

Verfahrenstechnische Optimierung und Leistungsskalierung eines Festoxid-Brennstoffzellensystems mit Hilfe multiphysikalischer Modellierung und experimenteller Daten

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität
Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Stefanie WAHL, geb. Schunter
aus Göppingen

Hauptberichter:	Prof. Dr. K. Andreas FRIEDRICH
1. Mitberichter:	Prof. Dr. Wolfgang G. BESSLER
2. Mitberichter:	Prof. Dr. François LAPICQUE

Tag der mündlichen Prüfung:	18. September 2015
-----------------------------	--------------------

Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik
der Universität Stuttgart
2015

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit in der Abteilung CR/AEB bei der Robert Bosch GmbH in Schwieberdingen.

Die Betreuung der Arbeit wurde vom Institut für Technische Thermodynamik am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart übernommen. Ich bedanke mich bei Professor K. A. Friedrich für die Förderung der Arbeit sowie die Übernahme des Gutachtens. Mein besonderer Dank gilt auch Professor Wolfgang G. Bessler von der Hochschule Offenburg für die Übernahme des Zweitgutachtens, die fachliche Unterstützung und die zahlreichen Diskussionen. An dieser Stelle möchte ich auch Professor François Lapicque dafür danken, dass er als zweiter Mitberichter fungiert hat.

Des Weiteren möchte ich mich bei Pedro da Silva und Kai Weeber für die Urheberschaft der Doktorandenstelle, die Förderung und Unterstützung in jeglicher Hinsicht bedanken. Auch über die Möglichkeit, die Inhalte während der Dissertation zu veröffentlichen, bin ich sehr dankbar.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Peter Horstmann für die hilfreichen fachlichen Diskussionen und dem gesamten SOFC-Projektteam für die Unterstützung sowie der Durchführung der experimentellen Arbeiten am SOFC-Prüfstand. Auch bei Ana Gallet Segarra möchte ich mich für den intensiven fachlichen Austausch über die Modellierung des SOFC-Systems und die sehr gute Zusammenarbeit bedanken. Des Weiteren gilt ein herzlicher Dank Florian Haag, der stets ein offenes Ohr für fachliche Fragestellungen hatte. Allen Mitarbeitern meiner Abteilung sei für das freundliche Arbeitsumfeld und die gute Kooperation gedankt.

Meinen ehemaligen Studenten danke ich dafür, dass sie durch ihre studentischen Arbeiten Beiträge zum Gelingen der vorliegenden Arbeit geleistet haben. Besonders hervorheben möchte ich hierbei Martin Hering.

Ebenfalls danken möchte ich Alex Magdanz von der Firma iti GmbH und Willi Tegethoff von der TLK Thermo GmbH für ihre Unterstützung bei der Optimierung des Simulationsmodells und der Lösung entscheidender Fragestellungen.

Zu guter Letzt möchte ich mich von Herzen bei meinem Ehemann Maximilian für die großartige Unterstützung und die Rücksichtnahme, vor allem im Endstadium der schriftlichen Ausarbeitung, bedanken. Ein besonderer Dank gilt auch meiner Familie und allen anderen Menschen, die immer an mich geglaubt haben, mich auf verschiedenste Art und Weise unterstützt haben und dadurch zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herzlichen Dank!

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	VII
Kurzfassung	XVII
Abstract	XIX
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Zielsetzung und Aufgabenstellung	3
2 Grundlagen und Stand der Technik von Brennstoffzellen	5
2.1 Überblick	5
2.2 Anwendung von Festoxidbrennstoffzellen	6
2.3 Funktionsweise und thermodynamische Grundlagen von Festoxidbrennstoffzellen	7
2.3.1 Aufbau	8
2.3.2 Elektrochemische Zusammenhänge	11
2.4 Aufbau eines SOFC-Systems	16
2.4.1 Übersicht	16
2.4.2 Entschwefelung	18
2.4.3 Reformierung	19
2.4.4 Verbrennung	22
2.4.5 Kenn- und Bewertungsgrößen für SOFC-Systeme	22
2.5 Stand der Technik: Modellierung von SOFC-Systemen	29
2.5.1 Modelle in 0D	29
2.5.2 Modelle in 1D	30
2.5.3 Modelle in 2D	31
2.5.4 Modelle in 3D	32
2.5.5 Zusammenfassung	32

3	Modellierung des Systems	35
3.1	Aufbau des SOFC-Systems	35
3.2	Allgemeine Grundlagen zum entwickelten Simulationsmodell	37
3.2.1	Wesentliche Annahmen und Effekte im Modell	37
3.2.2	Verwendetes Modellierungswerkzeug	39
3.3	Allgemeine Struktur der Komponenten	40
3.4	Physikalische Berechnungsgrundlagen	45
3.4.1	Erhaltungssätze	45
3.4.2	Wärmeübergangsphänomene	48
3.4.3	Berechnung der thermodynamischen Größen und Stoffdaten	51
3.5	Modellierung der einzelnen Komponenten	53
3.5.1	Wärmeübertrager	53
3.5.2	Vorreformer	58
3.5.3	Nachbrenner	61
3.5.4	Stack	61
3.6	Regelung des Systems	73
3.7	Parametrierung und Validierung des Modells	74
3.7.1	Einfluss der Diskretisierung	75
3.7.2	Elektrochemisches Modell	80
3.7.3	Validierung des thermischen Verhaltens und der Reformierung	83
4	Leistungsskalierung von SOFC-Systemen	93
4.1	Limitierungen der Stackgröße	93
4.1.1	Begrenzung der Zellgröße	93
4.1.2	Grenzen hoher Zellzahl	94
4.1.3	Weitere Limitierungen	95
4.2	Möglichkeiten der Verschaltungen von Stacks	95
4.2.1	Parallele Zufuhr von Brenngas	96
4.2.2	Parallele Zufuhr von Brenngas mit Rezirkulation	99
4.2.3	Serielle Zufuhr von Brenngas	100
4.2.4	Variationen der Konzepte mit serieller Zufuhr von Brenngas	102
4.2.5	Kombination der Konzepte	105
4.2.6	Zusammenfassung der Konzepte der Stackverschaltungen	106
4.3	Untersuchung der Verschaltungen von Stacks	108
4.3.1	Vorgehensweise und Bewertungskriterien	109

4.3.2	Parallele Zufuhr von Brenngas	110
4.3.3	Parallele Zufuhr von Brenngas mit Rezirkulation des Anoden- abgases	111
4.3.4	Serielle Zufuhr von Brenngas	113
4.3.5	Variationen der Konzepte mit serieller Zufuhr von Brenngas und paralleler Zufuhr von Luft	120
4.3.6	Kombination der Konzepte für den Einsatz mehrerer Stacks .	129
4.4	Konzeptvergleich unter Betrachtung des maximalen elektrischen Wir- kungsgrades	133
4.5	Einflussparameter bei der parallelen Zufuhr von Brenngas	137
4.5.1	Ungleichverteilung der Fluide	137
4.5.2	Einfluss der Degradation auf die Lebensdauer der Stacks . . .	144
4.6	Teillastverhalten der Stacks	152
5	Analyse eines 10 kW-SOFC-Systems	155
5.1	Regressionsanalyse	155
5.2	Sensitivitätsanalyse für die Optimierung des Systems	158
5.2.1	Einfluss der Stacktemperatur auf das Betriebsverhalten	159
5.2.2	Verhalten des Systems in Abhängigkeit der elektrischen Leistung	173
6	Zusammenfassung und Ausblick	181
	Anhang	187
	Literaturverzeichnis	191

Symbolverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
a_{kat}	1	Aktivität des Katalysators
a_{ox}	1	Aktivität der oxidierten Form
a_{red}	1	Aktivität der reduzierten Form
A	m^2	Fläche
A_{akt}	m^2	Aktive Fläche
AU	1	Luftnutzungsgrad
c_p	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Spezifische Wärmekapazität
c_{pm}	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Molare spezifische Wärmekapazität
C_{Masse}	J K^{-1}	Wärmekapazität der thermischen Masse
$\dot{C}_p$	W K^{-1}	Wärmekapazitätsstrom
d_{as}	m	Außendurchmesser
d_{h}	m	Hydraulischer Durchmesser
d_{is}	m	Innendurchmesser
D^{an}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient an der Anode
D_{bin}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Koeffizient für binäre und Knudsen-Diffusion
$D_{\text{eff}}^{\text{an}}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Effektiver Diffusionskoeffizient an der Anode
e_{inj}	1	Eindüserate
E	J	Energie
E_{akt}	J mol^{-1}	Aktivierungsenergie
f_{min}	1	Relativer minimaler Fehler
F	C mol^{-1}	Faraday-Konstante ($F=96.485,3365 \text{ C mol}^{-1}$)
F_{form}	m	Formfaktor
FU_{Stack}	1	Gasausnutzungsgrad des Stacks
FU_{Sys}	1	Gasausnutzungsgrad des Systems

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
g	m s^{-2}	Erdbeschleunigung
G	J	Gibbs-Energie
$\dot{G}$	W	Strom der Gibbs-Energie
Δg^0	J mol^{-1}	Änderung der Gibbs-Energie bei Standardbedingungen
Gr	1	Grashof-Zahl
h	J mol^{-1}	Spezifische Enthalpie
h_{as}	$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient an der Außenseite einer Komponente
h_{is}	$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient an der Innenseite einer Komponente
Δh_E	m	Energiehöhendifferenz
H	J	Enthalpie
$\dot{H}$	W	Enthalpiestrom
$\Delta h_{\text{ads},k}$	J mol^{-1}	Adsorptionsenthalpie
$\dot{H}_{\text{chem}}$	W	Chemische Energie
$\dot{H}_{\text{th}}$	W	Thermische Energie
i	1	Diskretisierungsschritt
I	A	Strom
j	A m^{-2}	Stromdichte
j_0	A m^{-2}	Austauschstromdichte
$j_{\text{lim}}^{\text{an}}$	A m^{-2}	Grenzstromdichte an der Anode
$j_{\text{lim}}^{\text{ka}}$	A m^{-2}	Grenzstromdichte an der Kathode
$k_{\text{WÜ}}$	$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$	Wärmedurchgangskoeffizient
$K_{\text{ads},k}$	1 bzw. bar^{-1}	Adsorptionskonstante
K_{GG}	1 bzw. 1 bar^2	Gleichgewichtskonstante
L	m	Länge
L_{char}	m	Charakteristische Länge
L_{ges}	m	Gesamtlänge
L_{Zelle}	m	Länge der Zelle
LHV_{m}	J mol^{-1}	Heizwert (engl. <i>lower heating value</i>)
m	kg	Masse
$\dot{n}$	mol s^{-1}	Molenstrom
$\dot{n}_{\text{an,aus}}$	mol s^{-1}	Aus der Anode austretender Molenstrom

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
$\dot{n}_{\text{an,ein}}$	mol s^{-1}	In die Anode eintretender Molenstrom
$\dot{n}_{\text{C}}$	mol s^{-1}	Molenstrom an C-Atomen
$\dot{n}_{\text{Gas,Sys}}$	mol s^{-1}	Molenstrom von Brenngas ins System
$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,kond}}$	mol s^{-1}	Molenstrom von Kondensat am Systemaustritt
$\dot{n}_{\text{Luft,Sys}}$	mol s^{-1}	Molenstrom von Luft ins System
$\dot{n}_{\text{Luft,Sys}}^{\text{max}}$	mol s^{-1}	Maximaler Molenstrom von Luft ins System
$\dot{n}_{\text{Luft,Sys}}^{\text{min}}$	mol s^{-1}	Minimaler Molenstrom von Luft ins System
$\dot{n}_{\text{O}}$	mol s^{-1}	Molenstrom an O-Atomen
$\dot{n}_{\text{O}_2,\text{ist}}$	mol s^{-1}	Vorhandener Sauerstoff-Molenstrom im Abgas
$\dot{n}_{\text{O}_2,\text{sol}}$	mol s^{-1}	Sauerstoff-Molenstrom im Abgas, der für eine vollständige Verbrennung benötigt wird
$\dot{n}_{\text{rez}}$	mol s^{-1}	Rezirkulierter Molenstrom
N_{exp}	1	Anzahl an durchgeführten Experimenten
N_{e^-}	1	Anzahl an übertragenen Elektronen
N_{D}	1	Anzahl an Diskretisierungsschritten
$N_{k,\text{C}}$	1	Anzahl an C-Atomen der Komponente k
N_{k,e^-}	1	Anzahl an übertragenen Elektronen der Komponente k
N_{Rn}	1	Anzahl an Röhrchen
N_{Stack}	1	Anzahl an Stacks
N_{Zelle}	1	Anzahl an Zellen
Nu	1	Nusselt-Zahl
Nu_{as}	1	Nusselt-Zahl für freie Konvektion
Nu_{is}	1	Nusselt-Zahl für erzwungene Konvektion
O/C	1	Verhältnis von Sauerstoff- zu Kohlenstoffatomen
p	Pa	Druck
p_k	Pa	Partialdruck der Komponente k
p_{sat}	Pa	Sättigungsdampfdruck
p_{Umg}	Pa	Umgebungsdruck
Δp_{Luft}	Pa	Druckverlust über die Luftseite im System
P_{AC}	W	AC-Leistung
P_{DC}	W	DC-Leistung
P_{Gb}	W	Gebläseleistung
P_{inv}	W	Verlustleistung des Wechselrichters

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
$P_{\max}$	W	Maximal mögliche Leistung
Pr	1	Prandtl-Zahl
Q	J	Wärme
$\dot{Q}$	W	Wärmestrom
$\dot{Q}_{\text{AGP}}$	W	Wärmeverlust des Anodengasprozessors
$\dot{Q}_{\text{KGP}}$	W	Wärmeverlust des Kathodengasprozessors
$\dot{Q}_{\text{Rohr}}$	W	Wärmeverlust der Rohrleitungen
$\dot{Q}_{\text{Stack}}$	W	Wärmeverlust des Stacks
$\dot{Q}_{\text{th}}$	W	Auskoppelbarer Wärmestrom
r_{deg}	s^{-1}	Degradationsrate
r_{deg}^*	s^{-1}	Modifizierte Degradationsrate
r_{rez}	1	Rezirkulationsrate
$r_{\text{rez}}^{\text{opt}}$	1	Optimale Rezirkulationsrate
R	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Universelle Gaskonstante ($R=8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
R^2	1	Bestimmtheitsmaß
Re	1	Reynolds-Zahl
S	J K^{-1}	Entropie
$\dot{S}$	W K^{-1}	Entropiestrom
S_{Gas}	1	Standardabweichung von Gas
S_{Luft}	1	Standardabweichung von Luft
S/C	1	Verhältnis von Wasserdampf zu Kohlenstoffatomen
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
T_{ist}	K	Istwert der Temperatur
T_{mittel}	K	Mittlere Stacktemperatur
T_{max}	K	Maximale Stacktemperatur
T_{ref}	K	Referenztemperatur
T_{sat}	K	Taupunkttemperatur
T_{soll}	K	Sollwert der Temperatur
T_{Umg}	K	Temperatur der Umgebung
T_{W}	K	Temperatur der thermischen Masse
u	m	Umfang
U	V	Spannung

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
U	J	Innere Energie
U_0	V	Theoretische Spannung
U_{Nernst}	V	Nernst-Spannung
U_{Zelle}	V	Zellspannung
$U_{\text{Zelle}}^{\text{deg}}$	V	Degradierte Zellspannung
ΔU_{akt}	V	Aktivierungsspannungsverlust
$\Delta U_{\text{akt}}^{\text{deg}}$	V	Modifizierter Aktivierungsspannungsverlust durch Degradation
ΔU_{konz}	V	Konzentrationsspannungsverlust
ΔU_{ohm}	V	Ohmscher Spannungsverlust
$\Delta U_{\text{ohm}}^{\text{deg}}$	V	Modifizierter ohmscher Spannungsverlust durch Degradation
v	m s^{-1}	Geschwindigkeit
V	m^3	Volumen
$\dot{V}_{\text{Gas}}^{\text{Norm}}$	Nl min^{-1}	Normvolumenstrom des Gases
$\dot{V}_{\text{ist}}$	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	Tatsächlicher Volumenstrom
$\dot{V}_{\text{max}}$	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	Maximaler Volumenstrom
W	J	Arbeit
x_k	1	Molenbruch der Komponente k
X	1	Koordinate für die Strömungsrichtung
y	-	Ausgangsgröße
z	m	geodätische Höhe
z_k	-	Regressorvariable
Z_{el}	Ω	Elektrischer Widerstand gegen den Elektronenfluss
Z_{ion}	Ω	Elektrischer Widerstand gegen den Ionenfluss
Z_{ks}	Ω	Elektrischer Widerstand der Kontaktschicht
Z_{ohm}	Ω	Elektrischer ohmscher Widerstand

Griechische Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
α	1	Ladungsübergangskoeffizient
α_{eff}	1	Effektiver Ladungsübergangskoeffizient
β	K^{-1}	Wärmeausdehnungskoeffizient
γ^{an}	A m^{-2}	Frequenzfaktor an der Anode
γ^{ka}	A m^{-2}	Frequenzfaktor an der Kathode
δ^{an}	m	Dicke der Anode
δ^{elt}	m	Dicke des Elektrolyts
δ^{ik}	m	Dicke des Interkonnektors
δ^{ka}	m	Dicke der Kathode
δ_{W}	m	Dicke der Wand
δ_{WD}	m	Dicke der Wärmedämmung
ε^{an}	1	Porosität der Anode
ε^{ka}	1	Porosität der Kathode
ζ	1	Druckverlustbeiwert
η_{AC}	1	Elektrischer AC-Wirkungsgrad
η_{DC}	1	Elektrischer DC-Wirkungsgrad
η_{el}	1	Elektrischer Wirkungsgrad
η_{ges}	1	Gesamtwirkungsgrad
η_{isen}	1	Isentroper Verdichterwirkungsgrad
η_{th}	1	Thermischer Wirkungsgrad
ϑ	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
Θ	1	Dimensionslose Temperatur
λ_{Luft}	1	Luftzahl bei der Verbrennung
λ_{Rohr}	1	Rohrreibungszahl
$\lambda_{\text{Rohr,lam}}$	1	Rohrreibungszahl im laminaren Bereich
$\lambda_{\text{Rohr,tur}}$	1	Rohrreibungszahl im turbulenten Bereich
$\lambda_{\text{WL,fl}}$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit des Fluids
$\lambda_{\text{WL,Masse}}$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit der thermischen Masse
$\lambda_{\text{WL,WD}}$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit der Wärmedämmung
μ_{fl}	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$	Dynamische Viskosität des Fluids
μ	J mol^{-1}	Chemisches Potential

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
ν	1	Stöchiometrische Koeffizienten der chemischen Reaktion
ξ	mol s^{-1}	Geschwindigkeit der chemischen Reaktion
ξ_{el}	mol s^{-1}	Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion
ρ	kg m^{-3}	Dichte
σ^{an}	S m^{-1}	Leitfähigkeit der Anode
σ^{elt}	S m^{-1}	Leitfähigkeit des Elektrolyts
σ^{ik}	S m^{-1}	Leitfähigkeit des Interkonnektors
σ^{ka}	S m^{-1}	Leitfähigkeit der Kathode
σ_{th}	S m^{-1}	Theoretische Leitfähigkeit
τ^{an}	1	Tortuosität der Anode
χ	1	Summe der übertragenen Elektronen eines Gemisches aus k Komponenten
φ	1	Anteil des Fluidstromes bei einer Ungleichverteilung

Abkürzungen

Formelzeichen	Bedeutung
AC	Wechselstrom (engl. <i>alternating current</i>)
AFC	Alkalische Brennstoffzelle (engl. <i>alkaline fuel cell</i>)
AGP	Anodengasprozessor
ASC	Anodengestützte Zelle (engl. <i>anode-supported cell</i>)
ATR	Autotherme Reformierung
BoP	Peripherie der Komponenten im System (engl. <i>balance of plant</i>)
CFCL	Ceramic Fuel Cells
CFD	Numerische Strömungsmechanik (engl. <i>computational fluid dynamics</i>)
CPOX	Katalytische partielle Oxidation (engl. <i>catalytical partial oxidation</i>)
CSC	Kathodengestützte Zelle (engl. <i>cathode-supported cell</i>)

Formelzeichen	Bedeutung
CSTR	Kontinuierlich durchmischter Rührkesselreaktor (engl. <i>continuous stirred tank reactor</i>)
D	Dimension
DC	Gleichstrom (engl. <i>direct current</i>)
EES	Software <i>Engineering Equation Solver</i>
ESC	Elektrolytgestützte Zelle (engl. <i>electrolyte-supported cell</i>)
FEM	Finite-Elemente-Methode
GuD	Gas und Dampf
HHV	Brennwert (engl. <i>higher heating value</i>)
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
KGP	Kathodengasprozessor
LSCF	Strontium-dotiertes Lanthan-Kobalt-Ferrit
LSM	Strontium-dotiertes Lanthan-Manganat
MCFC	Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (engl. <i>molton carbon fuel cell</i>)
MSC	Interkonnektorgestützte Zelle (engl. <i>metal-supported cell</i>)
PAFC	Phosphorsäurebrennstoffzelle (engl. <i>phosphoric acid fuel cell</i>)
PEMFC	Protonenaustauschmembranbrennstoffzelle (engl. <i>proton exchange membrane fuel cell</i>)
PEN	Positive Elektrode - Elektrolyt - Negative Elektrode
PID	Proportional-Integral-Differential (Reglertyp)
POX	Partielle Oxidation
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (engl. <i>solid oxide fuel cell</i>)
SR	Dampfreformierung (engl. <i>steam reforming</i>)
TPB	Dreiphasengrenze (engl. <i>triple-phase boundary</i>)
WÜ	Wärmeübertrager bzw. Wärmeübertragung
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid
ZK	Zwischenkühlung

Kurzfassung

Durch den Einsatz von Systemen mit Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) können sehr hohe elektrische Wirkungsgrade erzielt werden, weshalb sie sich optimal für die dezentrale Energieversorgung eignen. Um Anlagen im Bereich größerer Leistungsklassen $>10 \text{ kW}_{\text{el}}$ zu realisieren, müssen mehrere Stacks verwendet werden, da die Größe eines Einzelstacks durch verschiedene physikalische Limitierungen begrenzt ist. Für die gas- und luftseitige Zufuhr der Fluide und die Durchströmung der SOFC-Stacks gibt es verschiedene Möglichkeiten, die in dieser Arbeit vorgestellt und nach verschiedenen Bewertungskriterien evaluiert werden, um optimale Parameter für den Betrieb bezüglich elektrischem Wirkungsgrad und der Gesamtleistung zu erzielen.

Mit Hilfe von multiphysikalischer Modellierung wurde ein dynamisches, thermisches Quasi-2D-Modell mit einer Diskretisierung in Strömungsrichtung aufgebaut, um ein detailliertes Systemverständnis durch die Betrachtung von Temperatur- und Konzentrationsverteilungen zu erhalten. Das thermische und elektrochemische Verhalten des Modells wurde mit experimentellen Messdaten parametrisiert und validiert.

Unter Verwendung dieses Simulationsmodells wurden verschiedene Konzepte zur Leistungsskalierung untersucht. Der Einsatz einer Anodenabgasrezirkulation bei der parallelen Durchströmung der Stacks führt zu sehr hohen elektrischen Wirkungsgraden. Durch die serielle Gasführung konnte in der Simulation eine weitere Steigerung des Wirkungsgrades erzielt werden. Zusätzlich wurde das Konzept mit paralleler Gas- und Luftzufuhr bezüglich einer schnellen Dynamik im Teillastbetrieb und der Ungleichverteilung von Gas und Luft auf die Stacks untersucht. Auch die Lebensdauerbetrachtung des Systems war Bestandteil dieser Arbeit.

Des Weiteren wurde mit Hilfe der Simulationsdaten ein Regressionsmodell entwickelt, um eine Sensitivitätsanalyse verschiedener Betriebsparameter des SOFC-Systems in Abhängigkeit der Stacktemperatur und der Leistungsmodulierung durchzuführen. Um einen maximalen elektrischen Wirkungsgrad zu erzielen, ist eine hohe Rezirkulationsrate erforderlich, da dies zu einer hohen Gasausnutzung des Systems führt. Für das

Erreichen eines möglichst hohen Gesamtwirkungsgrades hingegen ist eine geringe Rezirkulationsrate zu wählen, um eine hohe Gasausnutzung des Stacks und eine Verringerung der thermischen Verluste des Systems zu erhalten. Es wurde für verschiedene charakteristische Kenngrößen des Stacks ein Betriebsbereich abgeleitet, in dem der maximale elektrische Wirkungsgrad dargestellt werden kann.

Mit diesen Erkenntnissen kann der Systembetrieb geeignet angepasst werden, um maximale elektrische Wirkungsgrade zu erzielen.

Abstract

Combined heat and power generation (CHP) based on solid oxide fuel cells (SOFC) is a promising technology to achieve high electrical efficiencies. Thus they are suitable for decentralized power production. Since the size of a single stack is limited due to different physical restrictions, SOFC systems in the power range of $>10 \text{ kW}_{\text{el}}$ can only be realized by using multiple stacks. There are different possibilities to connect the stacks regarding fuel and air supply, which are presented in this work and evaluated by using different criteria. The target is to achieve optimal operating parameters concerning electrical efficiency and total power generation.

With the use of multiphysical modelling, a dynamical thermal quasi-2D model with discretisation in flow direction was developed to gain a detailed knowledge on the system behaviour regarding temperature and concentration distribution. The model is parameterized and validated with experimental data for the electrochemical and thermal behaviour.

Different concepts for the power scale up were investigated with this model. In the case of parallel flow through the stacks, the use of an anode offgas recycle loop shows high electrical efficiencies. A serial flow configuration of fuel increases the electrical efficiency further. Additionally, different evaluations of the parallel flow of the fluids through the stack concerning fast dynamical behaviour and modulation operation was carried out. Also the influence of a maldistribution of fuel and air on the stacks was tested. Another important issue was the investigation of the degradation behaviour of the stack and the influence on the system lifetime.

Furthermore, a regression model was developed by using the simulation data to carry out a sensitivity analysis of different operating conditions of the SOFC-system in dependence of the stack temperature and the power modulation. If a maximum electrical efficiency is desired, a high recirculation rate should be applied to gain a high fuel utilization of the system. On the other side, if a high total efficiency is required, a low recirculation rate is necessary to achieve a high fuel utilization of the stack

and to minimize the thermal losses of the system. Furthermore, an operation area for the maximum electrical efficiency has been identified under consideration of different characteristic values of the stack.

With these findings, the system operation can be adapted to achieve maximum electrical efficiency.

1 Einleitung

1.1 Motivation

In konventionellen GuD-Kraftwerken kann Strom mit einem Wirkungsgrad von über 55 % erzeugt werden [1, 2]. Die Wärme gelangt ungenutzt mit dem Abgas in die Atmosphäre. Ein höherer Gesamtwirkungsgrad und eine verbesserte Primärenergienutzung kann durch Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlagen (KWK) erreicht werden. Hierunter versteht man die dezentrale Erzeugung von Strom bei gleichzeitiger Nutzung der dabei entstehenden Abwärme. In diesen Anlagen kann die Abwärme in der Nähe des Produktionsortes genutzt werden, beispielsweise in Wohngebäuden, Kleingewerben oder in Form von Prozesswärme. Der erzeugte Strom kann sowohl zur Eigennutzung als auch zur Einspeisung ins Netz verwendet werden. In Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlagen können Gesamtwirkungsgrade bis zu 90 % erreicht werden. Der Vergleich zwischen dem Energieeinsatz bei zentraler und dezentraler Strom- und Wärmeerzeugung ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

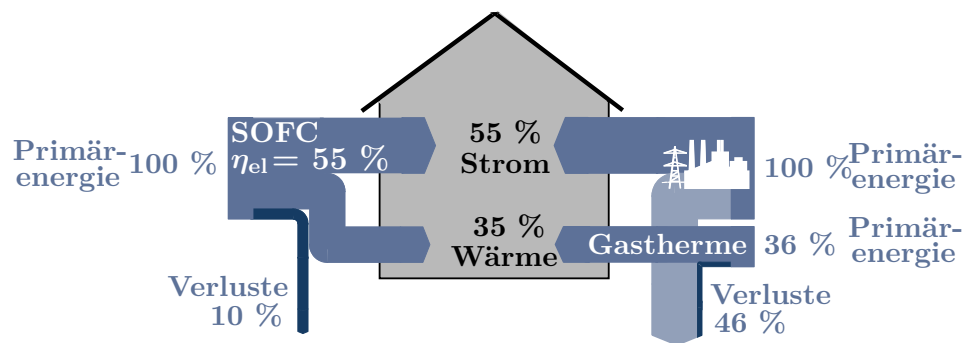


Abbildung 1.1: Vergleich der Energieflüsse zwischen konventioneller Stromerzeugung in Kraftwerken und Wärmeerzeugung mit Gastherme und Systemen für die Kraft-Wärme-Kopplung basierend auf Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) unter Verwendung des Brennstoffs Erdgas - alle Prozentwerte sind bezogen auf den Primärenergieeinsatz zur Stromerzeugung

Um den Einsatz von Primärenergie und die Entstehung der CO₂-Emissionen zu senken und damit die Energieeffizienz zu erhöhen, soll der Anteil des Stroms in Deutschland, der durch Kraft-Wärme-Kopplung erzeugt wird, im Jahr 2020 auf über 25 % gesteigert werden [3]. Hierfür können Hochtemperaturbrennstoffzellen auf Basis eines Festoxid-elektrolyten (engl. *solid oxide fuel cell*, kurz SOFC) eingesetzt werden. Seit Ende des Jahres 2011 hat der Hersteller Ceramic Fuel Cells (CFCL) in Deutschland das erste Brennstoffzellengerät in der Leistungsklasse von 1,5 kW_{el} für den Endkunden auf den Markt gebracht [4].

Für die Bewertung der Wirtschaftlichkeit einer Anlage können die Stromgestehungskosten betrachtet werden. Unter Stromgestehungskosten versteht man die Kosten, die für die Energieumwandlung einer Energieform in elektrischen Strom erforderlich sind. Sind diese niedriger als die Strombezugskosten aus dem Netz, ist ein wirtschaftlicher Betrieb möglich. Für ein konventionelles Blockheizkraftwerk reduzierten sich beispielsweise die betriebswirtschaftlichen Stromgestehungskosten mit KWK-Zuschlag bei einem Volllastbetrieb von 7000 Stunden im Jahr 2013 von 8 ct/kWh bei einem System mit 50 kW elektrischer Leistung auf 4,4 ct/kWh bei 500 kW elektrischer Leistung beziehungsweise 3 ct/kWh bei 2 MW elektrischer Leistung [5]. Die spezifischen Stromgestehungskosten nehmen mit höherer Leistung ab, da die spezifischen Investitionskosten geringer werden. Aus diesem Grund wird der Einsatz der SOFC auch bei größeren Leistungen angestrebt [6]. Im Bereich größerer Leistungen vertreibt die amerikanische Firma Bloom Energy seit dem Jahr 2008 Brennstoffzellensysteme mit 200 kW_{el} [7].

Für den Einsatz bei kleineren Leistungsklassen (µKWK) wird in der Regel ein Einzelstack für die Erzeugung elektrischer Leistung verwendet. Um die Leistung von KWK-Anlagen zu erhöhen, gibt es entweder die Möglichkeit, größere Brennstoffzellenstacks mit höherer Leistung zu verwenden oder mehrere kleine Stacks miteinander gasseitig und elektrisch zu verschalten. Da das Ausfallrisiko eines Stacks mit der Anzahl der Zellen und der Zellfläche steigt, versuchen Hersteller zur Erhöhung der Leistung mehrere Stacks zu verwenden, anstatt Zellzahl oder -fläche zu vergrößern [8]. Hierbei gibt es zwei Herausforderungen: Die gasseitige Verschaltung zum Erreichen eines möglichst hohen elektrischen Wirkungsgrades und die elektrische Verschaltung der Stacks. In dieser Arbeit werden verschiedene Möglichkeiten für die brenn- und luftseitige Durchströmung von SOFC-Stacks analysiert und die Konzepte nach verschiedenen

Bewertungskriterien evaluiert, um optimale Parameter für den elektrischen Wirkungsgrad und die Gesamtleistung zu erzielen.

1.2 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein in Strömungsrichtung diskretisiertes physikalisches Simulationsmodell zu entwickeln, mit dem optimale Systemparameter für einen maximalen Wirkungsgrad innerhalb der Betriebsgrenzen identifiziert werden können. Ein weiterer Fokus dieser Arbeit ist die Untersuchung verschiedener Möglichkeiten zur Verschaltung von Stacks und die quantitative Bewertung dieser Konzepte.

In Kapitel 2 werden zunächst die Grundlagen der SOFC-Technologie und der Stand der Technik der Modellierung von SOFC-Systemen vorgestellt.

Anschließend wird der detaillierte Aufbau des Simulationsmodells in Kapitel 3 beschrieben. Um optimale elektrische Wirkungsgrade bei verschiedenen Betriebsbedingungen zu erzielen, ist es wichtig, ein genaues Verständnis vom Verhalten der Komponenten unter Betrachtung von Temperatur und Konzentrationsverteilungen in diesem komplexen System zu erhalten. Der Aufbau eines thermischen Modells mit einer Diskretisierung in Strömungsrichtung soll zu einem guten Systemverständnis führen und dabei helfen, die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten im SOFC-System zu verstehen. Durch die Analyse der Stoff- und Wärmeströme werden die Interaktionen auf Systemebene charakterisiert. Die Elektrochemie des Simulationsmodells wird mit experimentellen Daten für die UI -Kennlinie parametrisiert und validiert. Zudem findet ein Vergleich mit experimentellen Daten in verschiedenen Betriebspunkten statt, um das thermische Verhalten des Systems zu validieren. Die Druckverluste werden ebenfalls mit Messdaten abgeglichen.

Der Stand der Technik zur Skalierbarkeit von SOFC-Systemen wird in Kapitel 4 vorgestellt und anschließend werden verschiedene Stack-Konfigurationen mit Hilfe des entwickelten Simulationsmodells zum Erreichen höherer Leistungen untersucht. Die Bewertung erfolgt anhand verschiedener Kriterien, die zum einen die Effizienz und die elektrische Leistung der Verschaltungsvarianten miteinander vergleicht, zum anderen aber auch durch einen vereinfachten Ansatz die Robustheit des Systems bezogen auf die Lebensdauer der Stacks und eine Ungleichverteilung der Fluide betrachtet.

In Kapitel 5 wird die energetische Analyse des Gesamtsystems mit der Identifikation von Optimierungspotentialen unter verschiedenen Bewertungskriterien vorgestellt. Für ein SOFC-System mit einer parallelen Durchströmung der Stacks mit Anodenabgasrezirkulation (Stand der Technik) werden auf der einen Seite die Ergebnisse für Lebensdauer und Leistung in Abhängigkeit der Temperatur und des Stroms für verschiedene Betriebszustände des Systems vorgestellt. Auf der anderen Seite wird untersucht, ob trotz der thermisch bereits sehr guten Integration der Komponenten die thermischen Verluste durch eine Verbesserung der Wärmedämmung minimiert werden können. Zusätzlich wird untersucht, welchen Einfluss die Betriebsbedingungen auf die physikalischen Größen und damit auf den elektrischen und den Gesamtwirkungsgrad haben.

2 Grundlagen und Stand der Technik von Brennstoffzellen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen einer Festoxidbrennstoffzelle und eine mögliche Integration der SOFC ins Gesamtsystem vorgestellt. Des Weiteren werden relevante Kenn- und Bewertungsgrößen für die einzelnen Komponenten und das Gesamtsystem definiert. Abschließend wird der Stand der Technik zur Modellierung von Brennstoffzellen und SOFC-Systemen dargestellt.

2.1 Überblick

Allen Brennstoffzellen ist gemeinsam, dass sie die chemische Energie eines Brennstoffs elektrochemisch in elektrische Energie umwandeln. Eine Einteilung der Brennstoffzellen erfolgt meist in Abhängigkeit des verwendeten Elektrolyten [9]. Dieser bestimmt auch den Temperaturbereich, in dem die Brennstoffzelle betrieben werden muss. Eine Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellentypen ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

Die alkalische Brennstoffzelle (engl. *alkaline fuel cell*, kurz AFC) und die Protonenaustauschmembranbrennstoffzelle (engl. *polymer exchange membrane fuel cell*, kurz PEMFC) arbeiten bei niedrigen Temperaturen und wurden hauptsächlich für den mobilen Einsatz wie beispielsweise in der Elektromobilität, der Raumfahrt oder beim Militär entwickelt. Für höhere Temperaturen bis 200 °C können Phosphorsäurebrennstoffzellen (engl. *phosphoric acid fuel cell*, kurz PAFC) eingesetzt werden. Im Hochtemperaturbereich ab 650 °C folgen dann die Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (engl. *molten carbon fuel cell*, kurz MCFC) und die Festoxidbrennstoffzelle. Die drei letztgenannten Brennstoffzellen sind ursprünglich für den stationären Einsatz als Blockheizkraftwerke zur Kraft-Wärme-Kopplung gedacht [11].

Tabelle 2.1: Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellenarten, basierend auf EG&G Technical Services [9], Friedrich [10]

Typ	Elektrolyt	Betriebs- temperatur	Reaktant	Mobiles Ion	η_{el}^1
AFC	Kalilauge	65 - 220 °C	H ₂	OH ⁻	60 %
PAFC	Phosphorsäure	205 °C	H ₂	H ⁺	55 % (40 %)
PEMFC	Polymermembran	40 - 80 °C	H ₂	H ⁺	60 % (40 %)
MCFC	Karbonatschmelze	650 °C	H ₂ , CO, CH ₄	CO ₃ ²⁻	65 % (50 %)
SOFC	Festoxidkeramik	600 - 1000 °C	H ₂ , CO, CH ₄	O ²⁻	65 % (55 %)

¹ Der elektrische Wirkungsgrad wird auf den Heizwert bezogen. Der Wert in Klammern bezieht sich auf den Systemwirkungsgrad.

2.2 Anwendung von Festoxidbrennstoffzellen

SOFC-Systeme werden in verschiedenen Leistungsklassen für stationäre und mobile Anwendungen entwickelt. In Leistungsbereichen unterhalb von 1 kW werden sie als Batterieersatz oder für tragbare militärische Anwendungen eingesetzt. Oberhalb dieses Bereichs findet ein Einsatz von SOFC für Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen in Wohngebäuden und als Bordstromversorgung in Fahrzeugen, beispielsweise in Lastkraftwagen, statt. Ab einer Leistung von 10 kW finden SOFC-Systeme weitgehend Einsatz im Bereich von Wohnsiedlungen, Gewerbe und Industrie. Einsatzgebiete oberhalb von 1 MW sind zentrale Großkraftwerke mit Gasturbinenkopplung [12].

Vorteile

Festoxidbrennstoffzellen bieten viele Vorteile gegenüber anderen Brennstoffzellentypen. Da sie aus einem festen Elektrolyten aufgebaut sind, gibt es die Möglichkeit, verschiedene Ausführungsformen der Zellen zu realisieren: planar, tubular oder monolithisch. Sie zeigen eine schnelle Kinetik der chemischen Reaktionen und eine hohe Brennstoffflexibilität im Vergleich zu anderen Brennstoffzellen. Neben Wasserstoff kann der Anode auch direkt Methan oder Kohlenmonoxid als Brennstoff zugeführt werden. Dadurch können systemseitig hohe elektrische Wirkungsgrade bis zu 55 % erreicht werden [10]. Als Katalysator findet häufig Nickel Einsatz, wodurch auf den Einsatz kostenintensiver Katalysatoren wie beispielsweise Platin verzichtet werden

kann. Ein weiterer Vorteil ist, dass durch die exotherme elektrochemische Reaktion im Stack Abwärme mit einem hohen Temperaturniveau zur Verfügung gestellt wird [9]. Im Betrieb treten zudem geringe CO-, NO_x- und Geräuschemissionen auf. Da das System wenig bewegte Teile enthält, ist der Wartungsaufwand gering. Allgemein sind Brennstoffzellen einfach modulierbar und können in verschiedenen Leistungsbereichen eingesetzt werden.

Nachteile

Aufgrund des hohen Temperaturniveaus von Festoxidbrennstoffzellen ist es wichtig, die Ausdehnungskoeffizienten der unterschiedlichen Materialien der einzelnen Schichten der Zelle und ihrer Dichtung aufeinander abzustimmen. Ansonsten können hohe Thermospannungen auftreten [9]. Eine ungeeignete Wahl der Materialien kann zu langen Aufwärm- beziehungsweise Abkühlphasen führen. Jede große Temperaturänderung, vor allem beim Aufwärmen oder Abkühlen der SOFC, ist für die Brennstoffzelle ein thermischer Zyklus. Als Folge hiervon kann die Haftung der einzelnen Schichten im Laufe der Zeit abnehmen [13]. Auch ein optimaler Herstellungsprozess der Zellen ist für die Lebensdauer sehr wichtig. Zusätzlich ist bei der Materialauswahl auf die Hochtemperaturkorrosion der Metalle zu achten, damit es im metallischen Interkonnektor nicht zu Materialschäden kommen kann. Ein weiterer Nachteil bei der SOFC ist die Redox-Empfindlichkeit [9]. Der Redox-Zyklus beschreibt die Kombination aus Reduktion und Reoxidation des Nickels im Substrat und in der Anode. Die Reduktion von Nickeloxid zu Nickel tritt bei der Inbetriebnahme des Stacks auf. Zu einer Reoxidation des Nickels in der Anode kann es durch Einleiten von Luft oder einer fehlenden Brenngaszufuhr bei einer Fehlfunktion im Systembetrieb kommen. Diese kann zu Rissbildung und dem Versagen des Stacks führen [14]. Aus diesen Gründen ist es wichtig, sowohl Thermo- als auch Redoxzyklen zu minimieren.

2.3 Funktionsweise und thermodynamische Grundlagen von Festoxidbrennstoffzellen

Die Funktionsweise der SOFC ist in Abbildung 2.1 dargestellt. An der Kathode wird Luft zugeführt, an der Anode Brennstoff. Der Sauerstoff wird an der Kathode zu Sauerstoffionen reduziert (Gl. 2.1), die dann getrieben durch das elektrochemische

Potential durch den Elektrolyt zur Anode wandern. An der Anode wird Wasserstoff oxidiert, wodurch Elektronen frei werden. Schließlich reagieren die Sauerstoffionen mit den Wasserstoffionen elektrochemisch zu Wasserdampf (Gl. 2.2).

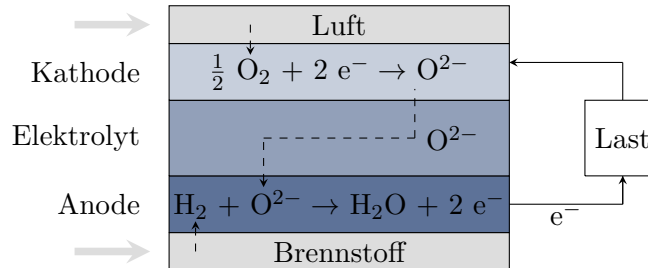
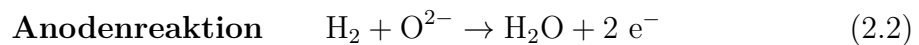
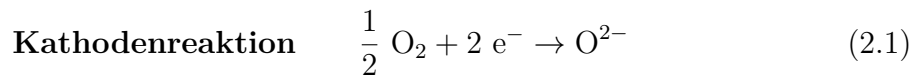


Abbildung 2.1: Funktionsweise einer SOFC



Die frei gewordenen Elektronen wandern über den äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode. Durch die elektrochemischen Reaktionen in der SOFC wird die chemische Energie des Brennstoffs direkt in elektrische Energie und Wärme gewandelt.

2.3.1 Aufbau

Bestandteile einer Brennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle besteht aus einem Interkonnektor, den beiden Elektroden Anode und Kathode und dem Elektrolyt. Um ein möglichst großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zu erreichen, werden häufig planare Strukturen der Brennstoffzelle eingesetzt [15]. Planare Zellen zeichnen sich dadurch aus, dass die einzelnen Komponenten flach aufeinander geschichtet werden und durch die Interkonnektoren getrennt sind. Der Interkonnektor enthält auch die Kanäle für das Anodengas und die Kathodenluft. Bei tubularen Strukturen sind im Gegensatz dazu die einzelnen Schichten zylinderförmig um eine Röhre angeordnet, wobei meist das innere Rohr luftdurchströmt wird und als Kathode dient und die äußere Ummantelung als Anode. Über die Interkonnektoren kann die elektrische Verbindung der Zellen miteinander erfolgen. Tubulare Zellen sind stabiler gegen thermische und mechanische Beanspruchung, aber dafür

kostenintensiver in der Herstellung als planare Zellen. Ein weiterer Vorteil von planaren Zellen ist die höhere Leistungsdichte gegenüber tubularen Zellen, da geringere ohmsche Verluste auftreten. Das Abdichten entlang der Zelle gegen Gasaustritt gilt als Herausforderung bei der planaren Technologie [12].

Einteilung der Brennstoffzellen

Weiter werden Brennstoffzellen nach ihrer tragenden Schicht in verschiedene Typen eingeteilt. Abbildung 2.2 zeigt eine Übersicht über die einzelnen Trägerschichtarten von Brennstoffzellen.

