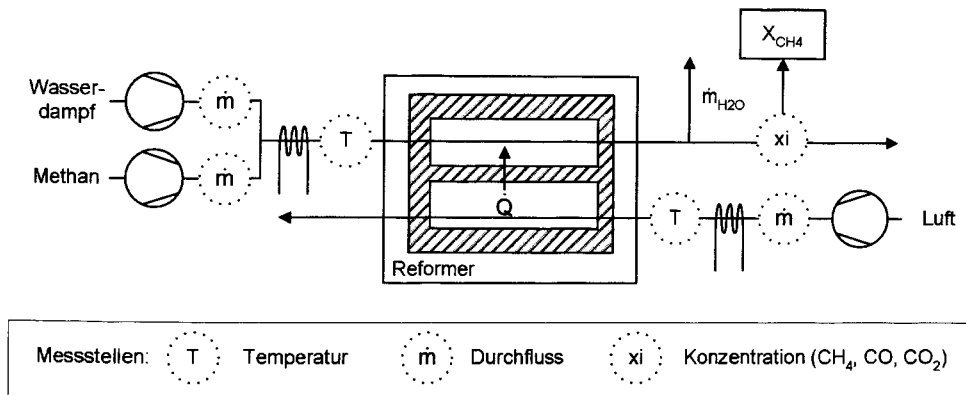


Bild 5.34: Schematische Darstellung des Messaufbaus beim Reformer.

Die Mengenströme von Wasserdampf und Methan werden getrennt geregelt und anschließend gemischt. Da im Anlagenbetrieb das Brenngas vorgewärmt in den Reformer tritt, passiert es im Teststand zunächst einen elektrischen Vorwärmer, der es auf 150 °C aufheizt. Im Reformer reagiert das Brenngas am Nickel-Katalysator. Die benötigte Reaktionswärme wird von einem heißen Luftstrom bereitgestellt. Am Brenngasaustritt wird der Gasstrom mit einem Peltier-Element abgekühlt. Dadurch kondensiert der im Reformat enthaltene Wasserdampf aus und kann abgetrennt werden. Ein Gaschromatograph analysiert die Zusammensetzung des getrockneten Gases, aus der sich dann rechnerisch der Methanumsatz bestimmen lässt.

Aus der gezeigten Messsituation wird deutlich, dass der Methanumsatz X_{CH_4} als gemessene Zielgröße direkt oder indirekt von einer Vielzahl an Parametern abhängt. Die Darstellung veranschaulicht dabei lediglich einige Einflussgrößen; Störeinflüsse wie zum Beispiel Wärmeverluste über Rohrleitungen oder mögliche Leckagen können das Messergebnis zusätzlich beeinflussen. Als funktionaler Zusammenhang formuliert gilt somit für den Methanumsatz:

$$X_{CH_4} = f(x_{CH_4}, x_{CO_2}, x_{CO}, T_{Brenngas}, T_{Luft}, \dot{m}_{Wasserdampf}, \dot{m}_{Methan}, \dot{m}_{Luft}, \dots) \quad (\text{Gl. 5.26})$$

Die mathematische Beziehung in Gleichung 5.26 ist aufgrund der Wechselwirkung zwischen lokalen Wärmeübergängen und Reformierungsreaktionen sehr komplex. Um die Standardunsicherheit der Messung abzuschätzen, müsste nach der klassischen Gaußschen Fehlerfortpflanzungsrechnung für das zugrunde liegende vollständige Gleichungssystem das totale Differential gebildet werden. Bei stark nichtlinearen Termen wären darüber hinaus auch Glieder höherer Ordnung beispielsweise über eine Taylorreihenentwicklung zu berücksichtigen [109]. Auf-

grund der Vielzahl der zugrunde liegenden physikalisch-chemischen Beziehungen ist diese Vorgehensweise im vorliegenden Fall praktisch nicht durchführbar. Eine Linearisierung des Problems wäre zudem wegen des stark nichtlinearen Charakters der Reformierungsreaktion fragwürdig.

Die genannten Einschränkungen erfordern einen alternativen Lösungsansatz, um die Unsicherheit der Reformermessungen abzuschätzen. Ein für die vorliegende Problemstellung geeignetes Verfahren basiert auf der Monte-Carlo-Methode. Im Gegensatz zur klassischen Fehlerfortpflanzung, die eine für technische Belange oft ausreichend genaue Näherung darstellt, ist mit der Monte-Carlo-Methode grundsätzlich sogar eine präzisere Aussage über Messunsicherheiten möglich. So werden mit diesem Verfahren problemlos nichtlineare Zusammenhänge berücksichtigt. Bedeutend ist jedoch vor allem, dass im Gegensatz zur klassischen Methode, bei der lediglich die Unsicherheiten der Eingangsgrößen betrachtet werden, die Monte-Carlo-Methode Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Eingangsgrößen fortpflanzt und damit vollständigere Aussagen über Messunsicherheiten machen kann [110]. Dies ist besonders dann ein Vorteil, wenn Einflussgrößen eine ungewöhnliche oder sogar asymmetrische Wahrscheinlichkeitsverteilung aufweisen.

Für die Monte-Carlo-Methode wird das vorhandene Simulationsmodell des Reformers als mathematische Beschreibung des in Gleichung 5.26 beschriebenen Zusammenhangs verwendet. Zur Fehlerabschätzung müssen zunächst die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der in Bild 5.34 gezeigten Eingangsparameter abgeschätzt werden. Im Anschluss wird im Rahmen dieser Wahrscheinlichkeitsverteilungen ein zufälliger Eingangsvektor ermittelt und mit dem Modell die Zielgröße, das heißt der Methanumsatz, berechnet. Wird dieser Vorgang sehr häufig wiederholt, ergibt sich eine Wahrscheinlichkeitsdichte-Verteilung für den Methanumsatz. Als Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die Eingangsparameter wird eine Normalverteilung angenommen. Die Streuung eines Eingangsparameters erfolgt mittels eines Generators normalverteilter Zufallszahlen mit dem Mittelwert 0 und der Standardabweichung 1. Die ermittelte Zufallszahl wird mit der vorzugebenden Standardabweichung der Eingangsgröße multipliziert.

Aufgrund von Voruntersuchungen über Temperaturmessfehler (vergleiche Abschnitt 5.1.3) kann für die Temperaturmessung eine Standardabweichung von $\sigma = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschätzt werden. Zusätzliche relative Standardabweichungen betragen für die Durchflussmessung 2 % und für die Grundgenauigkeit des Gaschromatographen 0,5 %. Darüber hinaus müssen Ungenauigkeiten bei der Kalibrierung des Gaschromatographen für verschiedene Gasarten berücksichtigt werden. Die aus Kalibriervorgängen ermittelten relativen Unsicherheiten betragen für Kohlenmonoxid 6,1 %, für Kohlendioxid 1,4 % und für Methan 9,4 %. Es ist wahrscheinlich, dass die Messergebnisse der Einzelkonzentrationen von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan korreliert sind, da sie mit demselben Messgerät durchgeführt werden. Um dies zu berücksichtigen, wird nach [110] für diese Eingangsparameter bei den Simulationsrechnungen jeweils die gleiche Zufallszahl verwendet.

Üblicherweise werden Monte-Carlo-Simulationen mit einer großen Anzahl an Zufallsexperimenten durchgeführt. In der Literatur werden 50.000 Simulationsdurchläufe als sinnvoller Wert angesehen. Diese Zahl stellt jedoch lediglich einen Richtwert dar und hängt auch von der Komplexität des verwendeten Simulationsmodells ab [111, p. 61]. So müssten für den Reformier bei 20 vorliegenden Messpunkten und der genannten Anzahl an Durchläufen bereits 1 Million Simulationen durchgeführt werden, was selbst bei einer kurzen Rechenzeit von 10 s pro Lauf zu einem unrealistisch hohem Rechenaufwand führen würde. Aus Bild 5.35 ist jedoch am Beispiel eines Messpunktes für den Methanumsatz ersichtlich, dass eine höhere Anzahl an Zufallsexperimenten im vorliegenden Fall nur geringfügige Veränderungen in der Summenfunktion der Wahrscheinlichkeitsdichte hervorrufen. Aus der Summenfunktion lässt sich direkt das Vertrauensintervall für den Messwert ablesen. Ein international übliches Vertrauensintervall von 95 % [112] ergibt sich aus Bild 5.35 direkt aus dem Intervall zwischen dem 2,5- und 97,5-Perzentil.

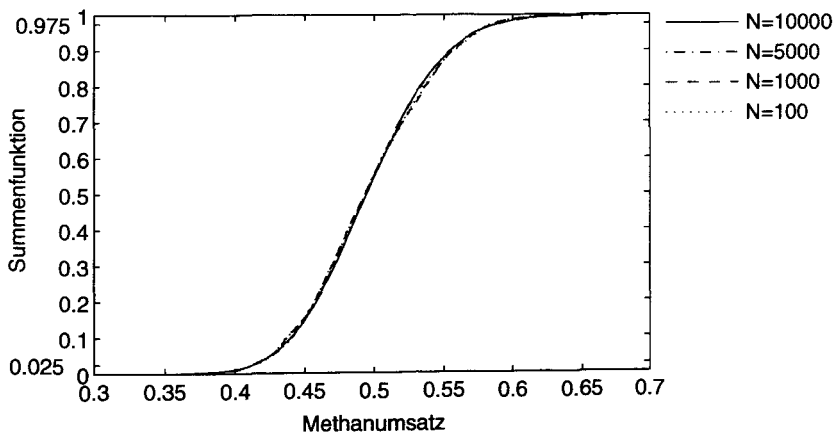


Bild 5.35: Einfluss der Anzahl der durchgeführten Zufallsexperimente.

Die Monte-Carlo-Simulation wird daher für die Versuche mit dem beheizten Reformier mit jeweils 1000 Zufallsexperimenten pro Messpunkt und den genannten Unsicherheiten für die Eingangsgrößen durchgeführt. Die berechneten Fehlerbalken der Messwerte sind in Bild 5.36 zusammen mit den Ergebnissen des dynamischen Simulationsmodells aufgetragen.

Die Untersuchung zeigt, dass für das gewählte Vertrauensintervall die Abweichungen zwischen gemessenen und mit dem dynamischen Reformiermodell berechneten Werten innerhalb der Messunsicherheit liegen. Für den Methanumsatz wird zusätzlich eine Zunahme der absoluten Messunsicherheiten mit steigender Reformierungstemperatur deutlich, die in dem nichtlinearen Charakter der Reformierungsreaktion begründet ist.

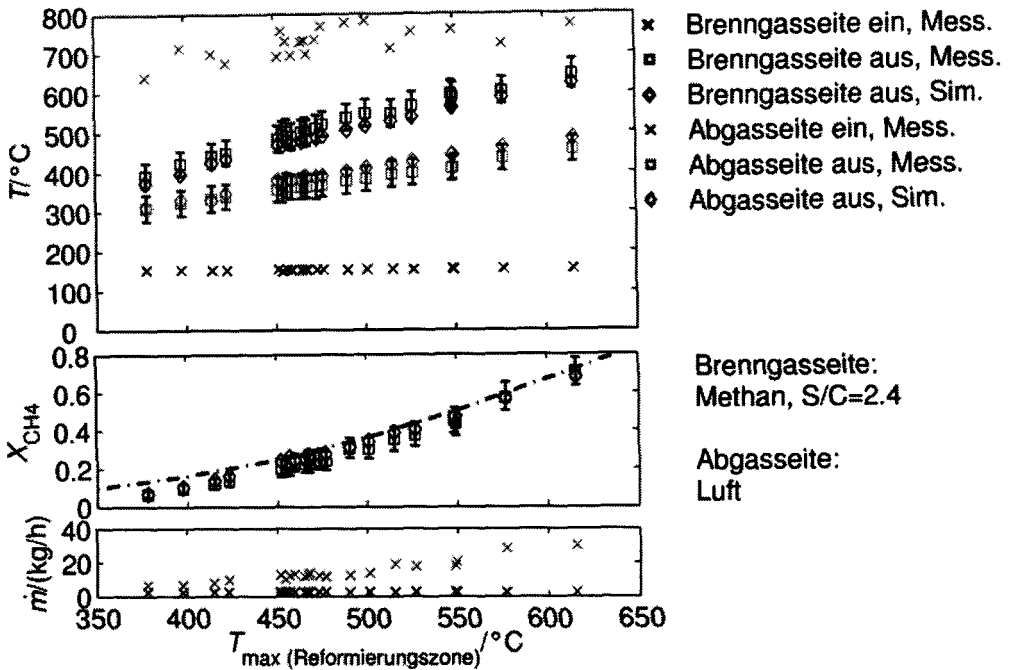


Bild 5.36: Messergebnisse mit Fehlerbalken und simulierte Werte.

5.9 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Auf Basis des in Kapitel 4 vorgestellten Modellansatzes der Rührkesselkaskade liegen dynamische Simulationsmodelle für die Anlagenkomponenten Wärmeübertrager, Verdampfer, Reformier und Nachbrenner vor. Aus einer Kaskadenschaltung besteht auch ein rein thermisches Modell der SOFC, mit dem Aufheizsimulationen durchgeführt werden können. Neben diesem Modell kommt zusätzlich ein Strömungsrohrreaktormodell der SOFC zum Einsatz, falls der elektrochemische Betrieb analysiert werden soll.

Mit einer Anzahl von vier Kaskadenelementen kann das Verhalten der meisten Komponenten hinreichend genau beschrieben werden. Abweichungen zu wesentlich detaillierteren Modellen betragen in diesem Fall weniger als 2 %. Für den Reformier werden zusätzliche Kaskadenelemente verwendet, um sowohl das Manifold als auch die aktive Reformierungszone präziser auflösen zu können.

Die genannten Modelle sind in der Lage, sowohl gemessene Aufheiz- und Abkühlvorgänge als auch Betriebszustände mit wechselnder Durchströmung, wie sie im realen Anlagenbetrieb bei Laständerungen vorliegen, gut wiederzugeben. Die verbleibenden Abweichungen zwischen berechneten Simulationsergebnissen und Messwerten betragen in der Regel unter 5 % und sind durch die vorliegenden Messunsicherheiten oder in den Modellen unberücksichtigte Fehlereinflüsse wie zum Beispiel Wärmeableitung über Anschlussleitungen zu erklären. Auch für komplexere Messsituationen wie dem Reformiertest kann mittels der Monte-Carlo-Methode gezeigt werden, dass die Simulationsergebnisse innerhalb der zu erwartenden Schwankungsbreite der Messergebnisse liegen.

In einigen Testständen steht an Stelle der im Anlagenbetrieb vorliegenden Gaszusammensetzungen lediglich Luft als Wärmeträger zur Verfügung. Mit den experimentell validierten Simulationsmodellen kann das Komponentenverhalten auch mit praxisnäheren Gasgemischen betrachtet werden. So ist es im Fall des Luftvorwärmers möglich, einen weiten Betriebsbereich mit einer realistischen Abgaszusammensetzung auf der Heizgasseite nachzurechnen. Darüber hinaus verdeutlicht das Plattenwärmeübertragermodell den theoretisch bekannten Effekt, dass aufgrund eines frühen Umschlags der Strömung auch bei niedrigen Reynolds-Zahlen verhältnismäßig gute Wärmeübergänge zu erzielen sind.

Die Brenngasbefeuchtung durch Eindüsung von flüssigem Wasser in den Gasstrom führt zu einer Sprühströmung, die über eine modifizierte Reynolds-Zahl berücksichtigt wird. Eine Benetzung der Verdampferwand aufgrund des Leidenfrost-Effektes ist bei den üblichen Betriebsbedingungen nicht zu erwarten, da die Materialtemperatur in der Regel zu hoch ist. Rechnungen zur Kinetik der Verdampfungsreaktion lassen eine zur vollständigen Verdampfung ausreichende Verweilzeit der eingedüsten Wassertröpfchen in der betrachteten Komponente erwarten. Einzelne Messpunkte deuten jedoch darauf hin, dass bei hohen Wassermengen dennoch Flüssigkeit den Verdampferausgang erreicht. Dies ist möglicherweise durch Ungleichverteilungen in der Strömung oder eine Agglomeration einzelner Wassertröpfchen zu erklären. Während die Messungen auf Luft als Medium beschränkt sind, sind mit dem Verdampfermodell auch Simulationsergebnisse für einen Betrieb mit Erdgas als Brenngas und Abgas als Wärmeträger durchführbar. Für eine vollständige Verdampfung des Wassers und eine Überhitzung auf 200 °C reichen Abgastemperaturen von 400 °C und geringe Abgasmassenströme aus. Temperaturen am Brenngasaustritt von 500 °C oder mehr sind für einen unbeheizten Reformerbetrieb nötig. Sie können mit Abgastemperaturen von mindestens 600 °C realisiert werden.

Das Reformiermodell basiert auf einer Niedertemperaturkinetik für die Reformierungsreaktion. Der Validierungsprozess ergibt für Temperaturen unterhalb von 450 °C in der Reformierungszone deutliche Abweichungen des Methanumsatzes von der zu erwartenden Gleichgewichtszusammensetzung. Bisherige Messergebnisse für den beheizten Reformerbetrieb mit Methan als Brenngas können mit dem Reformiermodell auch auf andere Betriebsbedingungen erweitert werden. Dies betrifft hauptsächlich den Betrieb mit Erdgas, für den nur wenige Messpunkte vorliegen. Beispielsweise werden Berechnungsergebnisse für den unbeheizten Reformerbetrieb gezeigt, die für die Anlagenauslegung verwendet werden können. Nach Simulationsrechnungen für den beheizten Betriebsfall werden ungefähr 15 % des Gesamtabgasstromes benötigt, um einen Vorreformierungsgrad von 25 % zu erreichen. Wird stattdessen die Hälfte des Abgases verwendet, so ist lediglich ein Umsatz der höheren Kohlenwasserstoffe bei vernachlässigbarem Umsatz von Methan zu erwarten.

Das Nachbrennermodell beruht auf den Erkenntnissen aus reaktionskinetischen Untersuchungen des Verbrennungsprozesses. Diese zeigen, dass die Nachverbrennung der SOFC-Abgase näherungsweise als vollständig angenommen werden darf. Die Emissionen an Kohlenmonoxid am Nachbrenneraustritt unterschreiten die gesetzlichen Limitierungen. Simulationsrechnungen mit dem Nachbrennermodell ergeben, dass für die im Anlagenbetrieb üblichen Brenngaszusammensetzungen ein Luftüberschuss von rund $\lambda = 10$ eingestellt werden muss, damit die maximal zulässige Materialtemperatur von 950 °C nicht überschritten wird.

Für Systemrechnungen mit Anodenabgasrückführung wird ein Ejektormodell vorgestellt. Aufgrund der geringen Wärmekapazität wird diese Komponente quasi-stationär modelliert. Mit dem Modell wird ein Ejektor für die typischen Betriebsbedingungen eines Anodengaskreislaufes ausgelegt. Das Leistungsvermögen des Ejektors hängt dabei besonders von der Qualität des Mischungsvorganges und der Ausführung des Diffusorteils ab. Entsprechend sind in einer realen Komponente diese Teile besonders präzise auszuführen, um geringe Verluste zu erzeugen. Ein Vergleich der Druckverlustkennlinie des Anodenabgaskreislaufs mit der Ejektorcharakteristik veranschaulicht, dass im Nennlastfall ein Treibstrahlvordruck von 3 bar gewählt werden muss. Ein Vordruck von 2 bar reicht dagegen aus, um Lastzustände von 75 % und weniger zu gewährleisten.

6 Dynamische Simulation des Gesamtsystems

Auf Grundlage der validierten Komponentenmodelle wird in diesem Kapitel das dynamische Verhalten vollständiger, atmosphärisch betriebener SOFC-Systeme untersucht. Ausführlich analysiert wird das in Bild 2.6 beschriebene Basiskonzept der geplanten 20 kW Anlage. Diese Systemvariante beruht auf einem vom Abgasstrom des Nachbrenners beheizten Vorreformer. Eine Rezyklierung von SOFC-Abgasen findet in der Basiskonfiguration nicht statt, so dass für die Reformierungsreaktion benötigter Wasserdampf fortlaufend über einen Verdampfer bereitgestellt werden muss.

Für die Basiskonfiguration des 20 kW Systems werden verschiedene Betriebszustände untersucht, die in Bild 6.1 im Überblick gezeigt und erläutert sind. Zur Berechnung von Aufheiz- und Abkühlvorgängen kommt das in Abschnitt 5.5 beschriebene rein thermische Modell der SOFC zum Einsatz, da hier Reformierungsreaktion und Elektrochemie keine Rolle spielen. In sämtlichen anderen Betriebszuständen wird das wesentlich detailliertere 1D-SOFC-Modell verwendet.

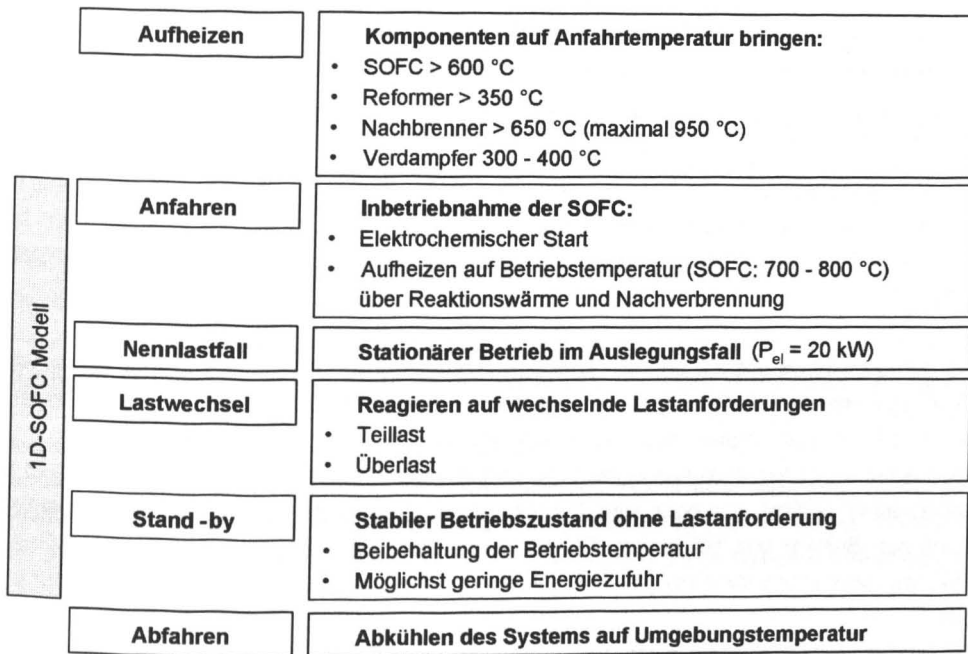


Bild 6.1: In dieser Arbeit untersuchte Betriebszustände des Systems.

Die Basisvariante des SOFC-Systems wird in einem zweiten Schritt mit einer Anlage verglichen, in der ein Teil des Anodenabgases rezykliert und frischem Brenngas zugemischt wird. Diese Konfiguration mit Anodenabgasrückführung verspricht höhere Systemwirkungsgrade insbesondere dadurch, dass für die Reformierung benötigter Dampf nur zu Beginn des Prozesses bereit-

gestellt werden muss. Im weiteren Anlagenbetrieb wird dann der durch die elektrochemische Reaktion an der Anode der SOFC erzeugte Wasserdampf genutzt. Abgesehen vom Anfahren des Systems wird kein Verdampfer benötigt. Zusätzlich muss der Reformier nicht mehr beheizt werden, da mit dem heißen Anodenabgas ausreichend Wärme rezykliert wird. Für die Systemkonfiguration mit Gasrezyklierung werden Nenn- und Teillastbetriebsfälle untersucht.

6.1 Basiskonfiguration

6.1.1 Aufheizen

Bei der Erstinbetriebnahme oder falls sich die SOFC-Anlage aufgrund längeren Stillstands auf Umgebungstemperatur befindet, muss das System zunächst einem Aufheiz- und im Anschluss daran einem Anfahrvorgang unterzogen werden. Während des Aufheizvorgangs werden sämtliche Komponenten auf ihre Anfahrtemperatur gebracht. Die für den Anfahrvorgang minimal benötigten Temperaturen der wichtigsten Systemkomponenten sind in Tabelle 6.1 gezeigt.

Tabelle 6.1: Für den Anfahrvorgang erforderliche Mindesttemperaturen der Komponenten.

SOFC:	600 °C	(um eine hinreichende Elektrolyt-Leitfähigkeit sicherzustellen)
Reformier:	350 – 450 °C	(um mindestens 10 % Vorreformierung zu ermöglichen)
Verdampfer:	300 – 400 °C	(um eine vollständige Wasserverdampfung sicherzustellen)
Nachbrenner:	650 °C	(um die Brenngase sicher zu zünden)

Sind die Anfahrtemperaturen erreicht, kann der elektrochemische Betrieb der Brennstoffzelle beginnen. Durch die mit der elektrochemischen Reaktion verbundene Wärmeproduktion heizt sich die SOFC dann weiter bis auf eine mittlere Temperatur von rund 700 °C im Nennlastzustand auf.

Die Aufheizgeschwindigkeit und der benötigte Energieaufwand hängen von unterschiedlichen Einflussgrößen ab. Bild 6.2 nennt wesentliche Parameter, die das Aufheizverhalten beeinflussen. Das wichtigste Unterscheidungsmerkmal bildet die Art der Wärmequelle.