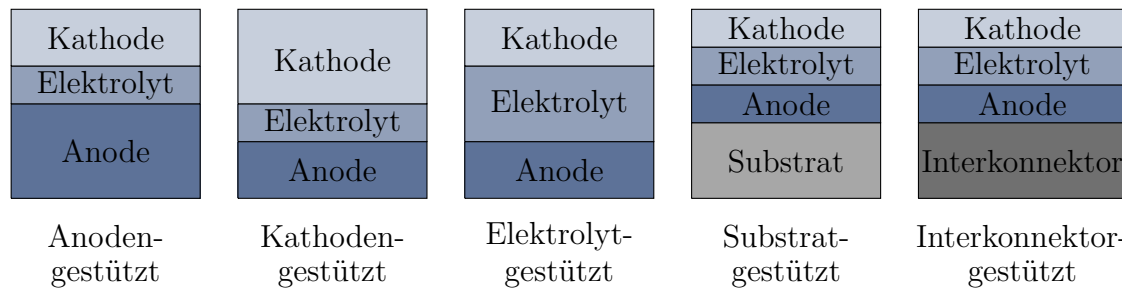


Abbildung 2.2: Übersicht über die verschiedenen Trägerschichten, basierend auf [16]

Man benötigt für die elektrochemische Reaktion lediglich aktive Schichtdicken von 10–20 µm [16]. In Abhängigkeit der eingesetzten Trägerschicht der Brennstoffzelle, unterscheidet man zwischen anodengestützten (engl. *anode-supported cell*, kurz ASC), kathodengestützten (engl. *cathode-supported cell*, kurz CSC), elektrolytgestützten (engl. *electrolyte-supported cell*, kurz ESC), substratgestützten und interkonnektorgestützten Zellen (engl. *metal-supported cell*, kurz MSC). Ein großer Nachteil von ESC ist, dass der Elektrolyt aufgrund seiner tragenden Funktion eine hohe Dicke hat und zu einem großen ohmschen Widerstand führt. Dadurch werden hohe Betriebstemperaturen benötigt. Bei CSC ist der wesentliche Nachteil, dass sie eine niedrigere Leitfähigkeit haben und aufgrund der dicken Kathode Massentransportlimitierungen und dadurch hohe Konzentrationspolarisationen auftreten [12]. Metallgestützte Zellen können die Nachteile der Massentransportlimitierung und den Einsatz teurer keramischer Materialien kompensieren. Die Herausforderung hierbei ist, eine Herstellung der Zellen ohne Deformation und unerwünschte Reaktionen beim Herstellprozess durch eine geeignete Materialauswahl zu erreichen [9]. Bei substratgestützten Zellen entsteht durch die Kombination von neuen Materialien eine höhere Komplexität [12]. Häufig werden

daher anodengestützte Zellen eingesetzt. Jede der eingesetzten Schichten in Abbildung 2.2 muss spezifische Anforderungen erfüllen. Es gibt typische Materialien, die für Elektroden, Interkonnektor und Elektrolyt verwendet werden.

Anode

Die meisten Elektrodenstrukturen basieren auf einem Doppelschicht-Prinzip:

- Eine dünne katalytisch aktive Funktionsschicht im Bereich von 10 - 30 μm , die direkt auf den Elektrolyten aufgebracht wird.
- Eine dickere Trägerschicht im Bereich von 100 μm bis 2 mm, die als mechanischer Stabilisator und Schutz der Katalysatorschicht eingesetzt wird.

Das eingesetzte Material für die Anode muss porös sein, um einen maximalen Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt bei gleichzeitig guter Durchlässigkeit für den Massentransport der Reaktionsgase zu ermöglichen [15]. Die Anode muss sowohl ionen- als auch elektronenleitend sein. Sie besteht meist aus einer Mischung einer Keramik und eines Metalls, kurz Cermet. Als metallischer Stoff wird Nickel eingesetzt, da es eine hohe elektrische Leitfähigkeit und Stabilität bei den vorherrschenden chemischen Bedingungen hat. Zusätzlich kann Nickel als Katalysator für die interne Reformierung von Methan an der Anode wirken. Die Nickelpartikel werden in die poröse Struktur des keramischen Yttrium-stabilisierten Zirkonoxids (YSZ) eingebettet. YSZ hemmt das Sintern der Nickelpartikel und trägt durch seinen dem Elektrolyt ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zur Vermeidung thermisch induzierter mechanischer Spannungen innerhalb des Schichtverbunds bei [12].

Kathode

Als Kathodenmaterial werden häufig gemischt ionen- und elektronenleitende Stoffe eingesetzt. Die Kathode muss ebenfalls porös und katalytisch aktiv für die Sauerstoffselektion sein. Hierfür werden elektronenleitende Oxide oder eine Kombination aus einer elektronen- und ionenleitenden Keramik eingesetzt. Häufig wird strontium-dotiertes Lanthan-Manganat (LSM) oder strontium-dotiertes Lanthan-Kobalt-Ferrit (LSCF) verwendet [12]. LSM zeigt neben seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit und katalytischen Aktivität auch eine hohe physikalische und chemische Stabilität. Das

Material LSCF wird im Bereich der SOFC in reduzierten Temperaturbereichen eingesetzt [15].

Elektrolyt

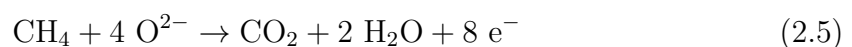
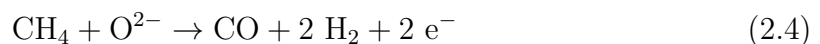
Für den Elektrolyten wird als Material meist YSZ, eine Keramik aus Zirkonoxid (ZrO_2) dotiert mit Yttriumoxid (Y_2O_3), eingesetzt. Oberhalb von 600 °C ist das Material sauerstoffionenleitend. Der Grund für die Leitfähigkeit des festen Elektrolyten liegt in Defekten des Kristallgitters. Dadurch resultiert eine Ionenbewegung von Gitterlücke zu Gitterlücke beziehungsweise über Zwischenplätze oder durch Verdrängung eines Gitterions in Zwischenplätze [12, 17].

Interkonnektor

Es können keramische oder metallische Interkonnektoren eingesetzt werden. Der Interkonnektor muss sowohl einen guten elektrischen Kontakt zwischen den Elektroden als auch eine gasdichte Trennung zwischen Anoden- und Kathodenkanal gewährleisten. Es können zum Beispiel ferritische Interkonnektoren mit einem hohen Anteil von Chrom und Aluminium verwendet werden, da diese Stähle thermische Ausdehnungskoeffizienten in derselben Größenordnung wie das Anodenmaterial aufweisen [12, 17].

2.3.2 Elektrochemische Zusammenhänge

Die SOFC ist bekannt für ihre Brennstoffflexibilität. An der Anode kann neben Wasserstoff (Gl. 2.2) auch Kohlenmonoxid oxidiert werden (Gl. 2.3). Zusätzlich könnte sie auch direkt mit Methan an der Anode betrieben werden. Hierbei gelten für die elektrochemische Umwandlung die Reaktionen nach Gleichung 2.4 und 2.5.



Die Geschwindigkeit der beiden Reaktionen nach Gleichung 2.4 und 2.5 ist im Vergleich zur Methandampfreformierung (siehe Abschnitt 2.4.3, Gl. 2.18) gering, sodass letztere bevorzugt abläuft. Die elektrochemische Reaktion findet genaunommen an der Dreiphasengrenze (engl. *triple-phase boundary*, kurz TPB) zwischen der Gasphase, dem Elektrolyt und der porösen Elektrode statt. Abbildung 2.3 zeigt den Transport eines CO- beziehungsweise H₂-Moleküls an die Dreiphasengrenze. Hier findet zunächst die Oxidationsreaktion statt und die freigewordenen Elektronen wandern über den externen Stromkreis zur Kathode. Das durch die poröse Schicht transportierte Sauerstoffmolekül wird an der Dreiphasengrenze der Kathode zu Sauerstoffionen reduziert. Diese wandern durch den Elektrolyten zur Anode.

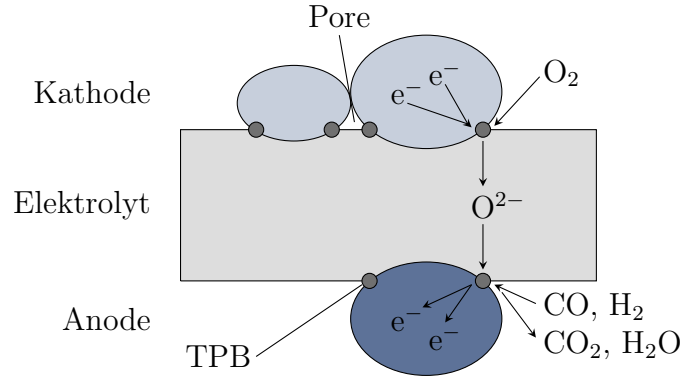


Abbildung 2.3: Elektrochemische Reaktion an der Dreiphasengrenze der SOFC, basierend auf [18]

Die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion ξ_{el} ist proportional zum erzeugten Strom I [15]. Für eine Einzelzelle kann sie daher durch das Faraday'sche Gesetz mit Gleichung 2.6 ausgedrückt werden:

$$\xi_{el} = \frac{I}{N_{e^-} \cdot F} \quad (2.6)$$

Hierin bezeichnet F die Faradaykonstante. Sie beschreibt die Ladung, die zur Abscheidung eines Mols eines einwertigen Stoffes benötigt wird. Bei der elektrochemischen Reaktion werden $N_{e^-} = 2$ Elektronen übertragen, da von einem Sauerstoffatom zwei Elektronen abgegeben werden (Gl. 2.1). Der erzeugte Strom I ist proportional zur Grenzfläche A_{akt} , an der die elektrochemische Reaktion stattfindet. Daher wird in den meisten Fällen die Stromdichte j nach Gleichung 2.7 verwendet [15].

$$j = \frac{I}{A_{akt}} \quad (2.7)$$

An den Elektroden entstehen aufgrund der Teilreaktionen an Anode und Kathode unterschiedliche chemische Potentiale. Dadurch tritt eine Spannung U_0 zwischen den Elektroden auf, die auch als elektromotorische Kraft für den Ladungstransport bezeichnet wird. Die theoretische Zellspannung U_0 , die von einer Einzelzelle produziert wird, liegt bei Hochtemperaturbrennstoffzellen für 700 °C bei 1,006 V bei Standardkonzentrationen $a_i=1$. Dieser Wert kann unter Verwendung der NASA-Polynome (Abschnitt 3.4.3) nach Gleichung 2.9 berechnet werden. Die theoretische Spannung erhält man, wenn an der Brennstoffzelle kein Strom anliegt und keine Verluste auftreten würden. Dann würde die gesamte Gibbs-Energie Δg^0 in elektrische Energie umgewandelt werden. Die freie Gibbs-Energie kann nach Gleichung 2.8 in Abhängigkeit der abgeschiedenen Elektronen berechnet werden. Für die Verwendung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an der Anode gilt $N_{e^-} = 2$. Die Gleichung lässt sich nach der theoretischen Spannung umformen (Gl. 2.9).

$$\Delta g^0 = -N_{e^-} \cdot F \cdot U_0 \quad (2.8)$$

$$U_0 = -\frac{\Delta g^0}{2F} \quad (2.9)$$

Die theoretische Spannung ist stark temperaturabhängig und sinkt mit zunehmender Temperatur. Zusätzlich ist die Gibbs-Energie druckabhängig. An der Kathoden- und Anodenseite treten unterschiedliche Partialdrücke für Wasserstoff und Sauerstoff auf, welche zu einer Verringerung der theoretischen Spannung führen. Daraus resultiert die Nernstspannung U_{Nernst} aus der Nernst-Gleichung (Gl. 2.10). Für gasförmige Stoffe kann die Aktivität a mit Hilfe des idealen Gasgesetzes durch den Partialdruck der Gase ersetzt werden und man erhält Gleichung 2.11 [17].

$$U_{\text{Nernst}} = U_0 + \frac{RT}{N_{e^-} \cdot F} \cdot \ln \frac{\prod a_{\text{ox}}}{\prod a_{\text{red}}} \quad (2.10)$$

$$U_{\text{Nernst}} = U_0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left[\frac{\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{ref}}}}{\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{ref}}} \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{ref}}} \right)^{1/2}} \right] \quad (2.11)$$

Bei einer elektrochemischen Reaktion weicht die Nernstspannung von der realen Zellspannung ab und wird durch verschiedene auftretende Verlustterme reduziert. Die auftretende Abweichung wird als Überspannung bezeichnet. Hierzu zählen der Aktivierungsspannungsverlust ΔU_{akt} , der ohmsche Spannungsverlust ΔU_{ohm} und der Konzentrationsspannungsverlust ΔU_{konz} . Die Zellspannung ist allgemein abhängig von der

Temperatur, der Konzentration der Spezies und der Stromdichte. Dieser Zusammenhang kann in Form einer UI -Kennlinie abgebildet werden (Abb. 2.4). Damit lässt sich die Zellspannung U_{Zelle} nach Gleichung 2.12 berechnen.

$$U_{\text{Zelle}} = U_{\text{Nernst}} - \Delta U_{\text{akt}} - \Delta U_{\text{ohm}} - \Delta U_{\text{konz}} \quad (2.12)$$

Um die Spannung zu erhöhen und eine höhere Gesamtleistung zu erhalten, werden mehrere Brennstoffzellen elektrisch in Reihe geschaltet.

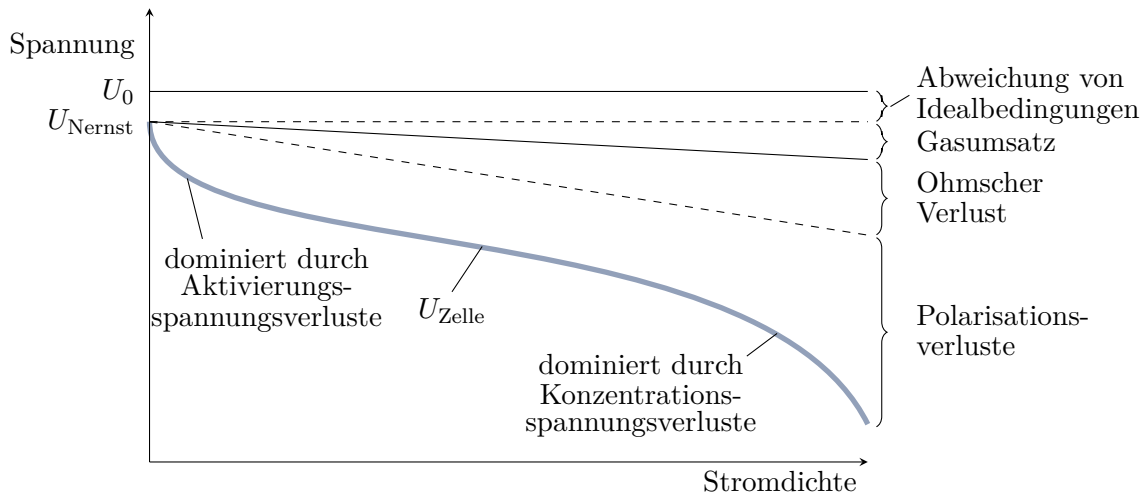


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer UI -Kennlinie mit den einzelnen Verlusttermen, basierend auf [12]

Aktivierungsverluste ΔU_{akt}

Bei sehr kleinen Stromdichten zeigt die UI -Kennlinie aufgrund von Aktivierungsspannungsverlusten einen stark nichtlinearen Abfall. In diesem Bereich ist der Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei der elektrochemischen Reaktion an der Elektrodenoberfläche muss zunächst eine Energiebarriere für das Ablaufen der Reaktion überwunden werden, wofür eine bestimmte Aktivierungsenergie benötigt wird. Ein kleiner Anfangsstrom führt daher zum Absinken der Spannung aufgrund kinetischer Verluste an der Elektrode. Dieser Zusammenhang kann über die Butler-Volmer-Gleichung nach Gleichung 2.13 beschrieben werden.

$$j = j_0 \left(\exp \left(\alpha_1 \cdot \frac{F}{RT} \cdot \Delta U_{\text{akt}} \right) - \exp \left(-\alpha_2 \cdot \frac{F}{RT} \cdot \Delta U_{\text{akt}} \right) \right) \quad (2.13)$$

α_1 und α_2 sind die Ladungsübergangskoeffizienten, die von der Anzahl der übertragenen Elektronen N_{e^-} abhängen. j_0 beschreibt die Austauschstromdichte. Genau genommen ist Gleichung 2.13 nur gültig für Reaktionen, bei denen ein einzelnes Elektron übertragen wird. Für einfache elektrochemische Reaktionen kann diese Form unter Anpassung der kinetischen Parameter wie α_1 , α_2 und j_0 verwendet werden [15].

Ohmsche Spannungsverluste ΔU_{ohm}

Der ohmsche Verlust enthält den Widerstand Z_{ion} des Elektrolyts gegen den Ionenfluss und den Widerstand Z_{el} der beiden Elektroden Anode und Kathode sowie des Interkonnektors gegen den Elektronentransport. Der ohmsche Verlust wird durch die Summe dieser Widerstände durch das ohmsche Gesetz beschrieben und ist in Gleichung 2.14 dargestellt [15].

$$\Delta U_{\text{ohm}} = I \cdot Z_{\text{ohm}} = I \cdot (Z_{\text{el}} + Z_{\text{ion}}) \quad (2.14)$$

Da der Elektrolyt aufgrund seiner niedrigen Leitfähigkeit den höchsten Widerstand zeigt, wird versucht, ihn so dünn wie möglich zu dimensionieren. Ein weiterer geometrischer Einflussfaktor auf die Größe dieses Verlusttermes ΔU_{ohm} ist die Zellfläche [15].

Konzentrationsverluste ΔU_{konz}

Der Massentransport von Sauerstoff und Wasserstoff beziehungsweise Kohlenmonoxid aus den Gaskanälen zur Dreiphasengrenze, an der die elektrochemische Reaktion stattfindet, wird durch einen Konzentrationsgradienten beschrieben, der durch die Diffusion der Edukte und Produkte durch die porösen Elektroden zur Kontaktfläche entsteht. Da die Konzentration im Kanal höher als an der Dreiphasengrenze ist, entsteht ein Spannungsabfall (Gl. 2.15).

$$\Delta U_{\text{konz}} = \frac{RT}{N_{e^-} F} \cdot \ln \left(\frac{j_{\text{lim}}^{\text{an/ka}}}{j_{\text{lim}}^{\text{an/ka}} - j} \right) \quad (2.15)$$

Je größer die Konzentrationsgradienten werden, desto größer wird auch der Verlustterm ΔU_{konz} . Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

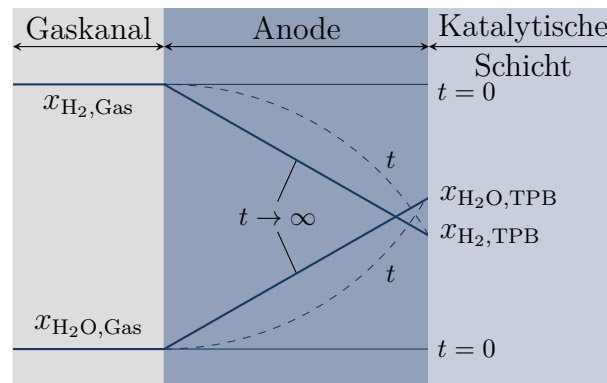


Abbildung 2.5: Zeitabhängige Darstellung der Konzentrationsprofile an der Elektrode, basierend auf [15, 19]

Zum Zeitpunkt $t = 0$ beginnt der Stromfluss in der Brennstoffzelle. In Abhängigkeit der Zeit t entwickeln sich die Konzentrationsprofile in der Elektrode. Im stationären Zustand (für $t \rightarrow \infty$) ergibt sich eine lineare Konzentrationsänderung. Wenn der Transport des Brennstoffs an die Dreiphasengrenze nicht mehr schnell genug stattfindet, tritt eine Brennstoffverarmung auf. In diesem Fall wird die sogenannte Grenzstromdichte $j_{\text{lim}}^{\text{an/ka}}$ erreicht, da die Konzentration der Spezies an der Dreiphasengrenze gleich Null ist.

Bei der Diffusion der Spezies wird weiter unterteilt in Knudsen- und molekulare Diffusion. Welcher der beiden Diffusionstypen auftritt, hängt von der Porengröße ab.

- Sind die Porendurchmesser kleiner als die Diffusionswege der Moleküle, stoßen die Moleküle hauptsächlich an die Wand, und man spricht von Knusenddiffusion.
- Die molekulare Diffusion tritt auf, wenn die Porendurchmesser größer als die Diffusionswege der Moleküle sind, da die Moleküle dann gegeneinander stoßen.

2.4 Aufbau eines SOFC-Systems

2.4.1 Übersicht

In Abbildung 2.6 ist der Aufbau eines SOFC-Systems mit seinen Hauptkomponenten Wärmeübertrager, Reformer, Stack und Nachbrenner gezeigt. Damit können hohe elektrische DC-Wirkungsgrade bis 62 % erreicht werden [20].

Ein SOFC-System kann direkt mit Erdgas betrieben werden. Das Brenngas tritt ins System ein und muss zunächst von Schwefelverbindungen gereinigt werden, die im Erdgas natürlich vorhanden sind oder ihm gesetzlich zur Odorierung zugemischt werden [17]. Diese Schwefelverbindungen sind ein Katalysatorgift und würden zu Schäden in der Brennstoffzelle und im Reformier führen, weshalb sie entfernt werden müssen. Anschließend wird das Gas verdichtet, um Leitungsdruckverluste in Strömungsrichtung zu überwinden. Bevor das Gasgemisch in den Reformier eintritt, muss es in einem Wärmeübertrager auf Reformiereintrittstemperatur erwärmt werden. Im Reformier werden die länger-kettigen Kohlenwasserstoffe des Erdgases durch Zugabe von Sauerstoff oder Wasserdampf zu einem wasserstoffreichen Gas umgewandelt. Je nach Art der eingesetzten Reformierungsreaktion muss hierfür Wärme zu- oder abgeführt werden. Das Reformatgas kann bei Bedarf weiter erwärmt werden oder strömt direkt auf die Anodenseite des SOFC-Stacks, an der es elektrochemisch mit der aufgeheizten Kathodenluft zu Wasserdampf reagiert.

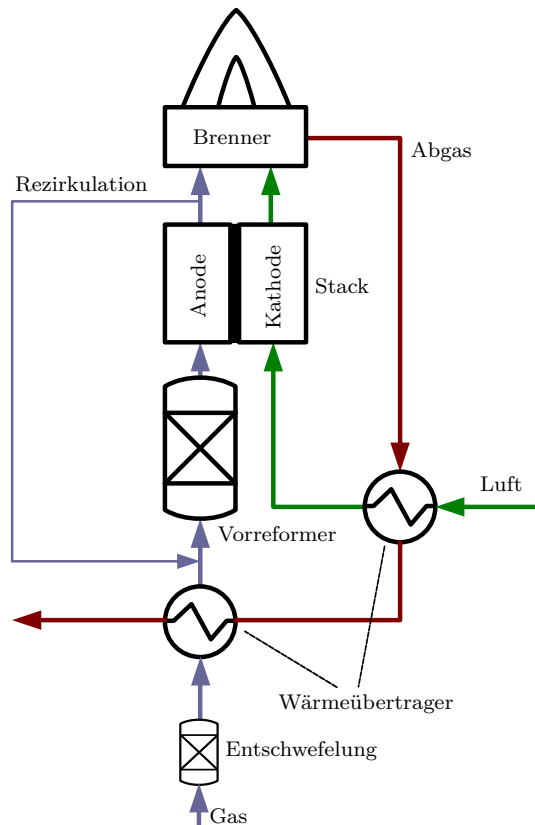


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau eines SOFC-Systems

Da die verwendete Luft aus der Umgebung stammt, muss sie zunächst von Verunreinigungen und Schmutzpartikeln durch einen Luftfilter gereinigt werden und anschließend komprimiert werden. In einem folgenden Wärmeübertrager wird sie auf Prozesstemperatur erwärmt.

Ein Teil des austretenden Anodenabgases kann rezirkuliert werden, um den elektrischen Wirkungsgrad des Systems durch die Rückführung von unverbrauchtem Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu erhöhen. Des Weiteren kann bei Verwendung einer Dampfreformierung das notwendige Wasser für die Reaktion zur Verfügung gestellt werden und so auf eine externe Wasserzufuhr verzichtet werden. Der andere Teil des Anodenabgases wird zusammen mit der Kathodenabluft des Stacks dem Nachbrenner zugeführt. Dort erfolgt die vollständige Verbrennung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Das heiße Brennerabgas wird aufgrund seines hohen Temperaturniveaus verwendet, um die zugeführten Brenngas- und Luftströme aufzuheizen. Jede Komponente ist thermisch so gut wie möglich integriert, um die Wärmeverluste der einzelnen Komponenten niedrig zu halten und einen möglichst hohen Gesamtwirkungsgrad zu erzielen. Die Abwärme des Stacks kann für die interne endotherme Reformierung in der SOFC verwendet werden und senkt den Luftkühlbedarf.

2.4.2 Entschwefelung

Das ins Brennstoffzellensystem eintretende Erdgas enthält Schwefelverbindungen, die nahezu vollständig entfernt werden müssen, bevor das Gasgemisch in den Reformier oder auf die Anode der SOFC gelangt, um eine Vergiftung des Katalysators mit Schwefelwasserstoff (H_2S) zu vermeiden [21]. Die Entschwefelung kann durch verschiedene Verfahren erfolgen: Adsorptionsverfahren, Hochtemperatur- oder Niedertemperatur-Entschwefelung [12]. Die klassische Entschwefelung läuft in zwei Schritten ab. Zunächst werden die organischen Schwefelkomponenten im Temperaturbereich von 200 bis 400 °C in H_2S und eine kohlenwasserstoffhaltige Verbindung umgewandelt. Hierbei wird das organische Schwefelgemisch über Nickel- oder Kobaltmolybdänoxid geleitet, wobei es zu Schwefelwasserstoff reagiert [22]. Die allgemeine Form dieser Reaktion ist in Gleichung 2.16 dargestellt.



Anschließend wird der Schwefelwasserstoff an Zinkoxid unter Bildung von Zinksulfid adsorbiert. Dies wird in Gleichung 2.17 gezeigt [17].



2.4.3 Reformierung

Bei der Reformierung kann zwischen Vorreformierung und vollständiger Reformierung unterschieden werden. In einem SOFC-System ist eine Hochtemperaturbrennstoffzelle integriert, an der direkt intern reformiert werden kann. Daher wird lediglich ein Vorreformer benötigt. Bei der Vorreformierung werden die längerkettigen Kohlenwasserstoffe des Erdgases in kürzere Kohlenwasserstoffe zerlegt und vollständig zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid reformiert, da sie andernfalls im Stack zu Kohlenstoff zerfallen würden und dort zu einem Zusetzen des Strömungskanals der Anode führen würden. Für die Art der Reformierung stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Man unterscheidet im Wesentlichen drei verschiedene Reaktionstypen: Dampfreformierung (SR), partielle Oxidation (POX) und autotherme Reformierung (ATR). Die Gleichungen hierfür sind in Tabelle 2.2 dargestellt. Es gibt auch Literaturstellen, die die autotherme Reformierung als einen Spezialfall der oxidativen Dampfreformierung sehen [21].

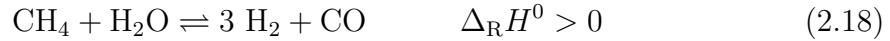
Tabelle 2.2: Reformierungsreaktionen, basierend auf [15]

Name	Reaktionsgleichung	Reaktionsenthalpie
SR	$\text{C}_n\text{H}_m + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \left(n + \frac{m}{2}\right) \text{H}_2 + n \text{CO}$	$\Delta_{\text{R}}H^0 > 0$
POX	$\text{C}_n\text{H}_m + \frac{n}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \frac{m}{2} \text{H}_2 + n \text{CO}$	$\Delta_{\text{R}}H^0 < 0$
ATR	$\text{C}_n\text{H}_m + k \text{H}_2\text{O} + \frac{n-k}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \left(k + \frac{1}{2}m\right) \text{H}_2 + n \text{CO}$	$\Delta_{\text{R}}H^0 \approx 0$

Dampfreformierung

Betrachtet man die Dampfreformierung für reines Methan, so erhält man die Gleichungen 2.18 und 2.19. Diese beiden Reaktionen sind endotherm, das bedeutet, dass

Wärme zugeführt werden muss, da es sonst zu einer Abkühlung des Reaktionsgemisches führt. Die Einstellung des chemischen Gleichgewichts wird zusätzlich über die Wassergas-Shift-Reaktion beeinflusst (Gl. 2.20).



Es werden typischerweise Katalysatoren auf Nickelbasis für die Reaktion eingesetzt, da dadurch schnell Gleichgewichtsbedingungen erreicht werden [21]. Ein großer Vorteil der SOFC selbst ist es, dass am Nickelkatalysator an der Anode die Kohlenwasserstoffe direkt reformiert werden können. Die durch die Reformierung entstandenen Produkte Wasserstoff und Kohlenmonoxid stehen anschließend als Edukte für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung. Die Wärme und der Wasserdampf für die endotherme Reformierungsreaktion werden durch die exotherme elektrochemische Reaktion zur Verfügung gestellt. Im Vergleich zur partiellen Oxidation entsteht mehr Wasserstoff durch die Dampfreformierung, wodurch höhere elektrische Wirkungsgrade erzielt werden können.

Partielle Oxidation

Die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist eine exotherme Reaktion, bei der hohe Temperaturen auftreten. In Gleichung 2.21 ist die Reaktion unter Verwendung von reinem Methan dargestellt.



In der Regel wird dem Methan aufgrund der leichteren Verfügbarkeit Luft statt reinem Sauerstoff zugeführt. Um die Temperatur bei der Reaktion herabzusetzen, wird häufig ein Katalysator eingesetzt und man spricht von der katalytischen partiellen Oxidation (CPOX). Hierbei werden Edelmetalle oder Nickel als Katalysator benötigt. Ein großer Vorteil der partiellen Oxidation ist die Verwendung von Sauerstoff an Stelle von Wasser für die Oxidation, weshalb keine Wasserzufuhr erforderlich ist. Da durch die Reaktion weniger Wasserstoff- und Kohlenmonoxidmoleküle als bei der Dampfreformierung entstehen, ist der elektrische Wirkungsgrad jedoch geringer.

Autotherme Dampfreformierung

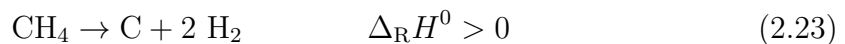
Die Vorteile der partiellen Oxidation und der Dampfreformierung lassen sich in der autothermen Reformierung vereinen, indem sowohl Wasserdampf als auch Sauerstoff zu einem Kohlenwasserstoffgemisch hinzugegeben werden. Die exotherme Reaktionswärme der partiellen Oxidation kann in der endothermen Dampfreformierungsreaktion genutzt werden. In Gleichung 2.22 ist die Reaktionsgleichung für die Verwendung von reinem Methan dargestellt.



Wobei gilt: $0 \leq k \leq 1$. Ein autothermer Betrieb ist nur durch ein geeignetes Thermomanagement einstellbar.

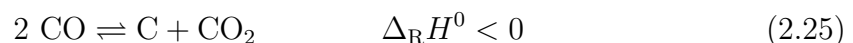
Verkokung

Die Betriebsbedingungen wie Gaszusammensetzung und Temperatur müssen geeignet eingestellt werden, damit es bei den chemischen Reaktionen nicht zur Ablagerung von Kohlenstoff, der sogenannten Verkokung, kommt. Hierfür gibt es verschiedene Reaktionen, durch die eine Kohlenstoffablagerung entstehen kann. Eine Möglichkeit ist der Zerfall von Methan (siehe Gl. 2.23). Diese Reaktion läuft oberhalb von 650 °C bevorzugt ab.



Vor allem bei längerkettigen Kohlenwasserstoffen erfolgt dieser Zerfall schneller als bei Methan [17]. Wird dem Reformier genügend Wasser zugeführt, läuft die Dampfreformierung bevorzugt ab. Dies kann durch das Verhältnis von Sauerstoff- zu Kohlenstoffatomen beschrieben werden (Gl. 2.34). Daher ist darauf zu achten, dass dem Reformier beziehungsweise dem Stack stets genügend Wasser zugeführt wird, um die Deposition zu vermeiden.

Weitere Reaktionen, die zu Kohlenstoffablagerungen führen können, sind die Umkehrreaktion der Kohlevergasung nach Gleichung 2.24 und Boudouard-Reaktion nach Gleichung 2.25.



Die Boudouard-Reaktion kann durch den Nickelkatalysator aktiviert werden. Durch die Wasserzufuhr bei der Dampfreformierung wird die Wassergas-Shift-Reaktion nach Gleichung 2.20 gefördert und der Partialdruck des Kohlenmonoxids im Brenngas gesenkt. Als Folge davon wird die Boudouard-Reaktion 2.25 gehemmt und der Zerfall von Kohlenstoff vermieden [17].

2.4.4 Verbrennung

Im Nachbrenner werden die brennbaren, zum Teil giftigen Bestandteile des Anodenabgases vollständig verbrannt. Hierbei handelt es sich vor allem um Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Bei den hohen Temperaturen und Wasserkonzentrationen im Stack wird im Betrieb das gesamte Methan umgesetzt. Das aus dem Stack austretende Anodenabgas enthält daher lediglich beim Aufheizen Methan. Die Gleichungen für die Verbrennung der zuvor genannten Bestandteile sind in den Gleichungen 2.26 - 2.28 dargestellt.



Die entstehende Wärme wird für die endotherme Reformierungsreaktion und die Aufheizung der Gas- und Luftströme verwendet.

2.4.5 Kenn- und Bewertungsgrößen für SOFC-Systeme

Zur Bewertung und Charakterisierung des Brennstoffzellensystems werden verschiedene Größen definiert, die in diesem Abschnitt näher vorgestellt werden.

Elektrischer Wirkungsgrad

Für die Berechnung des elektrischen Wirkungsgrades wird die erzeugte elektrische Leistung der Brennstoffzelle ins Verhältnis zur eingesetzten Brennstoffenergie gesetzt. Diese wird auf den Heizwert (engl. *lower heating value*, kurz LHV) bezogen. Man unterscheidet weiter zwischen dem DC- und dem AC-Wirkungsgrad. Der DC-Wirkungsgrad

η_{DC} berechnet sich nach Gleichung 2.29, indem die elektrische Bruttoleistung P_{DC} , die durch die SOFC erzeugt wird, zur Berechnung verwendet wird.

$$\eta_{\text{DC}} = \frac{P_{\text{DC}}}{\text{LHV}_{\text{m}} \cdot \dot{n}_{\text{Gas, Sys}}} \quad (2.29)$$

Wird von der elektrischen Bruttoleistung der SOFC die Summe der Antriebsleistungen der Gebläse P_{Gb} und die Umwandlungsverluste des Wechselrichters P_{inv} abgezogen, so erhält man die elektrische Nettoleistung des Systems. Damit kann schließlich der AC-Wirkungsgrad η_{AC} nach Gleichung 2.30 berechnet werden.

$$\eta_{\text{AC}} = \frac{P_{\text{DC}} - P_{\text{inv}} - P_{\text{Gb}}}{\text{LHV}_{\text{m}} \cdot \dot{n}_{\text{Gas, Sys}}} \quad (2.30)$$

Thermischer Wirkungsgrad

Das Abgas tritt aus dem SOFC-System mit einem Temperaturniveau von etwa 300-400 °C aus und enthält daher noch eine große Menge nutzbarer thermischer Energie. Diese kann zum Beispiel für die Wärmeauskopplung an einen externen Heizkreis genutzt werden. Setzt man diese ausgekoppelte Energiemenge $\dot{Q}_{\text{th}}$ zur eingesetzten Brennstoffmenge ins Verhältnis, erhält man den thermischen Wirkungsgrad η_{th} nach Gleichung 2.31.

$$\eta_{\text{th}} = \frac{\dot{Q}_{\text{th}}}{\text{LHV}_{\text{m}} \cdot \dot{n}_{\text{Gas, Sys}}} \quad (2.31)$$

Gesamtwirkungsgrad

Für die Bewertung der Gesamteffizienz des Systems η_{ges} wird die Summe aus thermischem und elektrischem Wirkungsgrad verwendet (Gl. 2.32).

$$\eta_{\text{ges}} = \eta_{\text{AC}} + \eta_{\text{th}} \quad (2.32)$$

Rezirkulationsrate

Das hier vorgestellte System beinhaltet eine Anodenabgasrezirkulation. Die Rezirkulationsrate r_{rez} beschreibt das Verhältnis von Rezirkulat $\dot{n}_{\text{rez}}$ zu Anodenabgas $\dot{n}_{\text{an,aus}}$.

$$r_{\text{rez}} = \frac{\dot{n}_{\text{rez}}}{\dot{n}_{\text{an,aus}}} \quad (2.33)$$

Eine hohe Rezirkulationsrate bedeutet in erster Linie eine hohe Brennstoffausnutzung, führt aber gleichermaßen auch zu einer Brennstoffverdünnung, die wiederum zu einer niedrigen Nernstspannung führt. Auf der anderen Seite erhöht eine geringe Rezirkulationsrate das Risiko für Kohlenstoffablagerungen in Reformern oder Stack aufgrund von Wassermangel bei der Reformierung. Technisch realisiert werden kann eine Anodenabgasrezirkulation durch Verwendung eines Gebläses, das bei erhöhten Temperaturen und Feuchtigkeit betrieben werden kann. Eine Alternative bietet die Verwendung eines Ejektors [23], der für den Betrieb allerdings große Unterschiede zwischen den Volumenströmen von Brenngas und Rezirkulat benötigt.

Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff

Für den Betrieb des Systems ist es wichtig, dass keine Kohlenstoffablagerungen auftreten, da diese sonst die aktiven Schichten an der Anode und am Reformer zusetzen und gleichzeitig zu einem Anstieg des Druckverlustes führen würden (Gl. 2.23 - 2.24). Bei einer geringen Wasserzufuhr in den Reformer oder auf die Anode des Stacks wird Verkokung begünstigt. Andererseits führt eine zu hohe zugeführte Wassermenge zu einer Brennstoffverdünnung, durch die die Nernstspannung im Stack verringert wird. Dieser Zusammenhang wird durch das Verhältnis von Sauerstoff $\dot{n}_{\text{O}}$ zu Kohlenstoff $\dot{n}_{\text{C}}$, kurz O/C, beschrieben und ist in Gleichung 2.34 dargestellt.

$$\text{O/C} = \frac{\dot{n}_{\text{O}}}{\dot{n}_{\text{C}}} = \frac{x_{\text{CO}} + 2 x_{\text{CO}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CH}_4}} \quad (2.34)$$

Durch den Transport der Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode steigt das O/C im Anodenkanal an. Das minimale O/C tritt daher im Vorreformer auf, der das kritische Bauteil für die Betrachtung der Kohlenstoffablagerungen ist. Bei Systemen ohne Anodenabgasrezirkulation kann das Verhältnis von Wasserdampf zu Kohlenstoff S/C verwendet werden. Nach Larminie et al. [17] sollte dieses Verhältnis zwischen 2

und 3 liegen. Es gibt auch Quellen, die davon ausgehen, dass oberhalb der Kennzahl 1,5 kein Risiko für eine Verkokung besteht [21]. Carré [24] hat in seiner Arbeit die Herleitung einer Gleichung 2.35 zur Kombination der Rezirkulationsrate r_{rez} , FU_{Sys} und dem O/C aufgestellt:

$$\text{O/C} = r_{\text{rez}} \cdot \text{FU}_{\text{Sys}} \cdot \frac{\sum (x_k \cdot N_{k,e^-})}{2 \cdot \sum (x_k \cdot N_{k,C})} \quad (2.35)$$

Hierin bezeichnet $N_{k,C}$ die Anzahl der Kohlenstoffatome der jeweiligen Komponente k des Gases und N_{k,e^-} die Anzahl der Elektronen, die bei der elektrochemischen Reaktion übertragen werden können. Bei Verwendung von CH_4 sind es 8 Elektronen.

Gasausnutzungsgrad

Eine Kenngröße für den Stack ist der Gasausnutzungsgrad (engl. *fuel utilization*, kurz FU). Er berechnet sich darüber, welche Menge des eingesetzten Brennstoffs $\dot{n}_{\text{an,ein}}$ bei der elektrochemischen Reaktion in Strom umgewandelt wird. Die allgemeine Formel für die Berechnung ist in 2.37 dargestellt. Hierin wird die Summe der bei der Reaktion übertragenen Elektronen des Fluidstroms χ aus Gleichung 2.36 bestimmt. Betrachtet man den Betrieb des Systems mit reinem Methan, so kann der Gasausnutzungsgrad des Stacks aus Gleichung 2.38 berechnet werden.

$$\chi = \sum_k (N_{k,e^-} \cdot x_k) \quad (2.36)$$

$$\text{FU}_{\text{Stack}} = \frac{I \cdot N_{\text{Zelle}}}{F \cdot \dot{n}_{\text{an,ein}} \cdot \chi_{\text{an,ein}}} \quad (2.37)$$

$$\text{FU}_{\text{Stack}} = \frac{I \cdot N_{\text{Zelle}}}{F \cdot \dot{n}_{\text{an,ein}} \cdot (2 x_{\text{H}_2} + 2 x_{\text{CO}} + 8 x_{\text{CH}_4})} \quad (2.38)$$

Man unterscheidet weiter zwischen dem Gasausnutzungsgrad des Stacks FU_{Stack} (Gl. 2.38) und dem des Systems FU_{Sys} nach Gleichung 2.39. Hierfür wird die dem System zugeführte Menge an Brenngas $\dot{n}_{\text{Gas,Sys}}$ verwendet. Bei Systemen ohne Anodenabgasrezirkulation gilt $\text{FU}_{\text{Stack}} = \text{FU}_{\text{Sys}}$.

$$\text{FU}_{\text{Sys}} = \frac{I \cdot N_{\text{Zelle}}}{F \cdot \dot{n}_{\text{Gas,Sys}} \cdot 8 x_{\text{CH}_4}} \quad (2.39)$$

Für FU_{Stack} gibt es Grenzwerte von Stack-Herstellern, oberhalb derer ein Stack nicht betrieben werden sollte, da es in diesen Fällen zu Brennstoffverarmung und dadurch zu einer Lebensdauerverkürzung aufgrund von Degradation führen kann (siehe Abschnitt 4.5.2). Eine Verarmung an Brennstoff führt zudem dazu, dass der Brennstoff nicht schnell genug an die Dreiphasengrenze transportiert werden kann und durch die Erhöhung des Konzentrationsverlustes ein starker Spannungsabfall resultiert. Blum et al. [20] geben als maximale FU_{Stack} einen Wert von 80 % bei einer Rezirkulationsrate von 65 % an. Damit folgt nach Gleichung 2.40 $FU_{\text{Sys}} = 92 \%$.

Ein Zusammenhang zwischen Rezirkulationsrate r_{rez} , FU_{Sys} und FU_{Stack} kann über Gleichung 2.40 hergestellt werden. Diese kann durch die Umformung der Gleichungen 2.41 - 2.44 hergeleitet werden. Die Kenngrößen können Abbildung 2.7 entnommen werden.

$$FU_{\text{Sys}} = \frac{FU_{\text{Stack}}}{1 + r_{\text{rez}} \cdot (FU_{\text{Stack}} - 1)} \quad (2.40)$$

$$\dot{n}_{\text{an,ein}} \cdot \chi_{\text{an,ein}} = \dot{n}_{\text{Gas,Sys}} \cdot \chi_{\text{Gas,Sys}} + r_{\text{rez}} \cdot \dot{n}_{\text{an,aus}} \cdot \chi_{\text{an,aus}} \quad (2.41)$$

$$\dot{n}_{\text{an,aus}} \cdot \chi_{\text{an,aus}} = \dot{n}_{\text{Sys,aus}} \cdot \chi_{\text{an,aus}} + r_{\text{rez}} \cdot \dot{n}_{\text{an,aus}} \cdot \chi_{\text{an,aus}} \quad (2.42)$$

$$\dot{n}_{\text{an,aus}} \cdot \chi_{\text{an,aus}} = (1 - FU_{\text{Stack}}) \cdot \dot{n}_{\text{an,ein}} \cdot \chi_{\text{an,ein}} \quad (2.43)$$

$$\dot{n}_{\text{Sys,aus}} \cdot \chi_{\text{an,aus}} = (1 - FU_{\text{Sys}}) \cdot \dot{n}_{\text{Gas,Sys}} \cdot \chi_{\text{Gas,Sys}} \quad (2.44)$$

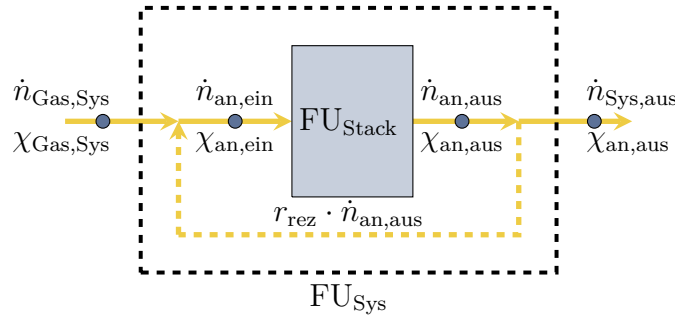


Abbildung 2.7: Berechnung der Gasausnutzungsgrade für ein System mit Anodenabgasrezirkulation

Luftnutzungsgrad

Da bei der elektrochemischen Reaktion Sauerstoff verbraucht wird, gibt es analog zum Gasausnutzungsgrad eine Kenngröße für die Luftausnutzung (engl. *air utilization*, kurz AU). Der Luftnutzungsgrad AU berechnet sich unter Verwendung der dem System zugeführten Luftmenge $\dot{n}_{\text{Luft, Sys}}$ nach Gleichung 2.45.

$$\text{AU} = \frac{I \cdot N_{\text{Zelle}}}{F \cdot \dot{n}_{\text{Luft, Sys}} \cdot 4 \cdot x_{\text{O}_2}} \quad (2.45)$$

Für ein System ohne Kathodenluftrezirkulation gilt $\text{AU}_{\text{Sys}} = \text{AU}_{\text{Stack}}$. Die Werte für den Luftnutzungsgrad sind durch folgende Faktoren limitiert:

- Die untere Grenze ergibt sich aus technischen Gesichtspunkten:
Ein niedriger Luftnutzungsgrad führt zu einer hohen Luftzufuhr, die wiederum zu hohen Gebläseleistungen aufgrund der hohen Druckverluste im Kathodenkanal führt. Zudem bedeutet ein niedriger Luftnutzungsgrad eine hohe Kühlleistung des Stacks, was zu schlechteren elektrischen Wirkungsgraden führen kann.
- Die obere Grenze wird meist durch den Stackhersteller vorgegeben:
Luft ist ein Kühlmedium und bei einer zu geringen Zufuhr findet eine unzureichende Kühlung des Stacks statt. Zudem kann durch einen zu hohen Verbrauch an Sauerstoff eine Verarmung am Zellende und als Folge ein Spannungseinbruch auftreten.