Beim Aufheizen über Verbrennungswärme wird Brenngas zusammen mit Umgebungsluft zum Nachbrenner geführt und über eine Zündvorrichtung gezündet. Die heißen Abgase strömen durch das System und heizen die Einzelkomponenten auf. Wird wasserstoffreiches Gas als Brenngas verwendet, kann die Zündung mit einem Katalysator selbst bei Raumtemperatur erfolgen.

Als Alternative zum Aufheizen mit Verbrennungswärme kann auch elektrische Energie als Wärmequelle dienen. In diesem Fall werden eine oder mehrere Komponenten mit elektrischen Heizelementen auf ihre Anfahrtemperatur gebracht. Ein Luftstrom kann zusätzlich dafür sorgen, dass die ins System eingebrachte Wärme besser zwischen beheizten und unbeheizten Komponenten verteilt wird.

Als dritte Variante für das Aufheizen ist eine Kombination aus elektrischer Beheizung und Verbrennungswärme denkbar. Dabei wird der Nachbrenner zunächst elektrisch auf eine Temperatur oberhalb der Zündgrenze des eingesetzten Brenngases gebracht. Anschließend kann die elektrische Beheizung abgeschaltet und Brenngas zugegeben werden, welches sich dann spontan entzündet. Erneut heizen die heißen Verbrennungsgase die restlichen Komponenten auf.

Vor allem bei der elektrischen Beheizung ist der Ort der Wärmezufuhr weitgehend frei wählbar, was zusätzlich einen Einfluss auf das Aufheizverhalten des Systems hat.

Einflussgrößen auf das Aufheizverhalten:	
Wärmequelle	<ul style="list-style-type: none"> • Verbrennungswärme • Elektrische Energie • Kombination aus beiden
Ort der Wärmezufuhr	<ul style="list-style-type: none"> • Einzelkomponente • mehrere Komponenten
Wärmeverteilung	<ul style="list-style-type: none"> • Konvektion • <i>Wärmeleitung</i> • (<i>Wärmestrahlung</i>)
Randbedingungen	<ul style="list-style-type: none"> • zulässige Betriebsbereiche, eingeschränkt insbesondere durch Materialeigenschaften

Bild 6.2: Einflussgrößen auf das Aufheizverhalten des Systems.

Grundsätzlich kann die ins System eingebrachte Wärme konvektiv, über Wärmeleitung oder Wärmestrahlung verteilt werden. Das im System vorherrschende Temperaturniveau liegt in sämtlichen Betriebsphasen meist deutlich unter 1000 °C, so dass Wärmestrahlungseffekte zwischen unterschiedlichen Anlagenkomponenten vernachlässigt werden können.

Wärmeleitung kann insbesondere in thermisch hoch integrierten Systemen bei der Wärmeverteilung eine wichtige Rolle spielen. Sie wird in der vorliegenden Simulation jedoch nicht berücksichtigt, da sich dadurch eine zusätzliche mathematische Kopplung der einzelnen Komponentenmodelle ergeben würde, die die numerische Lösung deutlich erschweren und damit die zu erwartenden Rechenzeiten drastisch erhöhen würde.

Stattdessen wird in den nachfolgenden Aufheizsimulationen Wärme über eine erzwungene Konvektionsströmung zwischen beheizten und unbeheizten Komponenten verteilt. Wärmeverluste über die Komponentenoberflächen durch freie Konvektion werden auch während des Aufheizvorganges berücksichtigt.

Bei den Aufheizvorgängen müssen Randbedingungen eingehalten werden, die hauptsächlich durch die Materialeigenschaften der verwendeten Werkstoffe vorgegeben sind. Die wichtigste Einschränkung diesbezüglich stellt die maximal zulässige Temperatur innerhalb des Nachbrenners von 950 °C dar.

Eine direkte Beheizung der SOFC beim Anfahren wird derzeit in der Praxis nicht durchgeführt, da zu wenig Kenntnisse über die zulässigen thermomechanischen Belastungen in der Zelle vorhanden sind. Daher wird auch in dieser Arbeit die Wärme lediglich indirekt mittels eines beheizten Luftstromes in die SOFC gebracht. Der warme Luftstrom durchströmt dabei die Kathodenseite der Brennstoffzelle. Die Anodenseite wird bei sämtlichen Aufheizrechnungen unter Formiergas gehalten. Für den Fall, dass zukünftig präzisere Informationen über der SOFC zumutbare Temperaturbelastungen vorhanden sind, zeigt Bild 6.3 das für unterschiedliche Temperaturgradienten theoretisch mögliche Aufheizverhalten der Brennstoffzelle. Anhand der Unterschiede in den Aufheizzeiten wird deutlich, wie wichtig genauere Kenntnisse des zulässigen SOFC-Temperaturgradienten sind.

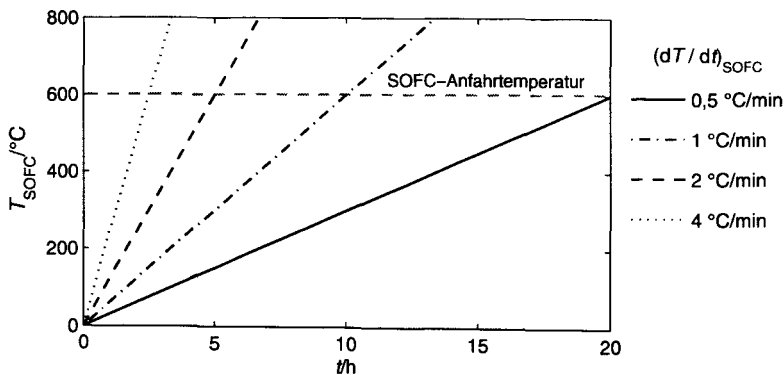


Bild 6.3: SOFC-Aufheizverhalten für unterschiedliche zulässige Temperaturgradienten dT/dt .

Bei den Aufheizrechnungen wird die maximal zugeführte Heizleistung auf 40 kW begrenzt, was bezogen auf den unteren Heizwert ungefähr dem im Nennlastbetrieb zugeführten Erdgasstrom entspricht. Eine nennenswerte Steigerung dieser zugeführten Brenngasmenge und des zugehörigen Luftstroms ist nicht sinnvoll, da ansonsten die Druckverluste innerhalb des Systems und damit die benötigte Verdichterleistung zu hoch werden. Das Aufheizverhalten des Systems wird nachfolgend getrennt für Verbrennungswärme, elektrische Energie sowie eine Kombination aus beiden Wärmequellen untersucht.

6.1.1.1 Aufheizen über Verbrennungswärme

Bei dieser Aufheizvariante wird wie in Bild 6.4 gezeigt ein Erdgasstrom dem Nachbrenner zusammen mit Luft zugespeist und fremdgezündet. Der heiße Abgasstrom strömt analog zum bestehenden System zu 85 % über den Luftvorwärmer und zu 15 % über den Vorreformer. Anschließend mischen sich beide Teilströme erneut und beheizen den Verdampfer. Die zur Verbrennung benötigte Luft strömt einerseits wie auch im regulären Betrieb durch den Luftvorwärmer, nimmt dort Wärme auf und beheizt die SOFC, bevor sie in den Nachbrenner eintritt. In einer Schaltungsvariante wird dem Nachbrenner zusätzlich über einen Bypass ein getrennter Luftstrom zugeführt.

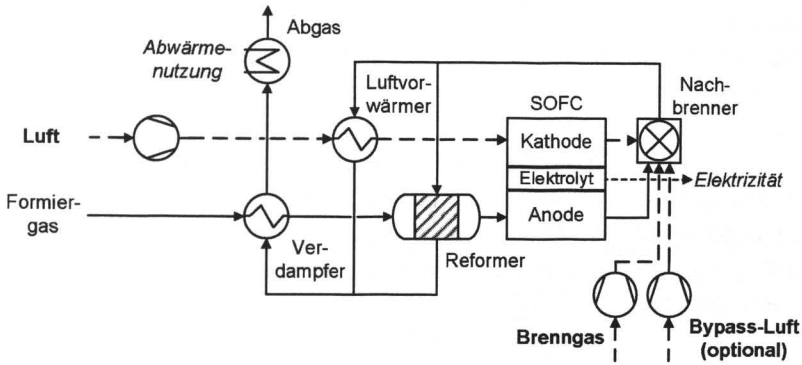


Bild 6.4: Systemkonfiguration für Aufheizen über Verbrennungswärme.

Der Luftmengenstrom dient im simulierten Betrieb dazu, die maximale Abgastemperatur auf 950 °C zu begrenzen. Bild 6.5 zeigt neben den Eingangsgrößen der Simulation die berechneten Temperaturverläufe des Abgases und die mittleren Feststofftemperaturen der einzelnen Komponenten.

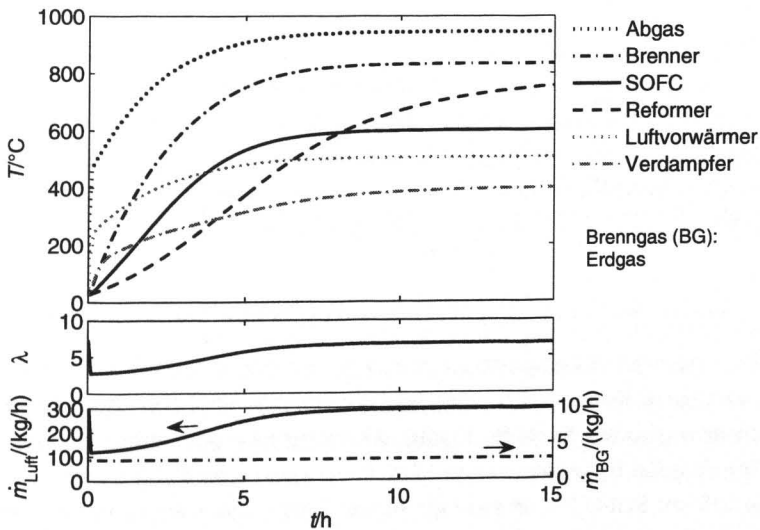


Bild 6.5: Aufheizvorgang mit Verbrennungswärme (ohne Luftbypass).

Bei dem in Bild 6.5 gezeigten Aufheizvorgang erreicht die SOFC nach rund 11 Stunden gerade die zum Anfahren benötigte Temperatur von 600 °C. Zu Beginn des Betriebes ist kurzzeitig ein deutlicher Luftüberschuss notwendig, um Kondensation des im Abgas enthaltenen Wasserdampfes in den kalten Komponenten entlang des Abgaspfades zu vermeiden. Sobald sämtliche Apparate 70 °C erreicht und damit die Taupunkttemperatur des Gasgemisches überschritten haben, kann die Luftmenge wieder deutlich reduziert werden. Im weiteren Verlauf dient die Luftmenge dann zur Regelung der Nachbrennertemperatur.

Ohne einen Luftbypass ist es nicht möglich, das Temperaturniveau der aus dem Luftvorwärmer in die SOFC strömenden Luft gezielt einzustellen, da die zugespeiste Luftmenge direkt an die maximal zulässige Verbrennungstemperatur gekoppelt und somit nicht variabel einstellbar ist. Die Situation verbessert sich, falls neben dem über den Luftvorwärmer strömenden Gasstrom zusätzlich ein Luftbypass zum Nachbrenner vorhanden ist. In diesem Fall kann die durch den Luftvorwärmer strömende Luftmenge so angepasst werden, dass ihr Temperaturniveau eine hinreichend große Temperaturdifferenz zur aufzuheizenden SOFC aufweist. Bild 6.6 zeigt einen Aufheizvorgang, bei dem 25 % des Gesamtluftstromes über einen Bypass direkt dem Nachbrenner zugeführt werden.

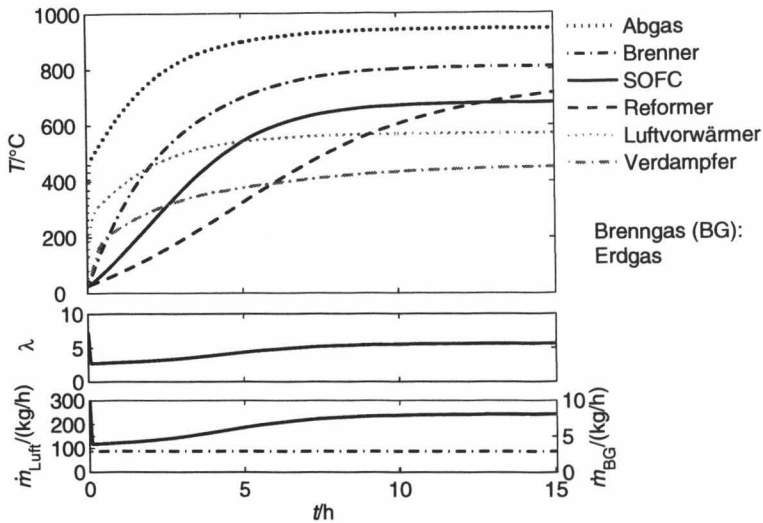


Bild 6.6: Aufheizvorgang mit Verbrennungswärme (25 % Luftbypass).

Bis die SOFC eine mittlere Temperatur von 600 °C erreicht, vergehen in diesem Fall nur noch rund 6 Stunden. Zusätzliche Rechnungen ergeben, dass ein höherer Bypassanteil nicht zu einem schnelleren Aufheizen führt. So beträgt die berechnete Aufheizzeit mit 50 % Bypassluftstrom 6,5 Stunden. Ein Bypassanteil von 75 % führt zu einer weiteren deutlichen Verschlechterung, da die Luft am SOFC-Eintritt zwar ein hohes Temperaturniveau erreicht, jedoch aufgrund des deutlich geringeren Wärmekapazitätsstromes zu wenig Energie in die Brennstoffzelle eingetragen wird.

6.1.1.2 Aufheizen über elektrische Beheizung

Das System kann auch auf Anfahrtemperatur gebracht werden, indem einzelne oder mehrere Systemkomponenten elektrisch beheizt werden. Ein Luftstrom verteilt dann die Wärme konvektiv innerhalb der Anlage. Der apparative Aufwand durch zusätzliche Heizelemente ist geringer, falls nur wenige Komponenten elektrisch beheizt werden. Zur Beheizung eignet sich einerseits besonders der Nachbrenner, da über den Abgaspfad mit Ausnahme der SOFC sämtliche Sys-

temponenten aufgewärmt werden können. Zusätzlich kommt der Luftvorwärmer in Frage, da dieser direkt der SOFC vorgelagert ist. Beide Möglichkeiten sind in Bild 6.7 dargestellt.

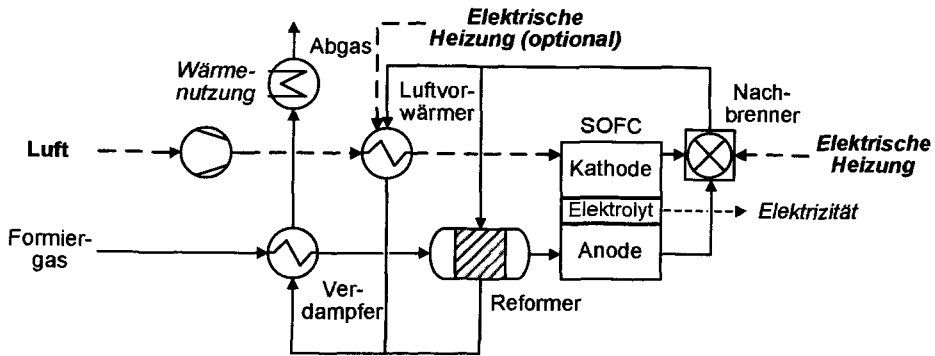


Bild 6.7: Systemkonfiguration für Aufheizen über elektrische Beheizung.

Nach den Simulationsergebnissen erreicht ein System in dem lediglich der Nachbrenner elektrisch beheizt wird kein ausreichend hohes Temperaturniveau am SOFC-Eintritt, um diese Komponente hinreichend aufzuheizen. Diese Aussage gilt unter der Randbedingung, dass die maximale Nachbrennertemperatur auf 950 °C begrenzt ist. Die Temperatur des Nachbrenners wird über die zugeführte Heizleistung, die aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den Verbrennungsrechnungen des vorherigen Abschnitts auf maximal 40 kW begrenzt ist, geregelt. Zwar ist es auch möglich, die Nachbrennertemperatur bei einer konstanten elektrischen Heizleistung über den zugeführten Luftstrom zu regeln. Die dafür erforderlichen Volumenströme werden jedoch für das vorliegende System viel zu hoch. Als Folge wären unverhältnismäßig hohe Verdichtungsleistungen erforderlich.

Eine zusätzliche Beheizung des Luftvorwärmers ist zum elektrischen Aufheizen des Systems also grundsätzlich erforderlich. Bild 6.8 zeigt das Simulationsergebnis für den günstigsten Aufheizfall mit elektrischer Beheizung. Bei dieser Variante werden 25 % der gesamten Heizleistung von 40 kW zur Luftvorwärmung genutzt. Die restlichen 30 kW dienen zur Nachbrennerbeheizung, wobei nach rund 2,5 Stunden die Heizleistung reduziert werden muss, damit keine Überhitzung der Materialien stattfindet.

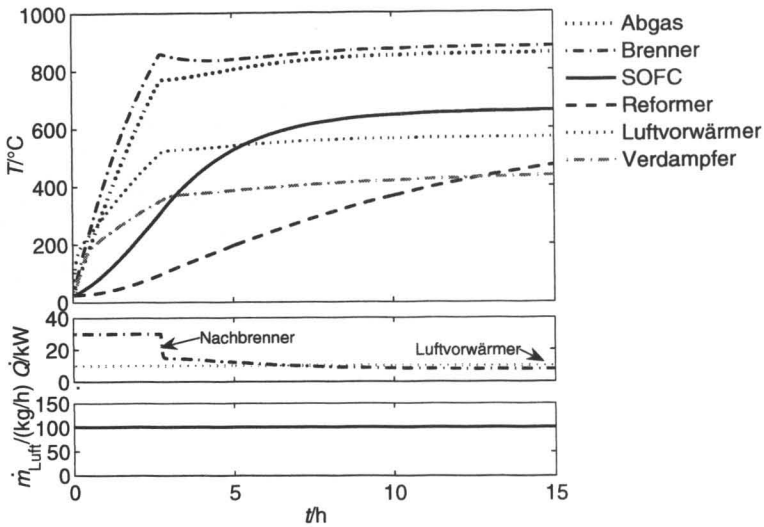


Bild 6.8: Aufheizvorgang mit elektrischer Beheizung.

Nach Bild 6.8 überschreitet die SOFC nach 6,9 Stunden die Temperaturgrenze von 600 $^\circ\text{C}$. Gegenüber zahlreichen Simulationsrechnungen mit variiertem Luftmengenstrom oder einer anderen Aufteilung der Heizleistung auf die Einzelkomponenten stellt die abgebildete Variante ein Optimum dar. Zwar kann beispielsweise mit einem reduzierten Luftstrom bei sonst gleichen Bedingungen die Aufheizdauer der SOFC auf 6 Stunden verringert werden. In diesem Fall gelangt aber zu wenig Wärme zum Vorreformer, so dass das Gesamtsystem nicht anfahrbereit ist. Wird dagegen eine höhere Heizleistung auf den Luftvorwärmer gegeben, so führt dies über den zugespeisten Luftstrom zu einer Überhitzung des Verdampfers, der als hartgelötetes Bauteil nicht deutlich heißer als 400 $^\circ\text{C}$ werden sollte.

6.1.1.3 Kombiniertes Aufheizen über elektrische Beheizung und Verbrennungswärme

Beim Aufheizen des Systems ausschließlich über Verbrennungswärme muss sichergestellt werden, dass das dem Nachbrenner bei Umgebungstemperatur zugeführte Brenngas-Luft-Gemisch sicher fremdgezündet werden kann. In dem vorliegenden Nachbrennerdesign ist eine solche Fremdzündung zunächst nicht vorgesehen. In diesem Fall ist es alternativ möglich, den Nachbrenner zu Beginn elektrisch vorzuheizen, bis die Zündtemperatur des Brenngases überschritten ist. Das zugeführte Brenngas kann dann von selbst zünden und die Verbrennungsreaktion versorgt ohne weitere elektrische Beheizung das System mit Wärme. Bild 6.9 zeigt schematisch diese Variante.

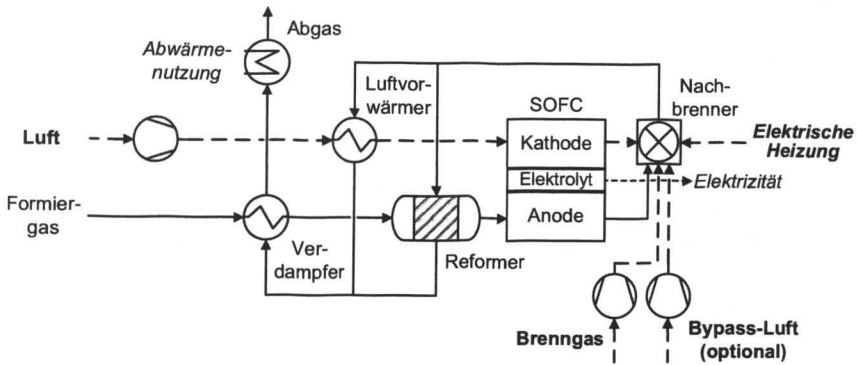


Bild 6.9: Systemkonfiguration für kombiniertes Aufheizen.

Simulationsergebnisse für einen kombinierten Aufheizvorgang sind in Bild 6.10 dargestellt. Zunächst wird lediglich der Nachbrenner rein elektrisch beheizt, bis das Material mit 650 °C die Zündtemperatur des Brenngases überschritten hat. Die Heizung wird dann außer Betrieb genommen und stattdessen Brenngas und – in dieser Variante lediglich über den Luftvorwärmer – Luft zugeführt. Durch die Vorheizung des Nachbrenners steigt die Abgastemperatur sehr schnell auf den Maximalwert von 950 °C. Die SOFC überschreitet jedoch erst nach rund 11 Stunden eine mittlere Temperatur von 600 °C. Die SOFC-Temperatur steigt auch im weiteren Verlauf nur noch geringfügig an. In Bezug auf die stationären Endzustände ergibt sich somit ein ähnliches Bild wie bei der reinen Verbrennung ohne Luftbypass aus Bild 6.5.

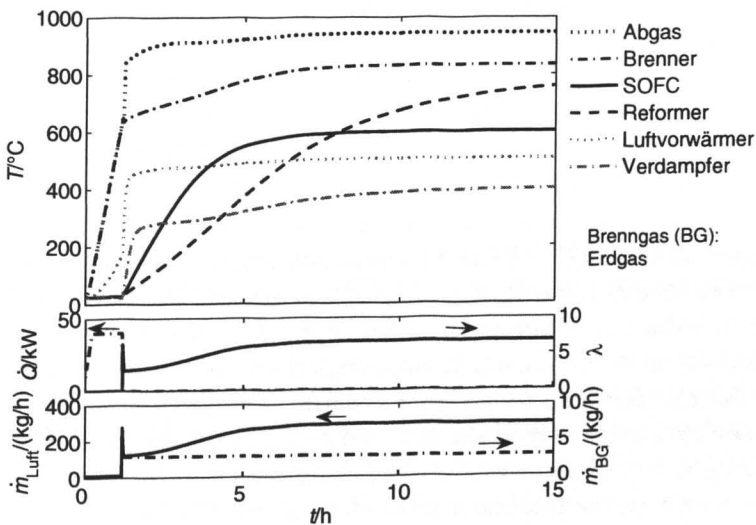


Bild 6.10: Kombiniertes Aufheizvorgang (kein Luftbypass).

Auch in diesem Fall erscheint es sinnvoll, einen Teilstrom dem Nachbrenner direkt über einen Luftbypass zuzuführen. Ergebnisse für einen Betriebsfall mit 25 % Luftbypass sind in Bild 6.11

abgebildet. Bei dieser Vorgehensweise dauert es lediglich 5,5 Stunden, bis die SOFC die Temperaturgrenze von 600 °C überschreitet.

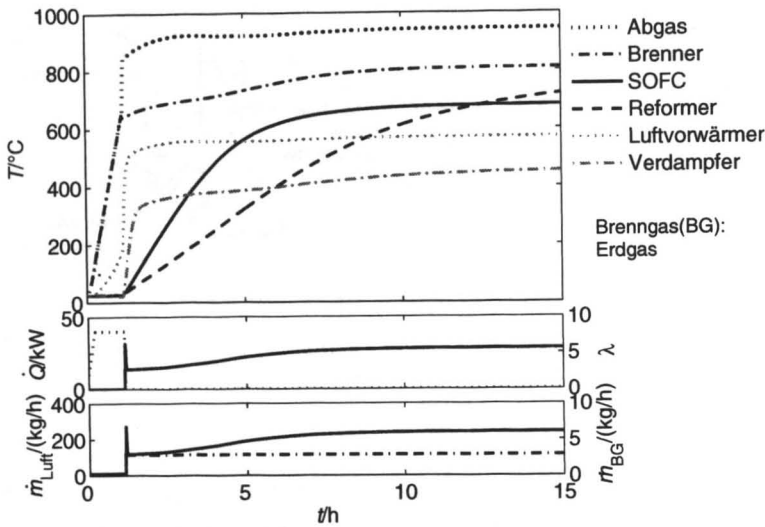


Bild 6.11: Kombinerter Aufheizvorgang (25 % Luftbypass).