Luftzahl

Für eine vollständige Verbrennung eines Brennstoffgemischs wird eine ausreichende Sauerstoffmenge $\dot{n}_{\text{O}_2, \text{soll}}$ benötigt. Setzt man die vorhandene Menge an Sauerstoff $\dot{n}_{\text{O}_2, \text{ist}}$ zu der benötigten Menge ins Verhältnis, erhält man die Luftzahl λ_{Luft} nach Gleichung 2.46.

$$\lambda_{\text{Luft}} = \frac{\dot{n}_{\text{O}_2, \text{ist}}}{\dot{n}_{\text{O}_2, \text{soll}}} \quad (2.46)$$

Eine Luftzahl $\lambda_{\text{Luft}} < 1$ bedeutet eine unterstöchiometrische, unvollständige Verbrennung unter Bildung von Kohlenmonoxid und Ruß. Hierbei wird nicht der gesamte Brennstoff oxidiert. Ist die Luftzahl größer eins, spricht man von vollständiger Verbrennung. Wird die Luftzahl zu groß, kann dies durch den Luftüberschuss im Brenner zum Erlöschen der Flamme führen.

Interaktion verschiedener Parameter

Die Zusammenhänge zwischen der Rezirkulationsrate (Gl. 2.33), den Gasausnutzungsgraden (Gl. 2.38 und 2.40) und dem Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff (Gl. 2.35) lassen sich grafisch darstellen. Dies wird in Abbildung 2.8 gezeigt. Das grau eingezeichnete Feld beschreibt den zulässigen Betriebsbereich, der sich unter Einhaltung von systemseitigen oder vom Stackhersteller vorgegebenen Grenzen ergibt. Diese wurden jeweils im Zusammenhang mit den einzelnen charakteristischen Größen genannt.

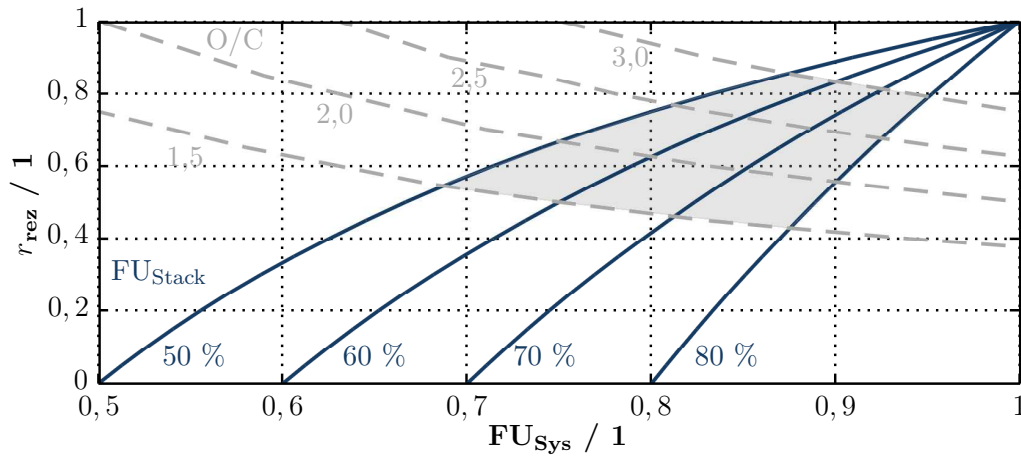


Abbildung 2.8: Zusammenhang der Rezirkulationsrate r_{rez} , der Gasausnutzungsgrade FU_{Stack} , FU_{Sys} und dem Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnis O/C

Bei einem festgelegten O/C -Verhältnis und Gasausnutzungsgrad des Stacks können die zugehörige Rezirkulationsrate und Brenngasausnutzung des Systems abgelesen werden. Aus der FU_{Sys} kann dann der dem System zuzuführende Methanvolumenstrom berechnet werden. Ist die Rezirkulationsrate gleich Null, entspricht dies einem System ohne Anodenabgasrezirkulation. In diesem Fall sind die beiden Gasausnutzungsgrade gleich groß. Für $r_{\text{rez}} \rightarrow 1$ ist die Gasausnutzung des Systems 100 %. Man erkennt, dass eine hohe Brenngasausnutzung des Systems durch eine hohe FU_{Stack} und Rezirkulationsrate erzielt werden kann.

2.5 Stand der Technik: Modellierung von SOFC-Systemen

Über die Modellierung von SOFC-Zellen, -Stacks und -Systemen gibt es in der Literatur einige Publikationen, die den Stand der Technik der Modellierung betrachten. Ein umfassender Literaturreblick stammt von Kakaç et al. [25]. Hier wurden verschiedene Arbeiten bezüglich Mikro- und Makro-Modellierung betrachtet. Auch Hajimolana et al. [26] analysierten bestehende SOFC-Systeme. Sie teilten die Systeme für planare und tubulare Zellen jeweils in fünf Subsysteme ein: Luft- und Brennstoffkanal, PEN (Positive Elektrode - Elektrolyt - Negative Elektrode), luft- und gasseitiger Interkonnektor. Die PEN beschreibt den Schichtverbund aus Anode, Elektrolyt und Kathode. Für jedes Teilsystem wurden die Erhaltungssätze, die chemischen und elektrochemischen Reaktionsgleichungen und Diffusionsprozesse betrachtet. Die dynamische Modellierung von SOFC-Stacks wurde von Bhattacharyya et al. [27] untersucht. Bei der transienten Modellierung von multiphysikalischen Systemen ist vor allem die unterschiedliche Größenordnung der Zeitkonstanten der einzelnen Effekte zu betrachten. Man unterscheidet drei wesentliche Zeitkonstanten:

1. Zeitkonstante für die Kinetik an den Elektroden:
Größenordnung von Millisekunden. Daher wird sie meist vernachlässigt.
2. Zeitkonstante für den Massentransport:
Größenordnung von Sekunden.
3. Zeitkonstante für das thermische Verhalten des Systems:
Größenordnung von Minuten beziehungsweise Stunden.

Die meisten Untersuchungen betrachteten Zell- oder Stackmodelle und keine Systemmodelle. In den folgenden Abschnitten soll ein Überblick über einige in der Literatur beschriebene Modelle mit verschiedenen Diskretisierungsansätzen gezeigt werden. Schließlich werden die Modelle am Ende dieses Abschnitts in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

2.5.1 Modelle in 0D

In einem 0D-Modell gibt es keine lokale Verteilung der Zustandsgrößen innerhalb einer Komponente. Die Zustandsgrößen werden meist unter der Annahme eines kon-

tinuierlichen Rührkesselreaktors (engl. *continuous stirred tank reactor*, kurz CSTR) mit den Ausgangsgrößen berechnet und haben dadurch innerhalb einer Komponente den gleichen Wert. Viele dieser Modelle werden unter Verwendung des Programms Matlab/Simulink umgesetzt. Carré [24] untersuchte das dynamische Systemverhalten eines planaren Stacks und vergleicht die Ergebnisse mit experimentellen Daten. Auch Kandepu et al. [28] entwickelten ein dynamisches 0D-Modell, bei dem für den Stack mehrere Elemente aneinander gereiht wurden, um ein genaueres Ergebnis zu erzielen. Zur Validierung wurden simulierte Daten eines dynamischen Quasi-2D SOFC-Modells eines tubularen Stacks verwendet. Weitere 0D-Modelle wurden von Lee et al. [29], Rokni [30], Carl [31], Lisbona et al. [32], Lee et al. [33], Jia et al. [34] entwickelt. Karcz [35] untersuchte den Einfluss, wenn man aus einem undiskretisierten Modell ein in Strömungsrichtung diskretisiertes Modell erstellt. Die im 0D-Modell entwickelte Zellspannung lag 50 mV höher als bei einem eindimensional diskretisierten Modell. Die anderen beiden Diskretisierungsrichtungen senkrecht zur Strömungsrichtung hatten im Gegensatz hierzu einen geringeren Einfluss. Das Ergebnis bei einem 1D-Modell ist somit genauer, allerdings steigt die Rechenzeit stark an.

2.5.2 Modelle in 1D

Eine Erweiterung der 0D-Modelle stellt eine örtliche Diskretisierung des Stacks oder Systems, beispielsweise in Strömungsrichtung, dar. Die anderen Komponenten des Systems werden dabei weiterhin als 0D-Modell behandelt [36]. Für den Stack kann außerdem ein so genanntes 1D+1D-Modell - auch Quasi-2D-Modell genannt - verwendet werden, bei dem der Stack in Strömungsrichtung diskretisiert wird und zusätzlich eine Auflösung der verschiedenen Schichten (Anode, Elektrolyt, Kathode und Interkonnektor) betrachtet wird [37–39]. Auch Colpan [40] untersuchte in seiner Arbeit verschiedene Modelle für SOFCs. Er entwickelte zum Beispiel ein transientes Quasi-2D-Modell einer Zelle, das mit Literaturdaten validiert wurde.

Einige Autoren untersuchten die Integration der Stackmodelle in das gesamte SOFC-System, wobei häufig nur der Stack detailliert betrachtet wurde und die anderen Komponenten wie Wärmeübertrager, Reformer und Brenner nicht diskretisiert wurden oder allgemeine Modelle aus Bibliotheken verwendet wurden [41]. Die Untersuchungen von Slippey [42], Ota et al. [43] und Stiller [44] zeigten den Einfluss der Diskretisierung des Gesamtsystems durch einen Anstieg der Genauigkeit der Ergebnisse,

da für die physikalischen Berechnungen entlang der Strömungsrichtung detaillierte Informationen vorlagen. Auch Gubner et al. [45] verwendeten diese Vorgehensweise und integrierten ein planares, transientes 1D-Stackmodell in ein 0D-Systemmodell. Die *UI*-Kennlinie und das thermische Verhalten des Stacks wurden mit einer 3D-Simulation und experimentellen Daten validiert. Slippey [42] beschrieb in seiner Arbeit die Modellierung eines SOFC-Systems mit einem tubularen Stack und einem POX Reformer. Es wurden keine Wechselwirkungen zwischen den Komponenten berücksichtigt, da der Komponentenmodellierung eine adiabate Annahme zugrunde lag. Für die Berechnung der Wärmeübergänge wurden feste Parameter gewählt. Die Diskretisierung beinhaltete zwei Knoten und es wurden verschiedene Systemarchitekturen untersucht. Es gab keine Validierung mit experimentellen Ergebnissen. In der Arbeit von Stiller [44] wurde ein SOFC-Hybrid-System mit einer Gasturbine untersucht, das eindimensional diskretisiert wurde. Es wurden keine Wechselwirkungen zwischen den Komponenten berücksichtigt und es gab keine experimentelle Validierung des Systems. Mueller et al. [46] haben ein dynamisches Quasi 2D-Modell eines SOFC-Systems aufgebaut, das einen tubularen Stack und die Komponenten der *balance of plant* (BoP) wie Wärmeübertrager, Vorreformer, Nachbrenner, Rohre und Gebläse enthielt. Die Wärmeverluste zur Umgebung wurden vernachlässigt. Unter Verwendung der Software EES stellte Braun [47] in seiner Arbeit stationäre Ergebnisse eines Brennstoffzellensystems vor. Es wurde nur von einer Validierung des Stacks beziehungsweise der *UI*-Kennlinie mit experimentellen Daten gesprochen. Eine weitere Betrachtung eines Systemmodells in 1D findet sich bei Huangfu et al. [48].

2.5.3 Modelle in 2D

Wird nun zusätzlich zur Strömungsrichtung noch eine weitere Dimension verwendet, erhält man ein 2D-Modell. Andersson et al. [49] entwickelten solch ein CFD-FEM Modell einer anodengestützten SOFC, bei dem sowohl die Verstromung von Wasserstoff als auch von Kohlenmonoxid betrachtet wurde. Anschließend wurde das Verhalten der Stromdichte entlang und orthogonal zur Strömungsrichtung analysiert. Bei den Temperaturverläufen trat hauptsächlich eine Verteilung entlang der Strömungsrichtung auf, die Gradienten quer zur Strömungsrichtung waren sehr klein. Ein weiteres Modell in 2D wurde von Campanari et al. [50] vorgestellt. Es handelte sich um einen Finite-Volumen-Ansatz zur Simulation einer Einzelzelle, die repräsentativ für das Ver-

halten des gesamten Stacks stand. Die Ergebnisse für den Betrieb im Gleich- und Gegenstrom zeigten jedoch kaum Unterschiede quer zur Strömungsrichtung.

2.5.4 Modelle in 3D

Eine sehr detaillierte Betrachtung des Stacks kann mit Hilfe von fein aufgelösten Modellen, die meist auf CFD basieren, erfolgen. Diese Modelle eignen sich zur detaillierten Untersuchung des Stackverhaltens, sind aber für eine Systemsimulation aufgrund langer Rechenzeiten nicht geeignet. Achenbach [51] untersuchte in seiner Arbeit einen planaren Stack, der in 3D modelliert wurde und auch dynamische Effekte betrachtet. Im Modell wurde jedoch eine Gleichverteilung des Gases auf die einzelnen Kanäle der Zelle angenommen. Ein weiteres Modell in 3D wurde von Petruzzi et al. [52] auf Basis des Programms Matlab entwickelt.

2.5.5 Zusammenfassung

Für die Diskretisierung des Gesamtsystems gibt es bisher noch wenige Arbeiten. Viele der vorgestellten Modelle betrachteten den SOFC-Stack detailliert, aber häufig nicht die Diskretisierung von Wärmeübertrager, Reformer und Nachbrenner oder vernachlässigten die thermischen Verluste dieser Bauteile [53]. Die Vernachlässigung der Wechselwirkungen der Komponenten untereinander und die adiabate Betrachtungsweise bezüglich der Umgebung führen zu einer unzureichenden Darstellung des thermischen Verhaltens. Erfolgt die Diskretisierung auch von diesen Komponenten, so können beispielsweise Gleich- und Gegenstromwärmeübertrager und Stacks im Gleich- oder Gegenstrom genauer simuliert werden. Ein weiterer Vorteil der Diskretisierung ist die Untersuchung weiterer Systemkonfigurationen durch einen einfachen Wechsel von Parametern, da das validierte Systemmodell die physikalischen Zusammenhänge genau wiedergibt. Was zudem bei einigen der zuvor genannten Arbeiten bisher nicht berücksichtigt wird, war die Berechnung von Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit der eingesetzten Geometrie, der Zusammensetzung und Temperatur der Fluide. Auch war bei vielen Modellen die experimentelle Validierung unzureichend.

Wie dieser Abschnitt gezeigt hat, gibt es viele Gründe, das gesamte SOFC-System zu diskretisieren. Eine Zusammenfassung einiger Modelle aus der Literatur eingeteilt

nach ihrer Betrachtungsgrenze, Dimension, untersuchter Geometrie und Validierung findet sich in Tabelle 2.3.

Tabelle 2.3: Übersicht und Vergleich von verschiedenen SOFC-Modellen aus der Literatur

Dimension	Grenze	Zeitverhalten	Geometrie	Validierung	Modell
0D	Zelle	transient	tubular	nein	[54]
	System	stationär	allgemein planar	ja, nur Stack nein	[34] [32]
		transient	planar	ja	[24]
1D	Zelle	transient	planar	ja nein	[55] [56]
1D+1D	Zelle	stationär	tubular	ja	[57] [35]
		transient	planar tubular	nein ja, mit Literatur	[19] [43]
	Stack	stationär	tubular	ja, mit Literatur	[58]
		transient	planar tubular	ja	[59]
				nein	[60]
				nein	[38]
	System ¹	stationär	planar	nein	[41] [53]
		transient	planar	ja, nur Stack	[47]
2D	Zelle	stationär	planar	nein	[50]
3D	Stack	transient	planar	nein	[51]

¹ System in 0D, Stack in 1D+1D

Im nächsten Kapitel wird der Aufbau des elektrochemischen und thermischen Modells mit einer Diskretisierung aller Komponenten in Strömungsrichtung vorgestellt. Des Weiteren werden die thermischen Wechselwirkungen der Komponenten und die Wärmeverluste an die Umgebung berücksichtigt und es wird die Validierung mit experimentellen Daten gezeigt.

3 Modellierung des Systems

In diesem Kapitel wird die Modellierung des SOFC-Systems vorgestellt. Die Modellierung und Simulation von SOFC-Systemen trägt einen wichtigen Beitrag zur Untersuchung optimaler Betriebsgrenzen bei. Der Fokus liegt hierbei auf der dynamischen Modellierung und Simulation eines SOFC-Systems für die Kraft-Wärme-Kopplung, das den Stack und alle *balance of plant* Komponenten, wie Wärmeübertrager, Vorreformer, Nachbrenner, Rohre und Gebläse enthält. Es wurde hierfür eine Brennstoffzellenbibliothek entwickelt, um die einzelnen Komponenten des SOFC-Systems darzustellen. Diese Komponenten wurden im Rahmen der Dissertation in Zusammenarbeit mit Ana Gallet Segarra entwickelt. Ein Teil der Modellierung und Validierung dieses Kapitels wurde im *Journal of Power Sources* [61] und auf der Konferenz *Modval10* [62] veröffentlicht.

3.1 Aufbau des SOFC-Systems

Das hier aufgebaute Simulationsmodell bezieht sich auf das in Abbildung 3.1 dargestellte SOFC-System.

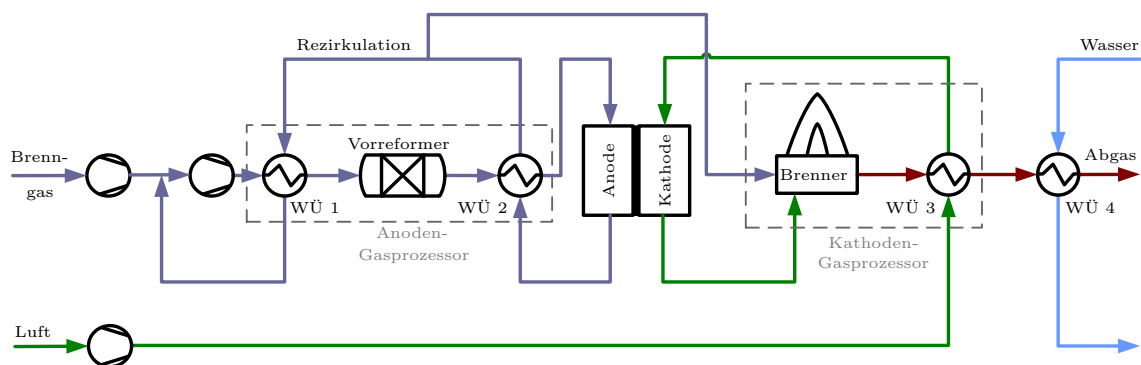


Abbildung 3.1: Aufbau des modellierten SOFC-Systems

Das Brenngas und die Luft treten ins System ein und erfahren eine Druckerhöhung, um die Leitungsdruckverluste im System zu überwinden und schließlich mit Atmosphärendruck aus dem System auszutreten. Die Gebläse wurden im Modell durch eine Vorgabe des Druckes realisiert und für die Gebläseleistung werden die Gleichungen nach Abschnitt 4.3.1 verwendet. Nach der Kompression wird die Luft in einem Wärmeübertrager (WÜ 3) durch Nutzung der thermischen Energie des heißen Brennerabgases erwärmt bevor sie auf die Kathodenseite des SOFC-Stacks strömt. Das Brenngas wird nach der Zumischung von Anodenabgas ebenfalls erwärmt (WÜ 1) und tritt dann in den Vorreformer ein, in dem die Wasserdampfreformierung und die Wassergas-Shift-Reaktion stattfinden. Nach dem Austritt aus dem Vorreformer wird das Reformatgas weiter erwärmt (WÜ 2), bevor es auf der Anodenseite des SOFC-Stacks eintritt. Dort findet die elektrochemische Reaktion statt und das abgereicherte Abgas und die Abluft verlassen den Stack. Zunächst wird ein Teil der thermischen Energie des Anodenabgases in einem Wärmeübertrager (WÜ 2) genutzt, bevor eine Aufteilung des Gasgemisches erfolgt und ein Teil rezirkuliert wird. Der andere Teil tritt zusammen mit der Kathodenablufte in den Nachbrenner ein, in dem Kohlenmonoxid und Wasserstoff vollständig verbrannt werden. Nach der Wärmenutzung im Wärmeübertrager (WÜ 3) kann die thermische Energie aus dem Abgas weiter zur Wärmerückgewinnung genutzt werden, zum Beispiel für die Erwärmung eines Wasserstroms. Dieser letzte Wärmeübertrager (WÜ 4) ist nicht als Komponente im Simulationsmodell integriert, sondern wird für die Auswertung analytisch in Microsoft Excel berechnet (Abschnitt 3.5.1).

Die Komponenten sind thermisch so gut wie möglich integriert, um die Wärmeverluste zu minimieren. Daher werden mehrere Komponenten zu Baugruppen zusammengefasst. Alle Komponenten, die im Gaspfad für die Aufbereitung des Brenngases enthalten sind (Wärmeübertrager WÜ 1 und WÜ 2, sowie der Vorreformer), werden im Folgenden als Anodengasprozessor (AGP) bezeichnet und die Komponenteneinheit für den Luftpfad, die aus Wärmeübertrager WÜ 3 und dem Brenner besteht, wird als Kathodengasprozessor (KGP) bezeichnet.

3.2 Allgemeine Grundlagen zum entwickelten Simulationsmodell

Für die Entwicklung eines Systemmodells stehen semi-empirische oder theoretische Ansätze zur Wahl. Aus Mangel an experimentellen Daten wurde ein theoretischer Ansatz eingesetzt, der auf physikalischen Gleichungen beruht. Bei dem entwickelten Modell handelt es sich um ein dynamisches Modell, um Änderungen von Zustandsgrößen zu betrachten, die beispielsweise bei der Regelung des Systems, wechselnden Betriebsbedingungen durch Laständerung oder dem Einfluss der Degradation auftreten.

3.2.1 Wesentliche Annahmen und Effekte im Modell

Das Modell beinhaltet verschiedene Effekte, die für den Systemaufbau berücksichtigt werden. Sowohl chemische Reaktionen in Vorreformer, Nachbrenner und Anodenkanal, sowie die elektrochemische Reaktion im Stack werden modelliert. Das Wärmemanagement des Systems hat einen großen Einfluss auf die physikalischen Größen. Daher ist die Abbildung der Wärmeübergangsphänomene sehr wichtig. Es wird sowohl die Berechnung der Wärmeübergangskoeffizienten in Strömungsrichtung für die konvektiven Wärmeübergänge zwischen Fluidvolumen und Feststoffen und die Wärmeleitung durch Feststoffe implementiert, als auch die Wärmekapazität der Festkörper durch die Verwendung thermischer Massen. Des Weiteren werden die Druckverluste in Strömungsrichtung in jedem Volumen berechnet.

Für die Modellierung wurden folgende Annahmen getroffen, die im Wesentlichen auch von Braun [47] verwendet wurden:

- **Quasi-2D-Modell:**

Jede Komponente wird in Strömungsrichtung diskretisiert, quer zur Strömungsrichtung erfolgt keine Diskretisierung, das bedeutet, dass eine einheitliche Temperaturverteilung innerhalb eines einzelnen Blocks angenommen wird. Da die Komponenten zusätzlich schichtweise die Wärmeübergänge nach außen betrachten, ist das entwickelte Systemmodell ein 1D+1D oder auch Quasi-2D-Modell.

- **Kontinuierlicher Rührkesselreaktor:**

Jedes Diskretisierungsvolumen verhält sich wie ein CSTR. Die Volumen werden

als ideal durchmischt betrachtet und die Berechnung der Variablen in jedem Volumen erfolgt mit den Auslassbedingungen. Dadurch haben die Variablen innerhalb eines Diskretisierungsvolumens denselben Wert.

- **Verwendung idealer Gase:**

Jede Komponente und die Mischung der einzelnen Stoffe verhalten sich als ideales Gas.

- **Einphasensystem:**

Es werden keine Phasenänderungen berücksichtigt.

- **Strahlung**

Die Wärmeübertragung durch Strahlung in den Wärmeübertragern und im Stack wird vernachlässigt, da die Temperaturdifferenzen zwischen gegenüberliegenden Wänden in den Komponenten vergleichsweise klein sind.

Für das Stackmodell werden zusätzlich noch folgende Annahmen und Vereinfachungen getroffen und angewendet [47]:

- Für die Berechnung der *UI*-Kennlinie wird eine Einzelzelle betrachtet. Anschließend erfolgt eine Extrapolation auf den gesamten Stack mit Ausnahme der beiden Zellen am Rand des Stacks. Diese werden separat modelliert (siehe Abb. 3.7).
- Die Elektroden und Interkonnektoren verhalten sich isopotential, das bedeutet sie sind Oberflächen mit gleicher Spannung.
- Die Strahlung in den Gaskanälen wird vernachlässigt, da sie bei planaren Stacks einen geringen Einfluss auf das Temperaturprofil hat [63]. Damm et al. [64] geben an, dass bei anodengestützten planaren Zellen mit einem sehr dünnen Elektrolyten ($\approx 15 \mu\text{m}$) der Einfluss der Strahlung im Vergleich zur Wärmeleitung im Elektrolyten sehr gering ist. Wenn die Strahlung zwischen den Gasen und der Oberfläche der Elektroden beziehungsweise Interkonnektoren berücksichtigt wird, ist die Temperaturänderung ebenso vernachlässigbar gering. Detaillierte Untersuchungen des Strahlungseinflusses finden sich bei Burt et al. [60] und Hajimolana et al. [54].
- Undichtigkeiten zwischen der Anoden- und Kathodenseite der Zellen wurden im SOFC-Stack nicht betrachtet.

3.2.2 Verwendetes Modellierungswerkzeug

Um physikalische Modelle aufzubauen, eignen sich objektorientierte Beschreibungssprachen. Abel [65] beschreibt, dass sich die Modellierungssprache Modelica® optimal für die Simulation von komplexen Systemen eignet, die aus mehreren miteinander interagierenden Komponenten bestehen. Bereits Andersson et al. [37] haben in ihrer Arbeit zur dynamischen Untersuchung von Brennstoffzellensystemen Modelica® eingesetzt. Die Vorteile und Eigenschaften dieser Modellierungssprache sind im Folgenden basierend auf Abel [65] aufgelistet:

- **Multiphysikalische Modellierung:**

Verschiedene physikalische Effekte wie thermische, elektrische und chemische Vorgänge können abgebildet werden. Zusätzlich wird die Wechselwirkung zwischen ihnen berücksichtigt.

- **Akausalität durch implizite Gleichungen:**

Die physikalischen Zusammenhänge werden über Gleichungen implementiert, wobei keine Reihenfolge zur Lösung festgelegt wird. Somit ist in der Anwendung ein einfacher Wechsel zwischen Parametern und Variablen möglich und der Anwender entscheidet nicht über die Wirkungsrichtung. Das bedeutet gleichzeitig, dass nicht vorgegeben wird, was Eingangs- und Ausgangsgröße ist.

- **Komponentenbasierte Modellierung:**

Jede Komponente ist abhängig von ihren jeweiligen Ein- und Ausgängen und unabhängig von den Variablen anderer Komponenten. Dadurch können die Komponenten unabhängig voneinander einfach modifiziert werden und in anderen Konfigurationen wiederverwendet werden.

- **Konnektoren:**

Für die Modellierung werden alle auftretenden Signale entweder in Potential- oder Flussgrößen eingeteilt und anschließend über vektorielle Schnittstellen miteinander verbunden. Durch diese Verbindung treten sie miteinander in Wechselwirkung.

Die hohe Flexibilität des Programms erlaubt es, die Komponenten des Modells wiederzuverwenden und zur Simulation verschiedener Systemkonfigurationen und Betriebsbedingungen einzusetzen. Für die Erstellung des Modells wurde die Simulationsumgebung SimulationX® der Firma iti GmbH verwendet. Es wurde eine Biblio-

thek entwickelt, sodass jede Komponente, die in Abbildung 3.1 dargestellt ist, aus denselben Basiskomponenten aufgebaut werden kann. Das dynamische Verhalten der Einzelkomponenten beinhaltet Temperaturänderungen aufgrund von Wärmeübergängen und Konzentrationsänderungen durch chemische Reaktionen im Vorreformer und Stack. Des Weiteren werden die Druckverluste der einzelnen Komponenten in jedem Diskretisierungsschritt berechnet.

3.3 Allgemeine Struktur der Komponenten

Wie bereits in Abschnitt 2.5 erläutert wurde, hat die Diskretisierung eines physikalischen Systems erheblichen Einfluss auf das Ergebnis der Berechnung. Da die Wärmeübergänge durch die temperaturabhängigen Stoffgrößen stark beeinflusst werden, ist eine Diskretisierung umso signifikanter, je höher die Temperaturgradienten sind. Des Weiteren wirken sich Konzentrations- und Temperaturgradienten im Stack auf die Verteilung der Stromdichte aus und verändern dadurch das berechnete Spannungsniveau. Jede Komponente wird in Strömungsrichtung diskretisiert (Abb. 3.2), wodurch eine Unterscheidung zwischen Wärmeübertragern oder Stacks, die im Gleich- und Gegenstrom betrieben werden, möglich wird.

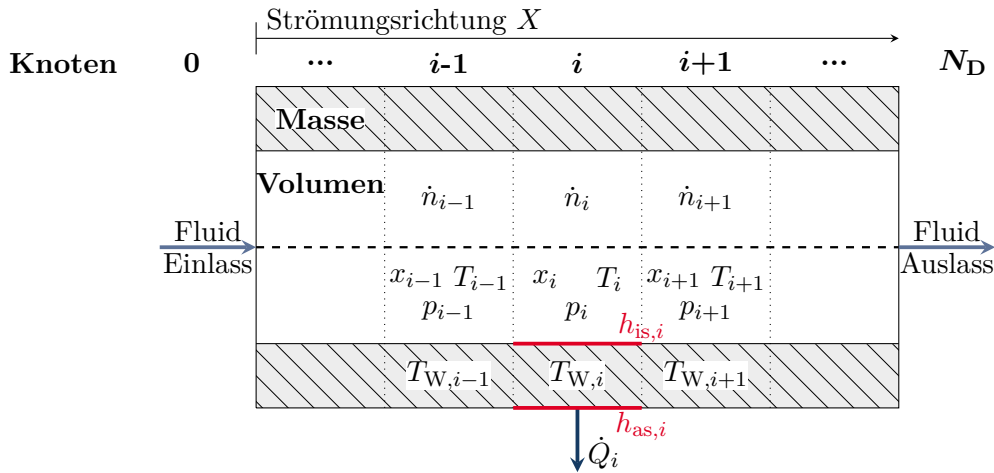


Abbildung 3.2: Diskretisierung einer Einzelkomponente in Strömungsrichtung

Das Fluid strömt in das Volumen. Das Volumen ist in Strömungsrichtung diskretisiert, weshalb die einzelnen Potential- und Flussgrößen in jedem Schritt neu berechnet werden. Jede Komponente hat entweder einen Wärmeverlust zur Umgebung

3.3 Allgemeine Struktur der Komponenten

oder wird durch den Wärmeübergang eines anderen Fluides erwärmt ($\dot{Q}$). Die entwickelten Komponenten besitzen alle eine identische Grundstruktur und beinhalten die gleichen Basiskomponenten. In Abbildung 3.3 wird die allgemeine Struktur einer Einzelkomponente in 1D vorgestellt, wie sie auch im Simulationsmodell implementiert wird. Jede Komponente besteht aus einem Volumen, in dem in jedem Diskretisierungsschritt i die thermodynamischen Zustandsgrößen Temperatur T und Druck p sowie die Konzentration x unter Verwendung der Massen-, Impuls-, Energie- und Komponentenmengenbilanz berechnet werden. Diese Gleichungen werden in Abschnitt 3.4.1 vorgestellt.

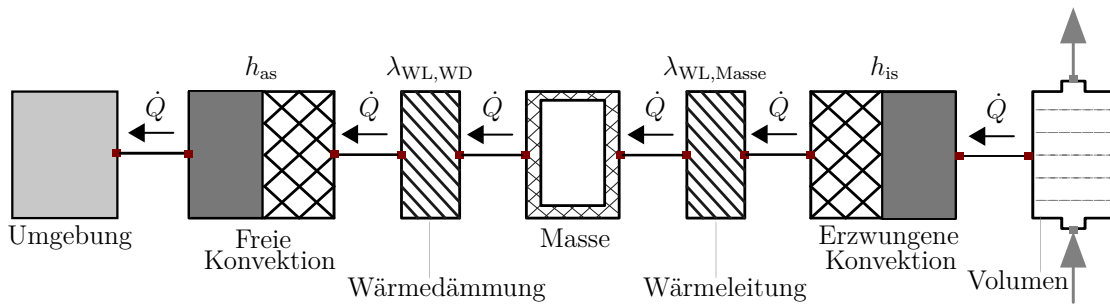


Abbildung 3.3: Modularer Aufbau einer Einzelkomponente

Über die NASA-Polynome (Abschnitt 3.4.3) werden der Enthalpie-, Entropie-, Wärmekapazitätsstrom und der Strom der freien Gibbs-Energie berechnet. Zwischen dem Fluidvolumen und der thermischen Masse tritt erzwungene Konvektion (charakterisiert durch h_{is}) auf. Innerhalb der thermischen Massen gibt es Wärmeleitung (charakterisiert durch $\lambda_{WL,Masse}$). Dadurch sind die Temperaturen des Fluidvolumens T und der thermischen Masse T_W unterschiedlich.

Die Komponente kann thermisch isoliert werden, was im Modell durch eine zusätzliche Schicht mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{WL,WD}$ realisiert wird. In Kontakt mit der Umgebung tritt freie Konvektion (charakterisiert durch h_{as}) auf. Zwischen den einzelnen Elementen wird ein Wärmestrom $\dot{Q}$ durch auftretende Temperaturdifferenzen übertragen. Um die Potential- und Flussgrößen der einzelnen Blöcke miteinander zu verbinden, gibt es zwischen den einzelnen Blöcken eine Schnittstelle. Hierfür werden zwei verschiedene Arten von Anschlüssen definiert:

1. Ein thermodynamischer Anschluss, der die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Größen enthält.

Tabelle 3.1: Thermodynamischer Anschluss

Variable	Einheit	Beschreibung
$\dot{n}$	mol s ⁻¹	Molenstrom
T	K	Temperatur
p	Pa	Druck
x	1	Molanteil
$\dot{H}$	W	Enthalpiestrom
$\dot{S}$	W K ⁻¹	Entropiestrom
$\dot{G}$	W	Freier Gibbs-Energiestrom
$\dot{C}_p$	W K ⁻¹	Wärmekapazitätsstrom

2. Ein thermischer Anschluss, in dem die Variablen T und $\dot{Q}$ enthalten sind (Tab. 3.2). Diese beiden Variablen sind jeweils Vektoren, da für jeden Diskretisierungsschritt die Wärmeübergangsmechanismen berechnet werden.

Tabelle 3.2: Thermischer Anschluss

Variable	Einheit	Beschreibung
$\dot{Q}$	W	Wärmestrom
T	K	Temperatur

Die Potentialgrößen T , p und x weisen in zwei miteinander verbundenen Anschlüssen jeweils denselben Wert auf. Für die Flussgrößen $\dot{n}$, $\dot{H}$, $\dot{S}$, $\dot{G}$, $\dot{C}_p$ und $\dot{Q}$ hingegen gilt, dass jeweils die Summe der einzelnen Größe am Konnektor aufgrund von entgegengesetzten Vorzeichen gleich Null ist. Wenn beispielsweise ein Volumen V1 eines Wärmeübertragers Wärme abgibt, bedeutet dies, dass $\dot{Q}_1$ einen negativen Wert hat. Gleichzeitig wird das Fluid in Volumen V2 erwärmt und $\dot{Q}_2$ weist ein positives Vorzeichen auf. Es gilt damit $\dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 = 0$.

Diskretisierte Darstellung des Gesamtsystems

In Abbildung 3.4 ist die diskretisierte Darstellung des Gesamtsystems mit den relevanten geometrischen Größen Länge L , hydraulischer Durchmesser des Strömungskanal

3.3 Allgemeine Struktur der Komponenten

d_h und der wärmeleitenden Schicht zwischen den Komponenten δ gezeigt. Zur übersichtlicheren Darstellung sind nur die Fluidvolumen mit den Stoff- und Wärmeströmen grafisch dargestellt. Die Darstellung ist eine Kombination des Systemschaubildes der Abbildungen 3.1 und 3.2. Der zwischen zwei Fluidvolumen übertragene Wärmestrom wird durch Kombination aus Wärmeleitung und erzwungener Konvektion auf beiden Fluidseiten berechnet. Der Wärmestrom zur Umgebung wird über freie Konvektion berücksichtigt. In jedem Zeitschritt wird das komplette Gleichungssystem des Gesamtsystems simultan gelöst. Die verwendeten geometrischen Parameter sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

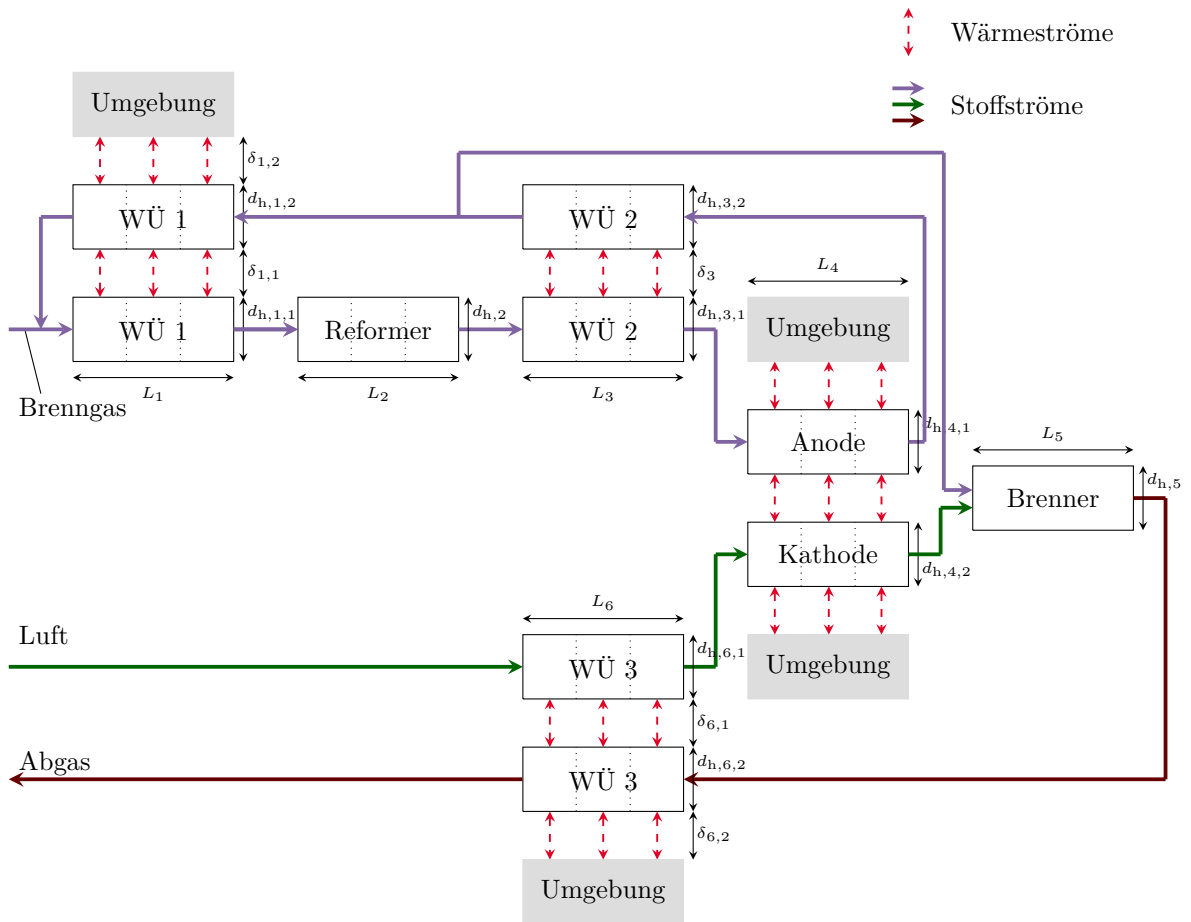


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Gesamtsystems mit einer Diskretisierung in Strömungsrichtung mit $N=3$

Tabelle 3.3: Geometrische Daten des Gesamtsystems
(Bezeichnungen siehe Abbildung 3.4)

Komponente	Parameter	Wert	Einheit
WÜ 1	L_1	0,58	m
	$d_{h,1,1}$	0,003	m
	$d_{h,1,2}$	0,009	m
	$\delta_{1,1}$	0,001	m
	$\delta_{1,2}$	0,05	m
	$N_{Rn,1}$	94	-
Reformer	L_2	0,58	m
	$d_{h,2}$	0,049	m
WÜ 2	L_3	0,58	m
	$d_{h,3,1}$	0,003	m
	$d_{h,3,2}$	0,01	m
	δ_3	0,001	m
	$N_{Rn,2}$	28	-
Stack ¹	L_4	0,091	m
	$\delta_{4,1}$	0,00375	m
	$\delta_{4,2}$	0,00375	m
Brenner	L_5	0,5	m
	$d_{h,5}$	0,072	m
WÜ 3	L_6	0,5	m
	$d_{h,6,1}$	0,003	m
	$d_{h,6,2}$	0,005	m
	$\delta_{6,1}$	0,001	m
	$\delta_{6,2}$	0,097	m
	$N_{Rn,3}$	90	-

¹ Die Schichtdicken sind in Tabelle 3.8 aufgelistet.

3.4 Physikalische Berechnungsgrundlagen

Alle Größen werden in jedem Diskretisierungsschritt i berechnet (Abb. 3.2). Zur besseren Übersichtlichkeit wird der Index i in den folgenden Gleichungen weggelassen, sofern er nicht zum Verständnis benötigt wird.

3.4.1 Erhaltungssätze

In jedem Gasvolumen werden in jedem Diskretisierungsschritt die einzelnen Größen aus den Tabellen 3.1 und 3.2 berechnet. Hierfür wird die Massen-, Impuls- und Energiebilanz für jeden Diskretisierungsschritt aufgestellt, indem eine vereinfachte Form der Navier-Stokes-Gleichungen verwendet wird.

Massenerhaltungssatz

Die Massenbilanz wird unter Verwendung des Molenstroms aufgestellt (Gl. 3.1). Der eintretende Molstrom $\dot{n}_{i-1}$ wird entweder vorgegeben oder durch die Kopplung über die thermodynamischen Anschlüsse vom einen an das nächste Fluidvolumen übertragen.

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i-1} - \dot{n}_i + \sum_k \sum_j \nu_{jk} \cdot \xi_{j,i} \quad (3.1)$$

Der Molenstrom kann sich aufgrund von chemischen Reaktionen in jedem Diskretisierungsschritt i mit der Reaktionsgeschwindigkeit $\xi_{j,i}$ bei der Reaktion j im Volumen ändern. ν_{jk} beschreibt hierbei die stöchiometrischen Koeffizienten der Komponente k bei der Reaktion j . Die Massenbilanz kann auch in molarer Form für jede Einzelkomponente aufgestellt werden. Man erhält die Komponentenmengenbilanz (Gl. 3.2).

$$\frac{dn_{k,i}}{dt} = \dot{n}_{k,i-1} - \dot{n}_{k,i} + \sum_j \nu_{jk} \cdot \xi_{j,i} \quad (3.2)$$

Das Aufsummieren aller Komponenten, die in der Komponentenmengenbilanz berechnet wurden, ergibt wiederum Gleichung 3.1.

Impulsbilanz

Die Impulsbilanz basiert auf den Navier-Stokes-Gleichungen für stationäre, inkompressible Strömungen [66, 67]. Unter der Annahme, dass eine reibungsfreie Strömung vorliegt, resultiert die Bernoulli-Gleichung (Gl. 3.3).

$$\frac{v_{i-1}^2}{2g} + \frac{p_{i-1}}{\rho g} + z_{i-1} = \frac{v_i^2}{2g} + \frac{p_i}{\rho g} + z_i + \Delta h_{E,i} \quad (3.3)$$

Für die Energiehöhendifferenz einer reibungsfreien Rohrströmung gilt $\Delta h_E = 0$. Betrachtet man nun eine reibungsbehaftete Strömung, so kann Δh_E unter Verwendung der Rohrreibungszahl λ_{Rohr} und des hydraulischen Durchmessers d_h durch die Darcy-Weisbach-Gleichung (Gl. 3.4) beschrieben werden:

$$\Delta h_{E,i} = \lambda_{\text{Rohr},i} \cdot \frac{L/N_D}{d_h} \cdot \frac{v_i^2}{2g} \quad (3.4)$$

Weiterhin werden folgende Vereinfachungen in Gleichung 3.3 getroffen:

- Es gibt keinen Höhenunterschied zwischen z_{i-1} und z_i .
- Die Geschwindigkeitsänderung von v_{i-1} zu v_i ist im hier betrachteten System klein, weshalb der Anteil der kinetischen Energie vernachlässigt werden kann. Geschwindigkeitsänderungen durch Temperatur- und Konzentrationsänderungen werden über die Stoffgrößen in jedem Diskretisierungsschritt berücksichtigt.