6.1.1.4 Bewertung der Aufheizstrategien

Grundsätzlich ermöglichen alle drei genannten Aufheizstrategien, das System auf seine Anfahrtemperatur zu bringen. Die dafür benötigten Aufheizzeiten liegen im jeweils günstigsten Fall zwischen rund 5,5 und 7 Stunden. Die mittleren Temperaturgradienten betragen in den betrachteten Fällen rund 2 bis 3 °C pro Minute.

Tabelle 6.2 vergleicht die unterschiedlichen Aufheizstrategien. Es wird deutlich, dass beim Aufheizen über Verbrennungswärme in jedem Fall ein Luftbypass zum Nachbrenner eingesetzt werden sollte. Auf diese Weise kann die Eintrittstemperatur des Hauptluftstromes in die SOFC besser reguliert werden, was zu deutlich kürzeren Aufheizzeiten führt. Energetisch ist die rein elektrische Beheizung einzelner Komponenten am günstigsten, da die Wärme bei geeigneter Anordnung der Heizelemente besser auf die Materialien der Komponenten übertragen wird. Im Fall der Verbrennung ist die gesamte Wärmemenge zunächst im Gas und kann nur zu einem geringeren Teil zur Aufheizung der Komponenten genutzt werden. Der weitaus größte Teil von über 80 % der zugeführten Wärme wird über den Abgasstrom aus dem System getragen. Die Energienutzung wird in Tabelle 6.2 über einen Energienutzungsgrad erfasst, der als Quotient aus der zur Vorheizung der Systemkomponenten genutzten Energiemenge und der insgesamt zugeführten Energiemenge einschließlich der benötigten Verdichterleistung definiert wird. Eine rein elektrische Beheizung sollte neben dem Nachbrenner unter den gegebenen Randbedingungen immer auch den Luftvorwärmer einschließen, da ansonsten das Aufwärmziel nicht erreicht werden kann.

Tabelle 6.2: Vergleich der Aufheizstrategien.

Aufheizstrategie	Aufheiz-zeit*)	Energie-einsatz	Energie-nutzungsgrad	Besonderheiten
Reine Verbrennung				
- ohne Luftbypass	11,2 h	463 kWh	$\eta = 0,09$	Fremdzündung und stabile Flamme erforderlich
- mit Luftbypass (25 %)	6,2 h	253 kWh	$\eta = 0,14$	
Rein elektrisch				
- nur Brenner beheizt	-	-	-	Elektrische Heizung erforderlich
- Brenner und Luftvorw. beheizt	6,9 h	195 kWh	$\eta = 0,18$	
Kombinierte elektrische Heizung und Verbrennung				
- ohne Luftbypass	10,7 h	432 kWh	$\eta = 0,10$	Elektrische Heizung erforderlich
- mit Luftbypass (25 %)	5,6 h	229 kWh	$\eta = 0,15$	

*) bis 600 °C SOFC-Temperatur erreicht sind

Für das vorliegende System ist die Variante mit einer kombinierten elektrischen Beheizung des Nachbrenners und anschließender Verbrennungsreaktion aus mehreren Gründen besonders geeignet. So hält sich einerseits der apparative Aufwand in Grenzen, da keine Zündvorrichtung und Flammenüberwachung innerhalb des Nachbrenners erforderlich ist. Ferner muss mit dem Nachbrenner lediglich eine Komponente elektrisch beheizt werden. Mit dem Konzept lässt sich zudem die kürzeste Aufheizzeit bei vergleichsweise geringem Energieaufwand bewerkstelligen.

6.1.2 Anfahren

Der Anfahrvorgang schließt sich unmittelbar an das Aufheizen an, sobald die SOFC eine Temperatur größer als 600 °C erreicht hat und auch die anderen Komponenten hinreichend aufgewärmt sind. In den durchgeführten dynamischen Systemrechnungen wird die Brennstoffzelle bei einer geringen Stromdichte von 50 mA/cm² in Betrieb genommen. Bei dieser Stromdichte beträgt selbst bei der zu Beginn niedrigen Zelltemperatur von rund 600 °C die Zellspannung immer noch über 800 mV und ist damit hoch genug, um eine Schädigung des Anodenmaterials zu vermeiden. Die Stromdichte wird anschließend linear über eine Rampe auf die Nennlaststromdichte von 350 mA/cm² erhöht. Die Steigung der Rampe wird so gewählt, dass die Zellspannung deutlich oberhalb von 600 mV bleibt und somit auch während des Anfahrens eine Reoxidation des Anodenmaterials ausgeschlossen ist. Bei einer Änderungsrate der Stromdichte von 375 mA/cm² pro Stunde ist nach den Simulationsergebnissen eine unproblematische Zellspannung von etwa 750 mV stets gewährleistet. Die Startwerte für die Materialtemperaturen der Systemkomponenten zu Beginn der Anfahrsimulation ergeben sich aus den zuvor gezeigten Aufheizrechnungen. Für die nachfolgenden Analysen werden diesbezüglich Werte aus dem auch in Bild 6.6 gezeigten Aufheizvorgang mit Verbrennungswärme und 25 % Luftbypass als Ausgangsdaten verwendet. Bild 6.12 zeigt die Simulationsergebnisse für sämtliche Anlagenkomponenten für einen Anfahrvorgang mit 70 % Brenngasnutzung. Dargestellt sind neben den Temperaturverläufen der Einzelkomponenten auch die vorgegebene Stromdichte, die berechnete Zellspannung und die elektrische Brennstoffzellenleistung.

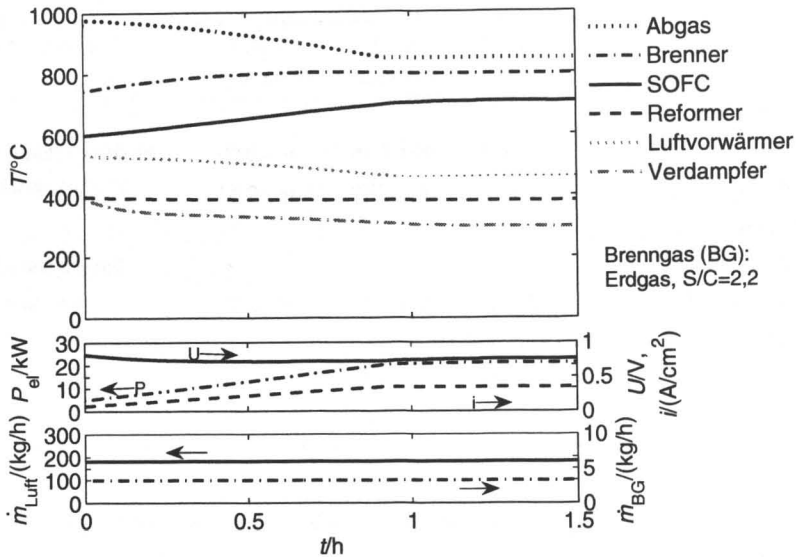


Bild 6.12: Anlagenverhalten bei Anfahren mit 70 % Brenngasnutzung im Nennlastfall.

Die zugeführte Brennstoff- und Luftmenge werden über den Simulationszeitraum konstant bei ihren Nennlastbedingungen gehalten. Da die im Brennstoff enthaltene Energie zunehmend in der SOFC und nicht mehr im Nachbrenner umgesetzt wird, fällt die Abgastemperatur solange ab, bis nach knapp einer Stunde der stationäre Nennlastzustand erreicht ist. Als Folge der fallenden Abgastemperatur sinken auch die Temperaturen des Luftvorwärmers, Reformers und Verdampfers. Mit steigender Zelleistung steigt dagegen die SOFC-Temperatur, bis im stationären Zustand eine mittlere Zelltemperatur von 700 °C erreicht ist. Die Zellspannung fällt während des Anfahrens zunächst leicht ab und bewegt sich dann während des restlichen Anfahrvorganges auf einem Niveau von rund 750 mV.

Wird die Brennstoffzelle im Nennlastzustand bei ansonsten identischen Betriebsparametern mit einer Stromdichte von 400 mA/cm² statt 350 mA/cm² belastet, so ergibt sich eine höhere Brenngasnutzung von 80 %. In diesem in Bild 6.13 gezeigten Fall fällt die Abgastemperatur des Nachbrenners noch deutlicher ab, da nur noch ein Fünftel der dem System zugeführten Brenngasmenge im Nachbrenner umgesetzt wird. In Folge der höheren Stromdichte sinkt die Zellspannung zwischenzeitlich auf rund 700 mV ab.

Es ist nicht möglich, die gezeigten Anfahrvorgänge etwa durch eine schnellere Erhöhung der Stromdichte wesentlich zu beschleunigen, da ansonsten die Zellspannung zu sehr absinkt und eine Reoxidation des Nickels auf der Anodenseite auftreten kann.

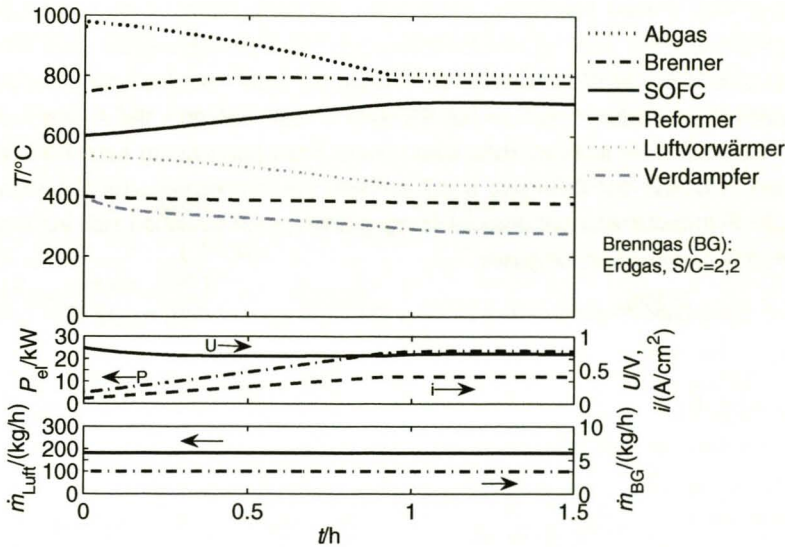


Bild 6.13: Anlagenverhalten bei Anfahren mit 80 % Brenngasnutzung im Nennlastfall.

Bild 6.14 stellt für beide Anfahrvorgänge das Temperaturverhalten der SOFC als Funktion der Zeit dar. Gezeigt ist ein Schnitt in Strömungsrichtung durch die Bipolarplatte einer für das Stackverhalten repräsentativen Einzelzelle. Ausgehend von einer Zelltemperatur von 600 °C fällt grundsätzlich zu Beginn die Temperatur am Brenngaseintritt ($x/L = 0$) leicht ab. Dieser Effekt ist durch die endotherme Reformierungsreaktion begründet und wird im weiteren zeitlichen Verlauf durch die den elektrochemischen Umsatz begleitende Wärmeproduktion innerhalb der Zelle überkompensiert. Der Lufteintritt ($x/L = 1$) kühlt dagegen nach rund einer Stunde deutlich aus. Die Ursache hierfür ist die auch in der vorherigen Darstellung gezeigte fallende Abgastemperatur. Beim Brennstoffzellenbetrieb mit einer höheren Brenngasnutzung von 80 % wird das Temperaturprofil innerhalb der Zelle, wie Bild 6.14 verdeutlicht, insgesamt ungleichmäßiger. Die Gründe hierfür liegen sowohl in der kühleren Lufteintrittstemperatur als auch der höheren Wärmeproduktion innerhalb der Zelle. Zugleich verlagert sich das Temperaturmaximum leicht in Richtung des Brenngaseintritts.

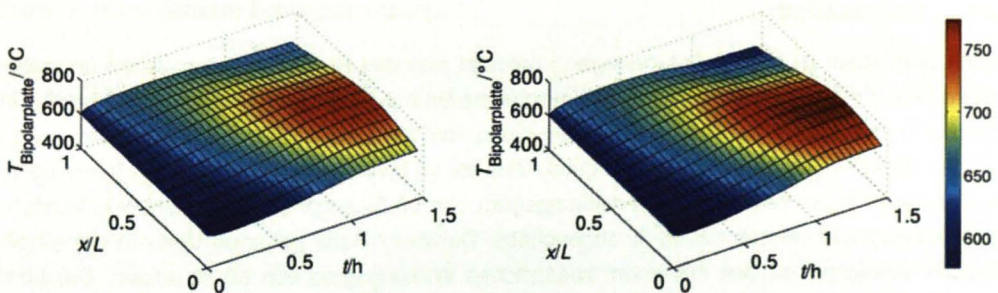


Bild 6.14: SOFC-Temperaturprofile bei 70 % (links) und 80 % Brenngasnutzung (rechts).
(Gegenstrombetrieb: Brenngaseintritt bei $x/L=0$, Lufteintritt bei $x/L=1$)

Tabelle 6.3 vergleicht die Simulationsergebnisse im stationären Zustand für beide Anfahrvorgänge. Durch eine höhere Brenngasnutzung kann im betrachteten System die Stackleistung weiter gesteigert werden. Eine weitere Erhöhung der Brenngasnutzung auf über 80 % ist allerdings kritisch, da dann die Zellspannung zu stark abfällt und – insbesondere bei einer lokaler Ungleichverteilung der Gase innerhalb der SOFC im realen Betrieb – die Anode reduziert werden kann. Tabelle 6.3 verdeutlicht, dass eine höhere Brenngasnutzung auch höhere Temperaturgradienten innerhalb der Zelle und somit größere thermomechanische Belastungen verursacht. Alle im Folgenden angegebenen Wirkungsgradangaben beziehen sich auf den (unteren) Heizwert H_u des verwendeten Erdgases.

Tabelle 6.3: Betriebsbedingungen und Einfluss der Brenngasnutzung η_u auf SOFC-Parameter.

	Betrieb mit $\eta_u = 70 \%$	Betrieb mit $\eta_u = 80 \%$
Brenngasstrom H_u	41,4 kW	41,4 kW
Wasserdampfverhältnis S/C	2,2	2,2
Luftüberschuss λ_u	5,2	4,6
Stromdichte i^j)	350 mA/cm ²	400 mA/cm ²
Zellspannung U^j)	778 mV	747 mV
Bruttostackleistung $P_{DC,brutto}^j$)	21,6 kW	23,7 kW
Maximale Zelltemperatur T_{max}	756 °C	770 °C
Maximaler Temperaturgradient dT/dx_{max}	3,3 °C/mm	3,7 °C/mm
Rel. Lage des Temperaturmaximums x/L	0,35	0,28
Zellwirkungsgrad η_L	74,6 %	71,4 %
Stackwirkungsgrad η_{St}	52,2 %	57,1 %

*) im stationären Zustand

Ein Anfahren der Zelle aus dem vorgeheizten Zustand ist innerhalb einer Stunde realisierbar. Die dabei günstigste maximale Brenngasnutzung hängt stark von den zulässigen thermomechanischen Randbedingungen ab. Eine Brenngasnutzung von 70 % ist vorzuziehen, solange diesbezüglich keine gesicherten Daten vorliegen. Während des Anfahrvorganges kann bei einer niedrigeren Brenngasnutzung zudem einfacher gewährleistet werden, dass die Zellspannung nicht zu stark absinkt.

6.1.3 Nennlastfall

Nach dem zuvor gezeigten Anfahrvorgang befindet sich das Brennstoffzellensystem im stationären Betriebszustand bei Nennlast. Die elektrische Bruttoleistungsabgabe der SOFC beträgt in diesem Betriebspunkt bei einer Brenngasnutzung von 70 % rund 22 kW. Diese Leistung wird bei der Umwandlung in Wechselstrom durch Verluste im Inverter verringert. Für alle nachfolgenden Berechnungen wird ein Inverterwirkungsgrad von 93 % angenommen. Isentrope Verdichtewirkungsgrade werden mit 60 % abgeschätzt. Darüber hinaus gehende Verluste der eingesetzten Verdichter werden mit einem zusätzlichen Wirkungsgrad von 50 % erfasst. Der über den Verdichterantrieb hinausgehende Eigenbedarf des Systems, beispielsweise für die Wasserpumpe oder Regelungstechnik, wird mit 0,2 kW berücksichtigt. Die Rechnungen ergeben bei

70 % Brenngasnutzung eine thermische Nutzleistung von rund 10 kW, falls das Abgas bis auf 60 °C abgekühlt wird. Bei dieser Temperatur findet noch keine Kondensation statt, da der Wasserdampfgehalt im Abgas unter 15 % beträgt. In der Simulation wird analog zum im Aufbau befindlichen System das Nachbrennerabgas zu 85 % auf den Luftvorwärmer und zu 15 % auf den Vorreformer geleitet. Für den Nennlastzustand zeigt Bild 6.15 wesentliche Betriebsdaten des Systems im Überblick.

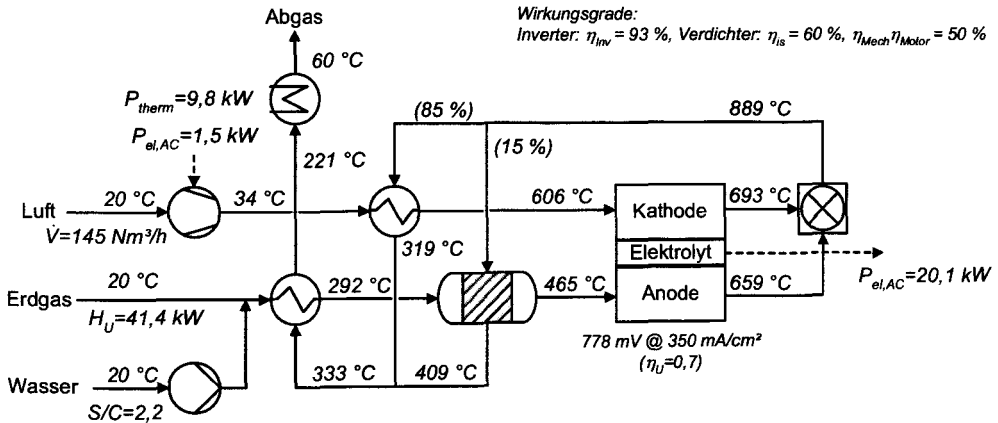


Bild 6.15: Betriebsdaten des Systems im Nennlastzustand (Brenngasnutzung $\eta_U = 70 \%$).

Zum Vergleich zeigt Tabelle 6.4 eine Gegenüberstellung der Betriebsdaten im Nennlastzustand sowohl für den Betriebsfall mit 70 % als auch mit 80 % Brenngasnutzung. Es wird deutlich, dass durch eine höhere Brenngasnutzung die elektrische Bruttoleistung der Brennstoffzelle von 21,6 kW auf 23,7 kW gesteigert werden kann. Da der Eigenverbrauch konstant bleibt, wird dadurch der elektrische Wirkungsgrad des Systems von 44,7 % auf rund 49,3 % erhöht. Die für die Wärmenutzung zur Verfügung stehende Abgastemperatur fällt dagegen leicht ab und es steht somit etwas weniger thermische Nutzleistung zur Verfügung. Bei gleichbleibender Kühlluftmenge sinkt für eine Brenngasnutzung von 80 % der spezifische Luftüberschuss. Daher wird mit 770 °C eine deutlich höhere maximale Zelltemperatur erreicht. Insgesamt werden im Vorreformer inklusive der höheren Kohlenwasserstoffe 30 % des Brenngases umgewandelt. Es ergeben sich für das vollständige System Gesamtwirkungsgrade von rund 70 % mit Vorteilen für den Betriebsfall mit höherer Brenngasnutzung.

Tabelle 6.4: Vergleich der Nennlastzustände in Abhängigkeit der Brenngasnutzung η_u .

	Betrieb mit $\eta_u = 70 \%$	Betrieb mit $\eta_u = 80 \%$
Brenngasstrom H_u	41,4 kW	41,4 kW
Wasserdampfverhältnis S/C	2,2	2,2
Luftüberschuss λ_u	5,2	4,6
Stromdichte i	350 mA/cm ²	400 mA/cm ²
Zellspannung U	778 mV	747 mV
Bruttostackleistung $P_{DC,brutto}$	21,6 kW	23,7 kW
Maximale Zelltemperatur T_{max}	756 °C	770 °C
Zellwirkungsgrad η_L	74,6 %	71,4 %
Stackwirkungsgrad η_{St}	52,2 %	57,1 %
Vorreformierungsgrad $X_{Brenngas}$	30 %	28 %
Abgastemperatur für Wärmenutzung T_{Abgas}	221 °C	205 °C
Nutzbare Wärme $P_{therm}^*)$	9,8 kW	8,8 kW
Elektrischer Eigenbedarf $P_{el,Eigenbedarf}$	1,7 kW	1,7 kW
Elektrische Nettogleistung $P_{AC,netto}$	18,5 kW	20,5 kW
Elektrischer Anlagenwirkungsgrad η_{el}	44,7 %	49,3 %
Themischer Anlagenwirkungsgrad η_{therm}	23,6 %	21,2 %

*) durch Abkühlung des Abgasstromes auf 60 °C

6.1.4 Lastwechsel

Ausgehend vom Nennlastzustand können Lastwechsel in den Teil- oder Überlastbetrieb vorgenommen werden. Zur Untersuchung von Laständerungen ist es sinnvoll, zwischen Lastreduzierungen und Lasterhöhungen zu unterscheiden, da beide Betriebsweisen typische Besonderheiten aufweisen. In den nachfolgenden Analysen wird davon ausgegangen, dass die Leistungsanforderung von einem realen Verbraucher spontan und somit ohne vorherige Absprache mit dem System erfolgt. Darüber hinaus sind Verbraucher und SOFC-Anlage direkt miteinander gekoppelt. Laständerungen können somit nicht über Energiepuffer wie dem Versorgungsnetz oder Energiespeicher abgefedert werden. Diese Betriebsweise stellt hohe Anforderungen an die Systemdynamik und ist für eine Analyse insofern von besonderem Interesse.

6.1.4.1 Lastreduzierung

Wird im SOFC-Betrieb schlagartig die Lastanforderung zurückgenommen, so zeigt sich zunächst eine kurzzeitige Temperaturspitze im Abgasstrom. Dieser Effekt wird in Bild 6.16 deutlich. In der zugrunde liegenden Simulationsrechnung wird nach einer halben Stunde Nennlastbetrieb die Stromdichte i innerhalb einer Sekunde auf 15 % der Nennlaststromdichte von $i_0 = 350 \text{ mA/cm}^2$ reduziert. Selbst wenn die Gasversorgung am Eintritt des Systems unmittelbar den neuen Anforderungen gerecht wird, ergibt sich bedingt durch den Brenngasüberschuss innerhalb der SOFC im Moment der Lastreduzierung eine Temperaturspitze im Abgasstrom. Die Temperaturerhöhung bleibt aufrechterhalten, bis die entsprechend der neuen Lastanforderung reduzierte Brenngasmenge die SOFC erreicht hat.

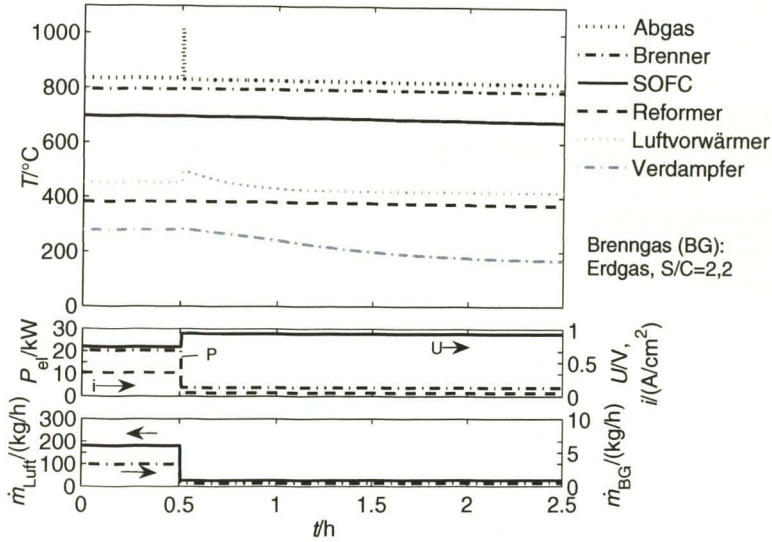


Bild 6.16: Anlagenverhalten bei plötzlicher Reduzierung der Stromdichte auf $i/i_0=15\%$.

Die Darstellung in Bild 6.17 zeigt schematisch eine Lastreduzierung innerhalb einer Laständerungszeit Δt_{Last} . Durch die Laständerung reduziert sich der für die Last benötigte Sollwert an Brenngas in der Brennstoffzelle. Der Istwert der Brenngasmenge in der SOFC verbleibt jedoch zunächst auf seinem alten Niveau, bis nach einer Verzögerungszeit Δt_{Verz} , die durch einen Schaltverzug des Reglers sowie die Verweilzeit des Gases innerhalb des Systems bedingt ist, erstmalig eine reduzierte Brenngasmenge die SOFC erreicht. Maximal wird die Abweichung zwischen Soll- und Istwert der Brenngasmenge, sobald die Laständerungszeit kleiner als die Verzögerungszeit ist.