Setzt man Gleichung 3.4 zusammen mit den Annahmen in Gleichung 3.3 ein, resultiert Gleichung 3.5 für die Berechnung des Druckverlustes in jedem einzelnen diskretisierten Element.

$$\Delta p = p_{i-1} - p_i = \frac{\rho \cdot v^2}{2} \cdot \left(\lambda_{\text{Rohr}} \cdot \frac{L/N_D}{d_h} + \zeta \right) \quad (3.5)$$

Der Faktor ζ kann verwendet werden, um weitere Druckverluste, wie zum Beispiel Umlenkungen in Rohrleitungen, Krümmer, Rohrverengungen und -erweiterungen zu beschreiben. Diese Werte können aus Tabellen entnommen werden oder aus experimentellen Daten bestimmt werden. Der hydraulische Durchmesser d_h berechnet sich aus der durchströmten Fläche A und dem benetzten Umfang u nach Gleichung 3.6. Bei Kreisrohren entspricht der hydraulische Durchmesser dem Rohrdurchmesser.

$$d_h = \frac{4A}{u} \quad (3.6)$$

Mit Hilfe der dimensionslosen Rohrreibungszahl λ_{Rohr} kann der Druckabfall in einem Rohr oder Kanal für verschiedene Strömungsformen berechnet werden. Für laminare Strömungen gilt der Zusammenhang nach Gleichung 3.7. Bei turbulenten Strömungen gibt es verschiedene Möglichkeiten, die Rohrreibungszahl zu bestimmen. Liegt die Reynoldszahl unterhalb von 10^5 , kann Gleichung 3.8 unter der Annahme eines hydraulisch glatten Rohres nach Blasius verwendet werden [68].

$$\lambda_{\text{Rohr,lam}} = \frac{64}{Re} \quad (3.7)$$

$$\lambda_{\text{Rohr,tur}} = \frac{0,3164}{Re^{0,25}} \quad (3.8)$$

Die Reynoldszahl Re beschreibt das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften und kann unter Verwendung der Geschwindigkeit v , des hydraulischen Durchmessers d_h , der Dichte ρ und der dynamischen Viskosität μ_{fl} nach Gleichung 3.9 berechnet werden.

$$Re = \frac{v \cdot d_h \cdot \rho}{\mu_{\text{fl}}} \quad (3.9)$$

Die Berechnung der Stoffwerte wird in Abschnitt 3.4.3 näher erläutert. Allgemein gilt für dieses System, dass die Änderung der Druckverluste sehr klein ist.

Energiebilanz

Die Änderung der inneren Energie ist die dominante Größe im Vergleich zu potentieller und kinetischer Energie. Für die Energiebilanz durchströmter Systeme gilt, dass die Änderung der inneren Energie dU eines geschlossenen Systems aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik (Gl. 3.10), aus der Summe der Wärmez- und abfuhr sowie der verrichteten Arbeit, berechnet werden kann. Des Weiteren werden Stoffmengenänderungen dn der Komponente k durch chemische Reaktionen berücksichtigt. μ bezeichnet in dieser Gleichung das chemische Potential.

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - pdV + \sum \mu_k dn_k \quad (3.10)$$

Die Änderung der inneren Energie ist ungleich der zugeführten Wärmemenge, wenn das Volumen des Systems nicht konstant gehalten wird. Man verwendet daher die Enthalpie H für die Bilanzierung, da viele chemische Reaktionen bei konstantem Druck statt bei konstantem Volumen ablaufen. Für die Änderung der Enthalpie gilt

nach Gleichung 3.11:

$$dH = dU + d(pV) = TdS + Vdp + \sum \mu_k dn_k \quad (3.11)$$

Unter Vernachlässigung der kinetischen und potentiellen Energie kann Gleichung 3.11 durch geeignete Umformungen in die Energiebilanz nach Gleichung 3.12 überführt werden.

$$n_i c_{pm,i} \frac{dT_i}{dt} = \dot{n}_{i-1} \cdot h_{i-1} - \dot{n}_i \cdot h_i + \sum \dot{Q} + \sum \dot{W} \quad (3.12)$$

Die spezifische Enthalpie h wird in Abhängigkeit der Temperatur und Konzentration über die NASA-Polynome berechnet (siehe Abschnitt 3.4.3). Die Summe der Wärmeströme $\sum \dot{Q}$ ergibt sich aus dem Wärmeverlust zur Umgebung, der Zu- beziehungsweise Abfuhr von Wärme durch Wärmeübergänge zu anderen Komponenten und der Freisetzung oder dem Verbrauch von Wärme durch chemische Reaktionen. Die Summe der Arbeitsleistungen $\sum \dot{W}$ wird lediglich in der SOFC berücksichtigt und beinhaltet dort die elektrische Leistung P_{DC} , die erzeugt wird.

Die Energiebilanz lässt sich für Feststoffe modifizieren. Für die Berechnung der Temperatur der thermischen Masse C_{Masse} jeder Komponente folgt unter Verwendung von Gleichung 3.13 schließlich Gleichung 3.14.

$$C_{Masse} = m \cdot c_p \quad (3.13)$$

$$C_{Masse} \cdot \frac{dT}{dt} = \sum \dot{Q} \quad (3.14)$$

In diesem Fall ergibt sich die Summe der Wärmeströme $\sum \dot{Q}$ aus den Wärmeströmen, die in das jeweilige Bilanzvolumen ein- beziehungsweise austreten: Wärmeverluste, Aufheizung und axiale Wärmeleitung. Dies wird im nächsten Abschnitt 3.4.2 vorgestellt.

3.4.2 Wärmeübergangsphänomene

Für die Berechnung der Wärmeübergänge werden sowohl freie als auch erzwungene Konvektion sowie die Wärmeleitung von Feststoffen berücksichtigt. Die im Modell verwendeten Gleichungen werden in Abschnitt 3.5.1 vorgestellt.

Wärmeleitung

In Festkörpern findet der Wärmetransport aufgrund von Temperaturdifferenzen durch Wärmeleitung nach dem Fourier'schen Gesetz statt. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 3.15 dargestellt.

$$\dot{Q} = \lambda_{\text{WL,Masse}} \cdot (T_{\text{W},1} - T_{\text{W},2}) \cdot F_{\text{form}} \quad (3.15)$$

Hierin bezeichnet $\lambda_{\text{WL,Masse}}$ die Wärmeleitfähigkeit des Materials und F_{form} den Formfaktor. Der Formfaktor berechnet sich in Abhängigkeit der Geometrie nach Gleichung 3.16:

$$F_{\text{form}} = \begin{cases} \frac{A}{\delta_{\text{W}}} & \text{planar} \\ \frac{2\pi L}{\ln(d_{\text{as}}/d_{\text{is}})} & \text{zylindrisch} \end{cases} \quad (3.16)$$

Aufgrund der Temperaturdifferenzen innerhalb des Festkörpers entlang der Strömungsrichtung kann auch in diese Richtung Wärmeleitung auftreten. Die Temperatur der diskretisierten thermischen Masse kann aus Gleichung 3.14 berechnet werden. Für die Berechnung der axialen Wärmeleitung kann ebenfalls Gleichung 3.15 mit der Temperaturdifferenz vom Festkörperelement $T_{\text{W},i-1}$ zum Element $T_{\text{W},i}$ und dem planaren Formfaktor aus Gleichung 3.16 verwendet werden. Die Fläche A ist die Fläche des Festkörpers orthogonal zur Strömungsrichtung und die Dicke der Wand δ_{W} ist die Länge des Diskretisierungselements. Im Modell wird die Wärmeleitung durch das Material in jedem Diskretisierungsschritt i sowohl entlang der Strömungsrichtung $\dot{Q}_{\text{X},i-1}$ durch die axiale Wärmeleitung als auch orthogonal dazu zwischen den beiden Fluiden $\dot{Q}_i$ berechnet. Dies ist schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt. Die gepunktete Linie in Abbildung 3.5 zeigt das Temperaturprofil in einer Wand. In der linken Darstellung ist das theoretische Temperaturprofil dargestellt, in der rechten Darstellung die Implementierung im Simulationsmodell. Auf der einen Seite strömt ein Fluid mit höherer Temperatur T_1 , auf der anderen Seite ein Fluid mit niedrigerer Temperatur T_2 . An der Wand liegt eine thermische Grenzschicht vor. Hier ist die Temperatur geringer als im Fluid. Im Simulationsmodell wurde das Temperaturprofil in der Wand nicht implementiert (Abb. 3.5 rechts). Man geht hier davon aus, dass sich die Temperatur innerhalb der thermischen Masse in einem Diskretisierungsschritt nicht ändert.

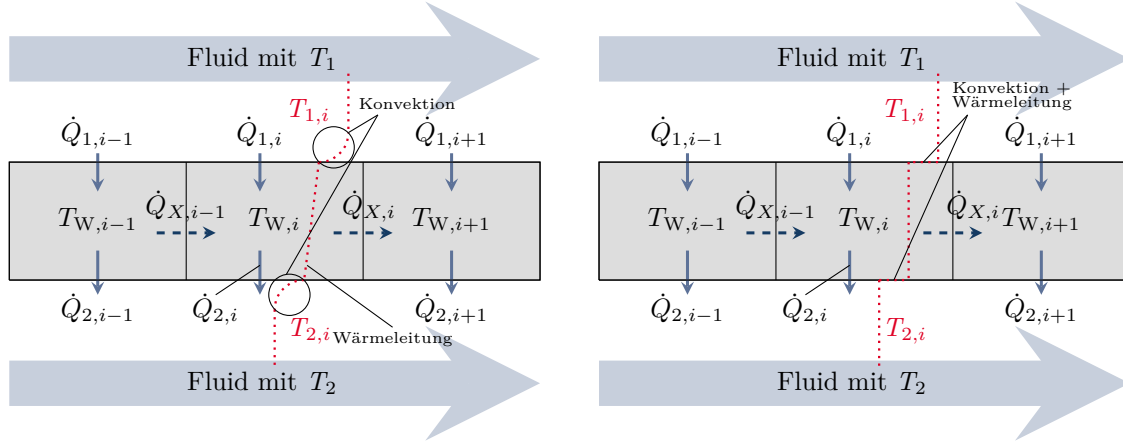


Abbildung 3.5: Darstellung der Wärmeübergangsphänomene innerhalb und an der thermischen Masse in Strömungsrichtung, links theoretisch und rechts die Umsetzung im Simulationsmodell

Wenn detailliertere Informationen benötigt werden, kann solch ein Temperaturprofil jedoch unter Verwendung mehrerer thermischer Massen erzeugt werden.

Konvektion

Es gibt zwei Arten von Konvektion. Man unterscheidet zwischen erzwungener Konvektion, die als Wärmeübergang zwischen einem Festkörper und einem strömenden Fluid auftritt und freier Konvektion, die infolge von Dichteunterschieden durch Temperaturunterschiede vorkommt. An der Innenseite jeder Komponente tritt erzwungene Konvektion auf, an der Außenseite der Komponente wird entweder mit freier oder erzwungener Konvektion gerechnet, abhängig davon, ob die Komponente in direktem Kontakt mit der Umgebung steht oder wie im Falle eines Wärmeübertragers, von einem anderen Fluid umströmt wird. Der Wärmestrom wird nach Gleichung 3.17 berechnet.

$$\dot{Q} = h_{\text{is/as}} \cdot A \cdot (T_{1/2} - T_W) \quad (3.17)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient $h_{\text{is/as}}$ berechnet sich aus der Nusseltzahl Nu , der charakteristischen Länge L_{char} und der Wärmeleitfähigkeit des Fluids $\lambda_{\text{WL,fl}}$ nach Gleichung 3.18.

$$h_{\text{is/as}} = \frac{Nu \cdot \lambda_{\text{WL,fl}}}{L_{\text{char}}} \quad (3.18)$$

Die charakteristische Länge und die Nusseltkorelation sind abhängig von der verwendeten Geometrie (planar oder zylindrisch) und von der Ausrichtung der Fläche, an der sie auftritt (horizontal oder vertikal). Für die Nusseltkorelation gibt es empirische

Gleichungen nach der VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen [69] und Incropera et al. [70]. Die ausgewählten Formeln werden bei der detaillierten Beschreibung der einzelnen Komponenten vorgestellt (Abschnitt 3.5). Bei erzwungener Konvektion ist die Nusseltzahl stets abhängig von der Reynolds- und Prandtlzahl (Gl. 3.19), bei freier Konvektion von der Grashof- und Prandtlzahl (Gl. 3.20).

$$Nu_{is} = f(Re, Pr) \quad (3.19)$$

$$Nu_{as} = f(Gr, Pr) \quad (3.20)$$

Die Reynoldszahl berechnet sich nach Gleichung 3.9, die anderen beiden Kennzahlen erhält man aus Gleichung 3.21 und 3.22.

$$Pr = \frac{\mu_{fl} \cdot c_{pm}}{\lambda_{WL,fl}} \quad (3.21)$$

$$Gr = \frac{g \cdot \beta \cdot (T_W - T_{Umg}) \cdot L_{char}^3 \cdot \rho^2}{\mu_{fl}^2} \quad (3.22)$$

Die Prandtlzahl Pr beschreibt das Verhältnis der Dicke der Strömungs- zur Temperaturgrenzschicht. Durch die Grashofzahl Gr wird der statische Auftrieb eines Fluids zu der auf das Fluid wirkenden Kraft durch Viskosität in Relation gesetzt. Sie beinhaltet die Erdbeschleunigung g und den Wärmeausdehnungskoeffizienten β , der sich für Gase aus der reziproken Temperatur berechnet. Das Produkt aus der Grashof- und der Prandtlzahl ergibt die dimensionlose Rayleighzahl Ra .

3.4.3 Berechnung der thermodynamischen Größen und Stoffdaten

NASA-Polynome

Für die Berechnungen werden die Stoffgrößen Enthalpie- $\dot{H}$, Entropie- $\dot{S}$, freie Gibbs-Energie- $\dot{G}$ und der Wärmekapazitätsstrom $\dot{C}_p$ benötigt. Diese werden aus den Gleichungen 3.23 - 3.26 bestimmt.

$$\dot{H}^{NASA}(T) = \dot{n} \cdot \sum x_k \cdot h_k^{NASA}(T) \quad (3.23)$$

$$\dot{S}^{NASA}(T) = \dot{n} \cdot \sum x_k \cdot s_k^{NASA}(T) \quad (3.24)$$

$$\dot{C}_p^{\text{NASA}}(T) = \dot{n} \cdot \sum x_k \cdot c_{pm,k}^{\text{NASA}}(T) \quad (3.25)$$

$$\dot{G}^{\text{NASA}}(T) = \dot{H}^{\text{NASA}}(T) - T \cdot \dot{S}^{\text{NASA}}(T) \quad (3.26)$$

Bei dem hier vorgestellten Systemdesign treten keine großen Druckänderungen auf, so dass lediglich die temperaturabhängige Änderung der Enthalpie bei konstantem Druck betrachtet wird. Die spezifischen Stoffgrößen werden aus den NASA-Polynomen aus den Gleichungen 3.27 - 3.29 nach McBride et al. [71] berechnet. Die in diesen Gleichungen 3.27 - 3.29 verwendeten Koeffizienten können dem Anhang A entnommen werden.

$$h_k^{\text{NASA}}(T) = RT \left(a_{1,k} + \frac{a_{2,k}T}{2} + \frac{a_{3,k}T^2}{3} + \frac{a_{4,k}T^3}{4} + \frac{a_{5,k}T^4}{5} + \frac{a_{6,k}}{T} \right) \quad (3.27)$$

$$s_k^{\text{NASA}}(T) = R \left(a_{1,k} \cdot \ln \left(\frac{T}{1 \text{ K}} \right) + a_{2,k}T + \frac{a_{3,k}T^2}{2} + \frac{a_{4,k}T^3}{3} + \frac{a_{5,k}T^4}{4} + a_{7,k} \right) \quad (3.28)$$

$$c_{pm,k}^{\text{NASA}}(T) = R \left(a_{1,k} + a_{2,k}T + a_{3,k}T^2 + a_{4,k}T^3 + a_{5,k}T^4 \right) \quad (3.29)$$

Für die energetische Betrachtung in Kapitel 5 werden auch die thermische Energie $\dot{H}_{\text{th}}$ und chemische Energie $\dot{H}_{\text{chem}}$ eines Stoffes nach Gleichung 3.30 definiert. Die Temperaturdifferenz ΔT berechnet sich aus der Differenz der Temperatur der jeweiligen Fluide und der Bezugstemperatur. Als Bezugstemperatur wird bei der energetischen Betrachtung 25 °C verwendet. Der chemische Energieinhalt eines Stoffes lässt sich mit Hilfe des Heizwertes berechnen, der sich wiederum über die Reaktionsenthalpie der stöchiometrischen Verbrennung mit Sauerstoff zu gasförmigem Wasser berechnen lässt. Findet anschließend eine Kondensation von gasförmigem zu flüssigem Wasser statt, so spricht man vom Brennwert (engl. *higher heating value*, kurz HHV).

$$\begin{aligned} \dot{H}_{\text{th}} &= \dot{n} \cdot c_{pm} \cdot \Delta T \\ \dot{H}_{\text{chem}} &= \dot{n} \cdot \text{LHV}_m \end{aligned} \quad (3.30)$$

Beide Enthalpiearten können bei 25 °C unter Verwendung der Hilfsenthalpie $\dot{H}_{\text{trans}}$ ineinander umgerechnet werden (Gl. 3.31).

$$\begin{aligned} \dot{H}^{\text{NASA}} &= \dot{H}_{\text{chem}} + \dot{H}_{k,\text{trans}} \\ \dot{H}_{\text{CO,trans}} &= \dot{n}_{\text{CO}} \cdot h_{\text{CO}_2}^{\text{NASA}}(T = 298 \text{ K}) \\ \dot{H}_{\text{H}_2,\text{trans}} &= \dot{n}_{\text{H}_2} \cdot h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{NASA}}(T = 298 \text{ K}) \\ \dot{H}_{\text{CH}_4,\text{trans}} &= \dot{n}_{\text{CH}_4} \cdot \left[h_{\text{CO}_2}^{\text{NASA}}(T = 298 \text{ K}) + 2 \cdot h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{NASA}}(T = 298 \text{ K}) \right] \end{aligned} \quad (3.31)$$

Die Aufteilung der Energieströme in chemische und thermische Energie wird auch von Pfeifer et al. [72] gemacht.

Stoffwerte

Die Stoffeigenschaften der einzelnen Komponenten k und ihrer Mischungen können für die dynamische Viskosität μ_{fl} und die Wärmeleitfähigkeit der Fluide $\lambda_{\text{WL,fl}}$ im Temperaturbereich von 273 - 1473 K nach Gleichung 3.32 und 3.33 berechnet werden [73].

$$\mu_{\text{fl}}(T) = \frac{10^{-7}}{\text{kg}^{-1}\text{m s}} \cdot \sum_k \sum_{m=1}^7 b_m \cdot \left(\frac{T}{1000 \text{ K}} \right)^m \quad (3.32)$$

$$\lambda_{\text{WL,fl}}(T) = \frac{10^{-2}}{\text{W}^{-1}\text{m K}} \cdot \sum_k \sum_{m=1}^7 c_m \cdot \left(\frac{T}{1000 \text{ K}} \right)^m \quad (3.33)$$

Die Koeffizienten b_m und c_m können dem Anhang B entnommen werden.

3.5 Modellierung der einzelnen Komponenten

3.5.1 Wärmeübertrager

Die Fluide im System müssen auf Prozesstemperatur erwärmt werden. Hierfür sind verschiedene Wärmeübertrager im System vorgesehen. Wie in Abbildung 3.1 dargestellt, gibt es zwei Wärmeübertrager (WÜ 1 und WÜ 2) für das Brenngas im Anodengasprozessor und einen für die Luft im Kathodengasprozessor (WÜ 3). Die im System integrierten Wärmeübertrager sind alle in der Bauweise der Rohrbündelwärmeübertrager realisiert, um eine maximal mögliche Fläche für die Wärmeübertragung zu erzielen. Der schematische Querschnitt eines solchen Wärmeübertragers ist in Abbildung 3.6 abgebildet. Der Vorteil dieser Bauweise ist, dass durch die Wahl vieler Röhrchen mit kleinem Durchmesser in den Wärmeübertragern eine sehr große Fläche erreicht und dadurch sehr gute Wärmeübergänge erzielt werden können. Zusätzlich kann eine Gasführung im Gegenstrom den Wärmeübergang maximieren. Die verwendeten Wärmeübertrager sind thermisch mit anderen Komponenten integriert, sodass die heißeste Komponente jeweils im Inneren angeordnet ist und der Wärmeverlust der inneren Komponente der umschließenden Komponente als Wärme zugeführt wird.

Durch diese Bauweise können die Wärmeverluste an die Umgebung reduziert werden.

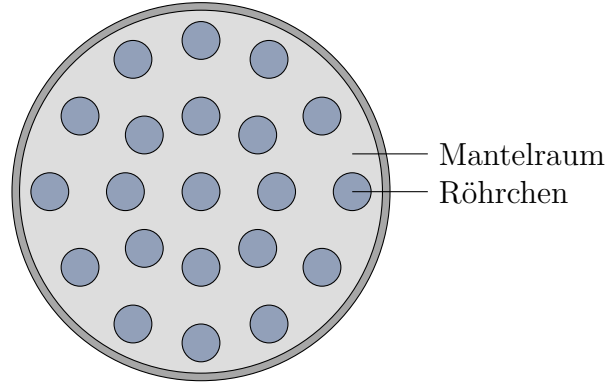


Abbildung 3.6: Rohrbündelwärmeübertrager bei Frontalsicht

Der Wärmeübergang von einem heißen auf ein kaltes Medium wird mit Hilfe der Konvektions- und Wärmeleitungskoeffizienten unter Verwendung der Nusselt-Zahl berechnet (siehe Abschnitt 3.4.2). Der Wärmedurchgangskoeffizient $k_{WÜ}$ wird allgemein unter Verwendung der Wärmeübergangskoeffizienten an der Innen- und Außenseite der Komponentenwand h_{is} und h_{as} und der Wärmeleitfähigkeit des Materials $\lambda_{WL,Masse}$ nach Gleichung 3.34 berechnet.

$$\frac{1}{k_{WÜ} \cdot A} = \frac{1}{h_{is} \cdot A_{is}} + \frac{1}{F_{form} \cdot \lambda_{WL,Masse}} + \frac{1}{h_{as} \cdot A_{as}} \quad (3.34)$$

Der Formfaktor F_{form} ist abhängig von der Geometrie und kann aus Gleichung 3.16 bestimmt werden. Der Wärmedurchgangskoeffizient für zylindrische Geometrien an der Innenwand einer Komponente wird mit Hilfe von Gleichung 3.35 und an der Außenseite der Komponente aus Gleichung 3.36 berechnet.

$$\frac{1}{k_{WÜ,is} \cdot A_{is}} = \frac{1}{h_{is} \cdot A_{is}} + \frac{\ln\left(\frac{d_{as}-\delta_W}{d_{is}}\right)}{2\pi L \cdot \lambda_{WL,Masse}} \quad (3.35)$$

$$\frac{1}{k_{WÜ,as} \cdot A_{as}} = \frac{\ln\left(\frac{d_{as}}{d_{is}+\delta_W}\right)}{2\pi L \cdot \lambda_{WL,Masse}} + \frac{1}{h_{as} \cdot A_{as}} \quad (3.36)$$

Für den übertragenen Wärmestrom $\dot{Q}_{WÜ}$ gilt schließlich Gleichung 3.37.

$$\dot{Q} = k_{WÜ} \cdot A \cdot \Delta T \quad (3.37)$$

Wenn der hydraulische Durchmesser aus Gleichung 3.6 für die Berechnung von Wärmeübergangskoeffizienten in laminaren Strömungen in unregelmäßigen Geometrien verwendet wird, eignen sich die empirischen Nusselt-Korrelationen nicht mehr in ihrer ursprünglichen Form und müssen geeignet modifiziert werden [74]. Für die modellierten Wärmeübergänge in den zylindrischen Geometrien mit Rohrbündelbauweise wird daher die allgemein gebräuchliche Form der Nusselt-Korrelation in Form eines Potenzansatzes nach Gleichung 3.38 verwendet [75] und die Parameter K_{Nu} , m und n geeignet aus experimentellen Daten bestimmt:

$$Nu = K_{Nu} \cdot Re^m \cdot Pr^n \quad (3.38)$$

Die experimentell ermittelten Parameter für die Koeffizienten finden sich in Tabelle 3.4. Der experimentelle Aufbau und die Darstellung der Temperaturverläufe für diese Daten sind in Abschnitt 3.7.3 beschrieben und dargestellt.

Tabelle 3.4: Koeffizienten für die Nusseltkorrelation in Gleichung 3.38

Parameter	Wert	Beschreibung
K_{Nu}	0,57	Konstante
m	0,9	Koeffizient für Re
n	0,3	Koeffizient für Pr

Für die Modellierung wird die Annahme verwendet, dass alle Röhrchen homogen durchströmt werden und sich gleich verhalten. Dadurch kann das Modell so vereinfacht werden, dass der gesamte Fluidstrom auf alle Röhrchen aufgeteilt wird und nur der Wärmeübergang auf ein einzelnes Röhrchen berechnet wird. Der übertragene Wärmestrom vom Mantelraum $\dot{Q}_{ges}$ wird entsprechend der Anzahl der Röhrchen N_{Rn} umgerechnet. Somit erhält man nach Gleichung 3.39 den Wärmestrom, der auf die Röhrchen $\dot{Q}_{Rn}$ übertragen wird.

$$\dot{Q}_{ges} = N_{Rn} \cdot \dot{Q}_{Rn} \quad (3.39)$$

Freie Konvektion an planaren und zylindrischen Oberflächen

An der Außenseite der Komponenten tritt freie Konvektion zur Umgebung auf. Die zu verwendende Formel hängt von der Geometrie der Komponenten ab. Dem Anoden-

und Kathodengasprozessor liegt eine zylindrische Bauweise zugrunde, dem Stack eine planare. Weiter ist zu unterscheiden, ob die wärmeübertragende Fläche zur Umgebung vertikal oder horizontal liegt. Die im folgenden vorgestellten Formeln stammen aus Incropera et al. [70].

Gleichung 3.40 ist für vertikale Platten geeignet und im gesamten Bereich der Rayleighzahl Ra gültig. Für die Erhöhung der Genauigkeit wird im Bereich $Ra < 10^9$ Gleichung 3.41 eingesetzt.

$$Nu_{as,tur} = \left(0,825 + \frac{0,387 \cdot Ra^{\frac{1}{6}}}{\left[1 + \left(\frac{0,492}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right]^{\frac{8}{27}}} \right)^2 \quad (3.40)$$

$$Nu_{as,lam} = 0,68 + \frac{0,67 \cdot Ra^{0,25}}{\left[1 + \left(\frac{0,492}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right]^{\frac{4}{9}}} \quad (3.41)$$

Für eine horizontale Platte, die in Kontakt mit der Umgebung ist, wird aufgrund von Dichteunterschieden durch Temperaturänderungen unterschieden, ob die obere (Gl. 3.42 und 3.43) oder die untere Fläche (Gl. 3.44) einer beheizten Platte in Kontakt mit der Umgebung steht. Gleichung 3.42 ist im Bereich $10^4 < Ra < 10^7$ gültig, Gleichung 3.43 im Bereich $10^7 < Ra < 10^{11}$. Der Gültigkeitsbereich von Gleichung 3.44 liegt bei $10^5 < Ra < 10^{10}$.

$$Nu_{as,lam} = 0,54 \cdot Ra^{\frac{1}{4}} \quad (3.42)$$

$$Nu_{as,tur} = 0,15 \cdot Ra^{\frac{1}{3}} \quad (3.43)$$

$$Nu_{as} = 0,27 \cdot Ra^{\frac{1}{4}} \quad (3.44)$$

Für zylindrische Oberflächen kann Gleichung 3.40 eingesetzt werden, wenn die Bedingung $\frac{d}{L} \geq \frac{35}{Gr^{0,25}}$ erfüllt ist. In diesem Fall ist die hydrodynamische Grenzschichtdicke kleiner als die Dicke des Zylinders. Da diese Bedingung für die vorliegenden Bauteile erfüllt wird, wird Gleichung 3.40 verwendet.

Berechnung der Kondensation im Abgas-Wärmeübertrager

Im Wärmeübertrager WÜ 4 (Abb. 3.1) wird das heiße Abgas abgekühlt. Da der Taupunkt des Wassers hierbei unterschritten wird, kondensiert ein Teil des im Abgas enthaltenen Wasserdampfes aus. Dieser letzte Wärmeübertrager wird nicht in 1D modelliert, sondern analytisch in Microsoft Excel über die im Folgenden vorgestellten Gleichungen berechnet. Zunächst wird die Menge des Wassers, die auskondensiert, bestimmt. Hierfür wird der Sättigungsdampfdruck p_{sat} benötigt. Dieser wird mit Hilfe der IAPWS (engl. *International Association for the Properties of Water and Steam*) über die Gleichungen 3.45 - 3.46 bestimmt [76]. Die Koeffizienten für diese Gleichungen können dem Anhang C entnommen werden.

$$\frac{p_{\text{sat}}}{1\text{MPa}} = \left[\frac{2c}{-b + (b^2 - 4ac)^{0,5}} \right]^4 \quad (3.45)$$

$$\begin{aligned} a &= \Theta^2 + n_1\Theta + n_2 \\ b &= n_3\Theta^2 + n_4\Theta + n_5 \\ c &= n_6\Theta^2 + n_7\Theta + n_8 \\ \Theta &= \frac{T_{\text{sat}}}{1\text{K}} + \frac{n_9}{\frac{T_{\text{sat}}}{1\text{K}} - n_{10}} \end{aligned} \quad (3.46)$$

Die Menge an Wasserdampf im Abgas $x_{\text{H}_2\text{O},\text{Abgas,kalt}}$ bei einer vorgegebenen Taupunkttemperatur T_{sat} kann aus dem Sättigungsdampfdruck berechnet werden (Gl. 3.47). Aus der Wasserbilanz erhält man anschließend durch geeignetes Umformen die Kondensatmenge $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{kond}}$ über Gleichung 3.48.

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{Abgas,kalt}} = \frac{p_{\text{sat}}}{p_{\text{Um}}g} \quad (3.47)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{kond}} = \frac{\dot{n}_{\text{Abgas,heiß}} \cdot (x_{\text{H}_2\text{O},\text{Abgas,heiß}} - x_{\text{H}_2\text{O},\text{Abgas,kalt}})}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},\text{Abgas,kalt}}} \quad (3.48)$$

Die auskoppelbare Wärme $\dot{Q}_{\text{th}}$, die für die Berechnung des thermischen Wirkungsgrades (Gl. 2.31) benötigt wird, ergibt sich aus der Energiebilanz nach Gleichung 3.49. Der eintretende Enthalpiestrom ist der des heißen Abgases $\dot{H}_{\text{Abgas,heiß}}^{\text{NASA}}$. Die austretenden Enthalpieströme sind zum einen der des auskondensierten Wassers $\dot{H}_{\text{kond}}^{\text{NASA}}$ und zum anderen der des heruntergekühlten Abgases $\dot{H}_{\text{Abgas,kalt}}^{\text{NASA}}$, welches das System verlässt.

$$\dot{Q}_{\text{th}} = \dot{H}_{\text{Abgas,heiß}}^{\text{NASA}} - \dot{H}_{\text{kond}}^{\text{NASA}} - \dot{H}_{\text{Abgas,kalt}}^{\text{NASA}} \quad (3.49)$$

Die NASA-Polynome werden in diesem Fall unter Verwendung der Koeffizienten für gasförmiges Wasser berechnet, das bedeutet, dass die Kondensationswärme nicht berücksichtigt wird. Der Grund hierfür liegt darin, dass der thermische Wirkungsgrad auf den Heizwert und nicht auf den Brennwert bezogen wird.

3.5.2 Vorreformer

Basierend auf den oben beschriebenen Bilanzgleichungen für einen Wärmeübertrager wird das Volumen des Vorreformers durch chemische Reaktionen erweitert, um die dynamische Änderung der Konzentrationen in jedem Volumenelement in Abhängigkeit der Temperatur zu berechnen. Im Vorreformer wird sowohl die Reformierung von Methan als auch die der länger-kettigen Kohlenwasserstoffe zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid berechnet. Die Kinetik der Dampfreformierung von Methan (Gl. 2.18 und 2.19) und der Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. 2.20) werden unter Verwendung der Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten auf einem Nickelkatalysator nach Xu et al. [77] berechnet. Diese Kinetik mit den zugehörigen Parametern wird auch in den Untersuchungen von Haberman et al. [78] verwendet und zusammen mit weiteren Parametern von Lehnert et al. [79] eingesetzt. Haberman et al. [78] zeigen, dass die Parameter von Xu et al. [77] bis etwa 900 °C mit einer hohen Genauigkeit angewendet werden können.

Reaktionsgeschwindigkeiten für Methan

Die Geschwindigkeiten ξ_i für die drei chemischen Reaktionen (Gl. 2.18 - 2.20) werden durch die Gleichungen 3.50 - 3.52 in Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators a_{kat} , den Gleichgewichtskonstanten K_{GG} und dem Partialdruck der einzelnen Komponenten p_k berechnet.

Für die Dampfreformierung $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{H}_2 + \text{CO}$ gilt:

$$\xi_1 = \frac{k_1 \cdot a_{\text{kat}}}{p_{\text{H}_2}^{2,5}} \cdot \left[p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{CO}}}{K_{\text{GG},1}} \right] \cdot N_{\text{NEN}}^{-2} \quad (3.50)$$

Für die Reaktion $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{H}_2 + \text{CO}_2$ folgt:

$$\xi_2 = \frac{k_2 \cdot a_{\text{kat}}}{p_{\text{H}_2}^{3,5}} \cdot \left[p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{p_{\text{H}_2}^4 \cdot p_{\text{CO}_2}}{K_{\text{GG},2}} \right] \cdot N_{\text{NEN}}^{-2} \quad (3.51)$$

3.5 Modellierung der einzelnen Komponenten

Die Geschwindigkeit der Wassergas-Shift-Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$ wird wie folgt berechnet:

$$\xi_3 = \frac{k_3 \cdot a_{\text{kat}}}{p_{\text{H}_2}} \cdot \left[p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}}{K_{\text{GG},3}} \right] \cdot N_{\text{NEN}}^{-2} \quad (3.52)$$

Die Variable N_{NEN} der einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten wird unter Verwendung der temperatur- und stoffabhängigen Konstanten $K_{\text{ads},k}$ aus Gleichung 3.53 bestimmt:

$$N_{\text{NEN}} = 1 + K_{\text{ads},\text{CO}} \cdot p_{\text{CO}} + K_{\text{ads},\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2} + K_{\text{ads},\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CH}_4} + K_{\text{ads},\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2}^{-1} \quad (3.53)$$

Die hierin enthaltenen Konstanten $K_{\text{ads},k}$ enthalten die Adsorptionsenthalpie der einzelnen Komponenten $\Delta h_{\text{ads},k}$ und berechnen sich nach Gleichung 3.54 für die Komponenten $k = \text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}$.

$$K_{\text{ads},k} = K_{\text{ads},k,T_{\text{ref}}} \cdot \exp \left[\frac{-\Delta h_{\text{ads},k}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref},k}} \right) \right] \quad (3.54)$$

In den Reaktionsgeschwindigkeiten sind zwei weitere Parameter enthalten. Die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{GG},j}$ berechnet sich nach Gleichung 3.55 und der Parameter k_j wird nach einem Arrhenius-Ansatz aus Gleichung 3.56 über die Aktivierungsenergie E_{akt} bestimmt.

$$K_{\text{GG},j} = K_{\text{GG},j,\text{ref}} \cdot \exp \left(\frac{-\Delta g_j}{RT} \right) \quad (3.55)$$

$$k_j = k_{j,T_{\text{ref}}} \cdot \exp \left[\frac{-E_{\text{akt},j}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref},k}} \right) \right] \quad (3.56)$$

Die Werte für die Konstanten der einzelnen Komponenten können aus Tabelle 3.5 entnommen werden. Die Werte der Konstanten für die einzelnen Reaktionen sind in Tabelle 3.6 aufgelistet. Der verwendete Wert für a_{akt} beträgt 0,35.

Tabelle 3.5: Modellparameter für die einzelnen Komponenten

Komponente k	$K_{\text{ads},k,T_{\text{ref}}}$	$\Delta h_{\text{ads},k}$	$T_{\text{ref},k}$
CO	$40,91 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$	$-70,65 \text{ kJ mol}^{-1}$	648 K
H ₂	$0,0296 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$	$-82,90 \text{ kJ mol}^{-1}$	648 K
CH ₄	$0,1791 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$	$-38,28 \text{ kJ mol}^{-1}$	823 K
H ₂ O	0,4152	$88,68 \text{ kJ mol}^{-1}$	823 K

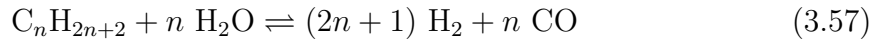
Tabelle 3.6: Modellparameter für die einzelnen Reaktionen

Reaktion j	$k_{j,T_{\text{ref}}}$	$E_{\text{akt},j}$	$K_{\text{GG},j,\text{ref}}$
$j = 1$	$1,618 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}^{0,5} \text{ mol s}^{-1}$	$240,10 \text{ kJ mol}^{-1}$	10^{10} Pa^2
$j = 2$	$1,926 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{0,5} \text{ mol s}^{-1}$	$243,90 \text{ kJ mol}^{-1}$	10^{10} Pa^2
$j = 3$	$2,099 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \text{ mol s}^{-1}$	$67,13 \text{ kJ mol}^{-1}$	1

Wie bereits in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, können im Vorreformer auch die Zerfallsreaktionen von Kohlenwasserstoffen zu Kohlenstoff stattfinden. Diese werden für die Modellierung nicht berücksichtigt, da angenommen wird, dass stets genügend Wasserdampf für die Reformierung zur Verfügung steht. Dieser Sachverhalt kann durch ein genügend hohes Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnis O/C eingestellt werden.

Reaktionsgeschwindigkeiten der längerkettigen Alkane

Die längerkettigen Alkane, wie Ethan, Propan und Butan, die im Erdgas enthalten sind, sollten vollständig reformiert werden, um Kohlenstoffablagerungen im Stack und im Vorreformer zu vermeiden. Diese Kohlenstoffablagerungen würden zu einem Anstieg des Druckverlustes und einem Zusetzen des Katalysators an der Anode und im Vorreformer führen [80]. Die Reformierung lässt sich durch die allgemeine Reaktionsgleichung 3.57 beschreiben.



Für die längerkettigen Alkane wird ein vereinfachter Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeiten verwendet. Er basiert auf Untersuchungen von Schädel et al. [81] und wurde bei einem O/C von 2,5 bestimmt:

- keine Umwandlung der Alkane unterhalb von 200°C
- vollständige Umwandlung oberhalb von 450°C

Im Übergangsbereich der Temperatur wird eine sinusförmige Transferfunktion eingesetzt. Unter den normalen Betriebsbedingungen wird eine vollständige Reformierung der längerkettigen Alkane erwartet.

3.5.3 Nachbrenner

Sobald die Zündbedingungen im Nachbrenner erfüllt sind, das bedeutet, dass die Zündtemperatur erreicht ist und die Konzentration sich im brennbaren Bereich befindet, siehe Tabelle 3.7, werden die brennbaren Bestandteile (CO , CH_4 , H_2) vollständig verbrannt. Alternativ kann das Gasgemisch auch extern gezündet werden.

Tabelle 3.7: Zündgrenzen der Stoffe [82], [83]

Komponente	Zündtemperatur	Konzentrationsbereich
CO	605°C	$0,125 < x_{\text{CO}} < 0,742$
CH_4	610°C	$0,05 < x_{\text{CH}_4} < 0,15$
H_2	560°C	$0,04 < x_{\text{H}_2} < 0,75$

Im Modell wird eine vollständige homogene Verbrennung von Methan (Gl. 2.26), Kohlenmonoxid (Gl. 2.27) und Wasserstoff (Gl. 2.28) angenommen. Im Betrieb ist nach dem Austritt des Brenngases aus der SOFC kein Methan mehr enthalten. Da aber auch dynamische Betriebsänderungen wie beispielsweise Aufheizvorgänge betrachtet werden, bei denen Methan im Anodenabgas enthalten ist, wird es für die Modellierung mitberücksichtigt.

3.5.4 Stack

Der hier eingesetzte Stack ist ein planarer Stack, der aus anodengestützten Zellen besteht und im Gleichstrom betrieben wird. Der Aufbau des SOFC-Stacks ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Das Stackmodell besteht aus zwei Zellen am Rand, um Randeffekte wie größere Wärmeverluste zur Umgebung darzustellen und einer Gruppe mehrerer Zellen in der Mitte, die alle das gleiche thermische und chemische Verhalten aufweisen. Die Anzahl der mittleren Zellen wird für den Anwendungsfall geeignet angepasst, je nachdem, welche Ausgangsleistung des SOFC-Stacks benötigt wird. Für eine gewünschte elektrische AC-Leistung des SOFC-Systems von etwa 10 kW wird eine Gesamtzahl von 600 Zellen eingesetzt. Das bedeutet, dass jeweils eine Randzelle modelliert wird und die Gruppe mehrerer Zellen in der Mitte aus 598 Zellen besteht.

Das Stackmodell basiert auf den in 3.2.1 beschriebenen Annahmen und ist eine Kombination aus allen oben beschriebenen Modellen: Es wird sowohl die Wärmeübertragung

im Festkörper und der Fluide an die Wand als auch die interne Dampfreformierung von Methan (Gl. 2.18 und 2.19) und die Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. 2.20) berücksichtigt. Des Weiteren findet eine Erweiterung um die elektrochemische Umwandlung von Sauerstoff und Wasserstoff (Gl. 2.1 und 2.2) statt. Die elektrochemische Oxidation von Kohlenmonoxid wurde hier nicht implementiert, um die Komplexität des Modells zu vereinfachen. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die Geschwindigkeit der Wassergas-Shift-Reaktion größer als die der Oxidation von Kohlenmonoxid ist und daher die erstgenannte Reaktion bevorzugt abläuft [19, 84]. Der Einfluss der CO-Oxidation wird detailliert von Hajimolana et al. [54] untersucht. Diese Untersuchungen zeigen, dass man eine etwas bessere Performance der SOFC erhält, wenn die Oxidation von CO berücksichtigt wird. Das bedeutet, dass die Zellspannungen mit dem hier modellierten System etwas geringer berechnet werden.

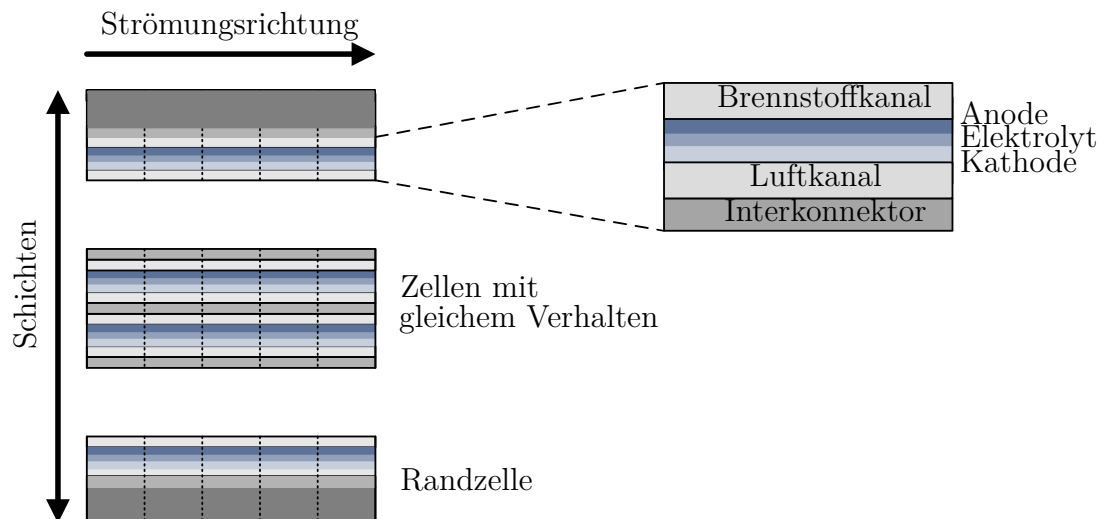


Abbildung 3.7: Quasi 3D-Modell des SOFC-Stacks mit Randzellen

In Abbildung 3.8 ist der frontale Blick auf einen Fluidkanal des Stackes dargestellt, Abbildung 3.9 zeigt die Implementierung ins Simulationsmodell. In beiden Abbildungen sind zusätzlich die Wärmeübergangsmechanismen für Wärmeleitung, -produktion und Konvektion dargestellt. Wärmeleitung tritt zwischen Interkonnektor und PEN auf. Des Weiteren wird Wärmeleitung auch in Strömungsrichtung durch den Interkonnektor und die PEN berücksichtigt. Für die erzwungene Konvektion wird der Wärmetransport aus den Kanälen an den Interkonnektor und die PEN betrachtet. Zwischen Interkonnektor und PEN zur Umgebung wird mit freier Konvektion gerechnet.