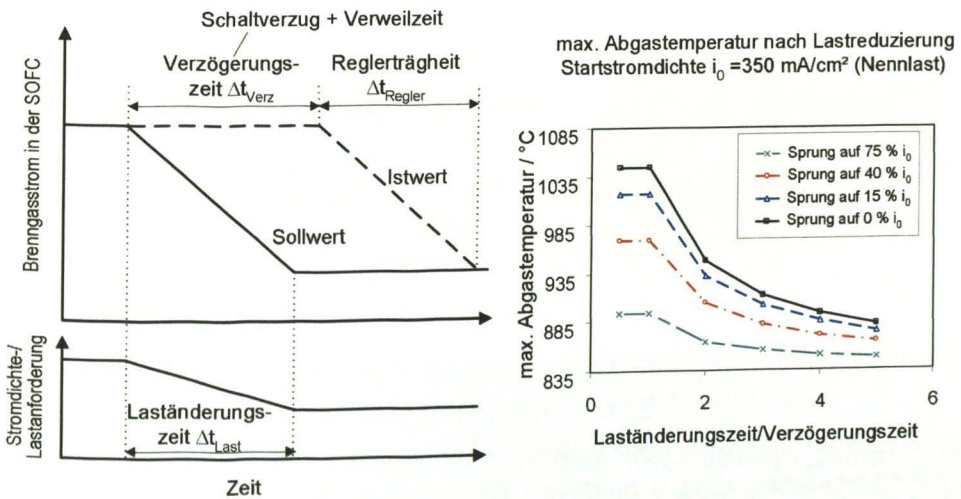
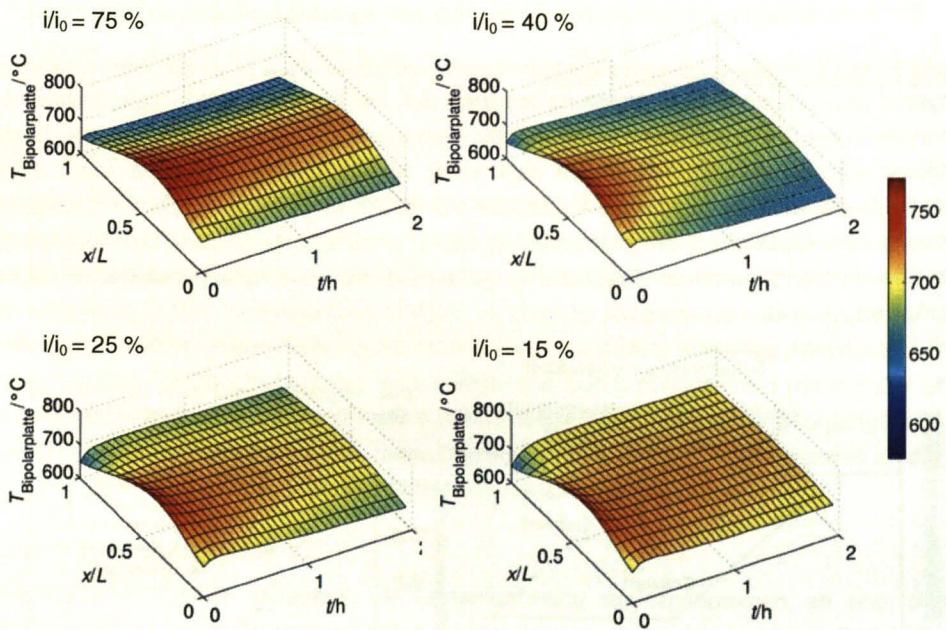


Bild 6.17: Erläuterung der Temperaturspitze im Abgas bei Lastreduzierung.

Der genannte Effekt wird in der rechten Grafik in Bild 6.17 für Betriebsfälle mit unterschiedlich starken Reduzierungen der Stromdichte veranschaulicht. Die gezeigten Ergebnisse entstammen Simulationsrechnungen mit dem Anlagenmodell. Bei vorliegenden Gasverweilzeiten innerhalb des Systems von rund einer Sekunde und üblichen Reglergeschwindigkeiten sind die gezeigten Temperaturspitzen allerdings nur kurzzeitige Effekte, die, wie auch Bild 6.16 zeigt, keine dauerhaften Auswirkungen auf das Temperaturniveau der Komponenten haben.

Über die Temperaturspitzen hinaus ergeben sich durch die Reduzierung der Stromdichte auch längerfristige Auswirkungen insbesondere auf das Temperaturprofil der SOFC. In Bild 6.18 ist ausgehend von der Nennlaststromdichte die Entwicklung der Temperaturprofile der SOFC für unterschiedlich große Lastsprünge gezeigt, wobei Brenngasnutzung und Luftüberschuss konstant gehalten werden. Die Darstellung verdeutlicht, dass die maximale Brennstoffzellentemperatur nach einer Lastreduzierung absinkt, da in der Zelle weniger Wärme produziert wird.

Je stärker die Stromdichte und damit die Zelleistung abnehmen, desto deutlicher kühlt die SOFC aus, sofern die Stromdichte nicht sehr niedrige Werte von rund 25 % des Auslegungswertes erreicht. Bei Stromdichten unterhalb dieses Grenzwertes vergleichmäßigt sich das Temperaturprofil und verlagert sich wieder zu etwas höheren Werten.



$\eta_v=70\%$, $\lambda_v=5,2$ konstant; Lastwechsel innerhalb 1 s

Bild 6.18: SOFC-Temperaturprofil bei unterschiedlich großen Reduzierungen der Stromdichte. (Gegenstrombetrieb: Brenngaseintritt bei $x/L=0$, Lufteintritt bei $x/L=1$)

Dieser zunächst unerwartete Effekt ist durch die Wärmeübertragungscharakteristik des verwendeten Plattenwärmeübertragers zu erklären. Wie auch in Bild 5.8 bereits veranschaulicht, wird

demnach der Wärmedurchgang im Plattenwärmeübertrager bei geringer Durchströmung, also im Teillastbereich, überproportional gut. Tabelle 6.5 zeigt für unterschiedliche Betriebsstromdichten die Eintrittstemperaturen der Luft in die SOFC. Diese fallen mit reduzierter Last zunächst ab und steigen dann wieder deutlich an, was an den überdurchschnittlich guten Wärmeübergängen – dargestellt durch die auf den Nennlastfall bezogene Nußelt-Zahl $Nu/Nu_{100\%}$ – liegt. Auf diese Weise stabilisiert im Niedriglastbereich die Luft aus dem Luftvorwärmer die SOFC-Temperatur.

Tabelle 6.5: Wärmeübertragungsverhalten des Luftvorwärmers bei Voll- und Teillast.

Stromdichte (in % der Vollast)	Eintrittstemperatur Kathodenseite	Re/Re _{100%} (Abgas) Luftvorwärmer	Nu/Nu _{100%} (Abgas) Luftvorwärmer
100 %	570 °C	100 %	100 %
75 %	550 °C	75 %	67 %
60 %	537 °C	60 %	52 %
40 %	535 °C	40 %	38 %
25 %	557 °C	25 %	29 %
20 %	573 °C	20 %	27 %
15 %	591 °C	15 %	25 %

In Teillastbereichen, in denen dieser Stabilisierungseffekt nicht auftritt, kann eine Auskühlung der Brennstoffzelle auftreten, sofern der verwendete Luftüberschuss nicht an die verminderte Wärmeproduktion in der Zelle angepasst wird. Für eine Reduzierung der Stromdichte auf 40 % des Auslegungsfalles zeigt Bild 6.19 in der linken Darstellung, wie die SOFC zunehmend auskühlt. Wird allerdings die Luftmenge reduziert, kann die SOFC-Temperatur auf einem hohen Niveau gehalten werden. Aufgrund der geringeren Kühlluftmenge verschiebt sich in diesem Fall die maximale SOFC-Temperatur in Richtung des Lufteintritts.

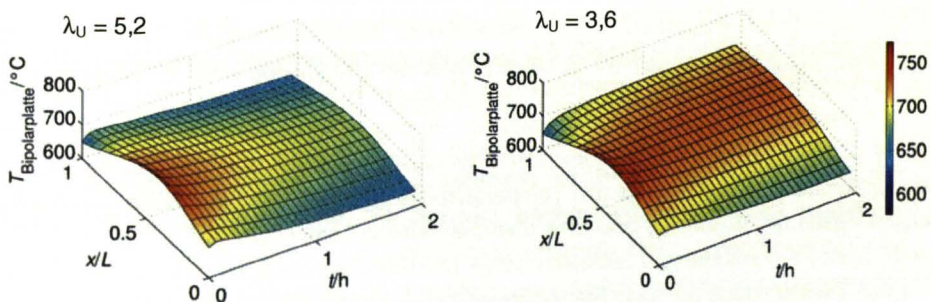


Bild 6.19: SOFC-Temperaturprofil bei Reduzierung der Stromdichte auf $i/i_0=40\%$.
(Gegenstrombetrieb: Brenngaseintritt bei $x/L=0$, Lufteintritt bei $x/L=1$)

Auch die restlichen Anlagenkomponenten können im Teillastbetrieb auf einem stabilen Temperaturniveau gehalten werden. Bild 6.20 zeigt dies ebenfalls für einen Sprung auf 40 % der

Nennlaststromdichte anhand der simulierten Verläufe der Mitteltemperaturen für sämtliche Apparate. Wie auch schon in Bild 6.16 für eine Reduzierung auf 15 % der Nennlaststromdichte erkennbar ist, stellt der Verdampfer im Teillastbetrieb die kritischste Komponente dar. Dennoch kann für sämtliche Betriebsfälle auch der Verdampfer auf einem ausreichenden und stabilen Temperaturniveau gehalten werden.

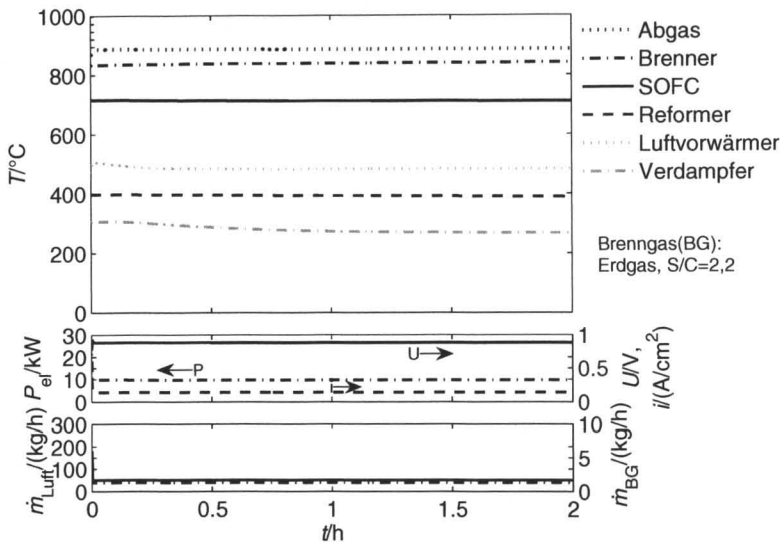


Bild 6.20: Anlagenverhalten bei Reduzierung der Stromdichte auf $i/i_0=40\%$ ($\lambda_U=3,6$).

Simulationsergebnisse für unterschiedliche stationäre Teillastfälle sind in Tabelle 6.6 gezeigt. Es werden Betriebsdaten für den Brennstoffzellenbetrieb bei einer Stromdichte von 75, 40 und 15 % der Nennlaststromdichte $i_0 = 350 \text{ mA/cm}^2$ und den Nennlastfall gegenübergestellt. Die Brenngasnutzung entspricht für alle gezeigten Teillastzustände 70 %. Die Luftmenge wird beim Betrieb mit niedrigeren Stromdichten reduziert, um ein Auskühlen vor allem der SOFC zu verhindern. Aufgrund des zuvor in Tabelle 6.5 gezeigten Wärmeübertragungsverhaltens des Luftvorwärmers muss für mittlere Stromdichten um 40 % der Nennlaststromdichte die Luftmenge besonders stark reduziert werden. Grundsätzlich verringert sich dabei im Teillastbetrieb die maximale SOFC-Temperatur im Vergleich zum Nennlastfall. Allerdings vergleichmäßig mit sinkender Stromdichte zunehmend das Temperaturprofil innerhalb der Zelle. Daher weist in den gezeigten Fällen die Brennstoffzelle eine ähnliche mittlere Temperatur auf. Es ist deutlich erkennbar, dass mit abnehmender Zelleistung Zell- beziehungsweise Stackwirkungsgrad steigen. Die für den Teillastbetrieb günstige Brennstoffzellencharakteristik wirkt sich auch positiv auf den elektrischen Anlagenwirkungsgrad aus, zumal die Druckverluste im System und damit die benötigte Verdichterleistung überproportional sinken. Im Gegenzug dazu fällt der thermische Anlagenwirkungsgrad bei niedrigeren Stromdichten, auch da bei den geringeren Wärmekapazitätsströmen der Gase Wärmeverluste im System deutlicher zum Tragen kommen.

Tabelle 6.6: Vergleich stationärer Betriebszustände in Abhängigkeit der Stromdichte.

	$i/i_0 = 100\%$	$i/i_0 = 75\%$	$i/i_0 = 40\%$	$i/i_0 = 15\%$
Brenngasstrom H_u	41,4 kW	31,1 kW	16,6 kW	6,2 kW
Wasserdampfverhältnis S/C	2,2	2,2	2,2	2,2
Luftüberschuss λ_U	5,2	5,2	3,6	4,4
Stromdichte i	350 mA/cm ²	263 mA/cm ²	140 mA/cm ²	53 mA/cm ²
Zellspannung U	778 mV	783 mV	874 mV	924 mV
Bruttostackleistung $P_{DC,brutto}$	21,6 kW	16,3 kW	9,7 kW	3,9 kW
Maximale Zelltemperatur T_{max}	756 °C	724 °C	721 °C	713 °C
Zellwirkungsgrad η_L	74,6 %	74,9 %	83,6 %	88,4 %
Stackwirkungsgrad η_{St}	52,2 %	52,4 %	58,5 %	61,9 %
Vorreformierungsgrad $X_{Brenngas}$	30 %	28 %	23 %	25 %
Abgastemperatur T_{Abgas}	221 °C	226 °C	155 °C	96 °C
Nutzbare Wärme P_{therm}	9,8 kW	7,6 kW	1,7 kW	0,3 kW
Elektr. Eigenbedarf $P_{el,Eigenbedarf}$	1,7 kW	0,9 kW	0,3 kW	0,2 kW
Elektr. Nettoleistung $P_{AC,netto}$	18,5 kW	14,3 kW	8,8 kW	3,4 kW
Elektr. Anlagenwirkungsgrad η_{el}	44,7 %	46,0 %	52,9 %	54,4 %
Therm. Anlagenwirkungsgrad η_{therm}	23,6 %	24,2 %	10,1 %	4,4 %

6.1.4.2 Lasterhöhung

Die Lasterhöhung stellt im Brennstoffzellenbetrieb eine größere Herausforderung als die Lastreduzierung dar, da zum Zeitpunkt der Laständerung die für den erhöhten Lastfall benötigte Brenngasmenge nicht zwingend in der SOFC verfügbar ist. Wird die Brennstoffzelle beispielsweise bei einer Brenngasnutzung von 75 % betrieben, so ist direkt offensichtlich, dass die in der SOFC im Moment der Laständerung vorhandene Brenngasmenge höchstens ausreicht, um die Stromdichte um ein Drittel zu steigern. Allerdings würde in diesem Fall eine Brenngasnutzung von $\eta_u = 100\%$ erreicht. Realistische Obergrenzen für die Brenngasnutzung liegen jedoch bei $\eta_{u,Grenz} = 85\%$, um eine Schädigung der Anodenseite zu vermeiden, weswegen eine plötzliche Änderung der Stromdichte geringer ausfallen muss. Die maximal zulässige Höhe der Laständerung ist auch von der dafür benötigten Zeit Δt_{Last} und der für die Nachregelung der Brenngasversorgung benötigte Verzögerungszeit Δt_{Verz} abhängig. So kann eine große Änderung der Stromdichte problemlos erfolgen, sofern sie langsam durchgeführt wird und die Nachregelung der Brenngasmenge zügig erfolgt. Eine Lasterhöhung innerhalb einer Laständerungszeit Δt_{Last} ist in Bild 6.21 schematisch dargestellt. Die Abbildung verdeutlicht, welche Brenngasmassenströme bei unterschiedlichen Brenngasnutzungen in der Brennstoffzelle als Folge der Lasterhöhung vorliegen müssen. Zudem ist in grau als Grenzfall die minimale Menge an Brenngas gekennzeichnet, die bereitgestellt werden muss, ohne die maximal zulässige Brenngasnutzung zu überschreiten. Aus der Grafik lässt sich dann sofort die höchstens zulässige Verzögerungszeit Δt_{Verz} ablesen.

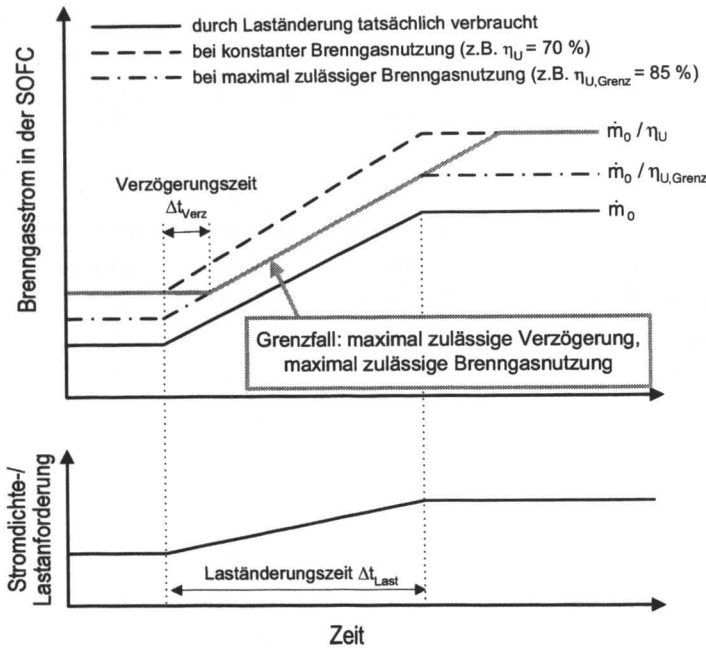


Bild 6.21: Abschätzung der zulässigen Brenngasverzögerungszeit nach einer Lasterhöhung.

Aus dieser Abbildung lässt sich allgemeingültig für jede beliebige Stromdichteerhöhung und die dafür benötigte Laständerungszeit herleiten, wie lang die Verzögerungszeit der Brenngasbereitstellung höchstens sein darf. Dabei wird ausgenutzt, dass die Stromdichte i und der Brenngasstrom \dot{m} über das Faraday-Gesetz direkt miteinander verknüpft sind. Mit der relativen Stromdichteänderung bezogen auf den Ausgangswert, $\Delta i/i_0$, ergibt sich dann für die relative Verzögerungszeit folgender Zusammenhang:

$$\frac{\Delta t_{\text{Verz}}}{\Delta t_{\text{Last}}} \leq \frac{\left(\frac{\eta_{u,\text{Grenz}}}{\eta_{u,0}} - 1 \right)}{\frac{\Delta i}{i_0}} \leq 1 \tag{Gl. 6.1}$$

Bei bekannter Ausgangsbrenngasnutzung, der maximal zulässigen Brenngasnutzung und der Ausgangsstromdichte lässt sich mit dieser Gleichung für jede beliebige Laständerungsgeschwindigkeit und Stromdichteänderung die maximal zulässige Verzögerungszeit der Brenngasversorgung berechnen. Für Ausdrücke in Gleichung 6.1 die den Wert Eins überschreiten ist die Laständerung so gering, dass in keinem Fall die maximale Brenngasnutzung überschritten werden kann.

Bild 6.22 wertet Gleichung 6.1 für einen Grenzwert der Brenngasnutzung von $\eta_{u,\text{Grenz}} = 85\%$ und unterschiedliche Ausgangsbrenngasnutzungen aus. Demnach ist bei einer üblichen Brenngasnutzung von 70 % der Spielraum für schnelle und große Laständerungen eingeschränkt, da dafür das erforderliche Brenngas sehr schnell in der SOFC bereitgestellt werden muss. Allein

die Gasverweilzeiten im System sorgen jedoch für Verzögerungen von rund einer Sekunde, was die Dynamik des Systems diesbezüglich einschränkt.

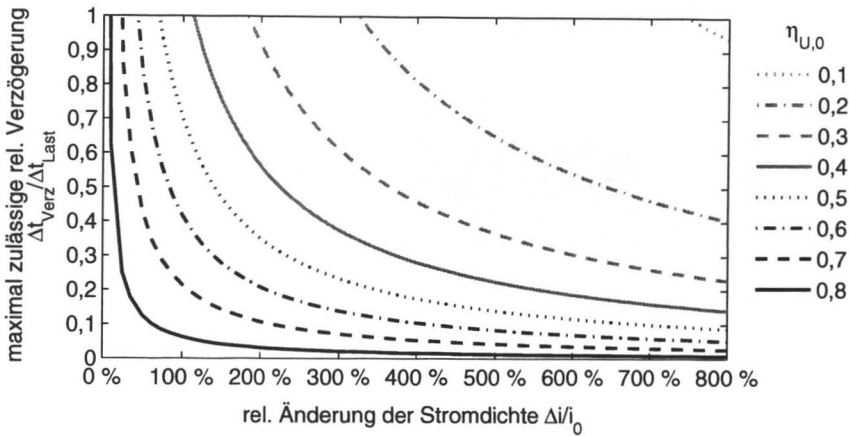


Bild 6.22: Auswertung von Gleichung 6.1 für $\eta_{U,\text{Grenz}} = 85\%$.

Das kurzzeitige Anlagenverhalten nach einer Erhöhung der Stromdichte vom Nennlastzustand auf 25 % Überlast ist in Bild 6.23 dargestellt. Für die Berechnung werden eine Ausgangsbrenngasnutzung von 70 % und ein zulässiger Maximalwert von 85 % vorausgesetzt. Um ganzzahlige Werte zu erhalten, wird eine Änderungszeit der Stromdichte von sieben Sekunden vorgegeben, so dass sich aus Gleichung 6.1 eine maximal zulässige Verzögerungszeit von genau sechs Sekunden ergibt. Die Verzögerungszeit könnte sich beispielsweise aus sechs Sekunden durch die Trägheit des Reglers sowie einer Sekunde bedingt durch die Gasverweilzeit zusammensetzen. Als Folge zeigt die Simulationsrechnung, wie mit der Erhöhung der Stromdichte zunächst die Brenngasnutzung auf bis zu 85 % ansteigt, bis erstmalig die nachgeregelte Brenngasmenge die SOFC erreicht. Nachdem die Laständerung abgeschlossen ist, fällt sie wieder auf ihr ursprüngliches Niveau. Gegenläufig zu der Temperaturspitze, die sich bei einer Lastreduzierung im Abgasstrom ergibt, zeigt Bild 6.23 eine vorübergehende Temperaturabsenkung des Abgases infolge der kurzzeitig höheren Brenngasnutzung in der SOFC. Die Darstellung veranschaulicht ferner, dass – sofern sich die Brennstoffzelle auf Betriebstemperatur befindet und die benötigte Brenngasmenge schnell genug zur Verfügung gestellt wird – eine Lasterhöhung sowohl von der SOFC als auch vom System unmittelbar erfüllt werden kann. So wird das neue Leistungsniveau praktisch zeitgleich mit dem Abschluss der Stromdicherhöhung erreicht.

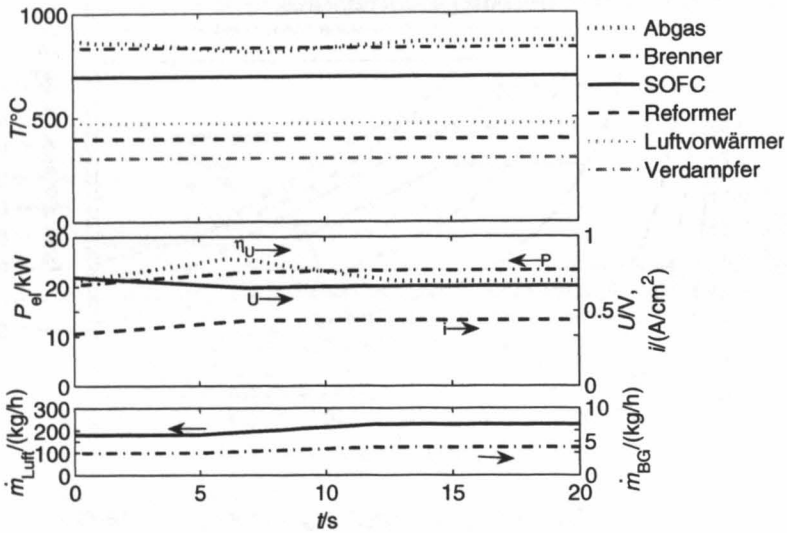


Bild 6.23: Kurzzeiteffekte bei Erhöhung der Stromdichte auf $i/i_0 = 125\%$ (Anlagenverhalten).

Ein längerer Betriebszeitraum nach einem Sprung auf 125 % der Auslegungstromdichte ist in Bild 6.24 dargestellt, wobei der Lastwechsel in dieser Rechnung innerhalb einer Viertelstunde vollzogen wird. Aus diesem Grund ist eine Nachregelung des Brenngases unproblematisch. Wie sich zeigt, ergeben sich bei einer konstant gehaltenen Brenngasnutzung von 70 % sowie einem konstanten, auf die umgesetzte Brenngasmenge bezogenen Luftüberschuss von 5,2 nur sehr geringe Verschiebungen im Temperaturniveau der Komponenten.

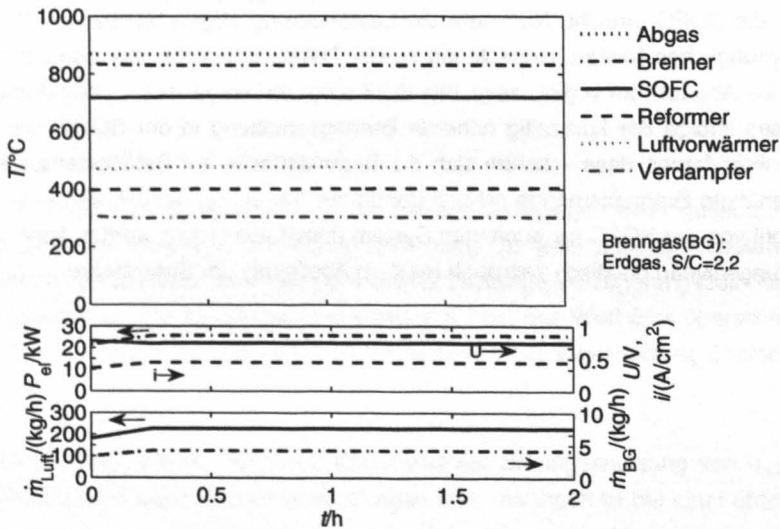


Bild 6.24: Langzeiteffekte bei Erhöhung der Stromdichte auf $i/i_0 = 125\%$ (Anlagenverhalten).

Bild 6.25 zeigt, wie die Laständerung innerhalb der SOFC zu einer leichten Temperaturerhöhung um etwa 20 °C führt.

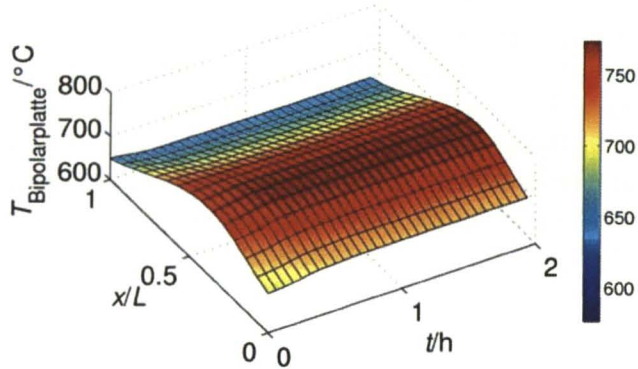


Bild 6.25: Anlagenverhalten bei Erhöhung der Stromdichte auf $i/i_0 = 125\%$.
(Gegenstrombetrieb: Brenngaseintritt bei $x/L=0$, Lufteintritt bei $x/L=1$)

Tabelle 6.7 vergleicht Berechnungsergebnisse für den Überlastbetrieb des Systems mit Werten bei Nennlastbedingungen. Im Gegensatz zum Teillastbetrieb verschlechtern sich der Brennstoffzellen- und der elektrische Anlagenwirkungsgrad durch die Erhöhung der Stromdichte, während sich der thermische Wirkungsgrad geringfügig verbessert.

Tabelle 6.7: Vergleich der stationären Betriebszustände in Abhängigkeit des Lastzustandes.

	$i/i_0 = 100\%$	$i/i_0 = 125\%$
Brenngasstrom H_u	41,4 kW	51,9 kW
Wasserdampfverhältnis S/C	2,2	2,2
Luftüberschuss λ_u	5,2	5,2
Stromdichte i	350 mA/cm ²	438 mA/cm ²
Zellspannung U	778 mV	781 mV
Bruttostackleistung $P_{DC,brutto}$	21,6 kW	27,1 kW
Maximale Zelltemperatur T_{max}	756 °C	787 °C
Zellwirkungsgrad η_L	74,6 %	74,7 %
Stackwirkungsgrad η_{St}	52,2 %	52,3 %
Vorreformierungsgrad $X_{Brenngas}$	30 %	33 %
Abgastemperatur T_{Abgas}	221 °C	234 °C
Nutzbare Wärme P_{therm}	9,8 kW	13,2 kW
Elektr. Eigenbedarf $P_{el,Eigenbedarf}$	1,7 kW	2,9 kW
Elektr. Nettoleistung $P_{AC,netto}$	18,5 kW	22,5 kW
Elektr. Anlagenwirkungsgrad η_{el}	44,7 %	43,5 %
Therm. Anlagenwirkungsgrad η_{therm}	23,6 %	25,5 %

6.1.4.3 Bewertung des Lastwechselverhaltens

Lastreduzierungen durch Absenken der Betriebsstromdichte bewirken eine Temperaturerhöhung im Abgasstrom, die auf die zur Laständerung benötigte Zeit begrenzt ist. Die Ursache für dieses Phänomen liegt darin, dass im Moment der Lastreduzierung zunächst ein Brenngasüberschuss in der Brennstoffzelle vorliegt, der an den Nachbrenner weitergegeben wird und dort die Verbrennungstemperatur erhöht. Kritisch ist dies lediglich für sehr schnelle sowie sehr große Reduzierungen der Stromdichte, da in diesem Fall eine besonders deutliche Temperaturspitze im Nachbrenner auftritt, die gegebenenfalls auch die zulässige Materialtemperatur von 950 °C überschreiten kann. Aufgrund der thermischen Trägheit des Nachbrenners wirkt sich dieser Effekt jedoch selbst in ungünstigen Fällen kaum auf die mittlere Temperatur dieser Komponente aus.

Deutliche Temperaturänderungen der SOFC sowie der anderen Komponenten nach einer Lastreduzierung stellen sich erst nach wesentlich größeren Zeitkonstanten im Bereich von einer halben Stunde und länger ein. Um ein Auskühlen des Systems zu vermeiden, muss möglichst bald nach dem Lastwechsel die Luftmenge reduziert werden. Der Wechsel in den Niedriglastbereich mit Stromdichten kleiner als 25 % der Nennlaststromdichte lässt eigentlich ein Auskühlen insbesondere der SOFC befürchten, da diese in diesem Betriebsbereich auch aufgrund ihres hohen Zellwirkungsgrades kaum Abwärme generiert. Nach den Simulationsergebnissen ist ein stabiler Anlagenbetrieb dennoch möglich, da in diesem Lastbereich ein Wärmeeintrag in die SOFC über den Luftvorwärmer erfolgt.

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass die Reduzierung der Stromdichte in den Teillastbereich ohne Verzögerung möglich ist und somit einen weitgehend unkritischen Betriebszustand darstellt.

Eine Lasterhöhung gestaltet sich demgegenüber deutlich schwieriger, da im Moment einer erhöhten Stromdichteanforderung nicht zwangsläufig auch eine ausreichende Brenngasmenge in der SOFC zur Verfügung steht. Sofern die sich ergebende Brenngasnutzung unterhalb der zulässigen Grenze bleibt, sind auch Lasterhöhungen praktisch ohne Zeitverzögerung durchführbar. Große und schnelle Erhöhungen der Stromdichte erfordern jedoch eine besonders schnelle Brenngasbereitstellung. Die dafür zulässigen Regel- und Verweilzeiten für das Brenngas, die allgemeingültig für jede beliebige Lasterhöhung rechnerisch bestimmt werden können, liegen allerdings in der Regel deutlich unter einer Sekunde und sind damit meist zu kurz. Die Dynamik des SOFC-Systems ist somit nicht für alle Anwendungen geeignet. So ist der Inselbetrieb ohne Energiepuffer oder Netzanschluss mit einem solchen System nicht ohne weiteres möglich. Eine Ausnahme bildet eine Betriebsweise, bei der vor der Lasterhöhung eine entsprechende Absprache zwischen Verbraucher und System erfolgt, um rechtzeitig genügend Brenngas bereitzustellen.

Die elektrischen Wirkungsgrade des SOFC-Systems reichen von rund 44 % im Überlastbetrieb bis zu 54 % bei niedriger Last. Umgekehrt verhalten sich die thermischen Wirkungsgrade, die im Maximum der untersuchten Betriebspunkte 26 % erreichen.

6.1.5 Stand-by

Im Anlagenbetrieb sind Betriebsphasen möglich, in denen keine Lastanforderung eines Verbrauchers vorliegt. Sofern eine geeignete Wärmesenke vorliegt, kann in dieser Situation überschüssige Elektrizität gegebenenfalls in das Stromnetz eingespeist werden. Allerdings sind Betriebsfälle denkbar – etwa falls kein Netzparallelbetrieb der Anlage vorgesehen ist – in denen diese Vorgehensweise nicht durchführbar ist. Sofern in absehbarer Zeit eine erneute Lastanforderung zu erwarten ist, wäre es dann wünschenswert, die Anlage in einem selbsterhaltenden Stand-by-Modus zu betreiben. Idealerweise deckt in diesem Betriebsfall die elektrische Systemleistung gerade die Eigenverbräuche, während die in der Anlage produzierte Abwärme dazu genutzt wird, sämtliche Komponenten nahe ihrer Betriebstemperatur zu halten.

Anhand dynamischer Systemrechnungen zeigt sich, dass ein stabiler Stand-by-Betrieb der Anlage erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Bild 6.26 zeigt das Anlagenverhalten bei einer Reduzierung der Stromdichte auf 7,5 % der Nennlaststromdichte. Zwar erreichen sämtliche Anlagenkomponenten über den betrachteten Simulationszeitraum von 8 Stunden annähernd stabile Betriebszustände. Allerdings fällt die Temperatur des Verdampfers beträchtlich ab, wodurch eine Kondensation des im Abgas enthaltenen Wasserdampfes in dieser Komponente möglich wird. Auf der Brenngasseite ist zudem aufgrund des niedrigen Temperaturniveaus die vollständige Verdampfung des in den Verdampfer eingedüsten Wassers gefährdet. Die elektrische Nettolistung des SOFC-Stacks übersteigt mit 2 kW die Eigenverbräuche im System, die bei einigen hundert Watt liegen, deutlich. Die Stromdichte kann jedoch nicht weiter reduziert werden, da ansonsten das System weiter auskühlt.

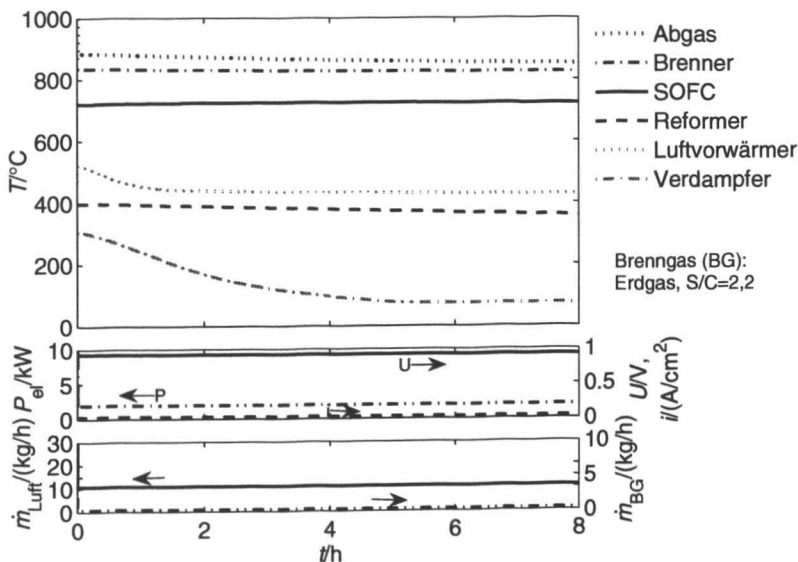


Bild 6.26: Anlagenverhalten bei Reduzierung der Stromdichte auf $i/i_0 = 7,5\%$.

Die Simulationsrechnungen zeigen somit, dass ein stabiler Stand-by-Betrieb über längere Betriebszeiten von mehreren Stunden nicht möglich ist, sofern keine elektrische Leistung in ein pa-

rallert betriebenes Stromnetz eingespeist werden kann. Im ungünstigsten Fall muss daher die Brenngasseite auf Formiergas umgeschaltet werden und das System analog zu den zuvor diskutierten Aufheizstrategien über elektrische Beheizung oder Verbrennungswärme auf Temperatur gehalten werden. Die Energie für die elektrischen Eigenverbräuche ist in diesem Fall aus dem Elektrizitätsnetz zu entnehmen.

6.1.6 Abschalten

Für Wartungsarbeiten kann es erforderlich sein, das gesamte System außer Betrieb zu nehmen und anschließend auf Umgebungstemperatur abzukühlen. Solange keine über einen längeren Zeitraum redox-stabile Anodenmaterialien verfügbar sind, ist zu Beginn der Außerbetriebnahme die Brenngasseite unter Formiergas zu halten. Unterschreiten die Temperaturen von SOFC und Reformer 300 °C, so kann auf diese Maßnahme verzichtet werden, da keine Reoxidation des Nickels mehr zu erwarten ist.

Das System kühlt aufgrund einer guten Isolierung der zum integrierten Modul zusammengefassten Komponenten von alleine nur sehr langsam aus. Erfolgt die Abkühlung ausschließlich durch freie Konvektion, so sind erst nach rund zwei Wochen sämtliche Bauteile nahe der Umgebungstemperatur. Bedeutend schneller sinkt die Temperatur im System, wenn es zusätzlich mit kalter Luft durchströmt wird. Ein solcher Abkühlvorgang ist in Bild 6.27 dargestellt.

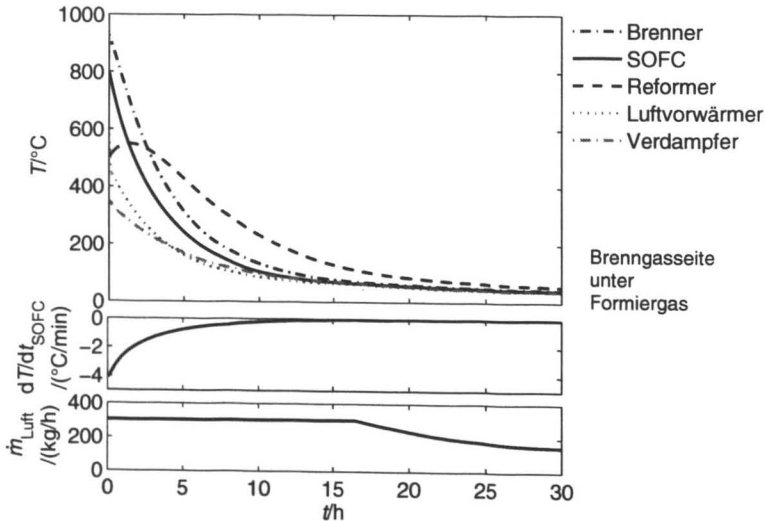


Bild 6.27: Abkühlen des Systems bei Durchströmung mit kalter Luft.

In der gezeigten Simulationsrechnung wird angenommen, dass Kühlluft entlang des regulären Versorgungsweges über die Kathodenseite der SOFC und anschließend über den Abgaspfad durch das System strömt. Sämtliche Komponenten können auf diese Weise gekühlt werden. Durch die Systemkonfiguration bedingt wird der Reformer bei dieser Vorgehensweise zunächst durch den aufgeheizten Luftstrom, der vom Nachbrenner kommt, aufgewärmt. Wird für das Kühlen ein großer Volumenstrom verwendet, so steigen auch die Druckverluste entlang des

Gaspfades merklich an. Die erforderliche Kompression der Luft erhitzt diese im vorliegenden Fall auf rund 60 °C. Im weiteren Verlauf des Abkühlvorgangs muss daher die Luftmenge reduziert werden, damit auch bei bereits deutlich abgekühlten Bauteilen eine hinreichend große treibende Temperaturdifferenz zwischen Luftstrom und Materialien sichergestellt wird. Der in Bild 6.27 gezeigte Abkühlvorgang erfolgt bereits verhältnismäßig schnell, wodurch vergleichsweise hohe Temperaturgradienten von 4 °C pro Minute innerhalb der SOFC erkennbar sind. Die mittlere Kompressorleistung des Verdichters beträgt rund 5 kW. Unter den genannten Bedingungen lässt sich das System innerhalb eines Tages auf Umgebungstemperatur abkühlen.

6.2 Konfiguration mit Anodenabgasrückführung

6.2.1 Nennlastfall

In der Systemkonfiguration mit Anodenabgasrückführung rezykliert ein Ejektor einen Teil des Anodenabgases. Durch die Rückführung ist es möglich, einen höheren Anteil des dem System zugeführten Brenngases in der SOFC elektrochemisch umzusetzen. Nach der in Bild 5.33 gezeigten Betriebscharakteristik des Ejektors wird ein Brenngasvordruck von 3 bar benötigt, um im Nennlastzustand den Anodenabgaskreislauf aufrecht zu erhalten. In diesem Fall werden 60 % des Anodenabgases rezykliert. Bei einer Nennlaststromdichte von 350 mA/cm² analog zur Basiskonfiguration können auf diese Weise insgesamt 80 % der gesamten Brenngasmenge genutzt werden. Da durch die Rückführung des Anodenabgases die der Brennstoffzelle zugeführte Gasmenge ansteigt, reduziert sich lokal innerhalb der Zelle bei gleicher Stromdichte die Brenngasnutzung auf rund 60 %. Bild 6.28 zeigt wesentliche Betriebsdaten für den Nennlastzustand im Überblick.

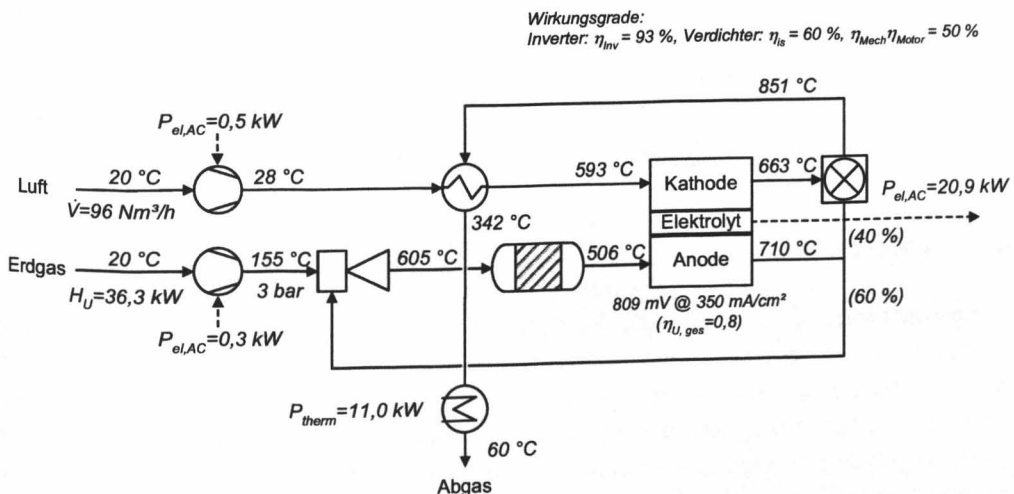


Bild 6.28: Wesentliche Betriebsdaten im Nennlastzustand ($\lambda_U = 3,5$).

Im Vergleich zur Basiskonfiguration können mit der Rezyklierung des Anodenabgases ähnliche elektrische Bruttoleistungen bei einer deutlich reduzierten Brenngas- und Luftmenge erzielt wer-

den. Die in Bild 6.28 gezeigte relativ hohe Zellspannung ergibt sich sowohl aus der lokal in der SOFC niedrigeren Brenngasnutzung als auch aus einer relativ hohen Zelltemperatur, die in diesem Fall 775 °C beträgt. Der Luftüberschuss bezogen auf den elektrochemisch umgesetzten Brennstoff beträgt hier $\lambda_U = 3,5$. Da nach dem Systemstart kein Verdampfer mehr benötigt wird, werden bei einem merklich höheren Abgastemperaturniveau von 342 °C trotz des geringeren Gesamtabgasstromes ähnliche thermische Nutzleistungen erzielt.

Um einen Vergleich zur Basiskonfiguration bei ähnlichen Zelltemperaturen von rund 750 °C zu ermöglichen, führt Tabelle 6.8 zusätzlich auch Betriebsdaten mit einem höheren Luftüberschuss von $\lambda_U = 4,7$ auf. In dieser Betriebsvariante verschlechtert sich durch die höhere Luftmenge der elektrische Wirkungsgrad des Systems von 55,0 % auf 48,4 %. Gleichzeitig steigt jedoch der thermische Wirkungsgrad um vier Prozentpunkte auf rund 35 %.

Tabelle 6.8: Vergleich der Betriebsdaten in Abhängigkeit vom Luftüberschuss.

	$\lambda_U = 3,5$	$\lambda_U = 4,7$
Brenngasstrom H_U	36,3 kW	36,3 kW
Wasserdampfverhältnis S/C	2,2	2,2
Luftüberschuss λ_U	3,5	4,7
Stromdichte i	350 mA/cm ²	350 mA/cm ²
Zellspannung U	809 mV	738 mV
Bruttostackleistung $P_{DC,brutto}$	22,4 kW	20,5 kW
Maximale Zelltemperatur T_{max}	784 °C	740 °C
Zellwirkungsgrad η_L	77,4 %	70,6 %
Stackwirkungsgrad η_{St}	61,9 %	56,5 %
Abgastemperatur T_{Abgas}	342 °C	310 °C
Nutzbare Wärme P_{therm}	11,0 kW	12,7 kW
Elektr. Eigenbedarf $P_{el,Eigenbedarf^*}$	1,0 kW	1,6 kW
Elektr. Nettoleistung $P_{AC,netto}$	19,9 kW	17,6 kW
Elektr. Anlagenwirkungsgrad η_{el}	55,0 %	48,4 %
Therm. Anlagenwirkungsgrad η_{therm}	30,4 %	34,8 %

6.2.2 Lastwechsel

Im Lastwechselverhalten zeigen sich grundsätzlich ähnliche Effekte wie die zuvor für die Basis-konfiguration diskutierten. So ergeben sich bei plötzlichen Reduzierungen der Stromdichte auch bei einem System mit Anodenabgasrückführung Temperaturspitzen im Abgasstrom. Bei Lasterhöhungen müssen Verzögerungen in der Brenngasnachregelung berücksichtigt werden, um einen Betrieb bei zu hohen Brenngasnutzungen auszuschließen. Da bei einem System mit Anodenabgasrecycling jedoch trotz höherer Gesamtbrenngasnutzung die lokal innerhalb der Brennstoffzelle vorliegende Brenngasnutzung niedriger liegen kann als bei der Basiskonfiguration, entschärft sich diese Situation.

Bild 6.29 zeigt das Verhalten des Gesamtsystems nach einer Reduzierung der Stromdichte auf 15 % der Nennlaststromdichte. Es ergeben sich insgesamt nur sehr geringe Verschiebungen im Temperaturniveau der Komponenten.

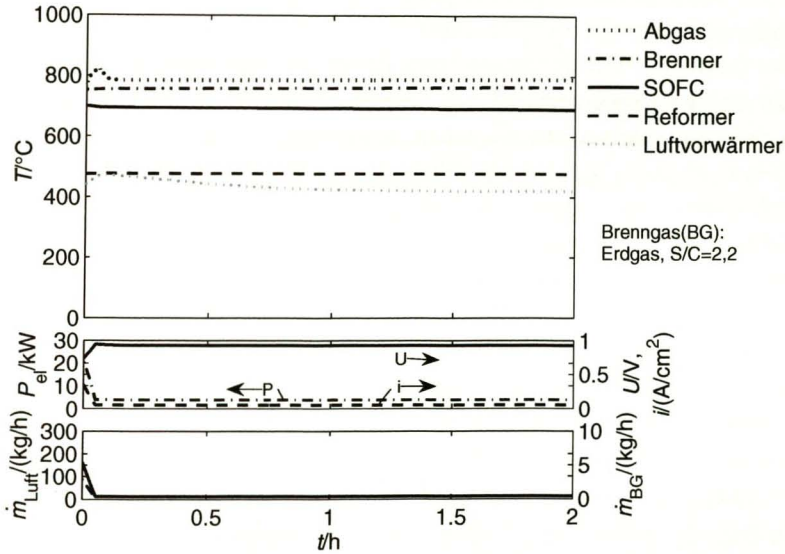


Bild 6.29: Anlagenverhalten bei Reduzierung der Stromdichte auf $i/i_0 = 15\%$.

Da der Verdampfer als die in der Basiskonfiguration in Bezug auf den Teillastbetrieb kritischste Komponente entfällt, führen Lastwechsel bei einem System mit Anodenabgasrückführung grundsätzlich zu sehr stabilen Betriebszuständen. Trotz vergleichsweise hoher Zellwirkungsgrade und damit geringer Wärmeproduktion kann bei entsprechender Verringerung des Luftüberschusses ein stabiles Temperaturprofil auch innerhalb der SOFC erzielt werden. Für den Wechsel zu 15 % der Nennlaststromdichte ist dies in Bild 6.30 dargestellt.