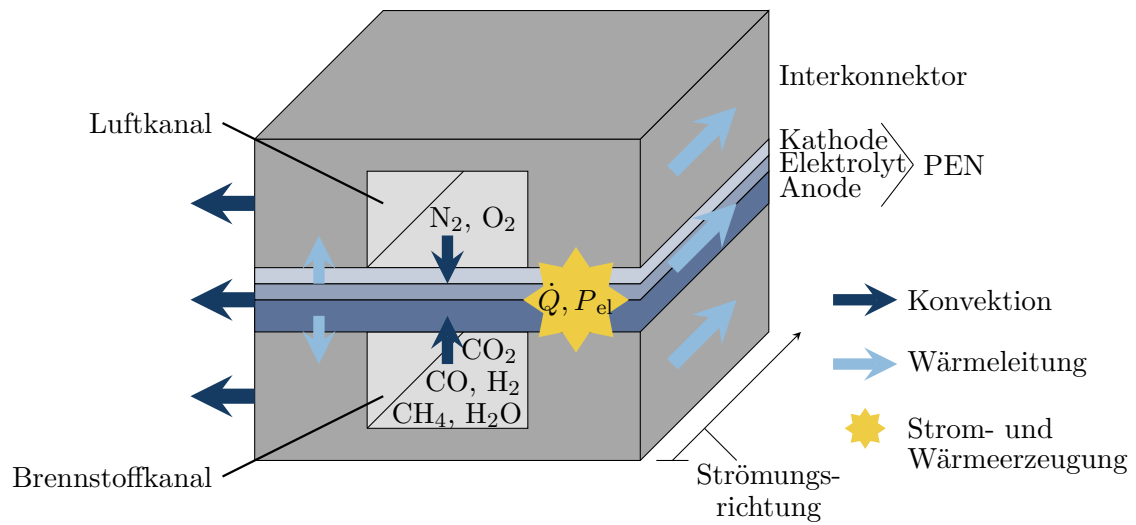


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung einer Zelle bei Frontalsicht

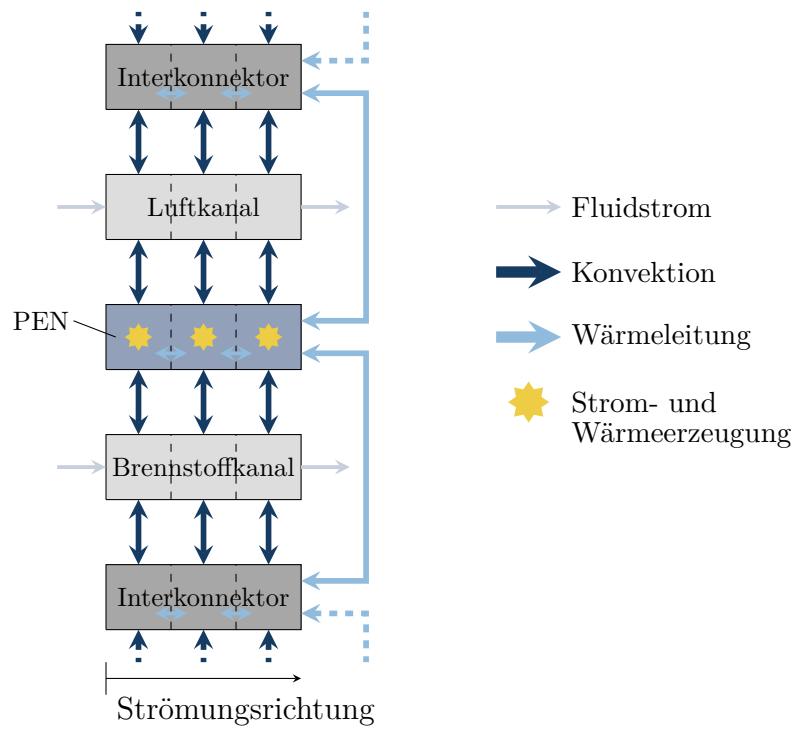


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung einer Zelle bei Seitenansicht mit 3 Diskretisierungsschritten - Implementierung ins Simulationsmodell. Die Freie Konvektion zur Umgebung ist aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt. Sie wird in jedem Diskretisierungsschritt in PEN und Interkonnektor orthogonal zur Strömungsrichtung berechnet.

Die Nusseltkorrelationen für die Berechnung der Wärmeübergangskoeffizienten für freie Konvektion wurden in Abschnitt 3.5.1 vorgestellt. Für die erzwungene Konvektion in den Kanälen sind die Gleichungen nach Incropera et al. [70] implementiert. Da für laminare Strömungen die Nusseltzahl konstant ist und vom Verhältnis der Höhe h und der Breite b des durchströmten Kanals abhängt, wurde aus den Literaturdaten Gleichung 3.58 für die ausgebildete laminare Strömung entwickelt. Für turbulente Strömungen kann Gleichung 3.59 eingesetzt werden. Diese ist im Bereich $3000 < Re < 5 \cdot 10^6$ gültig.

$$Nu_{is,lam} = 7,54 \cdot \left[1 - 2,57 \cdot \frac{h}{b} + 4,67 \cdot \left(\frac{h}{b} \right)^2 - 4,17 \cdot \left(\frac{h}{b} \right)^3 + 1,48 \cdot \left(\frac{h}{b} \right)^4 \right] \quad (3.58)$$

$$Nu_{is,tur} = \frac{\frac{f_{Nu}}{8} \cdot (Re - 1000) \cdot Pr}{1 + 12,7 \cdot \left(\frac{f_{Nu}}{8} \right)^{0,5} \cdot \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1 \right)} \quad (3.59)$$

Hierin kann der Widerstandsbeiwert f_{Nu} mit Hilfe von Gleichung 3.60 ermittelt werden.

$$f_{Nu} = [0,79 \cdot \ln(Re) - 1,64]^{-2} \quad (3.60)$$

Die Wärmeerzeugung durch die elektrochemische Reaktion findet in der PEN statt. Die elektrochemischen Halbzellenreaktionen finden an der Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt beziehungsweise Kathode und Elektrolyt statt. Für die Betrachtung der dynamischen Prozesse im Modell wurden die Geschwindigkeiten der einzelnen ablaufenden Prozesse näher betrachtet. Nach Gemmen et al. [55] sind die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte in Brennstoffzellen die thermischen Prozesse, da sie in der Größenordnung von 10^3 s liegen. Im Gegensatz hierzu liegt die Größenordnung bei elektrochemischen Prozessen im Bereich von Millisekunden und beim Massentransport der einzelnen Stoffe in Bereich von Sekunden. Für das entwickelte Simulationsmodell werden daher nur die thermischen Prozesse und die Kinetik der Reformierungsreaktionen aus Abschnitt 2.4.3 dynamisch betrachtet.

Eine weitere Annahme des entwickelten Simulationsmodells ist es, dass die Elektroden und der Interkonnektor aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit als isopotentielle Fläche behandelt werden [47]. In Abbildung 3.10 ist das elektrische Ersatzschaltbild einer Zelle dargestellt. Die Widerstände Z_i in den einzelnen diskretisierten Zellabschnitten sind abhängig von der Temperatur, der Gaszusammensetzung und dem Druck. Die theoretische Spannung $U_{0,i}$ ist temperatur- und konzentrationsabhängig

und sinkt daher entlang der Strömungsrichtung aufgrund steigender Temperatur. Die Zellspannung ist aufgrund der Annahme isopotentialer Flächen in jedem Diskretisierungsschritt entlang der Zelle gleich groß (Gl. 3.61).

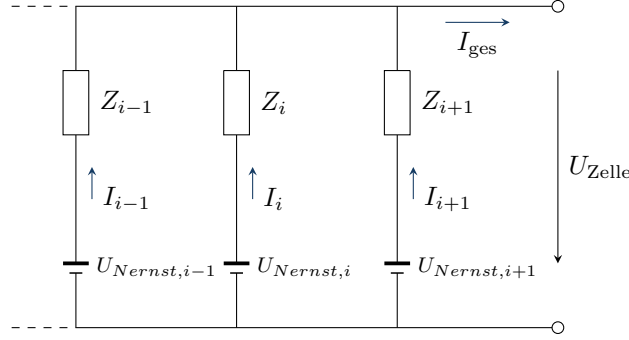


Abbildung 3.10: Elektrisches Ersatzschaltbild einer Zelle

Die Zellspannung kann unter Verwendung der Gleichung 2.12 für jeden Diskretisierungsschritt aufgestellt werden. Man erhält Gleichung 3.62.

$$U_{\text{Zelle}} = U_{\text{Zelle},1} = U_{\text{Zelle},i} = U_{\text{Zelle},N} \quad (3.61)$$

$$U_{\text{Zelle},i} = U_{\text{Nernst},i} - \Delta U_{\text{akt},i} - \Delta U_{\text{ohm},i} - \Delta U_{\text{konz},i} \quad (3.62)$$

Folglich muss sich in jedem Diskretisierungsschritt ein unterschiedlich großer Strom I_i einstellen. Auch Slippey [42] verwendet diese Betrachtungsweise für seine Untersuchungen. Um das Gleichungssystem zu lösen, fehlt noch eine Schließbedingung. Diese resultiert aus der Verwendung des Gesamtstromes I aus Gleichung 3.63. Die Stromdichte in jedem Diskretisierungsvolumen wird implizit als Funktion der Zellspannung berechnet. Für die aktive Fläche einer Einzelzelle gilt $A_{\text{akt}} = 81 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$.

$$I = \sum I_i = \sum j_i \cdot A_{\text{akt},i} \quad (3.63)$$

Bereits in Abschnitt 2.3 wurde die Berechnung der Nernstspannung (Gl. 2.11) und der einzelnen Spannungsverlustterme in Brennstoffzellen vorgestellt. Diese Verlustterme werden nun detaillierter betrachtet und die jeweiligen Gleichungen, die im Modell für die Berechnung implementiert wurden, vorgestellt.

Aktivierungsspannungsverlust

Der Aktivierungsverlust tritt aufgrund der elektrochemischen Reaktion an der Anode und Kathode auf. Für die Beschreibung dieses Verlusttermes wird die Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 2.13) geeignet modifiziert und man erhält Gleichung 3.64 [32, 58, 85].

$$\Delta U_{\text{akt}} = \frac{RT}{\alpha_{\text{eff}} F} \sinh^{-1} \left(\frac{j}{2j_0^{\text{an/ka}}} \right) \quad (3.64)$$

Diese Gleichung ist genau genommen nur gültig für Einzelschrittreaktionen, das bedeutet für Reaktionen, bei denen ein einzelnes Elektron übertragen wird. Die Butler-Volmer-Gleichung stellt allerdings auch für komplexe Mehrschrittreaktionen eine sehr gute Näherung dar und kann daher auch eingesetzt werden, indem die kinetischen Parameter der Austauschstromdichte j_0 und des Ladungsübergangskoeffizienten α_{eff} modifiziert werden [15]. Der effektive Ladungsübergangskoeffizient kann durch den Ausdruck $\alpha_{\text{eff}} = \alpha \cdot N_e$ für die Anoden- und Kathodenseite ersetzt werden und mit Hilfe von experimentellen Daten angepasst werden. Für α gilt aus Symmetriegründen $\alpha = 0,5$. Der Areasinus Hyperbolicus $\sinh^{-1}$ aus Gleichung 3.64 ist die Umkehrfunktion des Sinus Hyperbolicus und kann durch Gleichung 3.65 ausgedrückt werden.

$$\sinh^{-1} \left(\frac{j}{2j_0^{\text{an/ka}}} \right) = \ln \left[\left(\frac{j}{2j_0^{\text{an/ka}}} \right) + \sqrt{\left(\frac{j}{2j_0^{\text{an/ka}}} \right)^2 + 1} \right] \quad (3.65)$$

Die Austauschstromdichte j_0 beschreibt die Stromdichte, mit der sich die elektrochemische Hin- und Rückreaktion im Gleichgewicht befinden. Dieser Strom wird an den Elektroden erzeugt beziehungsweise verbraucht, wenn die elektrochemische Reaktion und ihre Gegenreaktion mit derselben Geschwindigkeit stattfinden [15]. Die Austauschstromdichte berechnet sich für die Anode (Gl. 3.66) und die Kathode (Gl. 3.67) in Abhängigkeit der Frequenzfaktoren $\gamma^{\text{an/ka}}$ und der Aktivierungsenergien $E_{\text{akt}}^{\text{an/ka}}$ unter Verwendung der Gleichungen von Campanari et al. [86] und Costamagna et al. [87]. Die im Aktivierungsspannungsverlust enthaltenen Parameter können aus Tabelle 3.8 entnommen werden.

$$j_0^{\text{an}} = \gamma^{\text{an}} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{ref}}} \right)^a \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{ref}}} \right)^b \cdot \exp \left(\frac{-E_{\text{akt}}^{\text{an}}}{RT} \right) \quad (3.66)$$

$$j_0^{\text{ka}} = \gamma^{\text{ka}} \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{ref}}} \right)^c \cdot \exp \left(\frac{-E_{\text{akt}}^{\text{ka}}}{RT} \right) \quad (3.67)$$

Ohmscher Spannungsverlust

Der ohmsche Spannungsverlust entsteht durch den Widerstand der Materialien gegen den Elektronenfluss und den Fluss der Sauerstoffionen. Die Berechnung erfolgt nach dem zweiten ohmschen Gesetz, wobei der Widerstand sich aus dem Weg, den die Elektronen beziehungsweise Ionen zurücklegen müssen, und der Leitfähigkeit der Materialien berechnet. Zusätzlich ist der Kontaktwiderstand Z_{ks} zwischen dem Interkonnektor und seiner benachbarten Komponente berücksichtigt, da diese Schichten einen großen Einfluss auf die Höhe des ohmschen Spannungsverlustes haben können [88]. Es werden die Gleichungen nach Hajimolana et al. [26], Aloui et al. [89] und Lisbona et al. [32] verwendet. Die Parameter, die für die Gleichungen zur Beschreibung des ohmschen Spannungsverlusttermes eingesetzt werden, finden sich in Tabelle 3.8.

Der ohmsche Spannungsverlust kann mit Hilfe von Gleichung 3.68 in Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ bestimmt werden. Diese lässt sich für jede Schicht nach Braun [47] aus Gleichung 3.69 berechnen. Die Porosität ε wird nur für die Anode und die Kathode berücksichtigt.

$$\Delta U_{\text{ohm}} = \left(\frac{\delta^{\text{an}}}{\sigma^{\text{an}}} + \frac{\delta^{\text{elt}}}{\sigma^{\text{elt}}} + \frac{\delta^{\text{ka}}}{\sigma^{\text{ka}}} + \frac{\delta^{\text{ik}}}{\sigma^{\text{ik}}} + Z_{\text{ks}} \right) \cdot j \quad (3.68)$$

$$\sigma = \sigma_{\text{th}} \cdot (1 - \varepsilon)^{1,5} \quad (3.69)$$

Der Ausdruck für die theoretische Leitfähigkeit σ_{th} wird mit Hilfe eines Arrhenius-Ansatzes in Abhängigkeit der Parameter A und B (Gl. 3.70) bestimmt.

$$\sigma_{\text{th}} = \frac{A}{T} \cdot e^{\frac{B}{T}} \quad (3.70)$$

Für die Leitfähigkeit des Interkonnektors σ^{ik} wird basierend auf Werten von Thyssen-Krupp [90] für das Material Crofer 22 H ein Polynom zweiter Ordnung entwickelt. Es ergibt sich Gleichung 3.71.

$$\sigma^{\text{ik}} = A^{\text{ik}} \cdot T^3 + B^{\text{ik}} \cdot T^2 + C^{\text{ik}} \cdot T + D^{\text{ik}} \quad (3.71)$$

Für den Kontaktwiderstand Z_{ks} wird ebenfalls ein Arrhenius-Ansatz der gleichen Form wie in Gleichung 3.70 mit folgendem Zusammenhang (Gl. 3.72) für Z_{ks} verwendet.

$$Z_{\text{ks}} = \frac{1}{\frac{A}{T} \cdot e^{\frac{B}{T}}} \quad (3.72)$$

Konzentrationsspannungsverlust

Dieser Spannungsverlust tritt aufgrund des Konzentrationsgradienten zwischen Fluidkanal und Dreiphasengrenze auf und wird auch als Massentransportverlust bezeichnet. Die Dicke der Elektrode und der Diffusionskoeffizient beeinflussen die Höhe des Konzentrationsverlustes. Da die Anode bei anodengestützten Zellen dicker als die Kathode ist, ist die Grenzstromdichte der Kathode höher als die der Anode. Unter Verwendung der Parameter aus Tabelle 3.8 ergibt sich für die Kathode eine etwa fünfmal größere Grenzstromdichte als für die Anode. Daher kann der Konzentrationsspannungsverlust auf der Kathodenseite vernachlässigt werden [47, 91]. Für die Anode berechnet sich der Konzentrationsspannungsverlust nach Gleichung 3.73 [47, 92]. Diese Gleichung wurde im Vergleich zur allgemeinen Formel 2.15, die in Abschnitt 2.3.2 vorgestellt wurde, um den Term für die Entstehung des Wassers erweitert.

$$\Delta U_{\text{konz}} = -\frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{\text{lim}}^{\text{an}}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{p_{\text{H}_2}^{\text{an}} \cdot j}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{an}} \cdot j_{\text{lim}}^{\text{an}}} \right) \quad (3.73)$$

Die Grenzstromdichte der Anode $j_{\text{lim}}^{\text{an}}$ beschreibt die Stromdichte, bei der die Wasserstoffkonzentration an der Dreiphasengrenze gleich Null ist und wird nach Gleichung 3.74 berechnet [12]. Wenn kein Wasserstoff mehr an der Dreiphasengrenze vorliegt, liegt der Fall der Brennstoffverarmung vor, der zu einem starken Abfall der Spannung und zur Degradation der Zelle führt.

$$j_{\text{lim}}^{\text{an}} = \frac{2F p_{\text{H}_2}^{\text{an}} D_{\text{eff}}^{\text{an}}}{RT \delta_{\text{an}}} \quad (3.74)$$

Der hierin enthaltene Diffusionskoeffizient $D_{\text{eff}}^{\text{an}}$ wird unter Verwendung einer experimentell ermittelten Gleichung nach Petersen [91] bestimmt. Zunächst wird unter Berücksichtigung von binärer und der Knudsen-Diffusion der Diffusionskoeffizient D_{bin} in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration an der Anode aus Gleichung 3.75 bestimmt. Dieser ermittelte Wert wird mit Gleichung 3.76 an die vorliegenden Betriebsbedingungen für Druck und Temperatur nach der Chapman-Enskog Diffusionstheorie

angepasst. Schließlich wird dieser Diffusionskoeffizient D^{an} über die Porosität ε^{an} und die Tortuosität τ^{an} der Anode an die geometrischen Gegebenheiten mit Gleichung 3.77 angepasst. Die verwendeten Modellparameter und Referenzbedingungen des Konzentrationsspannungsverlustes können aus Tabelle 3.8 entnommen werden.

$$D_{\text{bin}} = A_{\text{bin}} \cdot x_{\text{H}_2} + B_{\text{bin}} \quad (3.75)$$

$$D^{\text{an}} = D_{\text{bin}} \cdot \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right)^{1,75} \cdot \frac{p_{\text{ref}}}{p} \quad (3.76)$$

$$D_{\text{eff}}^{\text{an}} = \frac{D^{\text{an}} \cdot \varepsilon^{\text{an}}}{(\tau^{\text{an}})^2} \quad (3.77)$$

Tabelle 3.8: Modellparameter für die Spannungsverluste

Art	Parameter	Wert	Einheit
Aktivierungs- spannungs- verlust	a	0,12 [93]	-
	b	0,7 [93]	-
	c	0,25 [51]	-
	γ^{an}	$5,5 \cdot 10^8$ [87]	A m^{-2}
	γ^{ka}	$7 \cdot 10^8$ [50]	A m^{-2}
	$E_{\text{akt}}^{\text{an}}$	10^5 [87]	J mol^{-1}
	$E_{\text{akt}}^{\text{ka}}$	$11,7 \cdot 10^4$ [50]	J mol^{-1}
Ohmscher Spannungs- verlust	A^{an}	$9,5 \cdot 10^{-7}$ [26]	S K m^{-1}
	B^{an}	-1150 [26]	K
	A^{ka}	$4,2 \cdot 10^7$ [26]	S K m^{-1}
	B^{ka}	-1200 [26]	K
	A^{elt}	33400 [26]	S K m^{-1}
	B^{elt}	-10300 [26]	K
	A^{ik}	$-1,2 \cdot 10^{-3}$	$\text{S K}^{-3} \text{ m}^{-1}$
	B^{ik}	4,2	$\text{S K}^{-2} \text{ m}^{-1}$
	C^{ik}	$-4,9 \cdot 10^3$	$\text{S K}^{-1} \text{ m}^{-1}$
	D^{ik}	$2,9 \cdot 10^6$	S m^{-1}
	A_{ks}	$4,23 \cdot 10^9$	S K
	B_{ks}	-1275	K
	α_{eff}	0,5	-
	ε^{an}	0,4	-
	ε^{ka}	0,4	-
	δ^{an}	260	μm
	δ^{ka}	50	μm
	δ^{elt}	10	μm
	δ^{ik}	1000	μm
Konzentrations- spannungs- verlust	A_{bin}	$-4,107 \cdot 10^{-5}$	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
	B_{bin}	$8,704 \cdot 10^{-5}$	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
	ε^{an}	0,4	-
	τ^{an}	2,5	-
	δ^{an}	260	μm
	p_{ref}	1	atm
	T_{ref}	1023,15	K

Zusammenfassung der wichtigsten Gleichungen aus diesem Kapitel

Erhaltungssätze		
Massenbilanz	$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i-1} - \dot{n}_i + \sum_k \sum_j \nu_{jk} \cdot \xi_{j,i}$	Gl. 3.1
Komponenten- mengenbilanz	$\frac{dn_{k,i}}{dt} = \dot{n}_{k,i-1} - \dot{n}_{k,i} + \sum_j \nu_{jk} \cdot \xi_{j,i}$	Gl. 3.2
Impulsbilanz	$\Delta p = p_{i-1} - p_i = \frac{\rho \cdot v^2}{2} \cdot \left(\lambda_{\text{Rohr}} \cdot \frac{L/N_D}{d_h} + \zeta \right)$	Gl. 3.5
	$\lambda_{\text{Rohr,lam}} = \frac{64}{Re}$	Gl. 3.7
	$\lambda_{\text{Rohr,tur}} = \frac{0,3164}{Re^{0,25}}$	Gl. 3.8
Energiebilanz	$n_i c_{pm,i} \frac{dT_i}{dt} = \dot{n}_{i-1} \cdot h_{i-1} - \dot{n}_i \cdot h_i + \sum \dot{Q} + \sum \dot{W}$	Gl. 3.12
	$C_{\text{Masse}} \cdot \frac{dT}{dt} = \sum \dot{Q}$	Gl. 3.14
SOFC-Stack		
Spannung	$U_{\text{Zelle}} = U_{\text{Zelle},1} = U_{\text{Zelle},i} = U_{\text{Zelle},N}$	Gl. 3.61
	$U_{\text{Zelle},i} = U_{\text{Nernst},i} - \Delta U_{\text{akt},i} - \Delta U_{\text{ohm},i} - \Delta U_{\text{konz},i}$	Gl. 3.62
Strom	$I = \sum I_i = \sum j_i \cdot A_{\text{akt},i}$	Gl. 3.63
Aktivierungs- spannungsverlust	$\Delta U_{\text{akt}} = \frac{RT}{\alpha_{\text{eff}} F} \sinh^{-1} \left(\frac{j}{2j_0^{\text{an/ka}}} \right)$	Gl. 3.64
	$j_0^{\text{an}} = \gamma^{\text{an}} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{ref}}} \right)^a \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{ref}}} \right)^b \cdot \exp \left(\frac{-E_{\text{akt}}^{\text{an}}}{RT} \right)$	Gl. 3.66
	$j_0^{\text{ka}} = \gamma^{\text{ka}} \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{ref}}} \right)^c \cdot \exp \left(\frac{-E_{\text{akt}}^{\text{ka}}}{RT} \right)$	Gl. 3.67
Ohmscher Spannungsverlust	$\Delta U_{\text{ohm}} = \left(\frac{\delta^{\text{an}}}{\sigma^{\text{an}}} + \frac{\delta^{\text{elt}}}{\sigma^{\text{elt}}} + \frac{\delta^{\text{ka}}}{\sigma^{\text{ka}}} + \frac{\delta^{\text{ik}}}{\sigma^{\text{ik}}} + Z_{\text{ks}} \right) \cdot j$	Gl. 3.68
	$\sigma = \sigma_{\text{th}} \cdot (1 - \varepsilon)^{1,5}$	Gl. 3.69
	$\sigma_{\text{th}} = \frac{A}{T} \cdot e^{\frac{B}{T}}$	Gl. 3.70
	$\sigma^{\text{ik}} = A^{\text{ik}} \cdot T^3 + B^{\text{ik}} \cdot T^2 + C^{\text{ik}} \cdot T + D^{\text{ik}}$	Gl. 3.71
	$Z_{\text{ks}} = \frac{1}{\frac{A}{T} \cdot e^{\frac{B}{T}}}$	Gl. 3.72
Konzentrations- spannungsverlust	$\Delta U_{\text{konz}} = -\frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{\text{lim}}^{\text{an}}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{p_{\text{H}_2}^{\text{an}} \cdot j}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{an}} \cdot j_{\text{lim}}^{\text{an}}} \right)$	Gl. 3.73
	$j_{\text{lim}}^{\text{an}} = \frac{2F p_{\text{H}_2}^{\text{an}} D_{\text{eff}}^{\text{an}}}{RT \delta^{\text{an}}}$	Gl. 3.74
	$D_{\text{bin}} = A_{\text{bin}} \cdot x_{\text{H}_2} + B_{\text{bin}}$	Gl. 3.75
	$D^{\text{an}} = D_{\text{bin}} \cdot \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right)^{1,75} \cdot \frac{p_{\text{ref}}}{p}$	Gl. 3.76
	$D_{\text{eff}}^{\text{an}} = \frac{D^{\text{an}, \varepsilon^{\text{an}}}}{(\tau^{\text{an}})^2}$	Gl. 3.77

Wärmeübertragung		
Wärmeleitung	$\dot{Q} = \lambda_{\text{WL,Masse}} \cdot (T_{\text{W},1} - T_{\text{W},2}) \cdot F_{\text{form}}$	Gl. 3.15
Konvektion	$\dot{Q} = h_{\text{is/as}} \cdot A \cdot (T_{1/2} - T_{\text{W}})$	Gl. 3.17
	$h_{\text{is/as}} = \frac{Nu \cdot \lambda_{\text{WL,fl}}}{L_{\text{char}}}$	Gl. 3.18
Wärmedurchgang	$\dot{Q} = k_{\text{WÜ}} \cdot A \cdot \Delta T$	Gl. 3.37
	$\frac{1}{k_{\text{WÜ}} \cdot A} = \frac{1}{h_{\text{is}} \cdot A_{\text{is}}} + \frac{1}{F_{\text{form}} \cdot \lambda_{\text{WL,Masse}}} + \frac{1}{h_{\text{as}} \cdot A_{\text{as}}}$	Gl. 3.34
	$\frac{1}{k_{\text{WÜ, is}} \cdot A_{\text{is}}} = \frac{1}{h_{\text{is}} \cdot A_{\text{is}}} + \frac{\ln[(d_{\text{as}} - \delta_{\text{W}})/d_{\text{is}}]}{2\pi L \cdot \lambda_{\text{WL,Masse}}}$	Gl. 3.35
	$\frac{1}{k_{\text{WÜ, as}} \cdot A_{\text{as}}} = \frac{1}{k_{\text{WÜ, is}} \cdot A_{\text{as}}} = \frac{\ln[d_{\text{as}}/(d_{\text{is}} + \delta_{\text{W}})]}{2\pi L \cdot \lambda_{\text{WL,Masse}}} + \frac{1}{h_{\text{as}} \cdot A_{\text{as}}}$	Gl. 3.36
Freie Konvektion	$Nu_{\text{as,tur}} = \left(0,825 + \frac{0,387 \cdot Ra^{\frac{1}{6}}}{\left[1 + \left(\frac{0,492}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right]^{\frac{8}{27}}} \right)^2$	Gl. 3.40
an vertikaler Platte	$Nu_{\text{as,lam}} = 0,68 + \frac{0,67 \cdot Ra^{0,25}}{\left[1 + \left(\frac{0,492}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right]^{\frac{4}{9}}}$	Gl. 3.41
Freie Konvektion	$Nu_{\text{as,lam}} = 0,54 \cdot Ra^{\frac{1}{4}}$	Gl. 3.42
an horizontaler	$Nu_{\text{as,tur}} = 0,15 \cdot Ra^{\frac{1}{3}}$	Gl. 3.43
Fläche	$Nu_{\text{as}} = 0,27 \cdot Ra^{\frac{1}{4}}$	Gl. 3.44
Erzwungene Konvektion zylindrisch	$Nu = K_{Nu} \cdot Re^m \cdot Pr^n$	Gl. 3.38
Erzwungene Konvektion	$Nu_{\text{is,lam}} = 7,54 \cdot [1 - 2,57 \cdot \frac{h}{b} + 4,67 \cdot \left(\frac{h}{b}\right)^2 - 4,17 \cdot \left(\frac{h}{b}\right)^3 + 1,48 \cdot \left(\frac{h}{b}\right)^4]$	Gl. 3.58
planar	$Nu_{\text{is,tur}} = \frac{\frac{f_{Nu}}{8} \cdot (Re - 1000) \cdot Pr}{1 + 12,7 \cdot \left(\frac{f_{Nu}}{8}\right)^{0,5} \cdot (Pr^{\frac{2}{3}} - 1)}$	Gl. 3.59
	$f_{Nu} = [0,79 \cdot \ln(Re) - 1,64]^{-2}$	Gl. 3.60
Reformierung		
Reaktions- geschwindigkeiten	$\xi_1 = \frac{k_1 \cdot a_{\text{kat}}}{p_{\text{H}_2}^{2,5}} \cdot \left[p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{CO}}}{K_{\text{GG},1}} \right] \cdot \text{NEN}^{-2}$	Gl. 3.50
	$\xi_2 = \frac{k_2 \cdot a_{\text{kat}}}{p_{\text{H}_2}^{3,5}} \cdot \left[p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{p_{\text{H}_2}^4 \cdot p_{\text{CO}_2}}{K_{\text{GG},2}} \right] \cdot \text{NEN}^{-2}$	Gl. 3.51
	$\xi_3 = \frac{k_3 \cdot a_{\text{kat}}}{p_{\text{H}_2}} \cdot \left[p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}}{K_{\text{GG},3}} \right] \cdot \text{NEN}^{-2}$	Gl. 3.52

3.6 Regelung des Systems

Es gibt verschiedene Möglichkeiten für die Regelung des SOFC-Systems. Es kann sowohl eine Regelung für die Luft als auch für den Gaspfad implementiert werden. Gallet Segarra [94] beschreibt in ihrer Arbeit verschiedene Methoden für das hier vorgestellte System. In dem in dieser Arbeit verwendeten SOFC-System erfolgt die Regelung auf die Kathodenaustrittstemperatur des Stacks mit einem PID-Regler. Das verwendete Regelungskonzept ist schematisch in Abbildung 3.11 dargestellt.

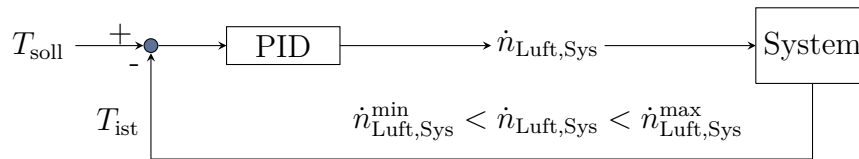


Abbildung 3.11: Regelungskonzept mit einem PID-Regler bei Regelung auf die Kathodenaustrittstemperatur des Stacks

Die Stacktemperatur muss in einem bestimmten Temperaturbereich gehalten werden. Mit steigender Temperatur wird trotz höherer elektrischer Leistung des Stacks die Degradation begünstigt und die Lebensdauer verkürzt, da die Alterungsmechanismen verstärkt auftreten. Dies wird genauer in Abschnitt 4.5.2 erläutert. Im Gegensatz hierzu mindert eine niedrige Temperatur die elektrische Leitfähigkeit und sorgt somit für einen schlechteren elektrischen Wirkungsgrad. Ebenso problematisch sind Temperaturschwankungen im Stack, da dadurch die mechanische Festigkeit durch sogenannte Thermospannungen beeinträchtigt wird. Das Ziel ist es daher, eine möglichst konstante Stacktemperatur zu erreichen und einzuhalten. Die Änderung der entstehenden Reaktionswärme aufgrund wechselnder Brenngaszusammensetzungen muss durch eine Regelung der Temperatur kompensiert werden. Auch unterschiedliche Leistungsabnahmen in der SOFC sollten ausgeglichen werden können.

Für die Anpassung des Luftmengenstroms $\dot{n}_{\text{Luft,Sys}}$ wird der Sollwert der Stacktemperatur T_{soll} mit dem gemessenen Wert T_{ist} verglichen und entsprechend findet für $T_{\text{soll}} > T_{\text{ist}}$ eine Erhöhung der Luftmenge und für $T_{\text{soll}} < T_{\text{ist}}$ eine Verringerung statt. Die Werte für $\dot{n}_{\text{Luft,Sys}}^{\min}$ und $\dot{n}_{\text{Luft,Sys}}^{\max}$ werden jeweils über den minimalen beziehungsweise maximalen Luftnutzungsgrad AU mit Hilfe von Gleichung 2.45 berechnet. Der Bereich für den Luftnutzungsgrad ist sowohl nach oben als auch nach unten limitiert (vgl. Abschnitt 2.4.5) und wird auf 10 - 40 % festgelegt. Da eine geringe AU gleichbe-

deutend mit einer hohen Luftzufuhr ist, muss für den Brennerbetrieb die Grenze der Luftzahl λ_{Luft} beachtet werden, damit die Flamme im Brenner nicht erlischt.

Die Regelung wird wie beschrieben ins Simulationsmodell implementiert. Ob die Regelung im jeweiligen Simulationsmodell aktiv ist, hängt vom Anwendungsfall ab: Wird zum Beispiel die Luftmenge beziehungsweise der Luftnutzungsgrad vorgegeben (Abschnitt 3.7) stellt sich die Stacktemperatur in Abhängigkeit der Luftmenge ein, das bedeutet, die Regelung wird nicht verwendet. Soll im Gegensatz hierzu die Stacktemperatur konstant gehalten werden (Abschnitt 4.5.2), kann die Regelung eingeschaltet und die Luftmenge dementsprechend angepasst werden.

3.7 Parametrierung und Validierung des Modells

Sowohl das elektrochemische als auch das thermische Verhalten des Modells wurden mit experimentellen Daten parametrierung und validiert. Hierzu wurden zunächst die Parameter ermittelt, die geändert werden können, um diese anschließend unter Verwendung von experimentellen Daten anzupassen und mit der Simulation zu überprüfen. Die Bezeichnung der Messstellen kann Abbildung 3.12 entnommen werden.

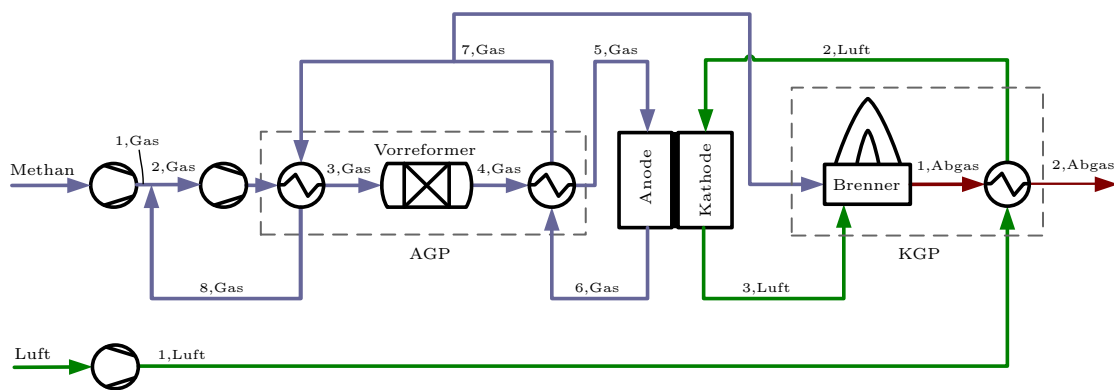


Abbildung 3.12: Aufbau des Gesamtsystems mit den entsprechenden Messstellen

3.7.1 Einfluss der Diskretisierung

Jede Komponente kann in N_D Diskretisierungsschritte eingeteilt werden. Die Anzahl der Diskretisierungsschritte hat einen großen Einfluss auf die Simulationsergebnisse. Sie muss immer als Kompromiss zwischen numerischer Genauigkeit und Berechnungszeit gewählt werden. Je mehr Diskretisierungsschritte verwendet werden, desto höher wird die Genauigkeit der simulierten Werte. Auf der anderen Seite ist zu beachten, dass für einen Anstieg der Genauigkeit und damit verbunden der Anzahl der Diskretisierungsschritte, auch die Berechnungszeit steigt. Aus diesem Grund ist bei Simulationen auf Systemebene eine zu hohe Diskretisierung nicht sinnvoll. Da das Gleichungssystem in Modelica® mit den physikalischen Gleichungen implementiert wird und der Programmierer keine Reihenfolge zum Lösen der Gleichungen vorgibt, wird die Reihenfolge zum Lösen der Gleichungen durch eine globale symbolische Analyse im Programm selbst festgelegt. Dieser Initialisierungsprozess ist abhängig von der Anzahl der Diskretisierungsschritte und sehr zeitintensiv.

Kathoden- und Anodengasprozessor

Der Kathodengasprozessor weist mit einem Temperaturunterschied zwischen Ein- und Austritt der Fluide von 700 K den größten Temperaturgradienten auf und wird hier als Beispiel für den Einfluss der Anzahl an Diskretisierungsschritten gezeigt. In Abbildung 3.13 wird das thermische Verhalten des Kathodengasprozessors in Abhängigkeit der Knotenanzahl N_D gezeigt. Als Randbedingung für die Simulationen wurden jeweils dieselbe Temperatur und Zusammensetzung der Gase am Eintritt gewählt. Die Berechnungszeiten werden auf den Zustand von $N_D=1$ normiert. Somit ergibt sich für die Verwendung von 30 Knoten ein Anstieg der Berechnungszeit auf das 19-fache. Für den Fall, dass nur mit einem Knoten gerechnet wird, ist die Austrittstemperatur der zu erwärmenden Luft $\vartheta_{2,\text{Luft}}$ kälter als die des Abgases $\vartheta_{2,\text{Abgas}}$. Betrachtet man das Ergebnis der Austrittstemperatur im Vergleich zu den verwendeten Diskretisierungsschritten, so wird der Unterschied zum vorhergehenden Ergebnis immer kleiner, bis die Temperatur schließlich konvergiert. Bereits ab einer Knotenzahl von 15 ist der Temperaturunterschied $\Delta T < 3K$. Wie in Abschnitt 3.5.1 beschrieben, wurde eine eigene Nusseltkorelation entwickelt, um die Wärmeübertragung im Kathodengasprozessor korrekt zu berechnen. Diese wurde für eine Knotenzahl von $N_D=9$ angepasst,

weshalb der Kathodengasprozessor mit neun Schritten im Gesamtsystem diskretisiert wird.

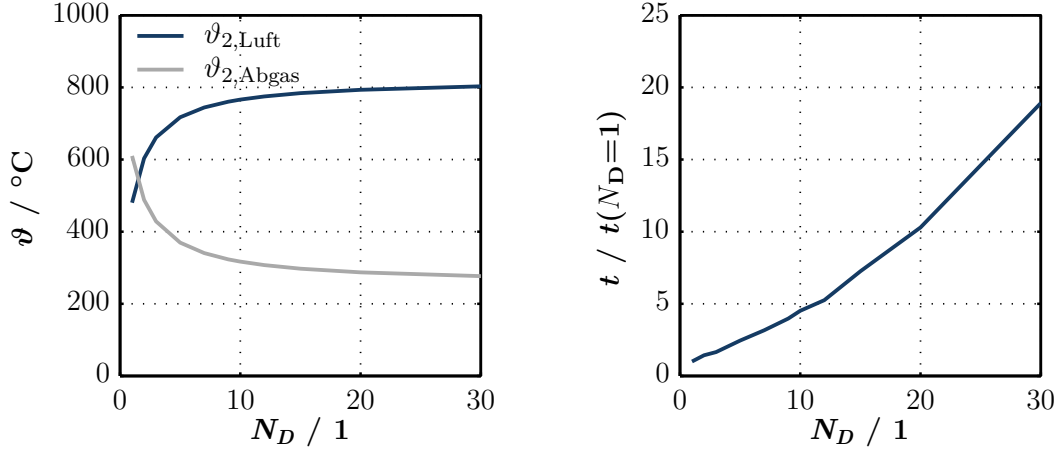


Abbildung 3.13: Verhalten der Ausgangstemperaturen im Kathodengasprozessor (links) und die zugehörigen normierten Berechnungszeiten in Abhängigkeit der Anzahl der Diskretisierungsschritte (rechts). Die Messstellen können Abbildung 3.12 entnommen werden.

Der Anodengasprozessor besteht aus zwei Wärmeübertragern und einem Vorreformer. Die Berechnungszeit des Modells ist doppelt so groß wie beim Kathodengasprozessor, da eine höhere Anzahl thermischer Kopplungen auftritt. Die Temperaturgradienten sind geringer als im Kathodengasprozessor, weshalb das Ergebnis bereits für eine niedrigere Anzahl an Diskretisierungsschritten für den Ausgang des Wärmeübertragers $\vartheta_{5,\text{Gas}}$ konvergiert. Das Ergebnis ist hier nicht grafisch dargestellt. Die Differenz zum Ergebnis des vorherigen Diskretisierungsschrittes beträgt bereits $\Delta T < 3$ K bei einer Knotenzahl von $N_D=8$. Auch hier wurde die in Abschnitt 3.5.1 beschriebene Nusseltkorelation eingesetzt. Bei der Verwendung des Anodengasprozessors im Simulationsmodell wird die Anzahl der Diskretisierungsschritte damit auf $N_D=8$ festgelegt.

Diskretisierung des Stacks

Der Stack hat aufgrund seiner komplexen Bauweise die längste Kompilierungs- und Rechenzeit. In Abbildung 3.14 links ist der Verlauf der Stacktemperatur in Abhängigkeit der prozentualen Zelllänge dargestellt.

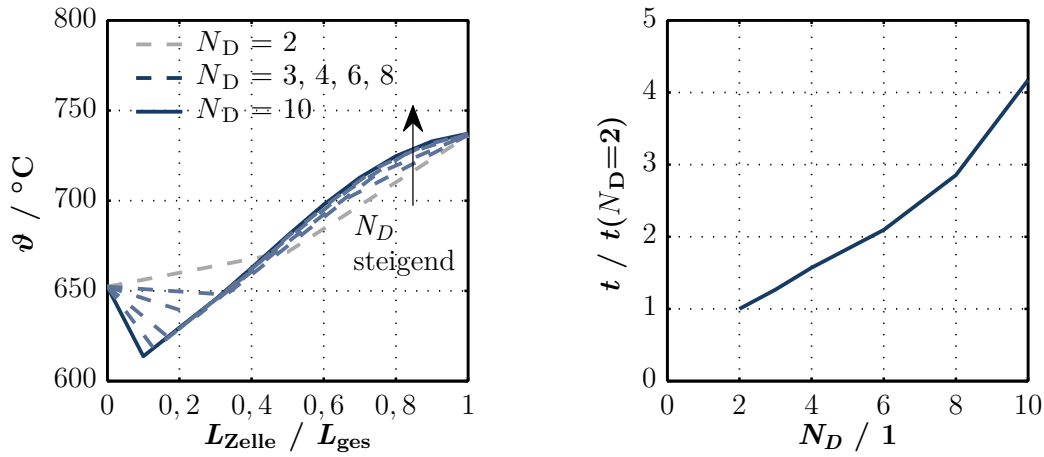


Abbildung 3.14: Verhalten der Temperatur entlang des Stacks (links) und die zugehörigen Berechnungszeiten für die einzelnen Diskretisierungsschritte (rechts)

Die Temperaturänderung durch die endotherme Reformierung zu Beginn des Stacks wird detaillierter betrachtet, wenn die Anzahl der Diskretisierungsschritte höher ist. Das bedeutet aber nicht, dass die Reformierung im Stack für eine niedrige Anzahl an Diskretisierungsschritten nicht stattfindet, sondern lediglich, dass die erste berechnete Temperatur nach der Abkühlung des Stacks durch die endotherme Reformierung, die man bei einer Diskretisierung von $N_D=3$ erhält, wieder höher liegt. Der Grund hierfür liegt im Temperaturanstieg durch die elektrochemische Reaktion. In der Abbildung erkennt man dies daran, dass zum Beispiel bei einer Länge von $0,33 \cdot L_{\text{ges}}$ die Temperaturen alle gleich groß sind und damit auf derselben Kurve wie die Temperaturen der anderen Diskretisierungsschritte liegen. Im rechten Teil von Abbildung 3.14 ist die normierte Rechenzeit über der Anzahl an Diskretisierungsschritten aufgetragen. Der Anstieg der Berechnungszeit erfolgt auch hier nichtlinear. Da eine Berechnung des Stacks in 0D ($N_D=1$) aufgrund numerischer Schwierigkeiten nicht möglich ist, wurden die Berechnungszeiten auf den Zustand $N_D=2$ normiert. Bei $N_D=10$ ergibt sich schließlich eine Vervierfachung der Rechenzeit. Die Zellspannung ändert sich bei identischen Eingangsbedingungen lediglich um 2,1 mV zwischen einer Diskretisierung mit $N_D=2$ und $N_D=10$ (Abb. 3.15 rechts). Auch Andersson et al. [37, 95] haben für ein eindimensionales Stackmodell gezeigt, dass bereits mit 4 Diskretisierungsschritten ein hinreichend genaues Ergebnis für die Zellspannung erzielt werden kann. Die Abweichung der Zellspannung beträgt für 10 Diskretisierungsschritte 1,5 mV und liegt damit in derselben Größenordnung wie im hier vorgestellten Modell.

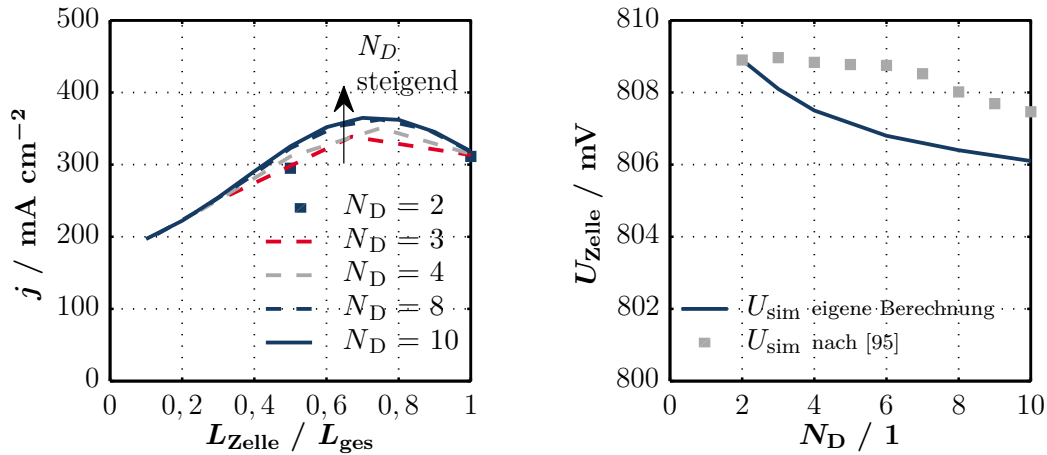


Abbildung 3.15: Verhalten der Stromdichte entlang des Stacks für verschiedene Diskretisierungsschritte (links) und Zellspannung in Abhängigkeit der Diskretisierungsschritte (rechts), Anmerkung: Die Zellspannung nach [95] wurde um +92,4 mV angehoben, damit die Zellspannungen für $N_D=2$ identisch sind

Eine weitere wichtige Kenngröße im Stack ist die Stromdichteverteilung in Abhängigkeit der Anzahl der Diskretisierungsschritte (Abb. 3.15 links). Die Stromdichte ist abhängig von der Temperatur, der Konzentration und dem Druck in jedem Diskretisierungsschritt. Die quadratischen Symbole in der linken Darstellung in Abbildung 3.15 beziehen sich auf die Berechnung der Stromdichte unter Verwendung von zwei Knoten. Für eine steigende Zahl an Diskretisierungsschritten wird das Ergebnis durch die gestrichelten Linien gezeigt. Das Profil der Stromdichte entlang des Stacks verschiebt sich zu höheren Stromdichten und kann nur genau wiedergegeben werden, wenn eine ausreichende Zahl an Diskretisierungsschritten verwendet wird.