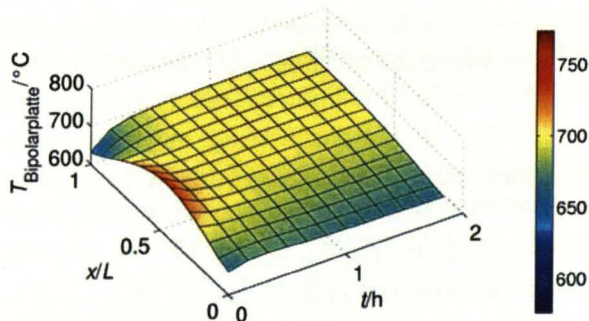


Bild 6.30: SOFC-Temperaturprofil bei Reduzierung der Stromdichte auf $i/i_0 = 15\%$.
(Gegenstrombetrieb: Brenngaseintritt bei $x/L=0$, Lufteintritt bei $x/L=1$)

Tabelle 6.9 vergleicht verschiedene Betriebszustände des Systems mit Anodenabgasrückführung für Teil- und Überlast. Geringe Stromdichten erfordern eine Reduktion des Luftüberschusses, um ein Auskühlen der SOFC zu verhindern. Bei allen gezeigten Betriebsfällen wird die lokal in der Brennstoffzelle strömende Brenngasmenge nur zu rund 60 % umgesetzt. Auf das gesamte System bezogen ergibt sich jedoch durch die Rezyklierung eine elektrochemische Brenngasnutzung von 80 %.

Tabelle 6.9: Vergleich stationärer Teil- und Überlastzustände in Abhängigkeit der Stromdichte.

	$i/i_0 = 125\%$	$i/i_0 = 75\%$	$i/i_0 = 40\%$	$i/i_0 = 15\%$
Brenngasstrom H_u	45,4 kW	27,2 kW	14,5 kW	5,4 kW
Wasserdampfverhältnis S/C	2,2	2,2	2,2	2,2
Luftüberschuss λ_u	4,7	3,5	2,4	2,0
Stromdichte i	438 mA/cm ²	263 mA/cm ²	140 mA/cm ²	53 mA/cm ²
Zellspannung U	723 mV	776 mV	858 mV	927 mV
Bruttostackleistung $P_{DC,brutto}$	25,1 kW	16,2 kW	9,5 kW	3,9 kW
Maximale Zelltemperatur T_{max}	762 °C	725 °C	713 °C	698 °C
Zellwirkungsgrad η_L	69,2 %	74,2 %	82,1 %	88,7 %
Stackwirkungsgrad η_{St}	55,3 %	59,4 %	65,6 %	70,9 %
Abgastemperatur T_{Abgas}	315 °C	326 °C	262 °C	144 °C
Nutzbare Wärme P_{therm}	16,6 kW	7,8 kW	2,2 kW	0,3 kW
Elektr. Eigenbedarf $P_{el,Eigenbedarf}$	2,6 kW	0,7 kW	0,4 kW	0,3 kW
Elektr. Nettoleistung $P_{AC,netto}$	21,0kW	14,4 kW	8,6 kW	3,4 kW
Elektr. Anlagenwirkungsgrad η_{el}	46,2 %	52,9 %	58,9 %	61,8 %
Therm. Anlagenwirkungsgrad η_{therm}	36,5 %	28,6 %	14,8 %	5,6 %

Trotz eines geringeren Brennstoffeinsatzes werden in den gezeigten Lastfällen ähnliche elektrische und thermische Nutzleistungen erzielt wie in der Basiskonfiguration. So ergeben sich deutlich höhere elektrische und thermische Anlagenwirkungsgrade. Wie auch in der vorherigen Konfiguration steigen die elektrischen Wirkungsgrade zu niedrigeren Stromdichten, während sich die thermischen Wirkungsgrade verschlechtern. Bei Nennlast und dem Nennlastbetrieb nahen Betriebsbereichen können Gesamtwirkungsgrade von bis zu 85 % erreicht werden.

6.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Mit der erstellten dynamischen Prozesssimulation ist es möglich, das Verhalten des SOFC-Systems für verschiedene Betriebszustände und unterschiedliche Anlagenkonfigurationen zu untersuchen.

Vor der elektrochemischen Inbetriebnahme muss eine SOFC-Anlage zunächst eine Aufheizphase durchlaufen. Die Simulationsrechnungen helfen am Beispiel der Basiskonfiguration des

Systems zu beurteilen, durch welche Betriebsstrategien sich der Aufheizprozess besonders zügig und mit geringem Energieaufwand bewerkstelligen lässt. Es stellt sich heraus, dass von den untersuchten Aufheizvarianten bei der direkten elektrischen Beheizung der größte Anteil der zugeführten Heizenergie im System verbleibt. Allerdings ist dafür eine Beheizung mehrerer Komponenten erforderlich, was einen zusätzlichen apparativen Aufwand bedeutet. Das Aufheizen über Verbrennungswärme sollte mit einem Luftbypass direkt zum Nachbrenner geschehen, da auf diese Weise das Temperaturniveau des Gasstromes, der die SOFC beheizt, besonders gut geregelt werden kann. Beim alleinigen Aufheizen des Systems über Verbrennungswärme ist eine Fremdzündung der Verbrennungsreaktion zu Beginn des Aufheizvorganges erforderlich. Diese ist in dem Nachbrennerdesign der geplanten realen Anlage zunächst nicht vorgesehen. Insofern stellt das kombinierte Aufheizen mit elektrischer Energie und Verbrennungswärme einen geeigneten Kompromiss unter den betrachteten Betriebsfällen dar. Bei dieser Vorgehensweise muss lediglich der Nachbrenner elektrisch beheizt werden. Auf eine Zündvorrichtung kann verzichtet werden, da das Brenngas nach erfolgter Vorheizung des Nachbrenners über die Zündtemperatur des Gemisches von selbst zünden kann. Die heißen Abgase heizen die einzelnen Systemkomponenten auf. Auch in dieser Variante wirkt sich ein Luftbypass zum Nachbrenner günstig auf das Aufheizverhalten insbesondere der SOFC aus. Als Randbedingungen der durchgeführten Simulationsrechnungen wird die zugeführte Heizleistung auf 40 kW begrenzt, was der im Nennlastfall durch das Brenngas zugeführten Energie entspricht. Zudem darf die Gastemperatur im Nachbrenner aufgrund der vorliegenden Materialeigenschaften 950 °C nicht überschreiten. Unter diesen Umständen kann die betrachtete SOFC-Anlage in 5 bis 6 Stunden aufgeheizt werden.

Ab einer SOFC-Temperatur von 600 °C kann das System auch elektrochemisch gestartet werden. Die Stromdichte wird dazu in den Simulationsrechnungen von einem niedrigen Anfangswert über eine Rampe auf die Nennlaststromdichte erhöht. Das Anfahren der SOFC von 600 °C in den Nennlastbetrieb kann innerhalb von weniger als einer Stunde realisiert werden, ohne dass die Zellspannung zu sehr abfällt und damit eine Reoxidation des Anodenmaterials ermöglicht. Wird während des Anfahrens die zugeführte Brenngasmenge konstant gehalten, so fällt die Abgastemperatur kontinuierlich ab, da zunehmend Brenngas in der SOFC und nicht mehr im Nachbrenner umgesetzt wird. Als Folge fallen auch die Temperaturen der restlichen Systemkomponenten mit Ausnahme der SOFC, die durch die mit der elektrochemischen Reaktion verbundenen Wärmeproduktion bis auf ihre Betriebstemperatur aufgeheizt wird. Die verwendete Brenngasnutzung beeinflusst wesentlich die Betriebsparameter der SOFC. So führt eine erhöhte Brenngasnutzung bei sonst gleichen Betriebsbedingungen zu einem ausgeprägteren Temperaturprofil und höheren Temperaturgradienten innerhalb der Zelle. Im Hinblick auf die thermomechanische Belastung der Brennstoffzelle ist insofern eine niedrigere Brenngasnutzung von 70 % im Vergleich zum Betriebsfall mit 80 % von Vorteil.

Im Nennlastfall können eine elektrische Stackleistung von rund 20 kW sowie eine thermische Nutzleistung von etwa 10 kW erreicht werden. Je nach Brenngasnutzung beziehungsweise Luftüberschuss liegen die Maximaltemperaturen in der SOFC zwischen 750 und 770 °C. Der zu

erwartende elektrische Wirkungsgrad des Systems beträgt – bezogen auf den unteren Heizwert – bei 70 % Brenngasnutzung voraussichtlich rund 45 %. Durch eine Steigerung der Brenngasnutzung auf 80 % kann er auf bis zu 49 % gesteigert werden. Der Gesamtwirkungsgrad des Systems beträgt dann etwa 70 %.

Die dynamischen Simulationsrechnungen zeigen, dass – sofern sich das System und vor allem die SOFC auf Betriebstemperatur befinden – sowohl Lastreduzierungen als auch Lasterhöhungen grundsätzlich sehr schnell durchgeführt werden können.

Eine Besonderheit bei Lastreduzierungen sind kurzzeitige Temperaturspitzen im Abgas aufgrund des Brenngasüberschusses in der SOFC zum Zeitpunkt des Lastwechsels. Nach einer Lastreduzierung drohen zudem SOFC und System aufgrund der verminderten Wärmeproduktion in der Zelle sowie anteilig höheren Wärmeverlusten auszukühlen, sofern nicht die Luftmenge angepasst wird. Über weite Teillastbereiche kann jedoch durch einen verringerten Luftstrom das System auf einer stabilen Betriebstemperatur gehalten werden. Im Niedriglastbereich mit Stromdichten unter 25 % der Nennlaststromdichte findet bedingt durch die günstige Wärmeübergangscharakteristik des Luftvorwärmers zusätzlich eine Wärmeeintrag in die SOFC statt.

Lasterhöhungen sind schnell möglich, sofern die sich daraus ergebende Brenngasnutzung unterhalb der zulässigen Grenze bleibt. Große und sehr schnelle Erhöhungen der Stromdichte bereiten dagegen in Bezug auf die Nachregelung der Brenngasversorgung Probleme. Theoretische Überlegungen und Simulationen zeigen, dass aufgrund der Trägheiten in der Gasversorgung die für die Nachregelung der Brenngasmenge benötigte Zeit allein aufgrund der Verweilzeiten zu kurz ist, um große Laständerungen im Sekundenbereich oder schneller zu bewältigen. Der elektrische Wirkungsgrad des Gesamtsystems steigt für niedrigere Stromdichten deutlich an und beträgt bei sehr geringen Strombelastungen 54 %. Im Gegenzug dazu fällt der thermische Wirkungsgrad auch wegen der im Teillastbereich stärker ins Gewicht fallenden Wärmeverluste auf rund 5 % ab.

Die betrachtete SOFC-Anlage lässt sich über einen weiten Arbeitsbereich einschließlich niedriger Teillasten von 15 % der Nennlaststromdichte betreiben. Darüber hinaus ist ein stabiler Stand-by-Betrieb, bei dem die generierte elektrische Brennstoffzellenleistung ausschließlich die Eigenverbräuche des Systems deckt, nicht über mehrstündige Betriebszeiträume möglich. Alternativ kann das System jedoch bis zur nächsten Lastanforderung warm gehalten werden.

Das System kann für Wartungsarbeiten innerhalb eines Tages auf Umgebungstemperatur gebracht werden, falls es mit Kühlluft durchströmt wird. Dabei treten Temperaturgradienten von 4 °C pro Minute innerhalb der SOFC auf.

Berechnungsergebnisse für den Nennlastfall und Lastwechsel werden auch für eine Systemkonfiguration mit Anodenabgasrückführung gezeigt. Im Vergleich zur Basiskonfiguration ist es möglich, mit einem deutlich reduzierten Brenngas- und Lufteinsatz ähnliche elektrische und thermische Nutzleistungen bereitzustellen. Der elektrische Systemwirkungsgrad bei Nennlast kann so auf 55 % gesteigert werden. Damit werden nahezu die elektrischen Wirkungsgrade von

modernen Gas- und Dampfturbinenanlagen erreicht, die aufgrund ihrer Leistungsklasse von mehreren hundert MW für die dezentrale Anwendung der Kraft-Wärme-Kopplung nicht in Frage kommen. Zusammen mit der thermischen Nutzleistung ergeben sich auf diese Weise Anlagen-gesamtwirkungsgrade von bis zu 85 %.

In Bezug auf das dynamische Verhalten des Systems zeigen sich ähnliche wie die zuvor für die Basiskonfiguration diskutierten Effekte. Aufgrund der lokal in der Brennstoffzelle verringerten Brenngasnutzung werden jedoch Lasterhöhungen etwas unkritischer, da ein größerer Spielraum bis zum Erreichen der maximal zulässigen Brenngasnutzungsgrenze vorliegt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Simulationswerkzeuge leisten einen wichtigen Beitrag, die Zusammenhänge in Brennstoffzellensystemen besser zu verstehen und Optimierungspotentiale aufzuzeigen. Die alleinige Betrachtung stationärer Betriebspunkte mittels Simulationen hat zu diesem Zweck bereits eine weite Verbreitung gefunden. Sie reicht allerdings nicht aus, um Aussagen über das zeitabhängige Betriebsverhalten des Systems treffen zu können. Gerade instationäre Vorgänge sind im Anlagenbetrieb jedoch besonders kritisch und müssen vor allem vor dem Hintergrund einer optimierten Prozessführung berücksichtigt werden.

Aufgrund der starken thermischen Wechselwirkungen zwischen einzelnen Systemkomponenten ist die Analyse des Verhaltens von Anlagen mit Hochtemperaturbrennstoffzelle von großem Interesse. In der vorliegenden Dissertation wird daher eine detaillierte dynamische Prozesssimulation für Brennstoffzellensysteme auf Basis der SOFC erstellt. Ein modularer und flexibler Modellierungsansatz erleichtert dabei die Nachvollziehbarkeit und die Erweiterbarkeit des Modells.

Kapitel 2 erläutert zunächst die systemtechnischen Anforderungen an ein SOFC-System und stellt gängige Anlagenvarianten vor. Zur detaillierteren Analyse wird in dieser Arbeit eine derzeit am Forschungszentrum Jülich im Aufbau befindliche 20 kW SOFC-Anlage ausgewählt. Diese Anlagenvariante benötigt einen eigenen Verdampfer, um Wasserdampf für die Reformierungsreaktion bereitzustellen. Zusätzlich wird eine Systemkonfiguration untersucht, bei der mit Ausnahme des Anfahrens auf einen Dampferzeuger verzichtet werden kann, da Wasserdampf zusammen mit dem Anodenabgas rezykliert wird.

Den Ausgangspunkt der Modellierung bildet eine ausführliche Literaturstudie, in der bereits veröffentlichte dynamische Simulationen von SOFC-Kraftwerken ausgewertet werden. Demnach werden vorzugsweise auf makroskopischen Bilanzgleichungen beruhende Modelle eingesetzt. Ihre Anwendung konzentriert sich auf die Berechnung von Lastwechseln. In der vorliegenden Arbeit sollen der Detailgehalt der Simulationsmodelle und ihre experimentelle Validierung ein größeres Gewicht erhalten. Aufgrund der starken lokalen Wechselwirkungen von Wärmeübertragung, Reformierungsreaktion und Elektrochemie in den Komponenten lässt diesbezüglich insbesondere eine orts aufgelöste Modellierung eine deutlich präzisere Beschreibung ihres dynamischen Verhaltens erwarten. Für Reformer und SOFC ist zusätzlich die Berücksichtigung einer Reformierungskinetik bedeutend, da die Reformierungsreaktion entscheidend den Brenngasumsatz und somit auch den Temperaturhaushalt der Komponenten mitbestimmt. Mit einem validierten Simulationsmodell erscheint es lohnenswert, das dynamische Verhalten für alle wesentlichen Betriebszustände eines SOFC-Systems zu beleuchten. Dies umfasst besonders

- das Aufheizen der Systemkomponenten,
- das (elektrochemische) Anfahren,

- den Nennlastzustand,
- Lastwechsel in den Teil- oder Überlastbetrieb,
- den Stand-by-Betrieb und
- die Außerbetriebnahme beziehungsweise das Abkühlen der Anlage.

Während Kapitel 3 die Grundlagen der Anlagenteilsysteme erörtert, widmet sich Kapitel 4 der Methodik der Modellbildung. Ein gemeinsamer Modellansatz auf Basis der idealen Rührkesselkaskade bildet das Rückgrat aller Komponentenmodelle. Diese Vorgehensweise stellt einen geeigneten Kompromiss zwischen dem Detailgehalt der Modelle und dem numerischen Lösungsaufwand dar. Für Betriebsfälle mit elektrochemischem Umsatz kommt darüber hinaus ein bereits bestehendes SOFC-Modell auf Basis eines Strömungsrohrreaktors zum Einsatz, wodurch lokale Temperatur- und Konzentrationsprofile für diese Kernkomponente des Systems besonders genau ermittelt werden können. Graphische Benutzeroberflächen erleichtern die Parametrisierung der Modelle innerhalb der verwendeten Simulationsumgebung *Matlab/Simulink* und steigern die Benutzerfreundlichkeit des Programms. Die der Berechnung zugrunde liegenden mathematischen Funktionen sind vollständig in C-Code geschrieben, so dass unterschiedliche Komponentenmodelle auf einheitliche Berechnungsroutinen zurückgreifen können. Zusätzlich wird eine deutliche Beschleunigung der Rechenzeit um ungefähr eine Größenordnung erreicht.

Der entwickelte Modellansatz wird in Kapitel 5 einheitlich auf alle Systemkomponenten angewendet. Sämtliche Modelle werden anhand von Messwerten von realen Anlagenkomponenten der geplanten 20 kW SOFC-Anlage einer experimentellen Validierung unterzogen. Der Validierungsprozess umfasst neben dem Aufheizverhalten der Apparate weite Betriebsbereiche bei wechselnden Strömungsbedingungen, wie sie im realen Einsatz bei Teil- oder Überlast zu erwarten sind. Die Abweichungen zwischen Messungen und Simulationen betragen in der Regel wenige Prozent und liegen damit im Bereich der Messungenauigkeiten, was auch ausführlich am Beispiel des Reformers nachgewiesen wird.

Mit den validierten Simulationsmodellen erfolgt anschließend eine Analyse des Betriebsverhaltens der Komponenten auch für Betriebszustände, die aufgrund von Limitierungen in der Messapparatur nicht oder nur mit großem Aufwand untersucht werden können. So kann der untersuchte Luftvorwärmer im Gegensatz zum Experiment mit realen Abgaszusammensetzungen simuliert werden. Das Modell verdeutlicht zudem den frühen Umschlag der Strömung innerhalb des Plattenwärmeübertragers in den turbulenten Bereich. Dadurch werden bereits bei verhältnismäßig niedrigen Reynolds-Zahlen hohe Wärmeübergänge ermöglicht.

In der geplanten 20 kW Anlage wird das Brenngas über eingedüstes Wasser befeuchtet. Deshalb werden in dieser Arbeit die sich einstellende Sprühströmung und die Tröpfchenverdampfung in einem Plattenwärmeübertrager untersucht. Die theoretischen Berechnungen hierzu lassen aufgrund der Materialtemperaturen des Verdampfers keine Benetzung der Wärmeübertragerwände erwarten. Die Verdampfungskinetik einzelner Wassertröpfchen weist zudem auf eine für die vollständige Verdampfung des Wassers ausreichende Verweilzeit hin, sofern eine gleichmäßige Strömungsverteilung innerhalb des Verdampfers vorliegt. Die Simulationen erlau-

ben in Ergänzung zu den mit Luft durchgeführten Experimenten auch Aussagen über das Leistungsvermögen des Verdampfers für einen Betrieb mit Erdgas.

Zur Beschreibung der Methan-Dampfreformierung im Reformer wird eine Niedertemperaturkinetik verwendet. Messungen und Simulationen zeigen deutliche Abweichungen des Methanumsatzes von der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung für Temperaturen unterhalb von 450 °C in der Reformierungszone. Bisherige Messungen beschränken sich mit wenigen Ausnahmen auf den Umsatz von Methan als Brenngas. Durch die Simulationen können die bestehenden Erkenntnisse auch auf Erdgas als Brennstoff erweitert werden. Danach reichen bei einem beheizten Reformer rund 15 % des Abgasstromes aus dem Nachbrenner aus, um ein Viertel des zugeführten Brenngases vorzureformieren. Zusätzlich werden Simulationsergebnisse für den bisher nicht untersuchten Betriebsfall eines unbeheizten Reformers angegeben.

Das Nachbrennermodell beruht auf Erkenntnissen aus reaktionskinetischen Untersuchungen, nach denen bei den vorliegenden Randbedingungen ein vollständiger Umsatz des Brenngases angenommen werden darf. Gleichzeitig lässt sich abschätzen, dass der zu erwartende Schadstoffausstoß des Nachbrenners unterhalb der zulässigen Grenzwerte liegt. Bei typischen Zusammensetzungen des Anodenabgases muss ferner das Zehnfache der für eine stöchiometrische Verbrennung benötigten Luftmenge bereitgestellt werden, um im Nachbrenner die maximal zulässige Materialtemperatur von 950 °C nicht zu überschreiten.

Anhand eines quasi-stationären Modells wird ein Ejektor ausgelegt, der für den Betrieb in einem SOFC-System mit Anodenabgasrecycling geeignet ist. Wie eine Sensitivitätsanalyse zeigt, hängt die Ejektorleistung besonders von den Eigenschaften der Mischstrecke und des Diffusors ab. Ein Vergleich der Druckverlustkennlinie des Anodengaskreislaufes und der Betriebscharakteristik des Ejektors verdeutlicht, dass Treibstrahlvordrücke von 3 bar im Nennlastzustand und von 2 bar bei Teillastbetrieb erforderlich sind, um die Gasrecycling aufrecht zu erhalten.

Die validierten Komponentenmodelle bilden die Grundlage für die dynamischen Systemsimulationen in Kapitel 6. Besonders ausführlich wird als Basiskonfiguration die der geplanten 20 kW Anlage entsprechende Prozessvariante untersucht. In diesem Fall findet keine Gasrecycling statt, so dass über einen Verdampfer fortlaufend Wasserdampf für die Reformierungsreaktion bereitgestellt werden muss. Die Analyse des Anlagenverhaltens umfasst einen gesamten Betriebszyklus vom Aufheizen der Komponenten, dem eigentlichen elektrochemischen Anfahren der SOFC in den Nennlastzustand, der Berechnung von Lastwechseln bis hin zum Stand-by-Betrieb und dem Abkühlen des Systems.

Anhand von Simulationen des Aufheizverhaltens der Anlage wird beurteilt, mit welcher Betriebsstrategie sich der Aufheizprozess besonders schnell und mit dem geringsten Energieaufwand realisieren lässt. Um zu große thermomechanische Belastungen der SOFC zu vermeiden, wird dafür lediglich eine indirekte Beheizung der SOFC über einen heißen Gasstrom betrachtet. Nach den Berechnungen ist der Betriebsfall einer rein elektrischen Beheizung der Systemkomponenten energetisch gesehen am günstigsten. Diese Aufheizvariante erfordert jedoch, dass mehrere Komponenten über elektrische Heizelemente beheizt werden, was den apparativen Aufwand erhöht. Wird das System dagegen ausschließlich über Verbrennungswärme aufgewärmt, geht über den Abgasstrom ein großer Teil der zugeführten Wärme verloren. Zudem ist

zu Beginn eine Fremdzündung der Verbrennungsreaktion erforderlich, die jedoch im Nachbrennerdesign für die 20 kW Anlage nicht vorgesehen ist. Einen Kompromiss bildet hier die Kombination einer elektrischen Beheizung des Nachbrenners mit anschließender Zufuhr von Brenngas, nachdem im Nachbrenner die Zündtemperatur überschritten ist. So wird keine Zündvorrichtung benötigt und es muss lediglich eine Komponente elektrisch beheizt werden. Für Aufheizevorgänge mittels Verbrennungswärme ist ein Luftbypass direkt zum Nachbrenner von Vorteil, da dadurch das Temperaturniveau des Gasstromes, der die SOFC beheizt, besser angepasst werden kann. Wird die Heizleistung entsprechend der im Nennlastfall zugeführten Brenngasmenge auf 40 kW begrenzt und darf die Nachbrennertemperatur 950 °C nicht überschreiten, so sind für das betrachtete SOFC-System Aufheizezeiten von 5 bis 6 Stunden zu erwarten.

Hat die SOFC eine Temperatur von 600 °C erreicht, kann das System auch elektrochemisch in Betrieb genommen werden. In den Simulationsrechnungen wird dazu die Stromdichte über eine Rampe bis auf ihren Wert bei Nennlast erhöht. Soll sichergestellt werden, dass die Zellspannung während des Anfahrens nicht auf unzulässig niedrige Werte abfällt, benötigt dieser Vorgang etwas weniger als eine Stunde. Die verwendete Brenngasnutzung beeinflusst dabei deutlich das Temperaturprofil innerhalb der Brennstoffzelle. Im Hinblick auf thermomechanische Belastungen ist ein SOFC-Betrieb mit 70 % Brenngasnutzung vorteilhaft, auch wenn durch eine Brenngasnutzung von 80 % eine höhere elektrische Leistung erzielt werden kann.

Im Nennlastfall können rund 20 kW elektrische und 10 kW thermische Nutzleistung erzielt werden. Die Temperaturen innerhalb der SOFC erreichen je nach Luftüberschuss und Brenngasnutzung Höchstwerte von bis zu 770 °C. Bei 70 % Brenngasnutzung beträgt der berechnete elektrische Wirkungsgrad des Systems 45 %. Er kann durch eine Erhöhung der Brenngasnutzung auf 49 % gesteigert werden. Der Gesamtwirkungsgrad des Systems liegt bei rund 70 %.