Wenn man eine detaillierte Untersuchung des Stacks vornehmen will, um zu untersuchen, an welcher Stelle entlang der Zelle genau die Reformierung stattfindet, muss mindestens eine Diskretisierung von $N_D \geq 8$ Knoten eingesetzt werden. Bei einer Integration des Stacks ins Gesamtsystem interessiert das thermische Verhalten als auch eine hinreichend genaue Berechnung der Zellspannung, um die elektrische Leistung des Systems richtig zu berechnen. Hierfür ist es wichtig, dass die Rechenzeit nicht zu hoch ist und es ist eine Diskretisierung von $N_D=3$ Knoten ausreichend. Bei dieser Anzahl an Diskretisierungsschritten kann auch der Verlauf der Stromdichte wiedergegeben werden.

Diskretisierung des Gesamtsystems

Für das Gesamtsystem ist es nicht möglich, die Summe der Berechnungszeiten der einzelnen Komponenten zu addieren. Durch die Rückkopplung aller Komponenten, vor allem der Anodenabgasrezirkulation und den Gegenstromwärmeübertragern, steigt die Rechenzeit stark an. Diese Werte sind in Tabelle 3.10 dargestellt. Obwohl lediglich für den Kathoden- und Anodengasprozessor die feinere Diskretisierung gewählt wurde, hat sich der Rechenaufwand bereits mehr als verdoppelt.

Tabelle 3.10: Vergleich der Berechnungszeiten für das Gesamtsystem

Knoten	Komponente	Berechnungszeit	
		Einzeln	System
$N_D=3$	KGP	38 s	46 min
	AGP	114 s	
	Stack	316 s	
$N_D=9$	KGP	91 s	102 min
$N_D=8$	AGP	366 s	
$N_D=3$	Stack	316 s	

Für die Betrachtung des Gesamtsystems ist es vor allem wichtig, dass die Größen Temperatur, Druck, Konzentration und Molenstrom des thermodynamischen Anschlusses am Auslass einer Komponente sich nur geringfügig ändern, wenn die Anzahl der Diskretisierungsschritte weiter erhöht wird. Um einen Kompromiss mit der Rechenzeit zu erreichen, wurden daher nur die beiden Gasprozessoren feiner aufgelöst. Es wurde die Anzahl an Diskretisierungsschritten gewählt, für die auch die entwickelte Nusseltkorrelation parametrierung wurde. Für die folgenden Berechnungen wird insofern nicht anders angegeben eine Diskretisierung von $N_D=9$ Schritten für den Kathodengasprozessor, $N_D=8$ Schritte für den Anodengasprozessor und $N_D=3$ Schritte für den Stack gewählt. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der elektrochemischen und thermischen Validierung vorgestellt.

3.7.2 Elektrochemisches Modell

Das Ziel des beschriebenen elektrochemischen Modells ist die richtige Berechnung der Zellspannung unter Verwendung der einzelnen Verlustmechanismen und nicht die korrekte Berechnung jedes einzelnen Verlustterms. Der Vergleich der einzelnen Verlustterme ist aufgrund fehlender Daten aus Impedanzspektroskopien nicht möglich.

Vorgehen

Für die Spannungsverlustterme des elektrochemischen Modells (Gl. 3.64 - 3.77) wurden zunächst die Parameter des elektrochemischen Modells ermittelt, für die nur wenige Informationen aus den Stackdaten vorliegen. Hierzu zählen $\gamma^{\text{an/ka}}$ und $E_{\text{akt}}^{\text{an/ka}}$. Diese Parameter werden bis zu $\pm 15\%$ um Literaturwerte (siehe Tab. 3.8) variiert. Damit ergeben sich die in Tabelle 3.11 genannten Werte.

Tabelle 3.11: Modellparameter für die Aktivierungsverluste

Parameter	Wert	Einheit
γ^{an}	$6,2 \cdot 10^8$	A m^{-2}
γ^{ka}	$8 \cdot 10^8$	A m^{-2}
$E_{\text{akt}}^{\text{an}}$	$8,75 \cdot 10^4$	J mol^{-1}
$E_{\text{akt}}^{\text{ka}}$	$10,1 \cdot 10^4$	J mol^{-1}

Für die Bestimmung der Parameter wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate angewendet, um die ideale Kombination der Parameter zu finden, bei der die minimale Abweichung der Zellspannung U_{Zelle} auftritt. Hierfür wird die simulierte Zellspannung (U_{sim}) mit der experimentellen (U_{exp}) verglichen:

$$f_{\min} = \min \sum_{N_{\text{exp}}} (U_{\text{sim}} - U_{\text{exp}})^2 \quad (3.78)$$

Die Abweichung ΔU der simulierten zu den experimentellen Daten berechnet sich nach Gleichung 3.79.

$$\Delta U = 1 - \frac{U_{\text{sim}}}{U_{\text{exp}}} \quad (3.79)$$

Die experimentellen Daten stammen aus internen Messungen der Firma Robert Bosch GmbH [96]. Die Versuche wurden an einem aus 50 Zellen bestehenden *short stack* mit einer Gasführung im Gegenstrom durchgeführt. Es liegen 47 Messdaten für verschiedene Temperaturen, Stromdichten und Gasausnutzungsgrade unter Verwendung von Reformat und Wasserstoff vor. Tabelle 3.12 zeigt die Bereiche, in denen die Betriebsparameter bei den Versuchen variiert wurden.

Tabelle 3.12: Bereich für die Validierung der *UI*-Kennlinie

Brennstoff	FU_{Stack}	Temperatur	Stromdichte
H ₂	30 - 50%	720 - 750 °C	60 - 175 mA cm ⁻²
Reformat	65 - 70%	680 - 770 °C	87 - 260 mA cm ⁻²

Ergebnis

Das elektrochemische Modell wurde mit neun Werten der experimentellen Daten aus Tabelle 3.12 für eine Zelle parametrierung und dann mit weiteren 38 Daten validiert. Für das elektrochemische Verhalten des Stacks gelten die Gleichungen wie in Abschnitt 3.5.4 beschrieben. Die simulierte Zellspannung wurde für eine Einzelzelle an die verfügbaren experimentellen Daten angeglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.16 für den Betrieb mit Reformat und Wasserstoff für die verschiedenen Temperaturbereiche dargestellt. Die Abweichung zwischen den simulierten und den experimentellen Daten wird nach Gleichung 3.79 berechnet und beträgt für alle 47 Datenpunkte $< 0,9\%$ für Reformat und $< 0,6\%$ für Wasserstoff.

In Abbildung 3.17 sind zusätzlich simulierte *UI*-Kennlinien für einen größeren Stromdichtebereich dargestellt. Man erhält den Verlauf, der bereits in Abbildung 2.4 beschrieben und gezeigt wurde. Da die theoretisch maximal mögliche Spannung abnimmt, sinkt die Zellspannung ohne eine Stromentnahme bei $j = 0 \text{ mA cm}^{-2}$ für höhere Temperaturen. Die *UI*-Kennlinien schneiden sich jedoch bei steigender Stromdichte, sodass man bei einer höheren Temperatur ein höheres Spannungsniveau der Zelle erreicht. Der Grund hierfür liegt darin, dass mit steigender Temperatur die Spannungsverluste aufgrund der höheren elektrischen Leitfähigkeit der Materialien geringer werden.

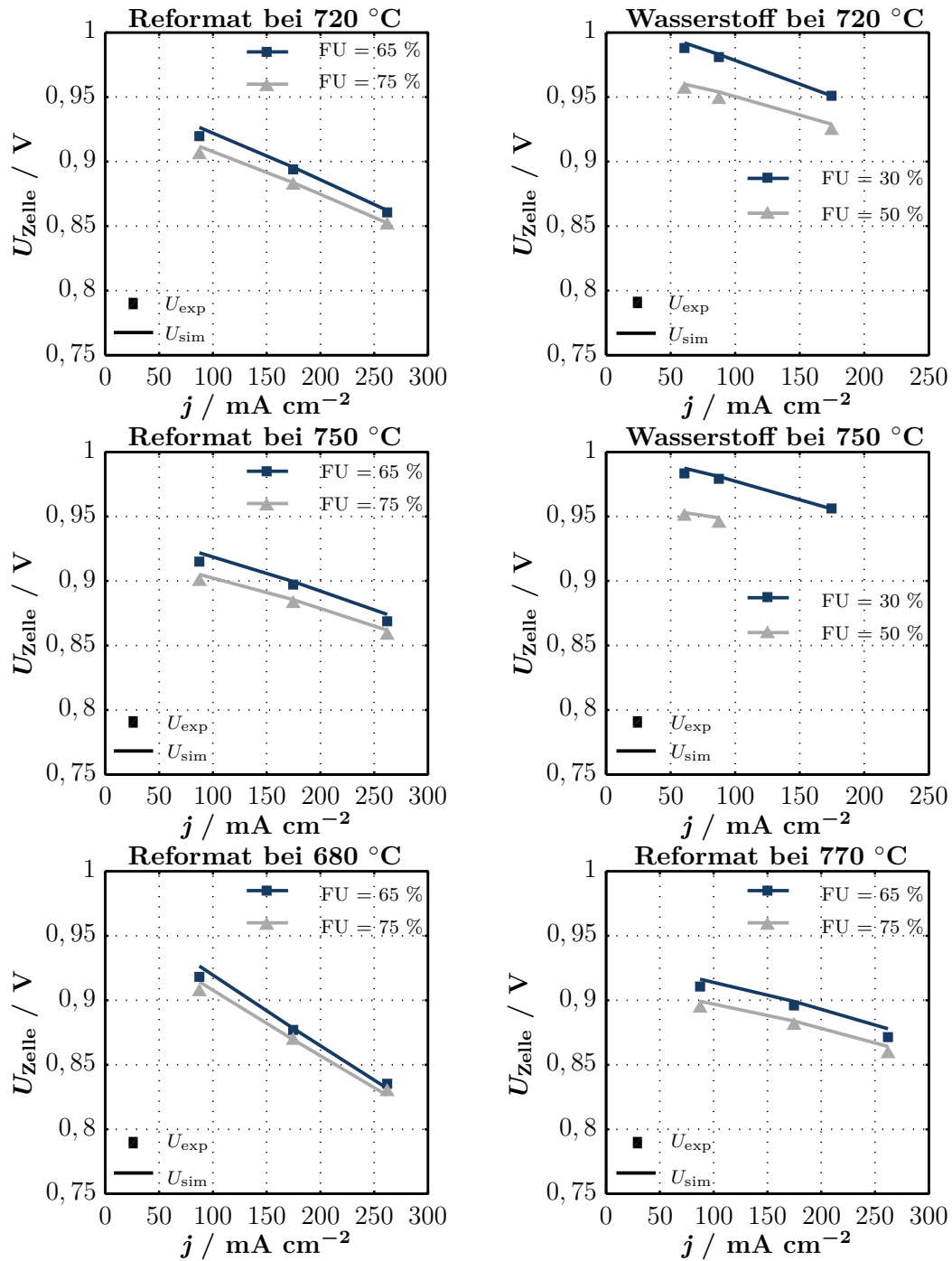


Abbildung 3.16: Validierung der UI -Kennlinie unter Verwendung von Reformat und reinem Wasserstoff bei zwischen 680 °C und 770 °C

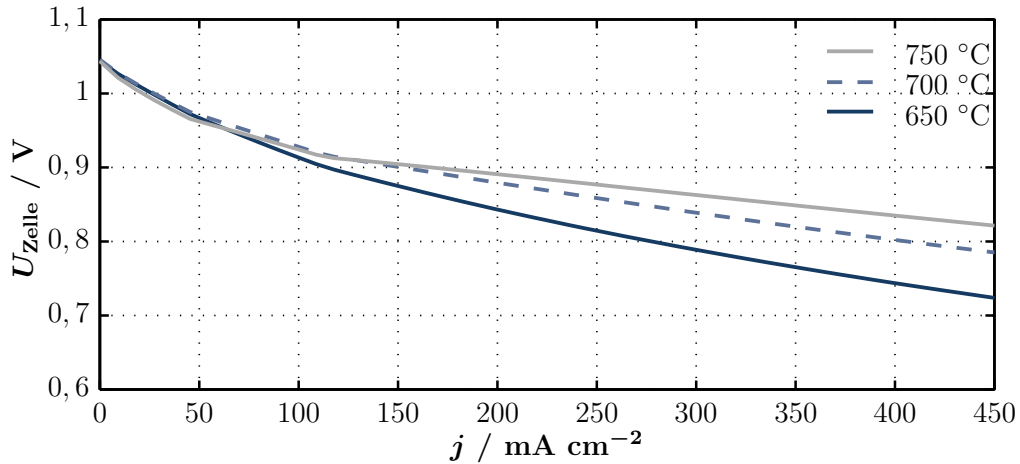


Abbildung 3.17: Verschiedene UI -Kennlinien in Abhängigkeit der Temperatur bei einer FU_{Stack} von 60 % im Vollastfall

Mit den gezeigten Ergebnissen und erzielten Erkenntnissen wird das elektrochemische Modell als validiert betrachtet und kann für die weitere Berechnung eingesetzt werden.

3.7.3 Validierung des thermischen Verhaltens und der Reformierung

Für die Anpassung des thermischen Verhaltens wird analog zur Validierung des elektrochemischen Modells die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet. Es werden analog zur Validierung des elektrochemischen Verhaltens (Abschnitt 3.7.2) wieder mehrere Ausgangsgrößen zur selben Zeit optimiert. Bei der Mehrzieloptimierung des thermischen Verhaltens liegt der Unterschied darin, dass es Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Temperaturen gibt. Durch die thermische Integration und Verbindung der Komponenten sowie die Anodenabgasrezirkulation wirkt sich die Änderung in einer Temperatur unmittelbar durch Rückkopplung auf die anderen Temperaturen im System aus. Daher wird das System in mehrere Subsysteme eingeteilt, die getrennt voneinander validiert werden. Durch eine Aufteilung des Systemmodells in die Einzelkomponenten können die Komponenten mit einer geringeren Anzahl an Wechselwirkungen betrachtet werden, um die Dicke der Wärmedämmung, die Wärmeleitfähigkeit der Isolierung und die Druckverlustbeiwerte anzupassen.

Kathodengasprozessor

Das Modell soll für unterschiedliche Systemparameter wie Leistung, Gas- und Luftnutzungsgrade untersucht werden, sodass das Systemverhalten auch bei einer Variation dieser Parameter richtig wiedergegeben werden kann. Eine Leistungsmodulation erfolgt durch eine Anpassung der elektrischen Stromentnahme. Dies hat wiederum eine direkte Auswirkung auf den Gas- und Luftnutzungsgrad. Eine Änderung des Luftnutzungsgrades bewirkt eine Änderung des Luftvolumenstroms. Analog hierzu wirkt sich eine Variation des Gasausnutzungsgrades unmittelbar auf den Gasvolumenstrom aus. Damit das Systemmodell das thermische Verhalten für diese wechselnden Volumenströme korrekt wiedergibt, wurden Experimente bei verschiedenen Betriebsparametern von Gasvolumenstrom und der Luftzahl λ_{Luft} im Brenner durchgeführt (Tabelle in Abb. 3.18). Durch diese Variationen ergeben sich Luftvolumenströme von 270 Nl min^{-1} - 560 Nl min^{-1} .

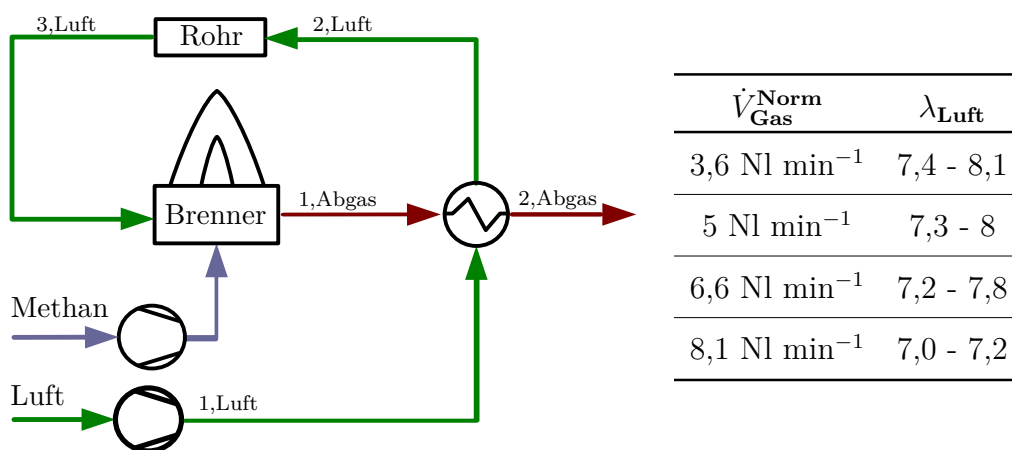


Abbildung 3.18: Aufbau des Teilsystems für die Untersuchung des Kathodengasprozessors mit Messstellen für Temperatur und Druck (links) und dem Bereich für die Parametervariation der experimentellen Untersuchung (rechts)

Die Werte für die Luftzahl wurden so ermittelt, dass die Brennertemperatur sich stets innerhalb ihrer Betriebsrahmenbedingungen von $850 - 950^\circ\text{C}$ bewegt. Außerhalb dieser Bedingungen kann die Verbrennung instabil werden und am Austritt des Systems können hohe Mengen an Kohlenmonoxid durch eine unvollständige Verbrennung auftreten. Des Weiteren können zu hohe Temperaturen die Materialien schädigen. Jedes

Experiment wurde einer Reproduzierbarkeitsmessung unterzogen. Insgesamt wurden daher 28 Experimente durchgeführt, von denen die Hälfte als Reproduzierbarkeitsmessungen dient und neun für die Ermittlung der Parameter der Wärmedämmungen und das Aufstellen einer empirischen Korrelation für die Nusselt-Zahl (Gl. 3.37 und Tab. 3.4) verwendet wurden. Die anderen Experimente wurden zur Validierung eingesetzt. Der Aufbau und die Temperaturmessstellen der Versuche sind in Abbildung 3.18 dargestellt. Die Anpassung der Brenntemperatur $\vartheta_{1,\text{Abgas}}$ wird in der Mehrzieloptimierung nicht berücksichtigt, da im Experiment die Temperaturmessung nicht direkt in der Brennkammer stattfindet und im Simulationsmodell die Flammentemperatur berechnet wird. Die simulierte Temperatur liegt somit in allen Versuchen ca. 100 K über der experimentell ermittelten, weshalb diese beiden Werte nicht vergleichbar sind. Die beiden Temperaturen, die für die Parametrierung berücksichtigt werden, sind die Auslasstemperatur der Luft aus dem Wärmeübertrager $\vartheta_{2,\text{Luft}}$ und die des Abgases $\vartheta_{2,\text{Abgas}}$. Die Stelle, an der der Stack normalerweise im Gesamtsystem integriert ist, ist mit einer Rohrleitung überbrückt (Abb. 3.18). Diese wurde nur gering isoliert, um eine Überhitzung des Brenners zu vermeiden. Die Auslasstemperatur dieses Rohrs wird durch $\vartheta_{3,\text{Luft}}$ beschrieben. Die maximale Abweichung $\Delta T_{\max}$ der Temperatur berechnet sich nach Gleichung 3.80, wohingegen die mittlere Abweichung $\Delta \bar{T}$ über die Anzahl der Experimente N_{exp} aus Gleichung 3.81 bestimmt wird.

$$\Delta T_{\max} = \max |T_{\text{sim}} - T_{\text{exp}}| \quad (3.80)$$

$$\Delta \bar{T} = \frac{\sum |T_{\text{sim}} - T_{\text{exp}}|}{N_{\text{exp}}} \quad (3.81)$$

Für die Wärmedämmung wurde eine Schichtdicke von 94 mm und eine Wärmeleitfähigkeit von $0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bestimmt. Die Temperaturverläufe der 28 Experimente sind alle sehr ähnlich. Für den minimalen und maximalen Volumenstrom sind sie in Abbildung 3.19 oben dargestellt. Für die maximale Abweichung aller Temperaturen ergeben sich 29,8 K. Das Maximum der mittleren Abweichung beträgt 14,5 K.

Für die Komponenten ist auch die korrekte Berechnung der Druckverluste wichtig. Hierfür wurden die simulierten Daten mit den experimentellen Daten verglichen und die in Gleichung 3.5 mit ζ bezeichneten Druckverluste der Umlenkungen, Krümmen und Querschnittsänderungen angepasst (Tab. 3.13). Das Ergebnis ist in Abbildung 3.19 unten mit den entsprechenden Fehlerbalken der experimentellen Messung dargestellt. Die Fehlerbalken wurden über die Standardabweichung der jeweiligen Mes-

sung aus den experimentellen Daten ermittelt. Demnach liegt der Messwert mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % im angegebenen Bereich. Für die maximale Abweichung zwischen Labormessung und Simulationsdaten ergeben sich für alle 28 Datensätze 2,7 mbar, was wiederum 0,2 % entspricht.

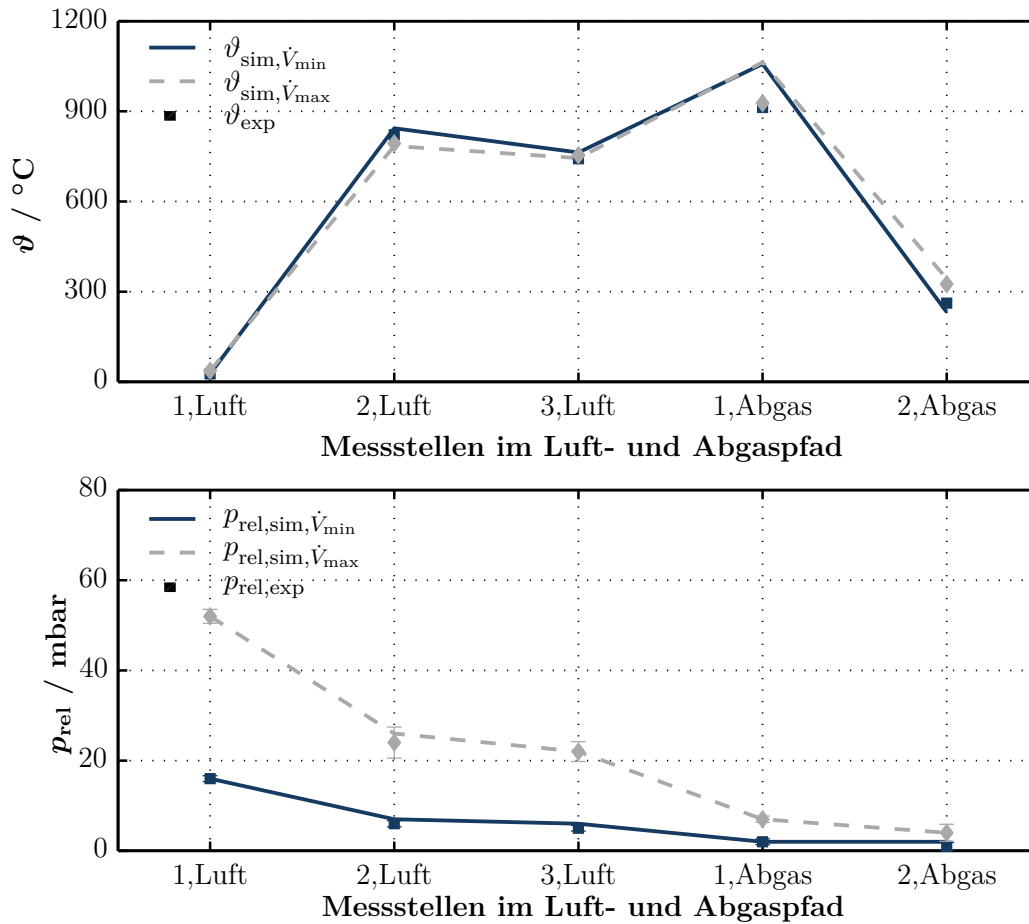


Abbildung 3.19: Validierung des thermischen Verhaltens des Kathodengasprozessors (oben) und der Druckverluste (unten) im stationären Zustand

Tabelle 3.13: Ermittelte ζ -Werte für den Kathodengasprozessor

Komponente		$\zeta / 1$
Verbrennungskammer		95
Wärmeübertrager (WÜ 3)	Luftseite	74
	Abgasseite	800

Da das System so modelliert wurde, dass auch dynamische Änderungen der Temperatur und Konzentrationen betrachtet werden können, ist vor allem auch eine Anpassung der thermischen Massen wichtig. Für den oben beschriebenen Versuchsaufbau wurde das Modell transient betrachtet und daraus die thermischen Massen bestimmt. Das Ergebnis der Temperaturverläufe ist in Abbildung 3.20 dargestellt.

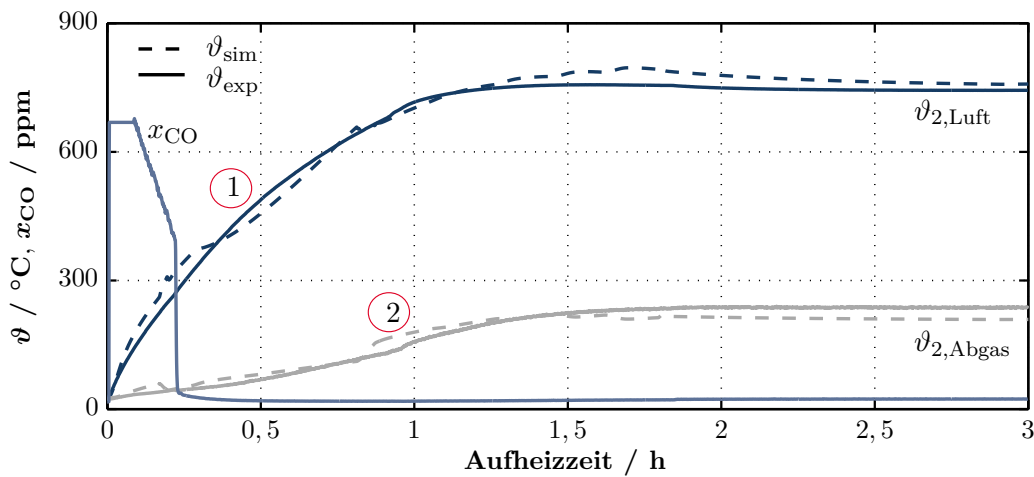


Abbildung 3.20: Verhalten des Kathodengasprozessors im transienten Aufheizvorgang

Die maximale Abweichung im Aufheizbetrieb liegt bei 60 K in Punkt 1. Diese Abweichung kommt dadurch zustande, dass der Nachbrenner aus zwei Brennkammern besteht und für den Aufbau des Systemmodells lediglich ein Brenner modelliert wurde. Die eine Brennkammer wird für den Aufheizvorgang verwendet, die andere ist für die Verbrennung der Komponenten im Betrieb vorgesehen. Bis zum Erreichen von Punkt 1 ist der Anteil an Kohlenmonoxid, der die unvollständige Verbrennung verdeutlicht, sehr hoch. Oberhalb von 400 °C kann im Experiment von einer vollständigen Verbrennung ausgegangen werden.

Eine weitere größere Abweichung zwischen experimentellen und simulierten Ergebnissen tritt mit einem Wert von 35 K in Punkt 2 auf. Sie resultiert daraus, dass die Luftmenge im Experiment an dieser Stelle reduziert wurde und das Modell wesentlich sensibler auf eine Änderung der Luftmenge reagiert als der Laborbetrieb. Ein möglicher Grund hierfür könnte die im Modell vernachlässigte Trägheit des Gases in Strömungsrichtung sein. Im Prüfstand dauert es eine gewisse Zeit, bis das Brenngas oder die Luft bei einer Änderung des Volumenstromes am Brenner ankommen. Im Simulationsmodell geschieht diese Änderung unmittelbar.

Anodengasprozessor

Für das Bauteil Anodengasprozessor konnten keine separaten Versuche durchgeführt werden. Da die Gasprozessoren geometrisch ähnlich sind, wurden die bei der Untersuchung des Kathodengasprozessors identifizierten Parameter übertragen und mit zwei verschiedenen experimentellen Datensätzen des Gesamtsystems verglichen. Der eine Versuch beschreibt den Betrieb der Komponenten im Bereich der Auslegung (Systemvolllast). Im anderen Betriebspunkt wurden die Komponenten bei 56 % Systemteillast betrieben. Das Ergebnis für das thermische Verhalten für den ersten Fall ist in Abbildung 3.21 oben und für die Druckverluste in Abbildung 3.21 unten dargestellt. Für die Wärmedämmung wurde eine Schichtdicke von 47 mm und eine Wärmeleitfähigkeit von $0,15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bestimmt. Die maximale Abweichung zwischen den simulierten Temperaturen und den experimentellen Daten liegt bei 25 K. Dieser Wert deckt sich auch mit der Messung aus dem zweiten Datensatz für den Betrieb bei Systemteillast. Das Ergebnis des zweiten Datensatzes ist hier nicht explizit grafisch dargestellt, es kann aus der unteren Darstellung in Abbildung 3.22 entnommen werden. Für den Druck liegt die maximale Abweichung für den Betriebspunkt, bei dem die Komponenten im Teillastverhalten betrieben werden, bei 2,6 mbar und für den Volllastpunkt bei 3,7 mbar. Diese Werte liegen innerhalb der dargestellten Fehlerbalken für die Messung der Druckschwankungen im Laborbetrieb.

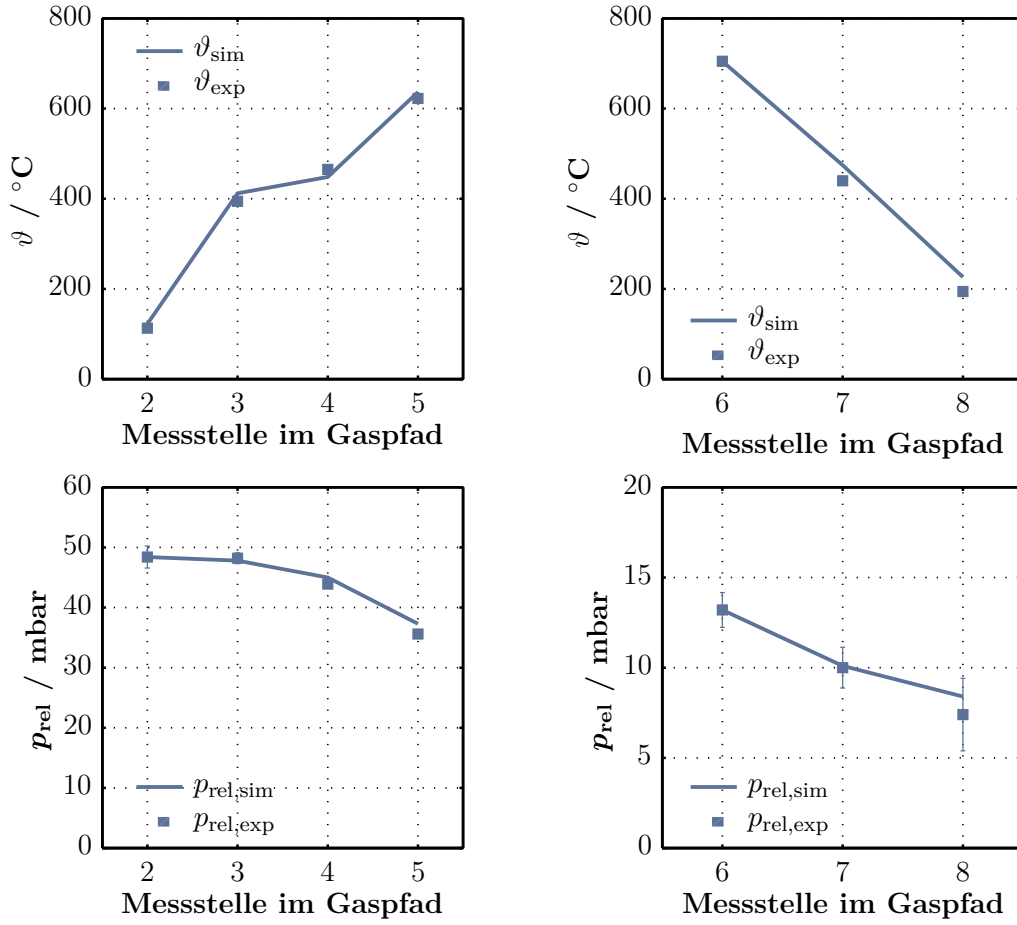


Abbildung 3.21: Validierung des thermischen Verhaltens (oben) und der Druckverluste (unten) des Anodengasprozessors im stationären Zustand

Für den Anodengasprozessor ist auch ein Vergleich der Konzentrationen im Vorreformer wichtig. Das chemische Gleichgewicht stellt sich in Abhängigkeit der Konzentration und Temperatur ein. Um die simulierten Daten zu vergleichen, wurde das chemische Gleichgewicht mit dem Programm Cantera [97] berechnet. Cantera wird im Allgemeinen eingesetzt, um chemische Reaktionen, thermodynamische Prozesse oder Transportprozesse bei Verbrennungs- und elektrochemischen Reaktionen zu berechnen. Für konstante Eingangsbedingungen von Konzentrationen, Druck und Temperatur wird in Cantera eine Gleichgewichtsberechnung durchgeführt. Diese wird mit dem Reformer des Simulationsmodells in Modelica[®] verglichen. Die Überprüfung erfolgte für verschiedene Fälle. Ein Ergebnis mit den Abweichungen der Austrittstemperatur und Gaszusammensetzung der beiden Modelle aus Cantera und Modelica[®] ist in Tabelle 3.14 dargestellt.

Tabelle 3.14: Vergleich der Temperatur und Konzentration des Fluids am Austritt des Vorreformers zwischen Cantera und Modelica®

Stoffgröße	Cantera	Modelica®	Abweichung
ϑ_{aus}	499,8 °C	499,9 °C	0,02 %
x_{CH_4}	0,2622	0,2625	0,1 %
$x_{\text{H}_2\text{O}}$	0,1982	0,1990	0,4 %
x_{CO}	0,0558	0,0563	0,8 %
x_{CO_2}	0,2843	0,2838	0,2 %
x_{H_2}	0,1995	0,1984	0,5 %

Der Vergleich wurde für verschiedene Punkte durchgeführt, wobei bei allen Rechnungen die Abweichung der Temperatur maximal 0,1 % beträgt. Die maximale Abweichung der Konzentrationen tritt bei der Komponente Kohlenmonoxid auf und beträgt 3,2 %. Der absolute Unterschied der Konzentrationen liegt allerdings bei maximal 0,1 Prozentpunkten, was vernachlässigbar gering ist und bedeutet, dass der Reformier im Simulationsmodell Gleichgewichtsbedingungen erreicht.

Gesamtsystem

Schließlich wurde das Gesamtsystem mit den parametrisierten Einzelkomponenten validiert. Die beiden Gasprozessoren wurden auf einen Volllastpunkt ausgelegt, bei dem bestimmte Gas- und Luftströme auftreten. Dieses Ergebnis wird in Abbildung 3.22 oben gezeigt. Des Weiteren wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem die Gasprozessoren mit 56 % der Gas- und Luftvolumenströme betrieben wurden. Dieser Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Daten ist in Abbildung 3.22 unten dargestellt. Die Temperaturverläufe zwischen Simulation und Experiment stimmen gut überein, was bedeutet, dass die Physik im Simulationsmodell richtig abgebildet wurde.

Die maximale Abweichung tritt im Stack mit ≈ 70 K auf. Hierfür kann es verschiedene Ursachen geben. Ein möglicher Grund hierfür liegt darin, dass der Stack während des Betriebs bereits degradiert war. Durch die Degradation steigt die Stacktemperatur an, was zu einer Verminderung der Zellspannung führt. Ein Großteil der zugeführten Energie wird weiterhin elektrochemisch in Strom umgewandelt, wohingegen der

andere Teil in Wärme transformiert wird. Letztere führt zum Temperaturanstieg im Stack. Das Thema Degradation wird als Bewertungskriterium für die Skalierbarkeit von SOFC-Stacks betrachtet und daher in Abschnitt 4.5.2 näher erläutert. Ein weiterer Grund für die Temperaturabweichung könnte eine Leckage im Stack sein. Abhängig vom Druckunterschied zwischen Anoden- und Kathodenseite kann Gas beziehungsweise Luft durch den Stack auf die Kathoden- beziehungsweise Anodenseite treten. Dies führt zu einer direkten Verbrennung des Brennstoffs mit dem Luftsauerstoff und führt zu einem Temperaturanstieg im Stack.

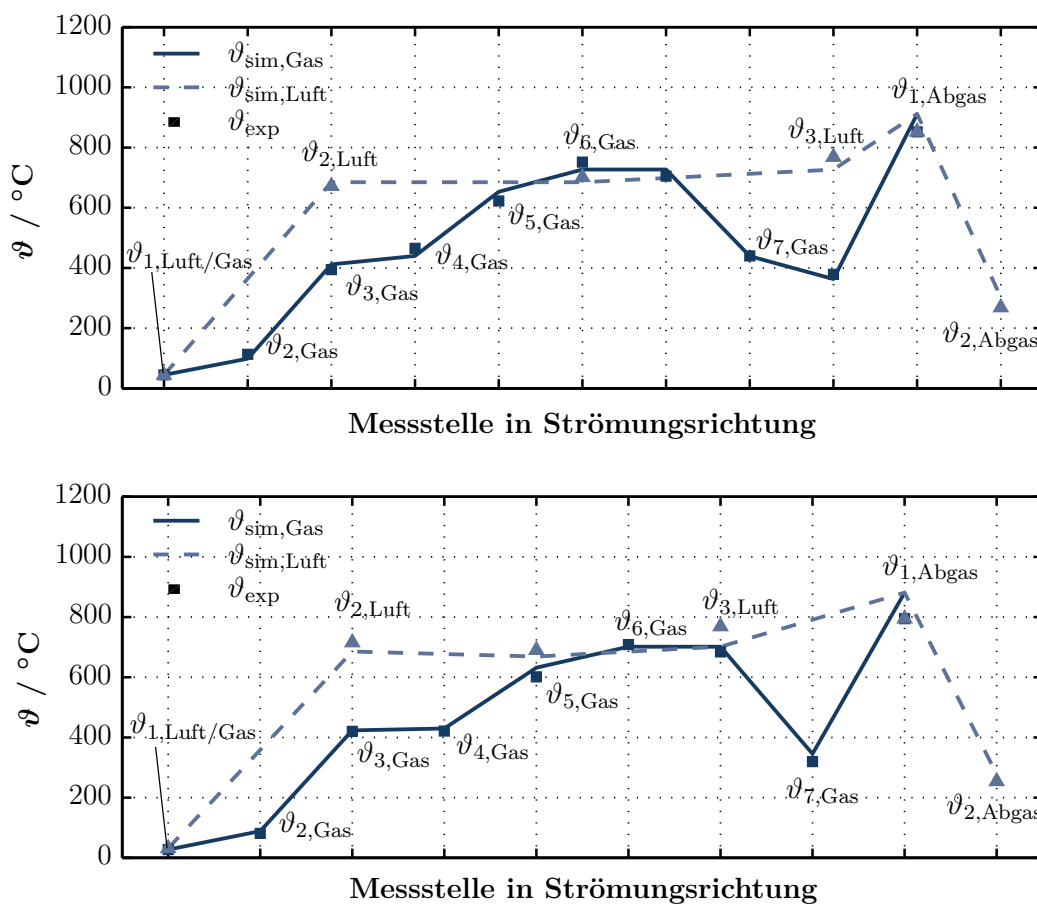


Abbildung 3.22: Validierung des thermischen Verhaltens des Gesamtsystems im stationären Zustand für den Betrieb der Komponenten unter Volllast (oben) und mit 56 % Teillast (unten)

Wie in diesem Abschnitt gezeigt wurde, ist die Abweichung zwischen simulierten und experimentellen Daten im Allgemeinen für verschiedene Betriebszustände gering und das Modell wird als validiert betrachtet.

4 Leistungsskalierung von SOFC-Systemen

In diesem Kapitel werden die Gründe für die Skalierung von SOFC-Systemen erläutert und der Stand der Technik verschiedener Möglichkeiten zur fluidseitigen Verschaltung dargestellt. Des Weiteren werden die Berechnungs- und Bewertungsgrundlagen der Konzepte erläutert und die Ergebnisse vorgestellt. Ein Teil dieser Ergebnisse wurde im *Journal of Power Sources* [61] veröffentlicht.

4.1 Limitierungen der Stackgröße

Um ein SOFC-System für höhere Leistungsklassen zu realisieren, gibt es entweder die Möglichkeit, größere Einzelstacks zu entwickeln oder aber mehrere Stacks zu verwenden. Es gibt in Abhängigkeit der Parameter Zellgröße und -zahl verschiedene physikalische Limitierungen, die im Folgenden vorgestellt werden. Erreicht man diese Grenzen, ist eine Verwendung mehrerer Stacks unabdingbar.

4.1.1 Begrenzung der Zellgröße

Die Größe der Zellen wird durch die maximal mögliche Zelllänge limitiert. Da die Temperaturgradienten mit der Zelllänge ansteigen, nimmt der Einfluss verschiedener thermischer Ausdehnungskoeffizienten und Belastungen bei gleichbleibender Leistungsdichte zu [9]. Des Weiteren steigt der Druckverlust entlang der Zelle an, es sei denn die Strömungskanäle werden vergrößert. Zusätzlich führen große Zellen zu Schwierigkeiten bei der Massenproduktion [9]. In einem Bericht von Thijssen [98] werden weitere Gründe für die Limitierung der Zelllänge genannt. Er beschreibt, dass bei der Herstellung größerer Zellen Deformationen und Krümmungen des Materials, sowie mikroskopische Fehler entstehen können und die Gefahr des thermischen Fehlverhaltens mit der Zellgröße ansteigt. Beim Betrieb eines SOFC-Systems mit großen Zellen

ist bei gleichbleibender Leistungsdichte darauf zu achten, dass ein hoher Brennstoffnutzungsgrad des Stacks nicht zur Gasverarmung am Zellende führt. Hierdurch würde die Spannung sinken und sich die Lebensdauer des Stacks reduzieren [99]. Aus den beschriebenen physikalischen Limitierungen ergibt sich eine Grenze für die maximal mögliche Stack- und Zelllänge. Ein langer Einzelstack kann in zwei jeweils halb so lange Stacks aufgeteilt werden, die nacheinander durchströmt werden. Das beschriebene Konzept einer gasseitig seriellen Verschaltung von Stacks ist in Abbildung 4.1 vorgestellt.

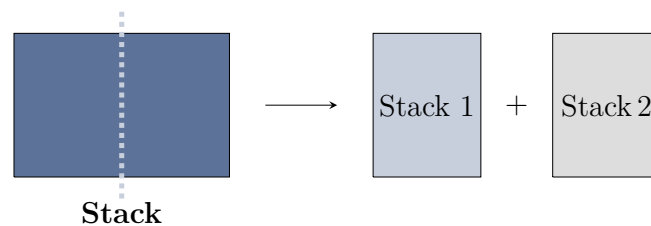


Abbildung 4.1: Limitierung der Länge führt zur seriellen Verschaltung von Stacks

Das Anodenabgas und die Kathodenabluft des ersten Stacks werden dem zweiten Stack zugeführt. In Abschnitt 4.2.3 wird diese Art der Verschaltung detaillierter erläutert.

4.1.2 Grenzen hoher Zellzahl

Eine weitere Möglichkeit, die Leistung eines Einzelstacks zu erhöhen, ist die Verwendung einer größeren Anzahl an Zellen pro Stack. Dadurch steigt jedoch auch die mechanische Instabilität an. Zusätzlich haben kleinere Fehler in der Zellgeometrie eine größere Auswirkung und können zu einer Ungleichverteilung des Anpress- oder Dichtungsdrucks im Stack führen [9]. Auch die gleichmäßige Verteilung des Gasstroms zu allen Zellebenen wird aufgrund der höheren Druckverluste schwieriger. Durch die höheren Druckverluste steigt auch die Hilfsenergie der Gebläse an [100, 101]. Bei größeren Stacks können zusätzlich thermische Gradienten über die Stackhöhe auftreten, da die Zellen in der Mitte des Stacks eine höhere Temperatur als die Randzellen aufweisen. Dies führt zu einer Lebensdauerverkürzung [100, 101]. Ein weiterer Punkt ist, dass die Komplexität des Reparatur- und Wartungsaufwandes mit der Stackgröße ansteigt [101].

Ein Stack mit einer hohen Anzahl an Einzelzellen kann halbiert werden und man erhält daraus zwei Stacks mit jeweils der halben Anzahl an Zellen (Abb. 4.2).

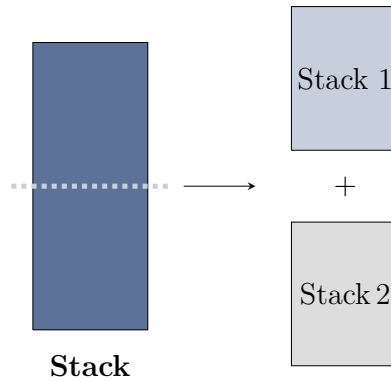


Abbildung 4.2: Limitierung der Höhe führt zur parallelen Verschaltung von Stacks

Das Brenngas und die Luft werden bei diesem Konzept vor Eintritt in die Stacks aufgeteilt und beiden Stacks zu gleichen Teilen zugeführt. Nach dem Austritt aus den Stacks werden die Fluidströme jeweils wieder gemischt. Diese Variante wird in Abschnitt 4.2.1 genauer beschrieben.

4.1.3 Weitere Limitierungen

Von Erikstrup et al. [8] wird zusätzlich beschrieben, dass das Ausfallrisiko der Stacks sowohl mit zunehmender Zellzahl als auch -fläche ansteigt. Mukerjee et al. [101] erläutern, dass aufgrund eines großen internen Gesamtwiderstandes geringere Zellspannungen auftreten. Des Weiteren führt die höhere thermische Masse und die damit verbundene größere Trägheit zu einem ineffizienteren Betrieb bei wechselnden Lastbedingungen.

4.2 Möglichkeiten der Verschaltungen von Stacks

In diesem Abschnitt wird der Stand der Technik zur Verschaltung von Stacks vorgestellt. Die Recherche basiert auf Voruntersuchungen, die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt wurden [102, 103]. Viele identifizierte Konzepte stammen aus Patenten, zu denen keine experimentellen oder theoretischen Untersuchungen in der Literatur zu finden sind.

4.2.1 Parallele Zufuhr von Brenngas

Bei diesem Konzept wird das Brenngas gleichmäßig auf die Stacks verteilt. Man spricht von paralleler Strömungsführung. Weiter kann man unterscheiden, ob die Luft ebenfalls parallel zugeführt wird oder ob eine serielle Luftzufuhr eingesetzt wird. Diese beiden Fälle werden im Folgenden betrachtet.

Parallele Zufuhr von Luft und Brenngas

Für dieses Konzept werden zwei Stacks gleicher Bauart verwendet. Der Aufbau ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Dem System werden jeweils ein Gas- und ein Luftstrom zugeführt, die sich dann gleichmäßig auf die beiden Stacks aufteilen. Dies setzt einen gleich großen Druckverlust in den Stacks voraus. Die einzelnen Zellen in den Stacks werden parallel durchströmt und die aus den Stacks austretenden Fluidströme werden schließlich wieder zusammengeführt und verlassen das System. Die parallele Durchströmung von zwei Stacks entspricht bei Annahme einer homogenen Gas- und Luftverteilung im Prinzip dem Betrieb von nur einem Stack mit einer doppelten Anzahl an Zellen (siehe Abb. 4.2). Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass sich innerhalb des Stacks andere Temperaturgradienten über die Höhe ergeben.

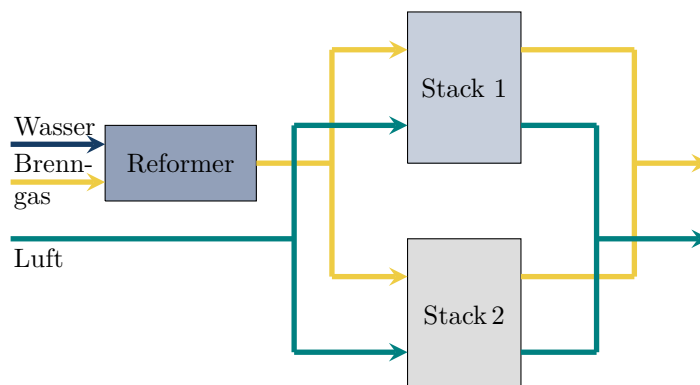


Abbildung 4.3: Parallele Verschaltung von zwei Stacks

Diese Art der Verschaltung ist in der Literatur häufig zu finden und wurde bereits vielfach eingesetzt [20, 44, 104, 105]. Ist die Gasaufteilung auf die Stacks homogen, so erhält jeder Stack einen identischen Molenstrom und zeigt bei gleichen geometrischen Gegebenheiten ein identisches Betriebsverhalten, wodurch ähnliche thermische Belastungen der Stacks auftreten. Wenn der in beiden Stacks entnommene Strom gleich

groß ist, ist die Verwendung eines gemeinsamen Wechselrichters möglich. Beim Ausfall eines Stacks können Reparaturarbeiten durch Abtrennen des ausgefallenen Stacks durchgeführt werden. Weiter kann eine einfache Modulierbarkeit mehrerer Stacks für den Teillastbetrieb durch Abschalten einzelner Stacks erfolgen. Nachteilig an diesem Konzept ist, dass durch niedrige Brennstoffnutzungsgrade hohe Mengen an unverbrauchtem Brenngas (H_2 und CO) im Anodenabgas enthalten sind. Dadurch können keine hohen elektrischen Wirkungsgrade erreicht werden. Da jedem Stack derselbe Luftstrom zugeführt wird, kann die Stacktemperatur der Einzelstacks nicht unabhängig voneinander geregelt werden. Zusätzlich darf es bei der Herstellung der Stacks nicht zu Fertigungsungenauigkeiten kommen, da sie zu einer Ungleichverteilung der Gase führen können.

Im Patent von Mukerjee et al. [101] wird solch ein System vorgestellt, das sich durch eine besonders kompakte Anordnung der Stacks auszeichnet. Auch das Patent von Kelly et al. [106] beschreibt eine parallel mit Luft und Gas durchströmte Anordnung der Stacks. Die Anordnung der Komponenten um den Stack führt zu einem thermisch sehr gut integrierten System. Ein weiteres Patent zur parallelen Verschaltung der Stacks wird von Yamanis et al. [107] gezeigt. In diesem Konzept werden die Stacks auf Zellebene teilweise zusätzlich seriell durchströmt, um den Wirkungsgrad zu erhöhen.

Serielle Zufuhr von Luft und parallele Zufuhr von Brenngas

Es gibt auch die Möglichkeit, die Luft den beiden Stacks nacheinander zuzuführen. In diesem Fall spricht man von serieller Luftzufuhr. Diese Verschaltungsmöglichkeit ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Ein großer Vorteil dieser Variante ist, dass das System durch das Abschalten einzelner Stacks bei modulierender Leistungsentnahme durch die weitere Durchströmung mit Luft auf Temperatur gehalten werden kann und dadurch schnell einzelne Stacks zu- oder abgeschaltet werden können (vgl. Patent von Erikstrup et al. [8]). Dieses Konzept bringt jedoch auch einige Nachteile mit sich. Die Luft hat am Eintritt von Stack 2 das Temperaturniveau vom Austritt des ersten Stacks. Es resultiert eine erhöhte thermische Beanspruchung, die Einfluss auf die Degradation des Stacks haben kann. Da Luft als Kühlmedium verwendet wird, muss den Stacks eine höhere Absolutmenge an Luft zugeführt werden. Eine höhere Luftzufuhr bedeutet gleichzeitig einen Anstieg der Druckverluste und damit verbunden eine Erhöhung der Antriebsleistung des Kathodenluftgebläses. Dies resultiert in einem niedrigeren AC-Wirkungsgrad.

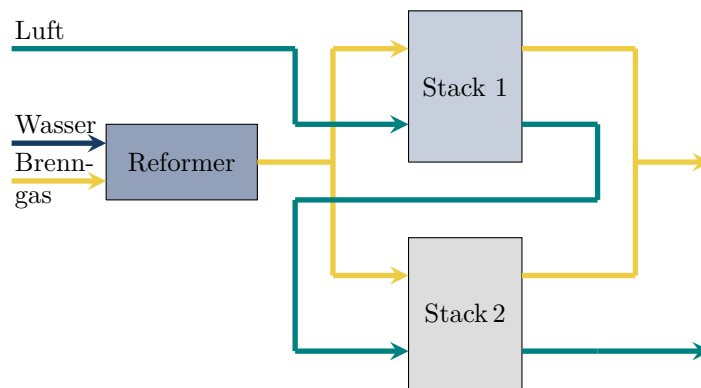


Abbildung 4.4: Verschaltung von zwei Stacks mit paralleler Gas- und serieller Luftführung

Eine Regelung der Stacktemperatur ist nur über einen zusätzlichen Wärmeübertrager oder das Eindüsen von Kathodenluft zwischen den Stacks möglich. Diese Konzepte werden in Abschnitt 4.2.4 vorgestellt. Bei der seriellen Durchströmung erhält der Brenner eine geringere Menge Sauerstoff für die Verbrennung, da der Luftnutzungsgrad des Systems höher ist. Dies kann vorteilhaft sein, da die Brennerflamme bei geringerer Luftmenge stabiler ist und damit verbunden auch die Emissionen von Kohlenmonoxid und Stickoxiden sinken. Um thermische Auswirkungen auf das System durch eine geringere Abgastemperatur zu vermeiden, muss der Brenner geeignet ausgelegt werden. Des Weiteren ist darauf zu achten, dass es durch Luftmangel nicht zur unvollständigen Verbrennung kommt.

Die Kathodenabluft aus dem ersten Stack weist ein hohes Temperaturniveau auf und kann direkt dem zweiten Stack zugeführt werden. Um die Temperaturniveaus am Eintritt von Gas und Luft anzugleichen, eignet sich eine Zumischung von Frischluft. Dadurch kann die Menge an zugeführter Luft vermindert werden und die Gebläseleistung sinkt. Dieses Konzept wird von Li et al. [108] eingesetzt. Bei der seriellen Zufuhr von Luft gibt es auch die Möglichkeit, die Temperatur vor dem Eintritt in den zweiten Stack durch die Integration eines Wärmeübertragers zu verringern. Gleichzeitig kann die Zuluft in diesem vorgewärmt werden. Dieses Systemdesign wird von Leah et al. [109] vorgestellt.

4.2.2 Parallele Zufuhr von Brenngas mit Rezirkulation

Dieses Konzept stellt eine Variation der zuvor beschriebenen parallelen Zufuhr von Brenngas dar. Der Unterschied besteht darin, dass zusätzlich sowohl heißes Anodenabgas als auch heiße Kathodenabluft rezirkuliert werden können. Eine schematische Darstellung der Anodenabgasrezirkulation ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

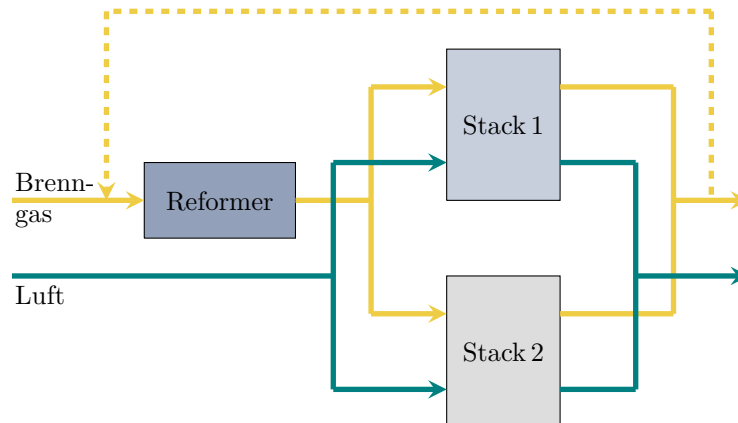


Abbildung 4.5: Parallele Verschaltung von zwei Stacks mit Rezirkulation von Anodenabgas

Der wesentliche Vorteil der Anodenabgasrezirkulation liegt darin, dass durch die Rückführung von einem Teil des Brenngases die Gasausnutzung des Systems erhöht wird und dadurch der elektrische Wirkungsgrad ansteigt. Zusätzlich wird der für die Dampfreformierung benötigte Wasserdampf durch die Rezirkulation von Anodenabgas zur Verfügung gestellt. Dadurch kann auf eine externe Wasserzufuhr verzichtet werden. Der Nachteil an diesem Konzept ist, dass für die Rezirkulation ein Rezirkulationsgebläse oder ein Injektor erforderlich ist und das Systemdesign dementsprechend angepasst werden muss. Diese Komponenten sind für die Serienfertigung noch in keiner ausreichenden Stückzahl erhältlich. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Nernstspannung durch die Rezirkulation von Wasserdampf sinkt und dadurch die produzierte elektrische Leistung des Stacks geringer ist.

Beispiele für diese Verschaltungsvariante finden sich in zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten, zum Beispiel von Powell et al. [110], Rosenberg [111], Rechberger [105], Halinen [112] und im Patent von Valensa et al. [113].

Es gibt auch die Möglichkeit, einen Teil der Kathodenabluft zu rezirkulieren. Die Rezirkulation von Kathodenabluft soll der Vollständigkeit wegen erwähnt werden, ist aber

aus folgenden Gründen wenig sinnvoll. Auf der einen Seite wird der Sauerstoffpartialdruck durch die niedrigere O_2 -Konzentration des Rezirkulats gesenkt, was wiederum zu einer Verringerung der Nernstspannung und damit verbunden der Leistung führt. Auf der anderen Seite benötigt man für die Rezirkulation zusätzliche Komponenten, wie beispielsweise ein Rezirkulationsgebläse, die die Systemkosten steigern. Ein Vorteil der Kathodenluftrezirkulation liegt darin, dass der Einsatz an Frischluft verringert und der Wärmeübertrager kleiner dimensioniert werden kann, da die kalte Frischluft durch Zumischen der heißen rezirkulierten Luft erwärmt wird. Dadurch könnten wiederum die Systemkosten verringert werden. Der elektrische AC-Wirkungsgrad kann durch die Verringerung der Gebläseleistung aufgrund des geringeren Frischlufteinsatz erhöht werden. Häufig ist eine Kühlung des Fluidstromes vor dem Eintritt in das Rezirkulationsgebläse erforderlich, da diese nicht für zu hohe Temperaturen ausgelegt sind.

Ein Beispiel für diese Verschaltungsvariante mit Kathodenluftrezirkulation findet sich im Patent von Schabert et al. [114]. Auch Jia et al. [34] untersuchen den Einfluss von Anodenabgas- und Kathodenabluftrezirkulation und berichten, dass durch die Rezirkulation der Luft eine Kostenersparnis des Systems erreicht wird, da der Wärmeübertrager kleiner dimensioniert werden kann.

4.2.3 Serielle Zufuhr von Brenngas

Um die Gasausnutzung des Systems zu erhöhen, gibt es auch die Möglichkeit, das Brenngas zunächst durch einen Stack zu leiten und anschließend das Abgas einem zweiten zuzuführen. Für die Luftführung gibt es hierbei ebenfalls beide Möglichkeiten, seriell oder parallel.

Serielle Zufuhr von Brenngas und Luft

Betrachtet man einen Einzelstack mit langen Zellen und teilt jede der Zellen bei halber Zelllänge, so erhält man zwei Stacks, die jeweils dieselbe Anzahl an Zellen, aber lediglich die Hälfte der Zelllänge des Einzelstacks enthalten (vgl. Abb. 4.1). Bei der seriellen Verschaltung mehrerer Stacks werden das Anodenabgas und die Kathodenabluft des ersten Stacks dem zweiten zugeführt. Nach dem Durchströmen des ersten Stacks treten die an Sauerstoff abgereicherte Luft und das restliche Brenngas in den

zweiten Stack ein. Das bedeutet, dass die Absolutmenge an reaktivem Gas im zweiten Stack geringer ist. Diese Verschaltungsvariante ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

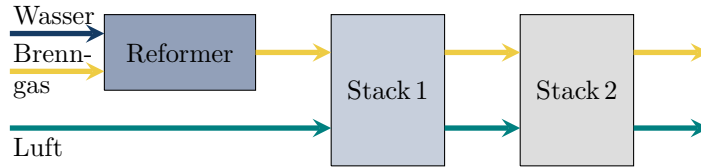


Abbildung 4.6: Serielle Verschaltung von zwei Stacks

Der Betrieb des zweiten Stacks erfolgt bei einer höheren Temperatur als der des ersten Stacks, da dem zweiten Stack die heißen Abgase des ersten zugeführt werden. Der Vorteil der seriellen Zufuhr von Brenngas liegt in einer steigenden Gasausnutzung. Zusätzlich ist bei der seriellen Luftzufuhr die Verdichterleistung des Luftgebläses durch die geringere Luftmenge im Vergleich zur parallelen Verschaltung niedriger, wodurch der AC-Wirkungsgrad steigt. Nachteilig ist, dass die Stacks eine unterschiedliche Menge an Sauerstoff beziehungsweise Brennstoff erhalten und dadurch unterschiedliches Betriebsverhalten aufweisen. Für die Betriebsstrategie gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder betreibt man beide Stacks mit identischem Gasausnutzungsgrad oder bei identischem Strom. Ist der Gasausnutzungsgrad in beiden Stacks identisch, ist die Stromentnahme im zweiten Stack geringer, was zu einer niedrigeren Leistung führt. Der Strom in Stack 2 muss niedriger sein, da das Anodenabgas des ersten Stacks einen geringeren Anteil brennbarer Bestandteile enthält. Das bedeutet, dass für dieselbe Gesamtleistung wie im Parallelbetrieb entweder mehr Stacks oder größere Stacks benötigt werden. Zudem ist das Systemdesign aufwendiger, da jeder Stack einen eigenen Wechselrichter benötigt. Werden beide Stacks mit identischen Strömen betrieben, kann ein gemeinsamer Wechselrichter verwendet werden. In diesem Fall ist der Gasausnutzungsgrad der Stacks niedriger. Der Vorteil hierbei ist, dass die elektrische Leistung, die vom zweiten Stack produziert wird, hoch ist. Allerdings wird der elektrische Wirkungsgrad durch die niedrigere Gasausnutzung geringer. Wie weiter vorne bereits erwähnt, erhält der Brenner bei der seriellen Verschaltung eine geringere Menge an Gas und Sauerstoff für die Verbrennung. Daher ist darauf zu achten, dass es nicht zu thermisch negativen Auswirkungen auf das System oder einer unvollständigen Verbrennung durch Luftmangel kommt. Bei der seriellen Durchströmung steigt der Wasseranteil kontinuierlich an. Dies kann zu einem Einbrechen der Nernstspannung und einem Anstieg der Spannungsverluste im zweiten Stack führen. Das Konzept der seriellen Zufuhr wurde von verschiedenen Forschern bereits in einem Prüfstand experimentell untersucht.

Huang et al. [115] haben Untersuchungen an einem 30 kW Teststand durchgeführt und Wærnhus et al. [116] machten Langzeittests mit einem 3 kW Prüfstand.

Parallele Zufuhr von Luft und serielle Zufuhr von Brenngas

Das Schema der parallelen Zufuhr von Luft bei gasseitig seriell durchströmten Stacks ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Beide Stacks werden hierbei mit einer gleich großen Luftmenge durchströmt.

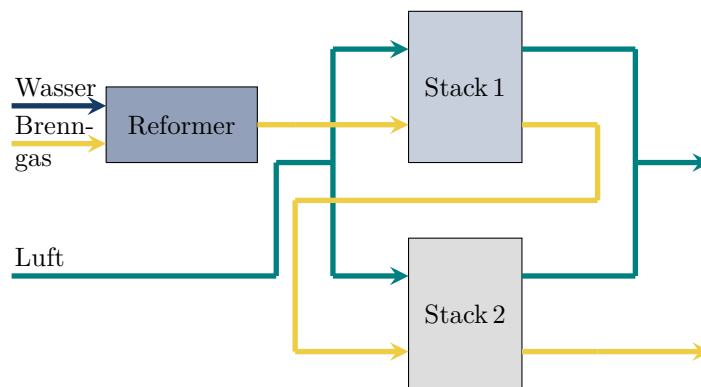


Abbildung 4.7: Verschaltung von zwei Stacks mit serieller Gas- und paralleler Luftführung

Ein Vorteil der parallelen Luftführung liegt darin, dass die Stacktemperaturen der einzelnen Stacks unabhängig voneinander geregelt werden können. Der Nachteil bei diesem Konzept entsteht dadurch, dass sich die Eintrittstemperaturen der Gase am zweiten Stack stark unterscheiden. Das Anodenabgas aus Stack 1 hat ein um etwa 100 K höheres Temperaturniveau als die eintretende Kathodenluft. Hierdurch entstehen in Stack 2 thermische Belastungen. Diese Verschaltungsvariante wird im Patent von McElroy et al. [100] vorgestellt.

4.2.4 Variationen der Konzepte mit serieller Zufuhr von Brenngas

Bei der seriellen Durchströmung der Stacks mit Brenngas oder Luft gibt es die Möglichkeit, zwischen den Stacks Modifikationen vorzunehmen, um die genannten Probleme zu beheben. Durch eine Änderung des Systemdesigns kann beispielsweise das Temperaturniveau angepasst werden.

Serielle Verschaltung mit Rezirkulation von Kathodenluft beziehungsweise Anodenabgas

Bei dieser Variante wird ein Teil des Anodenabgases oder der Kathodenabluft rezirkuliert (Abb. 4.8). Prinzipiell ist dieses Konzept ähnlich wie das in Abschnitt 4.2.2 vorgestellte für die parallele Verschaltung mit Rezirkulation. Der wesentliche Unterschied der Rezirkulation eines Fluids bei der seriellen Verschaltung der Stacks ist, dass am Austritt des Systems weniger ungenutzter Brennstoff beziehungsweise Sauerstoff zur Verfügung steht. Daher kann die Nernstspannung in Stack 2 aufgrund des niedrigen Wasserstoff-Partialdruckes einbrechen. Ein Vorteil, der sich dennoch bei diesem Konzept bietet, ist die Bereitstellung von Wasser für die Dampfreformierung. Die Rezirkulationsraten von Luft und Brennstoff können unterschiedlich groß sein.

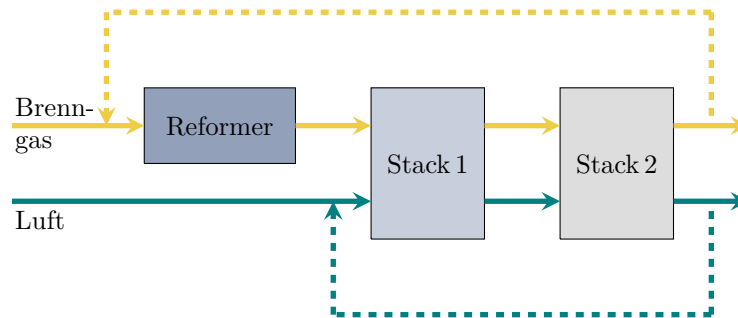


Abbildung 4.8: Serielle Verschaltung von zwei Stacks mit Rezirkulation von Kathodenluft beziehungsweise Anodenabgas

Ein Beispiel für die serielle Verschaltung mit Anodenabgas- und Kathodenluftrezirkulation findet sich bei Araki et al. [117]. Sie zeigen, dass durch die Kombination von Nieder- und Hochtemperaturbrennstoffzellen und einer steigenden Kathodenabluftrezirkulation der Wirkungsgrad aus dem zuvor genannten Grund sinkt.

Eindüsen frischer Kathodenluft beziehungsweise Anodenabgas

Bei der reinen seriellen Durchströmung der Stacks wird das Anodenabgas und die Kathodenabluft des ersten Stacks dem zweiten ungekühlt zugeführt. Zwischen den beiden Stacks kann zusätzlich Brenngas und/oder Frischluft eingedüst werden. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass das Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnis O/C stets größer als zwei bleibt, um Kohlenstoffablagerungen im zweiten Brennstoffzellenstack zu vermeiden. Die Zugabe von Frischluft kann erforderlich sein, falls die Kathodenabluft

von Stack 1 zu heiß ist. Diese Art der Verschaltung ist schematisch in Abbildung 4.9 dargestellt.

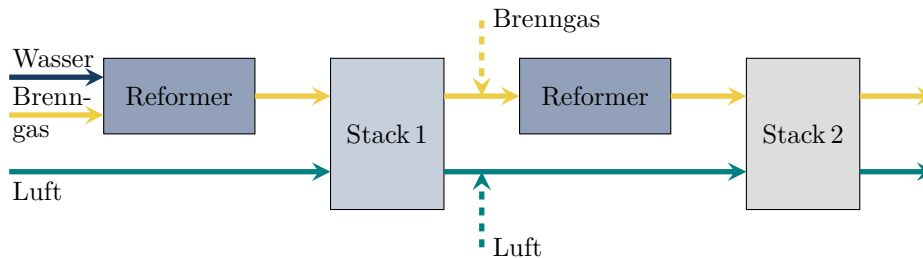


Abbildung 4.9: Serielle Verschaltung von zwei Stacks mit Einspritzung von Gas und Luft zwischen den Stacks

Bei diesem Konzept muss darauf geachtet werden, dass die Temperaturspreizung zwischen Kathoden- und Anodeneintritt nicht zu groß wird, um thermische Überlastungen zu vermeiden. Über die zugeführte Luftmenge ist es möglich, die Temperatur beider Stacks zu regeln. Nachteilig ist jedoch, dass bei der Eindüsung von Erdgas ein zusätzlicher Reformer zwischen den Stacks erforderlich ist. Alternativ kann auch ein Teil des Reformatgases aus dem Vorreformer, der für die Dampfreformierung vor dem ersten Stack eingesetzt wird, zur Eindüsung verwendet werden. Im Vergleich zur seriellen Verschaltung ohne Zwischeneindüsung liegt der Wirkungsgrad in diesem Fall niedriger, da zusätzlich Gas zugeführt und ein Gebläse zur Förderung der Medien benötigt wird.

Im Patent von George et al. [99] wird solch ein System vorgestellt. Hierbei werden fünf Stacks in Reihe geschaltet, die jeweils bei einem unterschiedlichen Temperaturniveau betrieben werden, da die Temperatur der Stacks in Strömungsrichtung um etwa 90 K ansteigt. Auch im Patent von Erikstrup et al. [8] wird dem Anodenabgas zwischen den Stacks jeweils frisches Brenngas eingedüst. Ein weiteres interessantes Konzept wird von Schimanke et al. [118] vorgestellt. Zunächst wird das Gas durch partielle Oxidation vorreformiert, um es dem ersten Stack zuzuführen. Vor dem Eintritt in den zweiten Stack kann zusätzlich Brenngas eingedüst werden, daher wird ein zweiter Reformer benötigt, um die länger-kettigen Kohlenwasserstoffe umzuwandeln. Hierfür kann ein Dampfreformer eingesetzt werden, da im Anodenabgas von Stack 1 Wasser enthalten ist. Wenn die Abwärme der SOFC für die Dampfreformierung genutzt wird und dem zweiten Stack die dadurch kältere Kathodenabluft beziehungsweise das Anodenabgas zugeführt werden, kann ein hoher Systemwirkungsgrad erreicht werden, da weniger Kühlluftbedarf erforderlich ist.

Serielle Verschaltung mit Zwischenkühlung

Um die Temperaturniveaus zwischen den beiden seriell durchströmten Stacks anzupassen, gibt es auch die Möglichkeit, einen Wärmeübertrager zwischen den Stacks zu integrieren. Dieser Wärmeübertrager kühlt das Gas beziehungsweise die Luft ab, um eine optimale Eintrittstemperatur für den zweiten Stack bereit zu stellen. Mit diesem Wärmestrom kann zum Beispiel der Volumenstrom der Luft oder des Gases in den ersten Stack aufgeheizt werden. Im Patent von MacBain et al. [104] wird solch ein Konzept vorgestellt. Der Nachteil dieser Konzepte liegt im Allgemeinen im höheren apparativen Aufwand durch die Integration eines Wärmeübertragers und eines zusätzlich benötigten Gebläses.

Serielle Zufuhr mit variierender Zellzahl

Eine weitere Variationsmöglichkeit bei der seriellen Verschaltung ist die Verwendung von Stacks mit einer unterschiedlichen Zellzahl. Der zweite Stack hat eine geringere Zellzahl als der erste, damit beiden Stacks die gleiche Absolutmenge an Gas pro aktiver Zellfläche zugeführt wird. Aufgrund der geringeren Zellzahl ist der Volumenstrom in den Zellen und damit verbunden der Druckverlust größer als in Stack 1. Ein großer Vorteil ist, dass im zweiten Stack derselbe Gesamtstrom entnommen werden kann und die mittlere Leistungsdichte der Zellen hoch bleibt. Wenn die gleiche Zellzahl verwendet werden würde, müsste in Stack 2 bei gleicher Brenngasausnutzung in den Stacks durch die Brenngasabreicherung ein niedrigerer Strom entnommen werden und die mittlere elektrische Leistungsdichte pro Zelle würde sinken. Der Nachteil an diesem Konzept ist, dass der elektrische Wirkungsgrad im Vergleich zur Kaskadierung mit gleicher Stackgröße niedriger ist. Koch [119] stellt hierzu ein Patent vor, bei dem die Verringerung des Wirkungsgrades mit 7-9% angegeben wird. Als Grund nennt er die durch die höheren Ströme steigenden ohmschen Verluste und die daraus resultierende niedrigere Klemmenspannung.

4.2.5 Kombination der Konzepte

Bei der seriellen und parallelen Zufuhr von Luft und Gas auf Stackebene gibt es viele verschiedene Möglichkeiten. Überträgt man die Ergebnisse auf Modulebene, können die einzelnen vorgestellten Konzepte sinnvoll miteinander kombiniert werden, um

den bestmöglichen Betrieb zu erreichen. In den Patenten von MacBain et al. [104] und Kriechbaum [120] wird die serielle Durchströmung mehrerer einzelner Stacks vorgestellt, die auf Modulebene schließlich parallel durchströmt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die serielle Durchströmung mit Brenngas bei gleichzeitig paralleler Durchströmung mit Luft auf Stackebene, die auf Modulebene durch die parallele Zuführung von Gas ergänzt wird. Dies wurde in einem Patent von Khandkar et al. [121] vorgestellt und in experimentellen Untersuchungen von Frost et al. [122] untersucht. Wie bereits erwähnt, wird auch im Patent von Erikstrup et al. [8] eine Kombination der Konzepte gezeigt. Die Stacks operieren jeweils mit einer parallelen Zufuhr von Gas und Luft. Auf Modulebene wird die Luft den Stacks seriell zugeführt und das Gas parallel. Der entscheidende Vorteil dieses Konzeptes liegt darin, dass man bei einer Modulierbarkeit die Stacks schnell ab- beziehungsweise zuschalten kann. Durch die serielle Durchströmung mit Luft bleiben die Stacks weiterhin auf einem hohen Temperaturniveau, sodass eine schnelle Dynamik gegeben ist.

Es ist auch eine Kombination der Konzepte denkbar, bei denen mehrere Stacks parallel durchströmt werden und schließlich ein Stack seriell durchströmt wird. Vor Eintritt in den nachgeschalteten Stack kann ein Teil des Anodenabgases rezirkuliert werden, um auf eine externe Wasserzufuhr zu verzichten.

4.2.6 Zusammenfassung der Konzepte der Stackverschaltungen

Ein Großteil der vorgestellten Konzepte basiert auf Patenten, das bedeutet, dass ihre technische Realisierbarkeit nicht getestet wurde. Einige Verschaltungsvarianten wurden mit Hilfe eines Simulationsmodells untersucht und etwa ein Viertel der Konzepte wurde in experimentellen Untersuchungen umgesetzt. In Abbildung 4.10 ist eine Übersicht der einzelnen Kombinationen in Form eines morphologischen Kastens dargestellt.

In der ersten Spalte links sind die einzelnen Variationsparameter aufgelistet. Daneben gibt es die Auswahlmöglichkeit, welche der Einflussgrößen Gas oder Luft variiert werden soll. Schließlich kann die Art der Gasführung (seriell/parallel) oder ein Vorhandensein des Variationsparameters (ja/nein) ausgewählt werden.

Verschaltungsmöglichkeiten			
Gasführung	Gas	parallel	seriell
	Luft	parallel	seriell
Rezirkulation	Gas	nein	ja
	Luft	nein	ja
Einspritzung	Gas	nein	ja
	Luft	nein	ja
Zwischenkühlung	Gas	nein	ja
	Luft	nein	ja
Stromstärke		In beiden Stacks gleich	Variation im 2. Stack
Zellzahl		In beiden Stacks gleich	Variation im 2. Stack

Abbildung 4.10: Übersicht über die verschiedenen Verschaltungsmöglichkeiten in Form eines morphologischen Kastens

So setzt sich zum Beispiel das in 4.2.2 beschriebene Konzept einer parallelen Zufuhr von Gas und Luft mit Anodenabgasrezirkulation (Stand der Technik) wie folgt zusammen:

- Gasführung: Gas: parallel, Luft: parallel
- Rezirkulation: Gas: ja, Luft: nein
- Stromstärke: in beiden Stacks gleich
- Einspritzung: Gas: nein, Luft: nein
- Zwischenkühlung: Gas: nein, Luft: nein
- Zellzahl: in beiden Stacks gleich

Wenn man alle Möglichkeiten der Verschaltung betrachtet, ergeben sich 2^{10} verschiedene Fälle. Da bei der parallelen Zufuhr von Gas und Luft zu den Stacks von einer Gleichverteilung der Fluide ausgegangen wird, scheiden die Eingriffsmöglichkeiten von

Wärmeübertragung, Eindüsung und Variation der Stromstärke und Zellzahl im zweiten Stack aus. Damit resultieren 772 Alternativen. Die parallele Verschaltung mit Gas und Luft hat den Vorteil, dass alle Stacks ein ähnliches Temperaturniveau aufweisen, insofern die Gase gleichmäßig auf die Stacks aufgeteilt werden. Ohne Rezirkulation des Anodenabgases zeigt dieses Konzept niedrigere Brennstoffnutzungsgrade als die serielle Verschaltung, was zu einem niedrigen elektrischen Wirkungsgrad führt.

Führt man einen der beiden Fluidströme seriell und den anderen weiterhin parallel, so können thermische Spannungen im Stack durch die unterschiedlichen Temperaturniveaus am Eintritt des zweiten Stacks auftreten. Um die Temperaturniveaus anzupassen, kann Frischgas oder -luft eingedüst werden oder eine Zwischenkühlung durch einen Wärmeübertrager integriert werden. Rezirkulationsgebläse sind für eine Serienfertigung noch nicht zu einem akzeptablen Preis verfügbar und der Einsatz von Wärmeübertragern ist günstiger. Daher wird die Betrachtung der Kathodenluftrezirkulation nicht weiter untersucht. Zusätzlich würde durch den geringeren Sauerstoffanteil der rezirkulierten Luft die Nernstspannung sinken. Auch eine Variation der Zellzahl beziehungsweise des entnommenen Stroms in Stack2 kann je nach Betriebsstrategie sinnvoll sein. Im folgenden Abschnitt werden die Stackverschaltungen jeweils unter vergleichbaren Randbedingungen simuliert und ausgewertet (Abschnitt 4.3.1). Da eine Berechnung aller Möglichkeiten nicht möglich ist, wird im jeweiligen Abschnitt nach der Untersuchung des Konzeptes das weitere Vorgehen bezüglich der Betrachtung der einzelnen Maßnahme erläutert. Stellt man zum Beispiel fest, dass eine serielle Zufuhr von Luft keine Steigerung des Wirkungsgrades zeigt, wird diese Art der Luftführung nicht weiter untersucht. Im Rahmen dieses Vorgehens wurden insgesamt 13 Alternativen simuliert und detailliert betrachtet.

4.3 Untersuchung der Verschaltungen von Stacks

In diesem Abschnitt werden zunächst die Vorgehensweise und die Bewertungskriterien für die Untersuchung der Stackverschaltungen erläutert. Anschließend werden die simulierten Ergebnisse vorgestellt und bewertet.

4.3.1 Vorgehensweise und Bewertungskriterien

Methodik

Die Konzepte können mit Hilfe des entwickelten Simulationsmodells detailliert untersucht werden. Die Verwendung einer analytischen Betrachtung liefert keine aussagekräftigen Ergebnisse, da Temperatur- und Konzentrationsgradienten entlang des Stacks einen wichtigen Einfluss auf die Zellspannung haben und daher zu berücksichtigen sind. Zunächst werden zwei Stacks, die jeweils im Gleichstrom betrieben werden, betrachtet. Die Bewertung erfolgt nicht im Gesamtsystem, damit die Verschaltungskonzepte unter gleichen Randbedingungen verglichen werden können. Die einzelnen Konzepte werden um einen Reformier erweitert, um das Brenngas vorzukonditionieren. Für die Untersuchung werden die Komponenten für Stack, Reformier und Wärmeübertrager, die in Kapitel 3 vorgestellt wurden, ins Simulationsmodell integriert und über die Strömungsrandbedingungen gekoppelt, sodass man ein simultanes System erhält. Beispielsweise gilt bei einer seriellen Verschaltung, dass der Fluidstrom am Austritt von Stack 1 gleich dem am Eintritt von Stack 2 entspricht. Die Fluide werden dem System bei einer Temperatur von 650°C mit einem Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnis von $\text{O/C} = 2$ zugeführt. Anschließend findet eine Reformierung bei dieser Temperatur statt. Für die maximale Stacktemperatur wird 800°C festgelegt. Dadurch kann die maximale Spreizung der Temperatur zwischen Ein- und Austritt des Stacks 150 K nicht überschreiten. Als Brennstoff wird reines Methan eingesetzt. Um weitere Kombinationsmöglichkeiten zu untersuchen, können die vorgestellten Konzepte um weitere Stacks ergänzt werden.

Berechnung der Gebläseleistung

Für die Berechnung des AC-Wirkungsgrades η_{AC} werden die Leistungen des Luft-, Gas- und Rezirkulationsgebläses benötigt. Hierfür wird über den Gebläsewirkungsgrad unter Verwendung des Datenblatts der Firma Firma Becker [123] in Abhängigkeit des Druckverlustes Δp und des Volumenstromes im Stack $\dot{V}_{\text{ist}}$ die Gebläseleistung P_{Gb} bestimmt. Dieses Datenblatt wird für alle drei eingesetzten Gebläse verwendet. Zunächst wird der isentrope Verdichterwirkungsgrad η_{isen} aus Gleichung 4.1 berechnet. Diesen erhält man aus der maximal möglichen Wellenleistung P_{max} und dem

maximalen Volumenstrom $\dot{V}_{\max}$. Diese beiden Werte können in Abhängigkeit des auftretenden Druckverlustes dem genannten Datenblatt entnommen werden. Die Gebläseleistung P_{Gb} berechnet sich damit nach Gleichung 4.2. Schließlich kann damit der AC-Wirkungsgrad mit Hilfe von Gleichung 2.30 berechnet werden.

$$\eta_{\text{isen}} = \frac{\dot{V}_{\max} \cdot \Delta p}{P_{\max}} \quad (4.1)$$

$$P_{\text{Gb}} = \frac{\dot{V}_{\text{ist}} \cdot \Delta p}{\eta_{\text{isen}}} \quad (4.2)$$

Zunächst wird die parallele Basisvariante mit und ohne Rezirkulation des Anodenabgases untersucht. Anschließend wird die serielle Basisvariante betrachtet und auch die Kombination von serieller und paralleler Zufuhr der Fluide dargestellt. Auch die Eingriffsmöglichkeiten ins System, die in Zusammenhang mit dem morphologischen Kasten vorgestellt wurden, werden simuliert.

4.3.2 Parallele Zufuhr von Brenngas

Parallele Zufuhr von Brenngas und Luft

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Standardfalls bei einer parallelen Zufuhr von Brenngas und Luft vorgestellt. Für das Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnis O/C wurde der Wert 2 gewählt, da bei einem höheren O/C die Nernstspannung aufgrund des höheren Wasseranteils sinkt. Wie bereits erwähnt, kann oberhalb von O/C=2 davon ausgegangen werden, dass keine Kohlenstoffablagerungen entstehen. Für die parallele Zufuhr von Luft und Brenngas ins System gilt ohne Rezirkulation: $FU_{\text{Sys}} = FU_{\text{Stack}}$. Das Ergebnis der wichtigen Kenngrößen ist in Abhängigkeit des Luftnutzungsgrades in Abbildung 4.11 links dargestellt.

Allgemein gilt, dass die Stackspannung mit steigender Stromentnahme abnimmt, da die Nernstspannung geringer wird und die Spannungsverluste ansteigen. Daher sinkt auch der elektrische Wirkungsgrad mit zunehmender Stromstärke.

Des Weiteren steigt bei gleicher AU die Stacktemperatur an, da durch die elektrochemische Reaktion im Stack bei höherer Stromentnahme mehr Wärme produziert wird. Um die Stacktemperatur konstant zu halten, müsste die Luftzufuhr geändert werden.

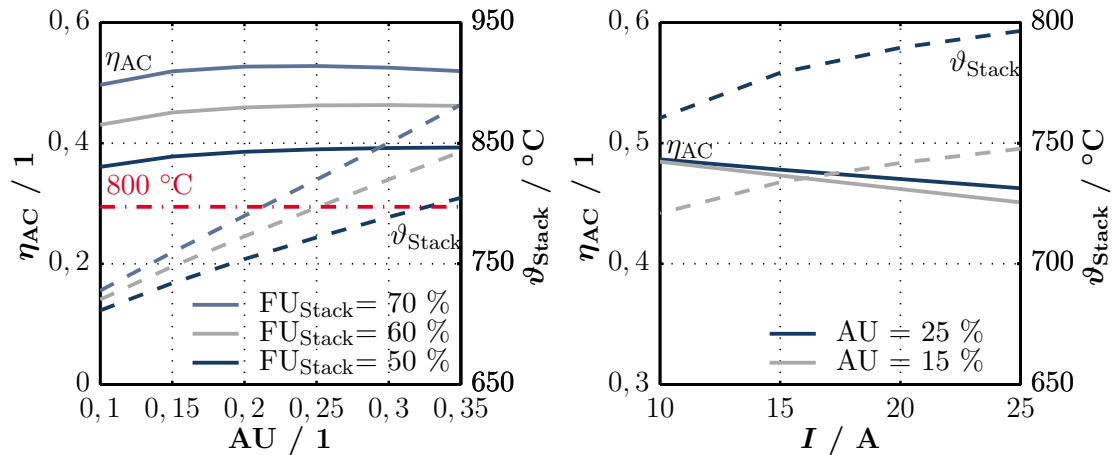


Abbildung 4.11: Wirkungsgrad und Temperatur bei der parallelen Zufuhr von Brenngas und Luft in Abhängigkeit des Luftnutzungsgrades bei einer Stromentnahme von 25 A (links) und in Abhängigkeit des Stroms für eine Variation der AU (rechts)

Wird die AU gesenkt, sinkt die Stacktemperatur und damit verbunden nimmt der elektrische Wirkungsgrad stärker ab.

Parallele Zufuhr von Brenngas und serielle Zufuhr von Luft

Die serielle Zufuhr von Luft bei einer parallelen Gaszufuhr wird hier nicht betrachtet, da sich aus der Untersuchung der seriellen Durchströmung mit Luft in Abschnitt 4.3.4 ergibt, dass dadurch keine Steigerung des elektrischen Wirkungsgrades entsteht.

4.3.3 Parallele Zufuhr von Brenngas mit Rezirkulation des Anodenabgases

Durch die Rezirkulation von Brenngas kann der elektrische Wirkungsgrad des Systems erhöht werden. Die Rezirkulationsrate muss mit steigender Gasausnutzung geringer werden. Im Vergleich zum parallelen Standardfall ohne Rezirkulation liegt die Leistung der Stacks etwas niedriger, da durch die Rückführung von Wasserdampf die Nernstspannung geringer ist und dadurch das Spannungsniveau der Stacks $\approx 30\text{ mV}$ geringer ist. Dies entspricht einer Differenz in der DC-Leistung von 4 %.

In Abbildung 4.12 ist das Ergebnis für ein konstantes Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnis O/C von 2 dargestellt. Man sieht, dass die Abhängigkeit der Stacktemperatur vom Luftnutzungsgrad AU größer ist als ohne Rezirkulation. Um eine ausreichende Kühlung sicherzustellen, können keine so hohen Werte der AU gewählt werden. Bei einer Limitierung der Stacktemperatur auf 800°C erhält man bei einem Gasausnutzungsgrad des Stacks FU_{Stack} von 70 % einen maximalen elektrischen AC-Wirkungsgrad von 60,6 %. Verringert man die Gasausnutzung bei konstantem O/C , so kommt man bei einer FU_{Stack} von 60 % auf einen elektrischen Wirkungsgrad von 58,8 %. Im letzten Fall kann die AU höher gewählt werden, das bedeutet, dass weniger Luft zugeführt wird und die Gebläseleistung geringer ist. Auch hier gilt, dass der Luftnutzungsgrad niedrig gewählt werden muss, da sonst der Stack zu heiß wird. Der elektrische AC-Wirkungsgrad nimmt mit steigender Stromentnahme ab. Im Teillastbetrieb zeigt sich ein ähnliches Ergebnis wie im Abschnitt zuvor, weshalb es hier nicht grafisch dargestellt ist.

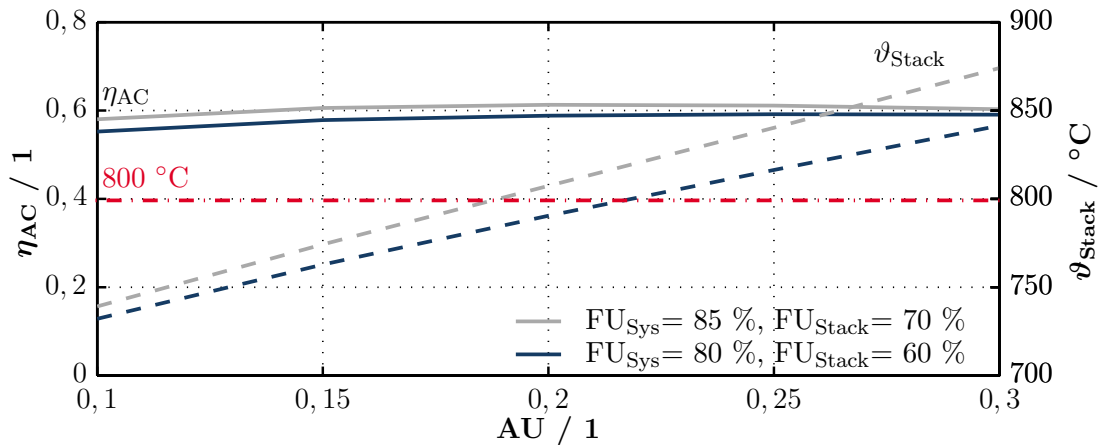


Abbildung 4.12: Wirkungsgrad und Stacktemperatur in Abhängigkeit des Luftnutzungsgrades bei der parallelen Zufuhr von Brenngas und Luft mit Anodenabgasrezirkulation bei einer Stromentnahme von 25 A

Der Einfluss einer Änderung der Rezirkulationsrate wird in Abbildung 4.13 vorgestellt. Hierbei wurde jeweils der Gasausnutzungsgrad des Stacks konstant gehalten. Das Ergebnis wurde bei einer AU von 15 % generiert. Man sieht, dass es zu jeder FU_{Stack} eine zugehörige optimale Rezirkulationsrate $r_{\text{rez}}^{\text{opt}}$ gibt.