Der Wechsel in Teil- oder Überlastzustände bildet einen Schwerpunkt der dynamischen Simulationen. Unmittelbar nach Lastreduzierungen können kurzfristig Temperaturspitzen im Nachbrenner auftreten, da zum Zeitpunkt der Lastreduzierung ein Brenngasüberschuss in der SOFC vorliegt. Nach einer Absenkung der Stromdichte ist längerfristig eine Nachregelung der Luftmenge notwendig. Dies verhindert ein Auskühlen insbesondere der SOFC, die im Teillastbetrieb überproportional weniger Abwärme generiert. Aufgrund seiner günstigen Wärmeübergangscharakteristik trägt ein Plattenwärmeübertrager als Luftvorwärmer dazu bei, bei niedrigen Stromdichten Wärme in die Brennstoffzelle einzutragen und somit ihre Temperatur zu stabilisieren.

Wie die Untersuchungen zeigen, stellen sehr schnelle und große Lasterhöhungen hohe Anforderungen an die Gasversorgung des Systems, damit die SOFC nicht zwischenzeitlich bei unzulässig hohen Brenngasnutzungen betrieben wird. Es wird eine Berechnungsgleichung vorgestellt, mit der die maximal zulässige Verzögerungszeit für jede mögliche Erhöhung der Betriebsstromdichte abgeschätzt werden kann. Die Reaktionszeiten der Gasversorgung sind demnach zu lang, falls große Laständerungen in Sekunden oder schneller erfolgen. Sofern die sich aus der Laständerung ergebende Brenngasnutzung unterhalb der zulässigen Grenze bleibt, kann die Stromdichte sehr schnell erhöht werden. Mit Ausnahme der genannten Effekte zeigen die dynamischen Simulationsrechnungen, dass sowohl Lastreduzierungen als auch -erhöhungen schnell durchgeführt werden können, sofern sich das System und speziell die SOFC auf Betriebstemperatur befinden. Im Teillastbetrieb bei geringen Stromdichten ergeben sich deutlich

höhere elektrische Wirkungsgrade von bis zu 54 %. Der thermische Wirkungsgrad sinkt zugleich auf etwa 5 % ab.

Das Gesamtsystem lässt auch bei sehr geringer Stromdichten von 15 % des Nennlastwertes stabil betreiben. Darüber hinaus ist ein Stand-by-Betrieb, bei dem lediglich die Eigenverbräuche des Systems gedeckt werden, nicht über mehrere Stunden möglich. Jedoch kann das System über Wärmezufuhr auf Betriebstemperatur gehalten werden. Die 20 kW Anlage kann innerhalb eines Tages vollständig auf Umgebungstemperatur gebracht werden, sofern der Abkühlvorgang durch einen hohen Kühlluftdurchsatz forciert wird.

Für eine Anlage mit Rezyklierung des Anodenabgases werden Berechnungsergebnisse für den Nennlastbetrieb sowie Lastwechsel vorgestellt. Bei einer deutlich reduzierten Brenngas- und Luftmenge ist es hier möglich, ähnliche elektrische und thermische Nutzleistungen wie bei der Basiskonfiguration bereitzustellen. Folglich steigt der elektrische Wirkungsgrad bei dem System mit Anodenabgasrückführung im Nennlastbetrieb auf 55 %. Der Gesamtanlagenwirkungsgrad erhöht sich auf bis zu 85 %. Ein Betrieb bei Teillast ist stabil möglich und führt analog zur Basis-konfiguration des Systems zu höheren elektrischen Wirkungsgraden als im Nennlastfall.

Mit der in dieser Arbeit entwickelten Systemsimulation ist ein Werkzeug verfügbar, dessen besondere Stärke in seinem modularen und damit flexiblen Modellansatz liegt. Herauszustellen sind der für dynamische SOFC-Anlagensimulatoren hohe Detaillierungsgrad und die breite experimentelle Absicherung der zugrunde liegenden Teilmodelle. Aufbauend auf diese Arbeit eignen sich insbesondere zwei Bereiche für weiterführende Arbeiten:

Zum einen kann das Gesamtmodell mit Messdaten aus dem realen Anlagenbetrieb verglichen werden, sobald diese zur Verfügung stehen. Mögliche Erkenntnisse betreffen hier insbesondere die Modellierung des Zusammenspiels der Einzelkomponenten, die für hochgenaue Beschreibungen des dynamischen Systemverhaltens gegebenenfalls verfeinert werden muss. So bleibt in der vorliegenden Arbeit die Wärmeleitung zwischen den Einzelkomponenten unberücksichtigt. Vor allem in thermisch hoch integrierten Systemen können jedoch Wärmeleitungseffekte zwischen einzelnen Anlagenteilen den Wärmehaushalt der Komponenten und damit auch die Systemdynamik stärker beeinflussen. Eine Verfeinerung des bestehenden Anlagenmodells ist zudem auf dem Gebiet der Regelungstechnik von Interesse, da detaillierte Regelungsstrategien oder der modellgestützte Reglerentwurf in dieser Arbeit nicht behandelt werden. In Bezug auf den elektrischen Anlagenteil ist die dynamische Modellierung der Netzanbindung eine besondere Herausforderung.

Darüber hinaus stellt die Ausdehnung der Systemanalyse auf zusätzliche Verfahrensvarianten ein sehr vielversprechendes Feld zukünftiger Arbeiten dar. Dies kann auf Basis der bestehenden Modelle geschehen, indem beispielsweise auch Prozesse mit Kathodengaskreislauf simuliert werden. Besonders interessant ist jedoch die Untersuchung des dynamischen Verhaltens kombinierter Prozesse, wofür die bestehende Modellbibliothek erweitert werden muss. Neben einer Kopplung des SOFC-Systems mit einer Mikrogasturbine ist diesbezüglich eine Verschaltung mit einer Kälteerzeugungseinheit zur kombinierten Kraft-Wärme-Kälteerzeugung besonders aussichtsreich.

8 Literaturverzeichnis

- [1] International Energy Agency (Hrsg.): World energy outlook 2004, Paris, Frankreich, pp. 191-224, 2004
- [2] Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (Hrsg.): Forschungs- und Entwicklungskonzepte für emissionsarme fossil befeuerte Kraftwerke, BMWA-Dokumentation Nr. 527, Berlin, Deutschland, p. II, 2003
- [3] Rechenauer, C., Achenbach, E.: Dreidimensionale mathematische Modellierung des stationären und instationären Verhaltens oxidkeramischer Hochtemperaturbrennstoffzellen, Dissertation RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich, JÜL-2752, Jülich, Deutschland, 1993
- [4] Kabs, H.: Brennstoffzellentechnik: Tubulare SOFC - der Weg zum Markt, VGB PowerTech, 82 (6), pp. 43-46, 2002
- [5] Tietz, F. et al.: Components manufacturing for solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 152-153, pp. 373-381, 2002
- [6] Singhal, S.C., Kendall, K.: High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications, Oxford, Großbritannien, 2003
- [7] Zahradnik, R.L.: Diffusional processes in solid electrolyte fuel cell electrodes, Journal of the Electrochemical Society, 117, pp. 1443-1446, 1970
- [8] Livermore, S.J.A. et al.: Fuel reforming and electrical performance studies in intermediate, temperature ceria-gadolinia-based SOFCs, Journal of Power Sources, 86, pp. 411-416, 2000
- [9] Flot, D.M. et al.: Doped Mg_2TiO_4 spinels as potential SOFC anode materials, in: Extended abstracts of the 12th International Conference on Solid State Ionics, Halkidiki, Griechenland, pp. 213-214, 1999
- [10] Dicks, A.L.: Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow, Journal of Power Sources, 61, pp. 113-124, 1996
- [11] Aktins, P.: Physikalische Chemie, 1. Auflage, Weinheim, Deutschland, 1988
- [12] Riensche, E. et al.: Conversion of natural gas into CO-rich syngases, in: Proceedings of the Natural Gas Conversion Symposium, Oslo, Norwegen, 1990
- [13] Gubner, A.: Modelling of high temperature fuel cells: a thesis: the thermal, chemical, electrochemical and fluidmechanical behaviour of solid oxide fuel cells operating with internal reforming of methane, Dissertation Universität Portsmouth, Portsmouth, Großbritannien, 1996
- [14] Rebhahn, E.: Energiehandbuch: Gewinnung, Wandlung und Nutzung von Energie, Berlin, Deutschland, p. 463, 2002
- [15] Wojcik, A. et al.: Ammonia as a fuel in solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, 118, pp. 342-348, 2003

- [16] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft), Gemeinsames Ministerialblatt, Heft 25-29, pp. 511-605, 2002
- [17] Winkler, W.: Brennstoffzellenanlagen, Heidelberg, Deutschland, 2002
- [18] Müller, A. et al.: Structural stress and sensitivity analysis revealing optimization potential of SOFC stacks, in: Proceedings of the 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Luzern, Schweiz, pp. 791-798, 2002
- [19] Persönliche Mitteilungen, Prof. W. Becker, Institut für Mechanik, Universität Darmstadt, 2004
- [20] Blum, L. et al.: Anlagenkonzeptionen und Wirtschaftlichkeit von SOFC-Kraftwerken, in: Ledjeff-Hey, K., Mahlendorf, F., Roes, J. (Herausgeber): Brennstoffzellen – Entwicklung, Technologie, Anwendung, 2. Auflage, Heidelberg, Deutschland, pp. 187-202, 2001
- [21] Williams, M.C. et al.: Fuel cell handbook, 6th Ed., U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory (NETL), 2002
- [22] Blum, L. et al.: Integrated stack module development for a 20 kW system, in: Proceedings of the 6th European SOFC Forum, Luzern, Schweiz, pp. 173-182, 2004
- [23] Khaleel, M.A. et al.: Thermo-Mechanical and Electrochemistry Modeling of Planar SOFC Stacks, in: Proceedings of the 7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VII), pp. 1032-1041, 2001
- [24] Gubner A. et al.: Complete modeling of kW-range SOFC stacks, Solid Oxide Fuel Cells VIII (SOFC VIII), Electrochemical Society Series, pp. 1436-1441, 2003
- [25] Lokurlu, A.: Simulation der Oxidkeramischen Brennstoffzellen 'SOFC' mit nachgeschalteten Gas- und Dampfturbinen-Kombi-Anlagen für verschiedene Brenngase, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 6: Energietechnik, Band 425, Düsseldorf, Deutschland, 1999
- [26] Palsson, J. et al.: Design and off-design predictions of a combined SOFC and gas turbine system, in: Proceedings of the ASME Turbo Expo 2001 (2001-GT-0379), New Orleans, USA, 2001
- [27] Harnisch, U. et al.: Numerical simulation of HEXIS SOFC systems, in: Proceedings of the 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Luzern, Schweiz, pp. 953-960, 2002
- [28] Chan, S.H. et al.: Modelling for part-load operation of the solid oxide fuel cell-gas turbine hybrid power plant, Journal of Power Sources, 114, pp. 213-227, 2003
- [29] Costamagna, P. et al.: Design and part-load performance of a hybrid system based on a solid oxide fuel cell reactor and a micro gas turbine, Journal of Power Sources, 96 (2), pp. 352-368, 2001
- [30] Padulles, J. et al.: An integrated SOFC plant dynamic model for power systems simulation, Journal of Power Sources, 86, pp. 495-500, 2000
- [31] Jurado, F.: Modeling SOFC plants on the distribution system using identification algorithms, Journal of Power Sources, 129 (2), pp. 205-215, 2004
- [32] Jurado, F. et al.: Effect of a SOFC plant on distribution system stability, Journal of Power Sources, 129 (2), pp. 170-179, 2004

-
- [33] Sedghisigarchi, K. et al.: Control of grid-connected fuel cell power plant for transient stability enhancement, in: Proceedings of Winter Meeting of the Power Engineering Society, 1, pp. 383-388, 2002
- [34] Sedghisigarchi, K. et al.: Dynamic and transient analysis of power distribution systems with fuel cells - Part I: Fuel-cell dynamic model, IEEE Transactions of Energy Conversion, 19 (2), pp. 423-428, 2004
- [35] Sedghisigarchi, K. et al.: Dynamic and transient analysis of power distribution systems with fuel cells - Part II: Control and stability enhancement, IEEE Transactions of Energy Conversion, 19 (2), pp. 429-434, 2004
- [36] von Spakovsky, M.R. et al.: Investigation of system and component performance and interaction issues for solid-oxide fuel cell based auxiliary power units responding to changes in application load, in: Proceedings of the 29th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society, Roanoke, USA, pp. 1574-1579, 2003
- [37] Bistolfi, M. et al.: The use of different modelling approaches and tools to support research activities: an industrial example, Computers & Chemical Engineering, 20, pp. S1487-1491, 1996
- [38] Comte, A. et al.: Simulation of solid oxide fuel cell using a dynamic system module, in: Proceedings of the 3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Nantes, Frankreich, pp. 483-494, 1998
- [39] Zhu, Y. et al.: Development of models for analyzing the load-following performance of microturbines and fuel cells, Electric Power Systems Research, 62 (1), 2002
- [40] Leah, R.T.: Dynamic Modelling of the Performance of an SOFC CHP Unit for Control Design and Operability Studies, in: Proceedings of the 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Luzern, Schweiz, pp. 911-920, 2002
- [41] Schneider, M. et al.: Design of a 5 kW SOFC-demonstrator by means of dynamic simulation, Proceedings of the 6th European SOFC Forum, Luzern, Schweiz, pp. 502-512, 2004
- [42] Thorud, B. et al.: Part-load and load change simulation of tubular SOFC systems, in: Proceedings of the 6th European SOFC Forum, Luzern, Schweiz, pp. 716-729, 2004
- [43] Baehr, H.D., Stephan, K.: Wärme- und Stoffübertragung, 3. Auflage, Berlin, Deutschland, 1998
- [44] Verein deutscher Ingenieure (Hrsg.): VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, 7. Auflage, Düsseldorf, Deutschland, 1994
- [45] Dicks, A. et al.: Reforming of Fossil Fuels (Status Survey), in: Proceedings of the 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Luzern, Schweiz, pp. 927-936, 2000
- [46] Montel, S.: Brenngaserzeugung aus Dieselkraftstoff für den Einsatz in Brennstoffzellenantrieben, Dissertation RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich, JÜL-4051, Jülich, Deutschland, 2003
- [47] Baehr, H.D.: Thermodynamik, 9. Auflage, Berlin, Deutschland, 1996
- [48] Wagner, W. et al.: Properties of water and steam/Zustandsgrößen von Wasser und Wasserdampf, The Industrial Standard IAPWS-IF97 for the Thermodynamic Properties and Supplementary Equations for other Properties, Berlin, Deutschland, 1998

- [49] Cunningham, R.H. et al.: Steam reforming and partial oxidation of methane over nickel/zirconia anodes in internally reforming SOFCs, in: Proceedings of the Fourth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Luzern, Schweiz, pp. 507-516, 2000
- [50] Pastula, M. et al.: Fuel processing development at Global Thermolectric Inc., in: Solid Oxide Fuel Cells VII (SOFC VII) , eds.: Yokokawa, H., Singhal, S.C., The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, USA, pp. 180-189, 2001
- [51] Rostrup-Nielsen, J.R.: Steam Reforming Catalysts, Haldor Topsoe, Kopenhagen, Dänemark, 1975
- [52] Rostrup-Nielsen, J.R.: Catalytic steam reforming, Catalysis - Science and Technology, 5, pp. 2-119, 1985
- [53] Ahmed, K. et al.: Approach to equilibrium of the water-gas shift reaction on a Ni / zirconia anode under solid oxide fuel-cell conditions, Journal of Power Sources, 103, pp. 150-153, 2001
- [54] Bengaard, H.S. et al.: Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts, Journal of Catalysis, 209 (2), pp. 365-384, 2002
- [55] Drescher, I.: Kinetik der Methan-Dampf-Reformierung, Dissertation, RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich, JÜL-3699, Jülich, Deutschland, 1999
- [56] Achenbach, E. et al.: Methane/steam reforming kinetics for solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, 52, pp. 283-288, 1994
- [57] Baerns, M. et al.: Chemische Reaktionstechnik: Lehrbuch der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, Weinheim, Deutschland, p. 310, 1999
- [58] Wamatz, J. et al.: Technische Verbrennung: physikalisch-chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung, 3. Auflage, Berlin, Deutschland, 2001
- [59] Fox, R.: Computational models for turbulent reacting flows, Cambridge Series in Chemical Engineering, Cambridge University Press, Cambridge, Großbritannien, 2003
- [60] Baulch, D.L. et al.: Evaluated data for combustion modelling. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 21 (3), pp. 411-675, 1992
- [61] Gardiner, W.C.: Gas-phase combustion chemistry, New York, USA, 1999
- [62] Dean, J.A.: Handbook of organic chemistry, New York, USA, 1987
- [63] Schuster, F.: Verbrennungslehre, Oldenburg, Deutschland, 1970
- [64] Mass, U. et al.: Ignition processes in hydrogen-oxygen mixtures. Combustion and Flame, 74, pp. 53-69, 1988
- [65] Wamatz, J.: Chemistry of stationary and instationary combustion processes. In: Ebert, K.H. et al. (Eds.), Modelling of chemical reaction systems, Heidelberg, Deutschland, pp. 162-188, 1981
- [66] Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (Hrsg.): Betriebswacht: Datenjahrbuch 1990, Wiesbaden, Deutschland, pp. 145-147, 1990
- [67] Peters, N. et al.: Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion systems, Berlin, Deutschland, p. 23, 1993
- [68] Schack, K.: Berechnung der Strahlung von Wasserdampf und Kohlendioxid, Chemie Ingenieur Technik, 42, pp. 53-104, 1970

- [69] Perry, R.H. et al.: Perry's chemical engineers' handbook, 7th Ed., pp. 5-28, 1999
- [70] Hanlon, P.C.: Compressor handbook, New York, USA, 2001
- [71] Kugeler, K. et al.: Energietechnik – Technische, ökonomische und ökologische Grundlagen, Berlin, Deutschland, p. 53, 1993
- [72] Jungnickel, H. et al.: Grundlagen der Kältetechnik, Karlsruhe, 1981
- [73] Truckenbrodt, E.: Fluidmechanik, Band 1 – Grundlagen und elementare Strömungsvorgänge dichtebeständiger Fluide, Berlin, Deutschland, p. 202, 1980
- [74] Daenzer, W.F. (Hrsg.): Systems engineering, 2. Auflage, Zürich, Schweiz, 1979
- [75] Gilles, E.D. et al. Dynamische Simulation komplexer chemischer Prozesse, Chemie Ingenieur Technik, 58, pp. 268-278, 1986
- [76] Pantelides, C.C. et al.: Equation-oriented dynamic simulation – current status and future perspectives. Computers & chemical engineering, supplement 17, p. 263-285, 1993
- [77] Ramaswamy, S. et al. System dynamics and efficiency of the fuel processor for an indirect methanol fuel cell vehicle, in: Proceedings of the 35th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference (IECEC), 1-2, Technical Papers, pp. 1372-1377, 2000
- [78] Mathisen, K.W. et al.: Dynamic models for heat exchangers and heat exchanger networks, Computers & chemical engineering, supplement 18, pp. 459-463, 1994
- [79] Bausa, J. et al.: Dynamic optimization of startup and load-increasing processes in power plants – Part II: Application, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 123, pp. 251-254, 2001
- [80] Kahrs, O.: Erstellung von Programm-Tools unter MATLAB/Simulink zur dynamischen Simulation der peripheren Hauptkomponenten einer SOFC-Anlage, Diplomarbeit RWTH Aachen, Aachen, Deutschland, 2002
- [81] Fogler, H.: Elements of chemical reaction engineering, 3. Auflage, New Jersey, USA, pp. 534-537, 2001
- [82] Mathworks (Hrsg.): Using Matlab, Natick, USA, 2000
- [83] Lu, S.: Dynamic modelling and simulation of power plant systems, in: Proceeding of the Institution of Mechanical Engineers, 213 (A1), pp. 7-22, 1999
- [84] Donne, M.S. et al.: Application of modern methods in power plant simulation and control, Computing & Control Engineering Journal, 12 (2), pp. 75-84, 2001
- [85] Mathworks (Hrsg.): Building s-functions, Natick, USA, 2000
- [86] Numerical Algorithms Group (Hrsg.): NAG Fortran Library, Mark 20, Oxford, Großbritannien, 2004
- [87] Marriott, J.: Where and how to use plate heat exchangers, Chemical Engineering, 78, pp. 127-134, 1971
- [88] Usher, J.D.: Evaluating plate heat-exchangers, Chemical Engineering, 77, pp. 90-94, 1970
- [89] Lakshmanan C.C. et al.: Dynamic simulation of plate heat exchangers, International Journal of Heat and Mass Transfer, 33 (5), pp. 995-1002, 1990
- [90] Roetzel, W. et al.: Dynamic behaviour of heat exchangers, Volume 3, Boston, USA, 1999

- [91] N.N. Plattenwärmeübertrager Datenblatt B12, Swep International AB, Schweden, 2004
- [92] Brall, S.: Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens der Komponenten Nachbrenner und Verdampfer eines SOFC-Brennstoffzellenkraftwerks, Diplomarbeit RWTH Aachen, Aachen, Deutschland, 2003
- [93] Oshinowo, T. et al.: Vertical two-phase flow part I. Flow pattern correlations, Canadian Journal of Chemical Engineering, 52, pp. 25-35, 1974
- [94] Vlasogiannis, P. et al.: Air-water two-phase flow and heat transfer in a plate heat exchanger, International Journal of Multiphase Flow, 28, pp. 757-772, 2002
- [95] Mitchiyoshi, I. et al.: Heat transfer characteristics of evaporation of a liquid droplet on horizontal surfaces, International Journal of Heat and Mass Transfer, 21 (5), pp. 605-613, 1978
- [96] Katsaounis, A.: Zum Wärmeübergang nach der Siedekrise, GKSS-Bericht 88/E/46, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Geesthacht, Deutschland, p. 28, 1988
- [97] Schnabel, G. et al.: Örtliche Wärmeübergangskoeffizienten bei der Verdampfung von Rieselfilmen an senkrechten, profilierten Oberflächen, Chemie Ingenieur Technik, 53 (3), pp. 187-190, 1981
- [98] Bird, R.B. et al.: Transport phenomena, 2nd Ed., New York, USA, 2002
- [99] Meusinger, J. et al.: Reforming of natural gas in solid oxide fuel cell systems, Journal of Power Sources, 71, pp 315-320, 1998
- [100] Meulenberg, W.A. et al.: Manufacturing routes and state-of-the-art of the planar Jülich anode-supported concept for solid oxide fuel cells, Ceramic Transactions, 127, pp. 99-108, 2002
- [101] Flesch U. et al.: Properties of nickel mesh as a methane steam reforming catalyst and its application in SOFCs, Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VI), Editors: Singhal, S.C. et al., Electrochemical Society Series, 99 (19), pp. 612-620, 1999
- [102] Blum, L. et al.: Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Jülich, in: Proceedings of the International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell Materials and Technology, Cocoa Beach, Florida, USA, 2004
- [103] Akin, Y.: Development of generalised compressor and ejector modules for use in a dynamic fuel cell system simulation, Master Thesis, Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, Jülich, Deutschland, 2004
- [104] Schlag, H.-P.: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Berechnung der Kennlinien von gasbetriebenen Einphaseninjektoren und Gutaufgabeinjektoren, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Band 313, Düsseldorf, Deutschland, 1993
- [105] Becker, E.: Technische Strömungslehre – Eine Einführung in die Grundlagen und technischen Anwendungen der Strömungsmechanik, Stuttgart, Deutschland, p. 151, 1993.
- [106] Nußelt, W.: Technische Thermodynamik, Band I – Grundlagen, Berlin, Deutschland, p. 131, 1943
- [107] Cizungu, K.I.: Modellierung und Optimierung von Ein- und Zweiphasen-Strahlverdichtern im stationären Betrieb, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, Deutschland, 2003

- [108] Henzler, H.J.: Zur Auslegung von Strahlsaugern für einphasige Stoffsysteme, Chemie Ingenieur Technik, 54 (1), pp. 8-16, 1982
- [109] Deutsches Institut für Normung (Hrsg.): Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen, 1. Auflage, Berlin, Deutschland, 1995
- [110] Siebert, B.R.L.: Berechnung der Messunsicherheit mit der Monte-Carlo-Methode, PTB-Mitteilungen, 111 (4), pp. 323-337, 2001
- [111] Cox, M.G. et al.: Uncertainty and statistical modelling, Best Practice Guide, National Physical Laboratory, Middlesex, Großbritannien, 2002
- [112] Coleman, H.W. et al.: Engineering application of experimental uncertainty analysis, AIAA Journal, 33 (10), pp. 1888-1896, 1995

9 Nomenklatur

Lateinische Formelzeichen

A	Fläche	[m ²]
a	Temperaturleitfähigkeit	[m ² /s]
a	Absorptionsgrad	[-]
b	Temperaturfaktor	[-]
c	Schallgeschwindigkeit	[m/s]
c _p	spezifische isobare Wärmekapazität	[J/(kg K)]
c _{pm}	molare isobare Wärmekapazität	[J/(mol K)]
D	Durchmesser	[m]
D _{AB}	binärer Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
E _a	Aktivierungsenergie	[J/mol]
F	Faraday-Konstante	[C/mol]
G	Gravitationskonstante	[m/s ²]
ΔG	freie Reaktionsenthalpie	[J/mol]
H	spezifische Enthalpie	[J/kg]
h _m	molare Enthalpie	[J/mol]
ΔH	Reaktionsenthalpie	[J/mol]
ΔH ^{ads}	Adsorptionswärme	[J/mol]
i	Stromdichte	[A/m ²]
i, j	Summationsindizes	[-]
k	Wärmedurchgangskoeffizient	[W/(m ² K)]
k	Geschwindigkeitskonstante	[mol/(mol _{Ni} s)]
K	Gleichgewichtskonstante	[-]
K	absolute Rauigkeit	[m]
k ₀	präexponentieller Faktor	[mol/(mol _{Ni} s)]
K _{CH₄} , K _{H₂O}	Adsorptionskonstanten für Methan und Wasserdampf	[1/Pa]
l	(charakteristische) Länge	[m]
M	Molare Masse	[kg/mol]
m	Masse	[kg]
ṁ	Massenstrom	[kg/s]
n	Stoffmenge	[mol]
ṅ	Molenstrom	[mol/s]
P	Leistung	[W]
p	Druck	[Pa]
p*	Laval-Druck	[Pa]

9 Nomenklatur

p_i	Partialdruck der Komponente i	[Pa]
\dot{q}	Wärmestromdichte	[W/m ²]
\dot{Q}	Wärmestrom	[W]
R	allgemeine Gaskonstante	[J/(mol K)]
r	Reflexionsgrad	[-]
\dot{r}	Umsatzrate	[mol/s]
s_{gl}	optische Schichtdicke	[m]
T	Temperatur	[K]
T_L	Leidenfrosttemperatur	[K]
T_w	Wandtemperatur	[K]
U	Umfang	[m]
U	Spannung	[V]
$U_{\Delta H}$	Heizwertspannung	[V]
U_N	Nernstspannung	[V]
v	spezifisches Volumen	[m ³ /kg]
V	Volumen	[m ³]
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ /s]
W	Nutzarbeit	[J]
w	Geschwindigkeit	[m/s]
w_i	Massenanteil der Komponente i	[-]
x	Wasserbeladung	[-]
x	Ortskoordinate in Strömungsrichtung	[m]
x_i	molare Konzentration der Komponente i	[-]
X_i	Umsatz der Komponente i	[-]
z	Höhenkoordinate	[m]
z_e	Anzahl der ausgetauschten Elektronen	[-]

Griechische Formelzeichen

α	Wärmeübergangskoeffizient	[W/(m ² K)]
β	Stoffübergangskoeffizient	[m/s]
β_{∞}	thermischer Ausdehnungskoeffizient der Umgebungsluft	[1/K]
Δ	Differenz	[-]
δ	Schichtdicke	[m]
ε	Emissionsgrad	[-]
ζ	Widerstandsbeiwert	[-]
η	Wirkungsgrad	[-]
κ	Isentropenexponent	[-]
λ	Luftüberschuss	[-]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/(m K)]
μ	Gasbeladung	[-]
μ	chemisches Potential	[J/mol]

ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	[-]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante	[W/(m ² K ⁴)]
ξ	Reaktionslaufzahl	[-]
τ	mittlere Verweilzeit	[s]
Φ	Äquivalenzverhältnis	[-]

Indizes

0	Eintritts-/Anfangszustand
A	Anode
AC	Wechselstrom
BG	Brenngas
D	Diffusor
DC	Gleichstrom
eff	effektiv
el	elektrisch
Eq	Gleichgewicht
G	Gas
Gasstr	Gasstrahlung
ges	gesamt
Grenz	Grenzwert
h	hydraulisch
i	innen
l	Strom
Inv	Inverter
is	isentrop
K	Kathode
krit	am kritischen Punkt
krit	kritisch
L	Last
L	Luft
lam	laminar
M	Mischung
Mech	mechanisch
min	Minimum
Ni	Nickel
ohm	ohmsch
q	Querschnitt
s	Sättigungszustand
S	Saugstrahl

9 Nomenklatur

Shift	Shift-Reaktion
Str	Strahlung
T	Treibstrahl
therm	thermisch
turb	turbulent
u	umgesetzt
W	Wand, Wasser
∞	Umgebungszustand
*	im engsten Querschnitt

Dimensionslose Kennzahlen

Da	Damköhler-Zahl Zweiter Art	$Da = \frac{k}{\beta \cdot a}$
Gr	Grashoff-Zahl	$Gr = \frac{\beta_{\infty} \cdot (T - T_{\infty}) \cdot g \cdot l^3}{\nu^2}$
Ma	Mach-Zahl	$Ma = \frac{w}{a}$
Nu	Nußelt-Zahl	$Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda}$
Pr	Prandtl-Zahl	$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda}$
Ra	Rayleigh-Zahl	$Ra = Gr \cdot Pr$
Re	Reynolds-Zahl	$Re = \frac{w \cdot l}{\nu} = \frac{w \cdot l \cdot \rho}{\eta}$
Sc	Schmidt-Zahl	$Sc = \frac{\nu}{D}$
Sh	Sherwood-Zahl	$Sh = \frac{\beta \cdot l}{D}$

Akronyme

0D	nulldimensional
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
APU	auxiliary power unit, Aggregat zur Bordstromversorgung
BoP	balance of plant, systemtechnische Aggregate
CFD	computational fluid dynamics, numerische Strömungsmechanik
ppm	parts per million (volumenbezogen)
SOFC	solid oxide fuel cell, oxidkeramische Brennstoffzelle
S/C	steam-to-carbon, Wasserdampf- zu Kohlenstoffanteil

10 Anhang

Reaktionskinetik der Verbrennung

Verbrennungsreaktionen finden über zahlreiche Elementarreaktionen statt. In Brennstoffzellensystemen wird typischerweise das Anodenabgas nachverbrannt, das Wasserstoff, Kohlenmonoxid und geringe Mengen an Methan als brennbare Bestandteile enthält. Die der Verbrennung dieser Komponenten zugrunde liegende Reaktionskinetik wird in der vorliegenden Arbeit anhand des in Tabelle 10.1 aufgeführten Reaktionsschemas analysiert. Die verwendeten Elementarreaktionen sowie die aufgeführten kinetischen Parameter sind der verbrennungstechnischen Literatur entnommen [58, pp. 75-79, 61, p. 214]. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{Hin} der Hinreaktionen berechnen sich nach einem Arrhenius-Ansatz zu [58, p. 81]:

$$k_{\text{Hin}} = k_0 \cdot T^b \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Gl. 10.1})$$

Werte für den präexponentiellen Faktor k_0 , den Temperaturfaktor b sowie die Aktivierungsenergie E_a sind für alle berücksichtigten Reaktionsgleichungen in Tabelle 10.1 aufgeführt. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion $k_{\text{Rück}}$ wird mit der Gleichgewichtskonstanten K_c der Reaktionen berechnet:

$$K_c = \frac{k_{\text{Hin}}}{k_{\text{Rück}}} \quad (\text{Gl. 10.2})$$

Die den Elementarreaktionen zugehörigen Gleichgewichtskonstanten K_c können [60] entnommen werden. Zwischen der in Gleichung 2.14 vorgestellten Gleichgewichtskonstanten K_p und K_c gilt folgender Zusammenhang:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta\nu} \cdot (p^0)^{-\Delta\nu} \quad (\text{Gl. 10.3})$$

Die Validierung des verwendeten Reaktionsmechanismus anhand von Literaturdaten ist in [92] gezeigt.

Tabelle 10.1: Elementarreaktionen für die H₂-CO-CH₄-Verbrennung [58, pp. 75-79, 61, p. 214].

Nr.	Reaktionsgleichung	k ₀ /(1/s)	b	E _a /(kJ/mol)
H ₂ -O ₂ -Reaktionen (HO ₂ , H ₂ O ₂ ausgeschlossen)				
1	O ₂ + H ₂ ↔ 2OH	5,5 · 10 ¹³	0,0	24,2
2	O ₂ + H ↔ OH + O	2,0 · 10 ¹⁴	0,0	70,3
3	H ₂ + O ↔ OH + H	5,06 · 10 ⁴	2,67	26,3
4	H ₂ + OH ↔ H ₂ O + H	1,0 · 10 ⁸	1,6	13,8
5	OH + OH ↔ H ₂ O + H	1,5 · 10 ⁹	1,14	0,42
6	2H + M ↔ H ₂ + M	1,8 · 10 ¹³	-1,0	0,0
7	H + OH + M ↔ H ₂ O + M	2,2 · 10 ²²	-2,0	0,0
8	2O + M ↔ O ₂ + M	2,9 · 10 ¹²	-1,0	0,0
HO ₂ -Bildung/Verbrauch				
9	O ₂ + H + M ↔ HO ₂ + M	2,3 · 10 ¹⁸	-0,8	0,0
10	HO ₂ + H ↔ OH + OH	1,5 · 10 ¹⁴	0,0	4,2
11	HO ₂ + H ↔ H ₂ + O ₂	2,5 · 10 ¹³	0,0	2,9
12	HO ₂ + H ↔ H ₂ O + O	3,0 · 10 ¹³	0,0	7,2
13	HO ₂ + O ↔ OH + O ₂	1,8 · 10 ¹³	0,0	-1,7
14	HO ₂ + OH ↔ H ₂ O + O ₂	6,0 · 10 ¹³	0,0	0,0
H ₂ O ₂ -Bildung/Verbrauch				
15	HO ₂ + HO ₂ ↔ H ₂ O ₂ + O ₂	2,5 · 10 ¹¹	0,0	-5,2
16	OH + OH + M ↔ H ₂ O ₂ + M	3,25 · 10 ²²	-2,0	0,0
17	H ₂ O ₂ + H ↔ H ₂ + HO ₂	1,7 · 10 ¹²	0,0	15,7
18	H ₂ O ₂ + H ↔ H ₂ O + OH	1,0 · 10 ¹³	0,0	15,0
19	H ₂ O ₂ + O ↔ OH + HO ₂	2,8 · 10 ¹³	0,0	26,8
20	H ₂ O ₂ + OH ↔ H ₂ O + HO ₂	5,4 · 10 ¹²	0,0	4,2
CO-Reaktionen				
21	CO + OH ↔ CO ₂ + H	6,0 · 10 ⁶	1,5	-3,1
22	CO + HO ₂ ↔ CO ₂ + OH	1,5 · 10 ¹⁴	0,0	98,7
23	CO + O + M ↔ CO ₂ + M	7,1 · 10 ¹³	0,0	-19,0
24	CO + O ₂ ↔ CO ₂ + O	2,5 · 10 ¹²	0,0	200,0
CH ₄ -Reaktionen				
25	CH ₄ + H ↔ H ₂ + CH ₃	1,3 · 10 ⁴	3,0	33,6
26	CH ₄ + O ↔ OH + CH ₃	6,92 · 10 ⁸	1,56	35,5
27	CH ₄ + OH ↔ H ₂ O + CH ₃	1,6 · 10 ⁷	1,83	11,6
28	CH ₄ + HO ₂ ↔ H ₂ O ₂ + CH ₃	1,1 · 10 ¹³	0,0	103,0

Tabelle 10.1 (Fortsetzung): Elementarreaktionen für die H₂-CO-CH₄-Verbrennung.

Nr.	Reaktionsgleichung	$k_0/(1/s)$	b	$E_a/(kJ/mol)$
CH ₃ -Reaktionen				
29	CH ₃ + H ↔ CH ₄	$1,93 \cdot 10^{36}$	-7,0	38,0
30	CH ₃ + HO ₂ ↔ CH ₄ + O ₂	$3,6 \cdot 10^{12}$	0,0	0,0
31	CH ₃ + M ↔ H ₂ + CH + M	$6,9 \cdot 10^{14}$	-12,0	345,0
32	CH ₃ + O ↔ CH ₂ O + H	$1,0 \cdot 10^{16}$	0,0	379,0
CH ₂ O-Reaktionen				
33	CH ₂ O + H ↔ CHO + H ₂	$2,3 \cdot 10^{10}$	1,05	13,7
34	CH ₂ O + O ↔ CHO + OH	$4,15 \cdot 10^{11}$	0,57	11,6
35	CH ₂ O + OH ↔ CHO + H ₂ O	$3,4 \cdot 10^9$	1,2	-1,9
CHO-Reaktionen				
36	CHO + O ₂ ↔ CO + HO ₂	$3,0 \cdot 10^{12}$	0,0	0,0
37	CHO + H ↔ CO + H ₂	$9,0 \cdot 10^{13}$	0,0	0,0
38	CHO + OH ↔ CO + H ₂ O	$1,0 \cdot 10^{14}$	0,0	0,0

DANKSAGUNG

Die vorliegende Dissertation ist während meiner Tätigkeit am Institut für Energieverfahrenstechnik (I WV 3) des Forschungszentrums Jülich entstanden, dem ich für finanzielle Unterstützung sowie hervorragende Arbeitsbedingungen dankbar bin.

Ich danke meinem Doktorvater und Direktor des I WV 3, Herrn Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten, für die Ermöglichung und Förderung dieser Arbeit sowie die stets sehr gute Betreuung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Melin und Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Gries von der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen danke ich für die Übernahme des Koreferats beziehungsweise des Prüfungsvorsitzes.

Großer Dank gebührt meinem Abteilungsleiter Prof. Ludger Blum. Seine Erfahrung und stete Unterstützung haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit und der hervorragenden Arbeitsatmosphäre innerhalb der Abteilung beigetragen. Dr. Ahmet Lokurlu danke ich sehr für die Betreuung und seine wertvollen Anregungen. Sein Bürokollege Dr. Ernst Riensche hat mir ebenfalls stets mit Rat zur Seite gestanden.

Ohne die zahlreichen experimentellen Daten meiner Abteilungskollegen wäre diese Dissertation in dieser Form nicht möglich gewesen. Aufgrund der besonders intensiven Zusammenarbeit gilt diesbezüglich mein besonderer Dank meinen Kollegen Roland Peters, Robert Deja und Siu Fai Au. Dr. Andreas Gubner und Dieter Froning bin ich für die Zusammenarbeit im Bereich der SOFC-Simulation verbunden. Darüber hinaus gebührt mein Dank allen beteiligten Studien- und Diplomarbeitern für ihre Beiträge zu dieser Arbeit.

Für die gute Arbeitsatmosphäre im Institut habe ich vielen Leuten zu danken. Mit Dr. Peter Biedermann und Johannes Werhahn habe ich sehr gern das Büro geteilt. Auch Thomas Grube und Reinhard Menzer werden mir als freundliche und hilfsbereite Kollegen in Erinnerung bleiben.

Meinen Promotionskollegen Thorsten Ackmann, Thomas Bewer, Matthias Gebert, Stephan Montel, Thinh Nguyen-Xuan, Marcus Nölke, Jan Stalling, Frank Thom, Christian Wedershoven, Johannes Werhahn und Thorsten Wüster danke ich für die schöne gemeinsame Zeit und die gegenseitige Hilfe.

Von meiner Familie und Freunden habe ich stets große Unterstützung erhalten, wofür ich sehr dankbar bin. Besonderer Dank gilt meiner Freundin Verena. Sie ist mein größter Rückhalt.

1. **Fusion Theory**
Proceedings of the Seventh European Fusion Theory Conference
edited by A. Rogister (1998); X, 306 pages
ISBN: 3-89336-219-3
2. **Radioactive Waste Products 1997**
Proceedings of the 3rd International Seminar on Radioactive Waste Products
held in Würzburg (Germany) from 23 to 26 June 1997
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke et al. (1998), XXIV, 506 pages
ISBN: 3-89336-225-8
3. **Energieforschung 1998**
Vorlesungsmanuskripte des 4. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 20. bis 26. September 1998 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1998),
500 Seiten
ISBN: 3-89336-226-6
4. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Abstracts of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998), 184 pages
ISBN: 3-89336-227-4
5. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Proceedings of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998),
Part I XXIV, 646, X pages; Part II XXIV, 567, X pages; Part III XXIV, 623, X
pages
ISBN: 3-89336-228-2
6. **Schule und Energie**
1. Seminar Energiesparen, Solarenergie, Windenergie. Jülich, 03. und
04.06.1998
herausgegeben von P. Mann, W. Welz, D. Brandt, B. Holz (1998), 112 Seiten
ISBN: 3-89336-231-2
7. **Energieforschung**
Vorlesungsmanuskripte des 3. Ferienkurses „Energieforschung“
vom 22. bis 30. September 1997 im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1997),
505 Seiten
ISBN: 3-89336-211-8

8. **Liberalisierung des Energiemarktes**
Vortragsmanuskripte des 5. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 27. September bis 1. Oktober 1999 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, A. Kraft, K. Kugeler u. a. (1999), 350 Seiten
ISBN: 3-89336-248-7
9. **Models and Criteria for Prediction of Deflagration-to-Detonation Transition (DDT) in Hydrogen-Air-Steam-Systems under Severe Accident Conditions**
edited by R. Klein, W. Rehm (2000), 178 pages
ISBN: 3-89336-258-4
10. **High Temperature Materials Chemistry**
Abstracts of the 10th International IUPAC Conference, April 10 - 14 2000, Jülich
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), 292 pages
ISBN: 3-89336-259-2
11. **Investigation of the Effectiveness of Innovative Passive Safety Systems for Boiling Water Reactors**
edited by E. F. Hicken, K. Verfondern (2000), X, 287 pages
ISBN: 3-89336-263-0
12. **Zukunft unserer Energieversorgung**
Vortragsmanuskripte des 6. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 18. September bis 22. September 2000 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, S. Vögele, K. Kugeler u. a. (2000),
IV, 298 Seiten
ISBN: 3-89336-268-1
13. **Implementing Agreement 026**
For a programme of research, development and demonstration on advances fuel
cells
Fuel Cell Systems for Transportation
Annex X. Final Report 1997 - 1999
edited by B. Höhle; compiled by P. Biedermann (2000), 206 pages
ISBN: 3-89336-275-4
14. **Vorgespannte Guß-Druckbehälter (VGD) als berstsichere Druckbehälter für innovative Anwendungen in der Kerntechnik**
Prestressed Cast Iron Pressure Vessels as Burst-Proof Pressure Vessels for
Innovative Nuclear Applications
von W. Fröhling, D. Bounin, W. Steinwarz u. a. (2000) XIII, 223 Seiten
ISBN: 3-89336-276-2

15. **High Temperature Materials Chemistry**
Proceedings of the 10th International IUPAC Conference
held from 10 to 14 April 2000 at the Forschungszentrum Jülich, Germany
Part I and II
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), xvi, 778, VII pages
ISBN: 3-89336-259-2
16. **Technische Auslegungskriterien und Kostendeterminanten von SOFC- und PEMFC-Systemen in ausgewählten Wohn- und Hotelobjekten**
von S. König (2001), XII, 194 Seiten
ISBN: 3-89336-284-3
17. **Systemvergleich: Einsatz von Brennstoffzellen in Straßenfahrzeugen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2001), 185 Seiten
ISBN: 3-89336-285-1
18. **Energie und Mobilität**
Vorlesungsmanuskripte des 7. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 24. September bis 28. September 2001 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, J. Linßen, W. Pfaffenberger u. a. (2001),
205 Seiten
ISBN: 3-89336-291-6
19. **Brennstoffzellensysteme für mobile Anwendungen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2002)
PDF-Datei auf CD
ISBN: 3-89336-310-6
20. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Abstracts of the 7th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
c. 200 pages
ISBN: 3-89336-311-4
21. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Proceedings of the 7th Liège Conference
Part I, II and III
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
XXIV, 1814, XII pages
ISBN: 3-89336-312-2
22. **Erneuerbare Energien: Ein Weg zu einer Nachhaltigen Entwicklung?**
Vorlesungsmanuskripte des 8. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 23. bis 27. September 2002 in der Jakob-Kaiser-Stiftung, Königswinter
herausgegeben von J.-Fr. Hake, R. Eich, W. Pfaffenberger u. a. (2002),
IV, 230 Seiten
ISBN: 3-89336-313-0

23. **Einsparpotenziale bei der Energieversorgung von Wohngebäuden durch Informationstechnologien**
von A. Kraft (2002), XII, 213 Seiten
ISBN: 3-89336-315-7
24. **Energieforschung in Deutschland**
Aktueller Entwicklungsstand und Potentiale ausgewählter nichtnuklearer Energietechniken
herausgegeben von M. Sachse, S. Semke u. a. (2002), II, 158 Seiten,
zahlreiche farb. Abb.
ISBN: 3-89336-317-3
25. **Lebensdaueranalysen von Kraftwerken der deutschen Elektrizitätswirtschaft**
von A. Nollen (2003), ca. 190 Seiten
ISBN: 3-89336-322-X
26. **Technical Session: Fuel Cell Systems of the World Renewable Energy Congress VII**
Proceedings
edited by D. Stolten and B. Eromts (2003), VI, 248 pages
ISBN: 3-89336-332-7
27. **Radioactive Waste Products 2002 (RADWAP 2002)**
Proceedings
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke and K. Kühn (2003), VI, 420 pages
ISBN: 3-89336-335-1
28. **Methanol als Energieträger**
von B. Höhle, T. Grube, P. Biedermann u. a. (2003), XI, 109 Seiten
ISBN: 3-89336-338-6
29. **Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Actinoiden(III)-Abtrennung**
von S. A. H. Nabet (2004), VI, 198 Seiten
ISBN: 389336-351-3
30. **Benchmarking-Methodik für Komponenten in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen**
von Matthias Gebert (2004), 194 Seiten
ISBN: 3-89336-355-6
31. **Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)**
von Andreas Mai (2004), 100 Seiten
ISBN: 3-89336-356-4

32. **Energy Systems Analysis for Political Decision-Making**
edited by J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, R. Eich (2004), 180 pages
ISBN: 3-89336-365-3
33. **Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen**
von R. Vaßen (2004), 141 Seiten
ISBN: 3-89336-367-X
34. **Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von MCrAlY-Schichten im Wärmedämmschichtsystem**
von P. Majerus (2004), 157 Seiten
ISBN: 3-89336-372-6
35. **Einfluss der Oberflächenstrukturierung auf die optischen Eigenschaften der Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von a-Si:H und μ c-Si:H**
von N. Senoussaoui (2004), 120 Seiten
ISBN: 3-89336-378-5
36. **Entwicklung und Untersuchung von Katalysatorelementen für innovative Wasserstoff-Rekombinatoren**
von I.M. Tragsdorf (2005), 119 Seiten
ISBN: 3-89336-384-X
37. **Bruchmechanische Untersuchungen an Werkstoffen für Dampfkraftwerke mit Frischdampftemperaturen von 500 bis 650°C**
von L. Mikulová (2005), 149 Seiten
ISBN: 3-89336-391-2
38. **Untersuchungen der Strukturstabilität von Ni-(Fe)-Basislegierungen für Rotorwellen in Dampfturbinen mit Arbeitstemperaturen über 700 °C**
von T. Seliga (2005), 106 Seiten
ISBN: 3-89336-392-0
39. **IWV-3 Report 2005. Zukunft als Herausforderung**
(2005), 115 Seiten
ISBN: 3-89336-393-9
40. **Integrierter Photodetektor zur Längenmessung**
von E. Bunte (2005), XI, 110 Seiten
ISBN: 3-89336-397-1
41. **Microcrystalline Silicon Films and Solar Cells Investigated by Photoluminescence Spectroscopy**
by T. Merdzhanova (2005), X, 137 Seiten
ISBN: 3-89336-401-3

42. **IWV-3 Report 2005. Future as a challenge**
(2005), 115 Seiten
ISBN: 3-89336-405-6

43. **Electron Spin Resonance and Transient Photocurrent Measurements on Microcrystalline Silicon**
by T. Dylla (2005), X, 138 Seiten
ISBN: 3-89336-410-2

44. **Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens von Kraftwerken mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC)**
von M. Finkenrath (2005), IV, 155 Seiten
ISBN: 3-89336-414-5

Brennstoffzellensysteme mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC) eignen sich besonders für eine hoch-effiziente und emissionsarme Energiebereitstellung. Dieses Buch beschreibt ein Computermodell zur Simulation des dynamischen Verhaltens von SOFC-Kraftwerken. Die Modelldetails der einzelnen Anlagenkomponenten orientieren sich an realen Bauteilen für ein am Forschungszentrum Jülich im Aufbau befindliches 20 kW Brennstoffzellensystem. Neben einer umfangreichen Modellvalidierung werden dynamische Systemrechnungen für sämtliche Betriebszustände wie Aufheizen, Anfahren, Nenn- und Teillast sowie eine Außerbetriebnahme vorgestellt.

Autor:

Matthias Finkenrath hat an der Ruhr-Universität Bochum und der University of Sheffield (GB) Maschinenbau mit dem Schwerpunkt Energie- und Verfahrenstechnik studiert. Im Forschungszentrum Jülich beschäftigte er sich im Rahmen seiner Diplomarbeit am Institut für Energieverfahrenstechnik (IWW-3) zunächst mit der Simulation von regenerativen Energieversorgungssystemen. Im Jahr 2002 begann er im gleichen Institut mit der Analyse des dynamischen Verhaltens von SOFC-Kraftwerken. Der Inhalt dieses Buches wurde von der RWTH Aachen als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigt.

Institut:

Die Forschungsaufgaben des Instituts für Energieverfahrenstechnik (IWW-3) sind auf die Realisierung von Hoch- und Niedertemperatur-Brennstoffzellen sowie von entsprechenden Stacks oder Systemen für stationäre, portable oder mobile Anwendungen ausgerichtet. Ferner umfassen die verfahrens- und systemtechnischen Entwicklungen die Bereitstellung von Apparaten zur Brenngaserzeugung. Diese Arbeiten werden von physikalisch-chemischen Grundlagenuntersuchungen sowie systemanalytischen Studien der Energieverfahrenstechnik begleitet.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Band/Volume 44
ISBN 3-89336-414-5

Energietechnik
Energy Technology