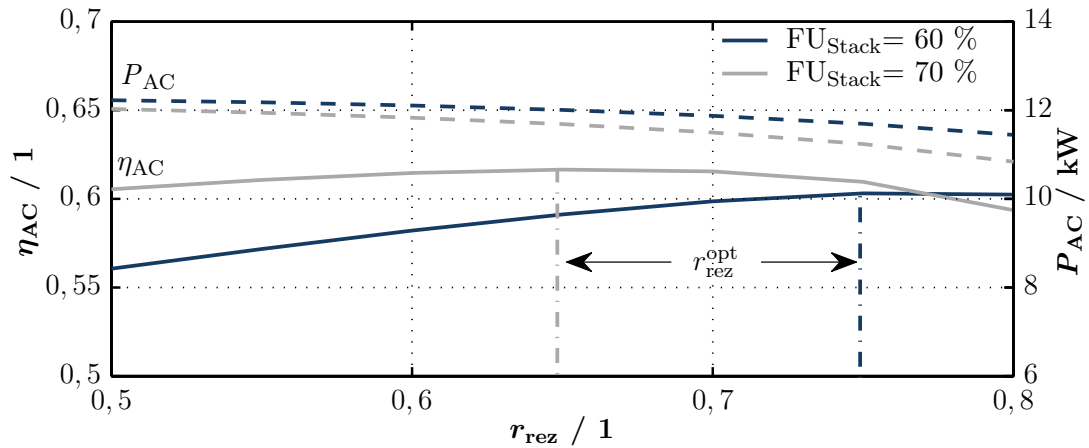


Abbildung 4.13: Wirkungsgrad und elektrische Leistung in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate bei der parallelen Zufuhr von Brenngas und Luft mit Anodenabgasrezirkulation

Der Wasseranteil im Anodenkanal nimmt mit steigender Rezirkulationsrate zu und dadurch sinken sowohl die Nernstspannung als auch die elektrische Leistung. Der elektrische Wirkungsgrad nimmt zu, da die Systemgasausnutzung steigt und dem System weniger Primärenergie zugeführt wird. Wenn die Rezirkulationsrate zu hoch ist, das bedeutet $r_{\text{rez}} > r_{\text{rez}}^{\text{opt}}$, sinkt die Leistung überproportional, sodass dieser Einfluss überwiegt und der elektrische Wirkungsgrad sinkt. Für steigende Gasausnutzungsgrade des Stacks, hat der maximale Wert für die Rezirkulationsrate einen niedrigeren Wert, da bereits mehr Brenngas im Stack verbraucht wurde. Das Ergebnis einer Integration des Verschaltungskonzeptes ins Gesamtsystem ist hier nicht grafisch dargestellt, wurde aber dennoch betrachtet. Kleine Änderungen der Temperatur oder Konzentration am Stackaustritt wirken sich auf das gesamte Betriebsverhalten aus. Mit steigender Rezirkulationsrate sinkt die Eintrittstemperatur der Gase in den Stack, wenn die AU konstant gehalten wird. Dadurch ändert sich das Niveau des Wirkungsgrades, jedoch nicht die optimale Rezirkulationsrate.

4.3.4 Serielle Zufuhr von Brenngas

Für die serielle Zufuhr von Brenngas werden verschiedene Betriebszustände betrachtet. Zum einen werden Untersuchungen für konstante Gasausnutzungsgrade der beiden

Stacks gemacht, zum anderen werden die Ströme in beiden Stacks konstant gehalten. Die Berechnungsgrößen sind schematisch in Abbildung 4.14 dargestellt.

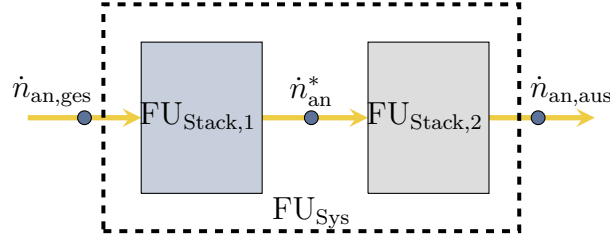


Abbildung 4.14: Berechnung der Gasausnutzungsgrade bei der seriellen Verschaltung von zwei Stacks

Es gelten die Zusammenhänge zwischen den Gasströmen nach Gleichung 4.3 - 4.5.

$$FU_{\text{Stack},1} = \frac{\dot{n}_{\text{an,ges}} - \dot{n}_{\text{an}}^*}{\dot{n}_{\text{an,ges}}} \quad (4.3)$$

$$FU_{\text{Stack},2} = \frac{\dot{n}_{\text{an}}^* - \dot{n}_{\text{an,aus}}}{\dot{n}_{\text{an}}^*} \quad (4.4)$$

$$FU_{\text{Sys}} = \frac{\dot{n}_{\text{an,ges}} - \dot{n}_{\text{an,aus}}}{\dot{n}_{\text{an,ges}}} \quad (4.5)$$

Formt man Gleichung 4.3 nach $\dot{n}_{\text{an}}^*$ um und setzt das Ergebnis in Gleichung 4.4 ein, so kann man diese nach $\dot{n}_{\text{an,aus}}$ auflösen. Einsetzen in Gleichung 4.5 führt nach Umformen zu einer Gleichung, die nur noch von den Gasausnutzungsgraden der Einzelstacks abhängig ist (Gl. 4.6). Weiter erhält man für die Berechnung des Gasausnutzungsgrades des Systems durch Modifikation von Gleichung 2.39 das Resultat in Gleichung 4.7.

$$FU_{\text{Sys}} = 1 - (1 - FU_{\text{Stack},1}) \cdot (1 - FU_{\text{Stack},2}) \quad (4.6)$$

$$FU_{\text{Sys}} = \frac{I_1 \cdot N_{\text{Zelle},1} + I_2 \cdot N_{\text{Zelle},2}}{F \cdot \dot{n}_{\text{ges}} \cdot 8 \cdot x_{\text{CH}_4}} \quad (4.7)$$

Serielle Zufuhr von Luft

Zunächst soll der Einfluss der Luftführung bei der seriellen Zufuhr von Brenngas und Luft untersucht werden. Es werden hierbei verschiedene Betriebsparameter betrachtet, jedoch wird in keinem der Fälle eine Variation durch Einspritzung oder Zwischenkühlung untersucht. Dies folgt in Abschnitt 4.3.5. Die Ergebnisse werden hinsichtlich

4.3 Untersuchung der Verschaltungen von Stacks

der elektrischen Wirkungsgrade in Abhängigkeit des Gas- und Luftausnutzungsgrades des Systems ausgewertet. In Abbildung 4.15 ist das Ergebnis für eine Anordnung der Stacks gezeigt, bei der das Gas und die Luft die beiden Stacks nacheinander durchströmen.

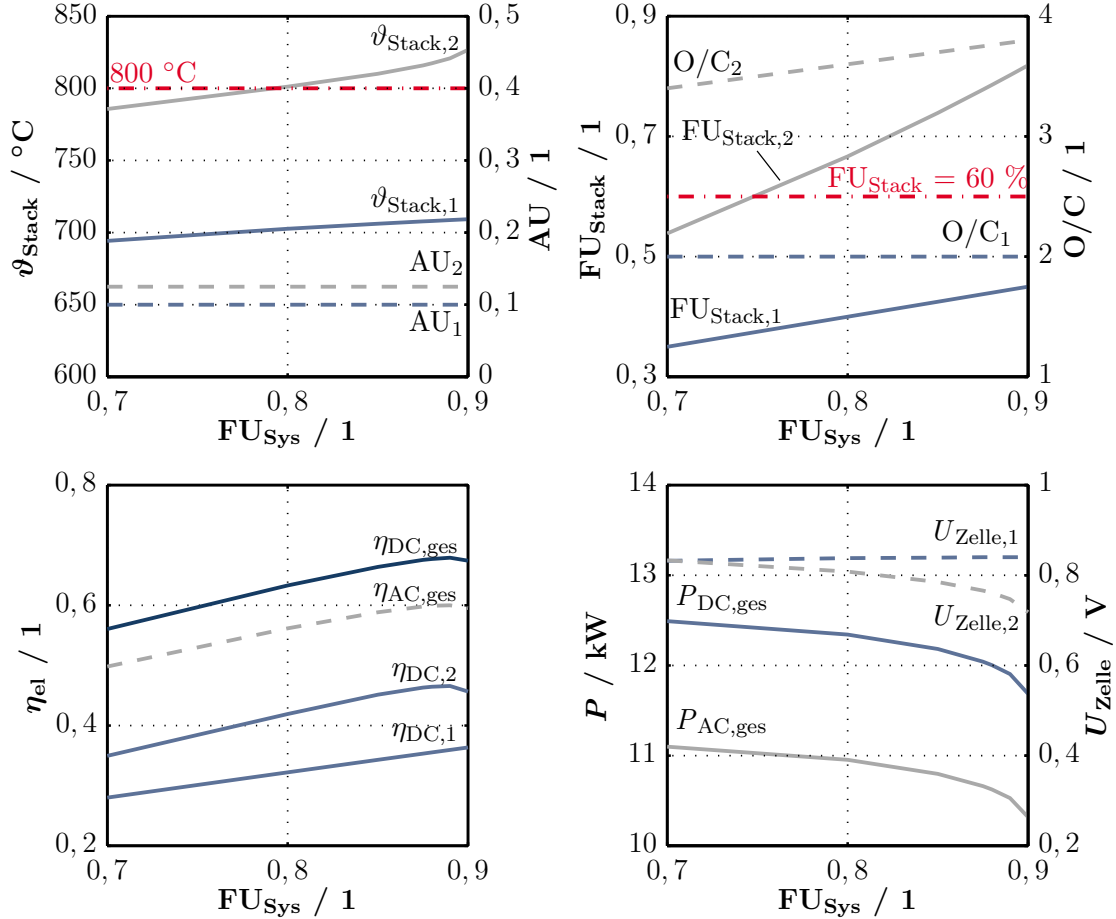


Abbildung 4.15: Einflüsse verschiedener Kenngrößen bei der seriellen Standardverschaltung der Stacks und einer konstanten Stromentnahme von 25 A

Die Ergebnisse wurden für einen konstanten Strom von $I = 25\text{ A}$ und eine identische Zellzahl der beiden Stacks von je 300 Zellen simuliert. Zusätzlich wurde für den ersten Stack ein Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnis O/C von 2 gewählt. Im zweiten Stack ist das O/C höher, da das Anodenabgas mit Sauerstoff von der Kathodenseite aus Stack 1 angereichert wurde (Abb. 4.15 rechts oben). Bei der seriellen Durchströmung von Luft ist darauf zu achten, dass die Luftausnutzung AU im ersten Stack nicht zu hoch gewählt wird, da abgesehen von der mangelnden Kühlung auch die AU im zweiten Stack zu hoch werden kann. Bereits bei einer AU von 20 % im ersten Stack ergibt sich

im zweiten Stack eine AU von 33 %. Vom Stackhersteller wird empfohlen, die Stacks nicht oberhalb einer AU von 40 % zu betreiben, da sonst der Sauerstoffpartialdruck zu niedrig ist.

In der linken oberen Darstellung sieht man, dass mit steigender Systembrenngasausnutzung die Temperaturen in beiden Stacks ansteigen, da die dem System zugeführte Luftmenge konstant ist. Stack 2 hat eine höhere Temperatur als Stack 1, da ihm die heißen Abgase aus dem ersten Stack zugeführt werden. Dieser erreicht bereits bei einer Gasausnutzung $FU_{\text{Sys}}=80\%$ die Temperaturgrenze von 800°C . Der Luftnutzungsgrad ist unabhängig von der Gasausnutzung, da die Stromentnahme konstant bleibt. Im zweiten Stack erhält man höhere Werte für AU, da die Kathodenluft eine niedrigere Konzentration an Sauerstoff enthält, wenn sie in den zweiten Stack eintritt. Der Gasnutzungsgrad des Stacks FU_{Stack} nimmt mit steigender FU_{Sys} ebenfalls zu, da mehr Brenngas elektrochemisch umgesetzt werden muss, um eine erhöhte Gasausnutzung zu erzielen. Vom Stackhersteller wird eine optimale FU_{Stack} von 60 % angegeben, da es ansonsten zu einer Brenngasverarmung am Zellende kommen kann. Der zweite Stack erreicht diese Grenze bereits bei einer FU_{Sys} von 75 %.

Die Zellspannung in Stack 1 bleibt über die Variation der FU_{Sys} nahezu konstant (Abb. 4.15 rechts unten). Hierfür spielen zwei gegenläufige Effekte eine Rolle. Zum einen erhöht sich die Spannung durch den Temperaturanstieg in Stack 1, zum anderen nimmt durch den steigenden Gasausnutzungsgrad in Stack 1 die Wasserkonzentration zu und senkt die Zellspannung durch das niedrigere Nernstpotential. In Stack 2 hingegen fällt die Spannung aufgrund des höheren Wasseranteils, welcher proportional zum O/C ist. Dieser Effekt wirkt sich direkt auf die Gesamtleistung der Stacks aus. In der Grafik ist lediglich die Gesamtleistung der beiden Einzelstacks dargestellt, da aufgrund der nahezu konstanten Zellspannung auch die Leistung von Stack 1 gleich bleibt und somit die Minderung der elektrischen Leistung unmittelbar auf den Einfluss der Zellspannung von Stack 2 zurückzuführen ist. Der Luftnutzungsgrad ist konstant, daher ändert sich auch die Gebläseleistung nur minimal und die AC-Leistung wird analog zur Reduktion der DC-Leistung vermindert.

In Abbildung 4.15 links unten ist der Verlauf des elektrischen Wirkungsgrades dargestellt. Mit steigender Gasausnutzung steigt dieser an, da mehr Brenngas im Stack umgesetzt wird. Durch die höhere Brenngasausnutzung von Stack 2 ist die ihm absolut zugeführte Menge an Brenngas geringer und der Wirkungsgrad in Stack 2 ist trotz der geringeren Leistung größer als in Stack 1. Für den Gesamt-DC-Wirkungsgrad

darf nicht die Summe der beiden einzelnen DC-Wirkungsgrade addiert werden, da der elektrische Wirkungsgrad in Stack 2 mit der in Stack 2 eintretenden Energiemenge berechnet wird. Der AC-Wirkungsgrad nimmt ebenfalls mit steigender FU_{Sys} zu, da der DC-Wirkungsgrad steigt. Innerhalb der Betriebsrahmenbedingungen für die Stacktemperatur $< 800^\circ\text{C}$ kann somit ein maximaler elektrischer AC-Wirkungsgrad von 56,2 % erreicht werden. Berücksichtigt man zusätzlich die empfohlene Grenze für $FU_{\text{Stack}} = 60\%$, sinkt der maximal mögliche Wirkungsgrad auf 53 %.

Bei der seriellen Zufuhr der Gase werden der gesamte Brennstoff- und Luftvolumenstrom dem ersten Stack zugeführt. Das bedeutet, dass der erste Stack durch die interne Reformierung des Methans gekühlt wird. Zusätzlich ist die Luft ein Kühlmedium, das zu einer Temperaturabsenkung führt. Der erste Stack hat daher ein niedrigeres Temperaturniveau als der zweite und damit einen geringeren Wirkungsgrad. Ein Vorteil des geringeren Temperaturniveaus ist, dass die Gase dem zweiten Stack bei niedrigerer Temperatur zugeführt werden und dieser somit ohne eine Kühlung der Fluide betrieben werden kann. Verringert man den Luftvolumenstrom, der dem ersten Stack zugeführt wird, so wird eine geringe Kühlung erreicht, die Stacktemperatur steigt an und dem zweiten Stack wird heißeres Abgas zugeführt. Der zweite Stack kann dann unterhalb einer zu geringen Luftmenge nicht mehr ausreichend gekühlt werden. Eine weitere Möglichkeit, die Aufheizung des zweiten Stacks zu limitieren, ist eine geringere Stromentnahme. Dies führt zu einem Absinken der Gesamtleistung des Systems. Eine serielle Verschaltung von Luft liefert bei identischer Stromentnahme niedrigere elektrische Netto-Wirkungsgrade als die parallele Variante. Verschiedene Publikationen kommen ebenfalls zu dem Resultat, dass diese Art der Durchströmung bei identischer Stromentnahme nicht sinnvoll ist [116, 118, 122].

Parallele Zufuhr von Luft

Bei der parallelen Zufuhr von Luft hat man den Vorteil, dass durch die Verwendung von zwei Luftströmen die Stacks unabhängig voneinander gekühlt werden können. Wird in beiden Stacks ein identischer Strom entnommen, steigt analog zur seriellen Verschaltung $FU_{\text{Stack},2}$ mit erhöhter Brenngasausnutzung des Systems an. Auch der Luftvolumenstrom im ersten Stack kann bei gleicher Stromentnahme immer niedriger als im zweiten Stack gewählt werden, da dieser durch die Zufuhr von heißem Brenngas aus dem ersten Stack einen erhöhten Kühlluftbedarf aufweist. Das Ergebnis für eine identische Stromentnahme beider Stacks ist ähnlich dem aus Abbildung 4.15 und ist

daher hier nicht dargestellt. Bei einer identischen Stromentnahme in beiden Stacks kann ein maximaler elektrischer AC-Wirkungsgrad von 55 % unter Einhaltung der Empfehlung für FU_{Stack} und der Stacktemperatur am Austritt von Stack 2 auf 800 °C erreicht werden. Wird ausgehend von diesen Erkenntnissen der Strom in Stack 2 variiert, kann der Gasausnutzungsgrad in den Stacks durch eine geringere Brenngaszufuhr erhöht werden. Dadurch wird eine höhere Systembrenngasausnutzung und ein höherer elektrischer Wirkungsgrad erreicht. Allerdings ist durch die niedrigere Stromentnahme in Stack 2 die Leistung geringer. Der Strom, der im zweiten Stack für vorgegebene FU_{Stack} entnommen werden kann, berechnet sich nach Gleichung 4.8. Diese Gleichung erhält man durch Umformen der Gleichungen 4.9 und 4.10.

$$I_2 = I_1 \cdot \frac{N_{\text{Zelle},1}}{N_{\text{Zelle},2}} \cdot \frac{FU_{\text{Stack},2} \cdot (1 - FU_{\text{Stack},1})}{FU_{\text{Stack},1}} \quad (4.8)$$

$$FU_{\text{Stack},1} = \frac{I_1 \cdot N_{\text{Zelle},1}}{F \cdot \dot{n}_{\text{an},\text{ein},1} \cdot \sum (N_{k,e^-} \cdot x_k)} \quad (4.9)$$

$$FU_{\text{Stack},2} = \frac{I_2 \cdot N_{\text{Zelle},2}}{F \cdot \dot{n}_{\text{an},\text{ein},1} \cdot \sum (N_{k,e^-} \cdot x_k) \cdot (1 - FU_{\text{Stack},1})} \quad (4.10)$$

Das Simulationsergebnis für eine Stromvariation wird in Abbildung 4.16 gezeigt. Im ersten Stack steigt die Temperatur mit steigender $FU_{\text{Stack},1}$ an, da durch die geringere Gaszufuhr eine geringere Kühlung durch die endotherme Reformierungsreaktion stattfindet und die AU konstant gehalten wurde. Dies führt dazu, dass das Gas am Eintritt des zweiten Stacks ein höheres Temperaturniveau hat und die AU niedriger gewählt werden muss, um eine ausreichende Kühlung sicherzustellen. Auch eine steigende $FU_{\text{Stack},2}$ steigert das Temperaturniveau, da durch die elektrochemische Reaktion mehr Wärme freigesetzt wird.

In Abbildung 4.16 rechts oben sieht man die Auswirkung der elektrochemischen Reaktion auf das Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnis O/C und die Höhe des entnommenen Stroms im zweiten Stack. Das O/C in Stack 1 bleibt konstant, wohingegen aufgrund des höheren Wasseranteils am Eintritt des Stacks das O/C in diesem ansteigt. Bei einer höheren Gasausnutzung in Stack 1 sinkt der entnehmbare Strom in Stack 2 bei konstanter Gasausnutzung in diesem, da bereits ein größerer Teil des Brennstoffs in Stack 1 umgesetzt wurde. Dahingegen steigt $FU_{\text{Stack},2}$ für eine höhere Stromentnahme in Stack 2 an.

4.3 Untersuchung der Verschaltungen von Stacks

Die unteren beiden Abbildungen zeigen sowohl den Verlauf der elektrischen Wirkungsgrade (links), als auch die elektrischen Leistungen und die Spannungen (rechts). Die Zellspannung $U_{\text{Zelle},1}$ vom ersten Stack ändert sich nur unwesentlich und ist daher aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt. Der Mittelwert beträgt 860 mV. Im zweiten Stack sinkt die Spannung leicht in Abhängigkeit der Gasausnutzung des ersten Stacks, da sich die Konzentration von Wasser im zweiten Stack ändert.

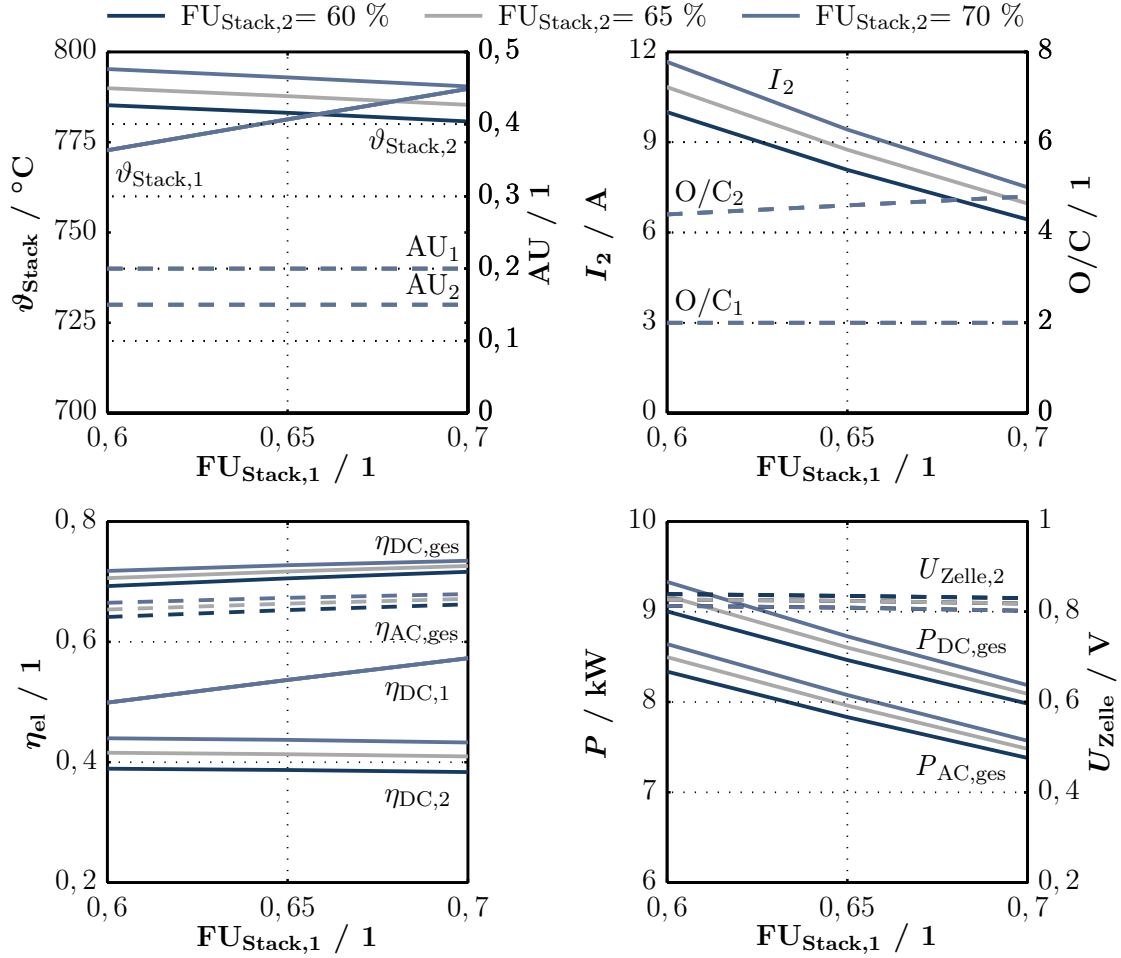


Abbildung 4.16: Einflüsse verschiedener Kenngrößen bei der seriellen Durchströmung der Stacks mit Brenngas und der parallelen Durchströmung mit Luft

Mit steigender Gasausnutzung des zweiten Stacks sieht man einen größeren Einfluss auf das Absinken der Spannung, da trotz des Temperaturanstiegs die Zellspannung aufgrund der höheren Stromentnahme fällt. Die höhere Stromentnahme führt zu einem Anstieg der DC- und AC-Leistungen und damit verbunden nehmen sowohl der AC- als auch der DC-Gesamtwirkungsgrad zu. Mit steigender Gasausnutzung des ers-

ten Stacks nimmt der elektrische Wirkungsgrad in diesem zu. In Stack 2 erhält man ebenso einen Anstieg des Wirkungsgrades mit steigender Gasausnutzung.

4.3.5 Variationen der Konzepte mit serieller Zufuhr von Brenngas und paralleler Zufuhr von Luft

Das serielle Konzept kann durch verschiedene Maßnahmen ergänzt werden, um die Temperaturspreizung zwischen den Stacks auszugleichen oder den elektrischen Wirkungsgrad zu steigern. Aus Abschnitt 4.3.4 kann man ableiten, dass eine serielle Zufuhr von Luft bei den Konzepten einen zu großen Druckverlust verursacht. Dieser große Druckverlust führt zu hohen Gebläseleistungen, wodurch die AC-Leistung und der AC-Wirkungsgrad sinken. Zusätzlich resultieren mechanische Spannungen dadurch, dass auf der Kathodenseite ein höherer Druck als auf der Anodenseite vorliegt. Daher wird dieses Konzept bei der Untersuchung der Rezirkulation und der Einspritzung nicht weiter betrachtet.

Serielle Zufuhr mit variierender Zellzahl

In den bisherigen Betrachtungen besaßen beide Stacks eine identische Zellzahl von 300 Zellen. Reduziert man die Zellzahl des zweiten Stacks, wird beiden Stacks die gleiche relative Gasmenge zugeführt. Dadurch können in Stack 2 zwar höhere Ströme entnommen werden, aber die Leistung von Stack 2 sinkt. Die maximale AC-Leistung tritt bei einem niedrigen Gasausnutzungsgrad des ersten Stacks, aber beim höchsten des zweiten Stacks auf (vgl. Abb. 4.16 rechts unten). Das Maximum des elektrischen Wirkungsgrades wird in beiden Stacks für $FU_{\text{Stack}} = 70\%$ erreicht. Für diese beiden Fälle soll der Einfluss der Variation der Zellzahl von Stack 2 untersucht werden. Der Verlauf des elektrischen Wirkungsgrades und der Leistung in Abhängigkeit der Zellzahl ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Der Luftnutzungsgrad von Stack 1 beträgt 20 %, der von Stack 2 liegt bei 15 %. Damit befindet man sich innerhalb der Betriebsrahmenbedingungen für die maximale Stacktemperatur von 800 °C. Bei einer Zellzahl von 150 Zellen im zweiten Stack und einer Gasausnutzung von 60 % in beiden Stacks kann in Stack 2 ein Strom von 20 A entnommen werden. In beiden untersuchten Fällen sind die Gesamtleistung und der elektrische Wirkungsgrad der beiden Stacks niedriger als

bei Verwendung der vollen Zellzahl. Bei einer Anzahl von 120 Zellen kann im Fall von $FU_{\text{Stack}} = 60\%$ in beiden Stacks eine Stromentnahme von 25 A erfolgen.

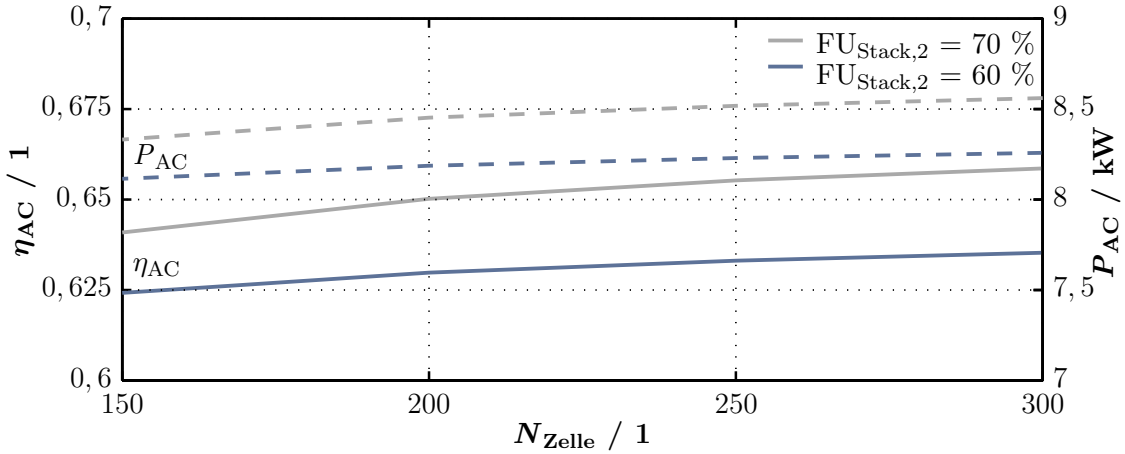


Abbildung 4.17: Kenngrößen bei der seriellen Durchströmung der Stacks mit Brenngas und der parallelen Durchströmung mit Luft bei einer Variation der Zellzahl im zweiten Stack

Durch diese Möglichkeit bietet sich kein Optimierungspotential hinsichtlich des elektrischen Wirkungsgrades. Sie wird im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Serielle Verschaltung mit einer Rezirkulation von Anodenabgas

Bei der seriellen Verschaltung ist der Anteil an ungenutztem Brenngas am Austritt von Stack 2 deutlich geringer als bei der parallelen Verschaltung. Um das Wasser für die Dampfreformierung zur Verfügung zu stellen und auf eine externe Wasserzufuhr zu verzichten, kann es dennoch auch bei dieser Art der Verschaltung sinnvoll sein, einen Teil des Anodenabgases zu rezirkulieren. Entweder wird direkt ein Teil des Anodenabgases des ersten Stacks rezirkuliert (Abb. 4.18 oben) oder es wird ein Teil des Anodenabgases des zweiten Stacks rezirkuliert (Abb. 4.18 unten). Der Vorteil der Rezirkulation des Anodenabgases ist eine Erhöhung der Systembrenngasausnutzung. Mit steigender Rezirkulationsrate wird diese höher. Da das Anodenabgas einen geringeren Anteil an Brennstoff enthält, ist die Rezirkulationsrate nach oben limitiert. Der minimale Wert für die Rezirkulationsrate wird durch das Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnis O/C festgelegt. Wird zu wenig Wasserdampf rezirkuliert, sinkt das O/C und man kann sich im kritischen Bereich für die Bildung von Kohlenstoff befinden.

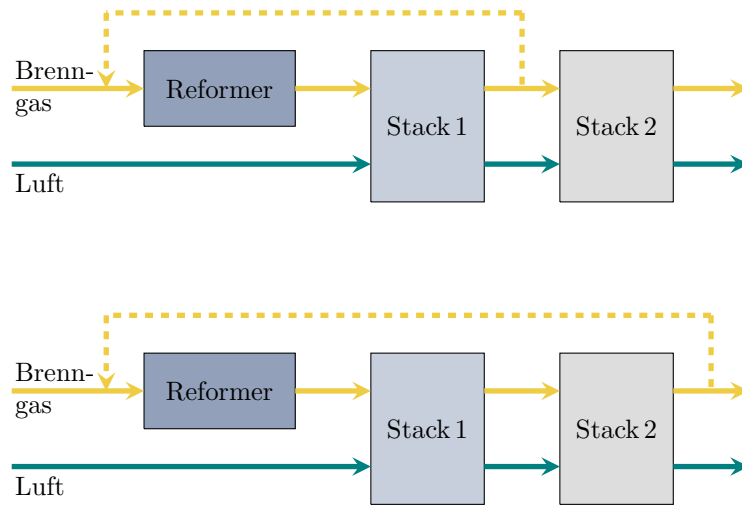


Abbildung 4.18: Serielle Verschaltung von zwei Stacks mit Anodenabgasrezirkulation zwischen den Stacks (oben) oder am Austritt des zweiten Stacks (unten)

Für den Fall, dass ein Teil des Anodenabgases des ersten Stacks rezirkuliert wird und der andere Teil in den zweiten Stack eingeleitet wird, erhält man aufgrund des niedrigen Gasausnutzungsgrades des ersten Stacks einen niedrigen Wasseranteil am Austritt von Stack 1 und damit verbunden ein geringes O/C. Dies kann zu Kohlenstoffablagerungen führen. Bei einer steigenden Rezirkulationsrate sinkt der Gasausnutzungsgrad des ersten Stacks weiter, wenn der des zweiten Stacks konstant bleiben soll. Aus diesen Gründen ist die Rezirkulation des Anodenabgases erst am Austritt von Stack 2 sinnvoll.

Für die Berechnung werden die Gleichungen für die Systemparameter modifiziert. Der Zusammenhang zwischen den Gasausnutzungsgraden und der Rezirkulationsrate lautet für den unteren Fall aus Abbildung 4.18 nach Gleichung 4.11 wie folgt:

$$FU_{\text{Sys}} = \frac{1 - (1 - FU_{\text{Stack},1}) \cdot (1 - FU_{\text{Stack},2})}{1 - r_{\text{rez}} \cdot (1 - FU_{\text{Stack},1}) \cdot (1 - FU_{\text{Stack},2})} \quad (4.11)$$

$$FU_{\text{Stack},2} = \frac{(1 - r_{\text{rez}}) \cdot FU_{\text{Sys}}}{2 - FU_{\text{Sys}} \cdot (1 + r_{\text{rez}})} \quad (4.12)$$

Des Weiteren kann der Gasausnutzungsgrad für den zweiten Stack nach Formel 4.12 berechnet werden. Gibt man eine maximale $FU_{\text{Stack},2}$ von 60 % vor, lässt sich unter Vorgabe der FU_{Sys} die Rezirkulationsrate berechnen. Der Gasausnutzungsgrad in Stack 1 ergibt sich durch Umformen der Gleichung 4.8.

4.3 Untersuchung der Verschaltungen von Stacks

Die Erkenntnis aus den bisherigen Betrachtungen ist, dass eine Verringerung der Stromentnahme in Stack 2 die Leistung stark senkt und auch eine niedrigere Zellzahl keine Steigerung des Wirkungsgrads mit sich bringt. Daher erfolgt die Untersuchung dieses Konzeptes bei identischer Stromentnahme und Zellzahl beider Stacks. In Abbildung 4.19 ist das Ergebnis dargestellt.

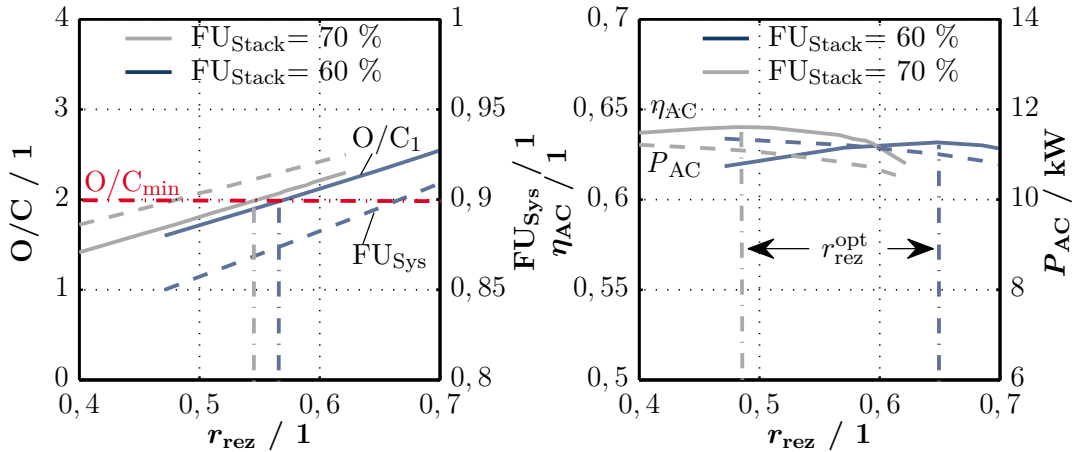


Abbildung 4.19: Serielle Durchströmung der Stacks mit Brenngas und parallele Durchströmung mit Luft und einer Rezirkulation des Brenngases

Die gezeigten Simulationen wurden bei einem Luftausnutzungsgrad des ersten Stacks von 15 % durchgeführt. Der Luftausnutzungsgrad in Stack 2 wurde dementsprechend angepasst, um eine Temperatur am Austritt von 800 °C einzustellen. Für einen hohen elektrischen Wirkungsgrad ist der erste Stack aufgrund seines höheren Spannungsniveaus entscheidend, daher ist der Luftnutzungsgrad in diesem so hoch wie möglich zu wählen. Das dargestellte O/C bezieht sich auf Stack 1. Dieser ist für den Betriebsbereich der kritische, da das O/C in Stack 2 durch den von der Kathode transportierten Sauerstoff stets höher liegt. Wird der Gasausnutzungsgrad erhöht, liegt auch das O/C höher. Der Grund hierfür liegt darin, dass durch die geringere Brenngaszufuhr der Anteil an O-Atomen im Vergleich zu C-Atomen steigt. Man sieht in Abbildung 4.19 links auch, dass bei einer $FU_{\text{Stack},2}$ von 70 % das O/C_{min} in Stack 1 bereits unterhalb einer Rezirkulationsrate von 55 % unterschritten wird, bei einer FU von 60 % erst bei Rezirkulationsraten kleiner 57 %. In Abbildung 4.19 rechts ist die Gesamt-AC-Leistung und der elektrische Netto-Wirkungsgrad dargestellt. Für eine $FU_{\text{Stack},2}$ von 70 % liegt das Maximum für den Wirkungsgrad bei einer Rezirkulationsrate von 48 %. Dieser Wert ist kleiner als die zulässige Rezirkulationsrate für einen gültigen O/C-Bereich. Bei einer $FU_{\text{Stack},2}$ von 60 % liegt die optimale Rezirkulationsrate bei 65 % und ist damit

in einem gültigen Bereich für das O/C. Der Wirkungsgrad beim höheren Gasausnutzungsgrad liegt bis zu einer Rezirkulationsrate von 60 % allgemein höher. Oberhalb der optimalen Rezirkulationsrate sinkt aufgrund des zu hohen Wasseranteils die Zellspannung wegen der fallenden Nernstspannung überproportional und die Leistung wird verringert.

Eindüsen von frischem Brenngas

Bei diesem Konzept wird bei der seriellen Verschaltung zwischen den Stacks Brenngas zugeführt. Die eingedüste Menge an Brenngas ist prozentual zu dem in Stack 1 zugeführten Brenngasstrom und wird über die Eindüserate e_{inj} nach Gleichung 4.13 berechnet. Mit diesem Zusammenhang ergibt sich schließlich die Brenngasausnutzung des Systems aus Gleichung 4.14.

$$e_{inj} = \frac{\dot{n}_{inj}}{\dot{n}_{an,ein}} \quad (4.13)$$

$$FU_{Sys} = 1 - (1 - FU_{Stack,2}) \cdot \frac{(1 - FU_{Stack,1}) + e_{inj}}{(1 + e_{inj})} \quad (4.14)$$

Bei der Eindüsung von Brenngas gibt es wiederum zwei Möglichkeiten, die Konzepte zu bewerten. Die erste berücksichtigt eine identische Stromentnahme in beiden Stacks, die zweite ist die Wahl identischer Gasausnutzungsgrade beider Stacks. Der Strom, der dem zweiten Stack entnommen werden kann, erhöht sich durch die Eindüsung, da mehr Brenngas zur Verfügung steht. Er berechnet sich nach Gleichung 4.15 unter Verwendung der Eindüserate e_{inj} aus Gleichung 4.13.

$$I_2 = I_1 \cdot \frac{N_{Zelle,1}}{N_{Zelle,2}} \cdot \frac{FU_{Stack,2}}{FU_{Stack,1}} \cdot [e_{inj} + (1 - FU_{Stack,1})] \quad (4.15)$$

In Abbildung 4.20 ist das Ergebnis für eine Variation der Eindüserate dargestellt. In den beiden linken Diagrammen wurde bei einem konstanten Gasausnutzungsgrad in Stack 2 eine identische Stromentnahme beider Stacks von 25 A gewählt. Die rechte Darstellung zeigt das Ergebnis für eine Stromentnahme in Stack 1 von 25 A und einen Gasausnutzungsgrad beider Stacks von 60 %. Für den ersten Fall bei identischer Stromentnahme (Abb. 4.20 links) erkennt man unter Verwendung einer konstanten AU der beiden Stacks keine signifikante Auswirkung auf eine Steigerung des Wirkungsgrades. Zusätzlich ist die Systembrenngasausnutzung konstant.

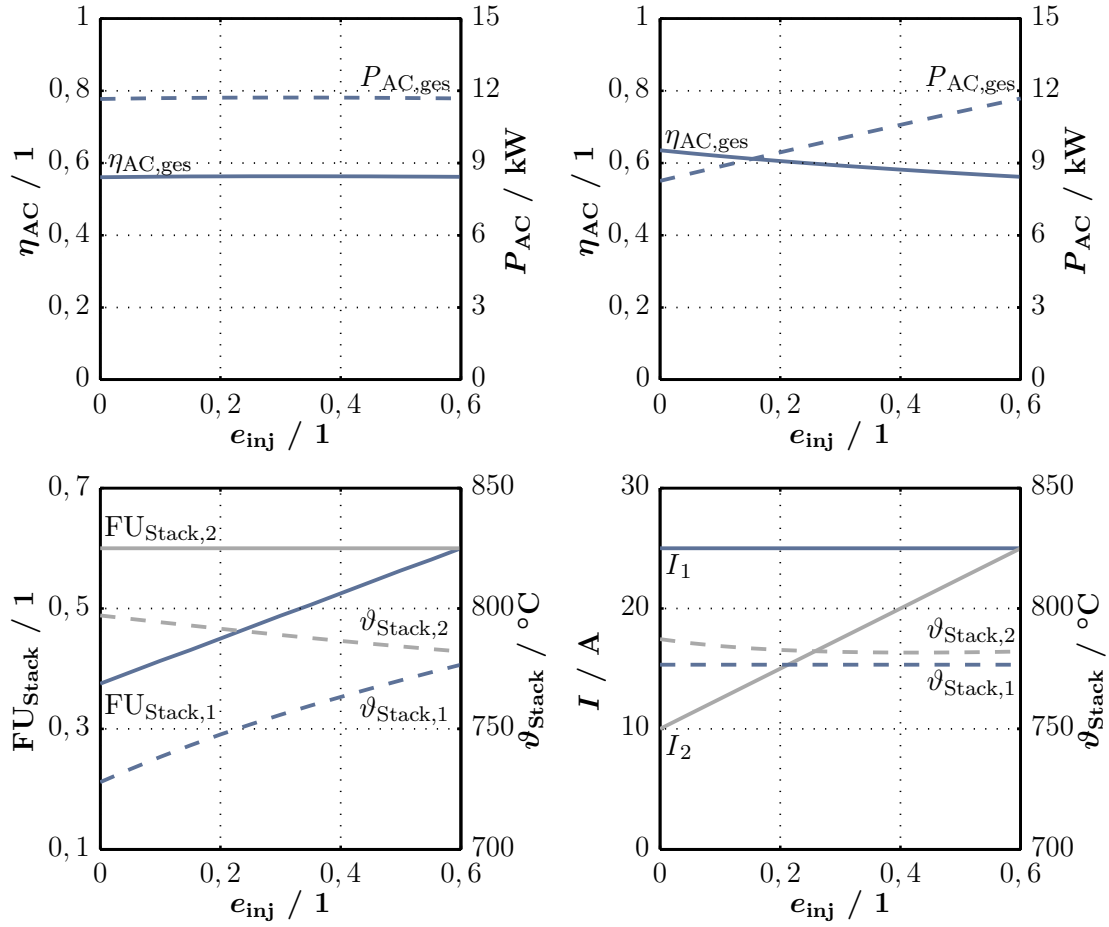


Abbildung 4.20: Einfluss der eingedüsten Brenngasmenge bei der seriellen Durchströmung der Stacks mit Brenngas und der parallelen Durchströmung mit Luft, links für eine identische Stromentnahme $I = 25 \text{ A}$, rechts für eine identische Gasausnutzung in beiden Stacks $FU_{Stack} = 60\%$

In der unteren Darstellung sieht man, dass $FU_{Stack,1}$ mit steigender Eindüserate ansteigt, da die Gesamtmenge des zugeführten Gases konstant ist. Der erhöhte Brenngasumsatz führt durch die geringere Reformierungskühlung verbunden mit der niedrigeren Brenngaszufuhr zu einem Temperaturanstieg in Stack 1. In Stack 2 sinkt die Temperatur durch die Eindüsung von Brenngas, da das zugemischte Brenngas kälter ist und dadurch am Eintritt von Stack 2 die Temperatur geringer ist. Zusätzlich findet eine interne endotherme Reformierung des zugeführten Methans in Stack 2 statt, was wiederum einen Kühleffekt hat. Für das Erreichen einer konstanten Stacktemperatur in Abhängigkeit einer Variation der Eindüserate müsste der Luftstrom angepasst werden. Allerdings führt dies auch zu keinem signifikanten Anstieg des

AC-Wirkungsgrades. Für niedrige Eindüseraten ergeben sich geringe $FU_{\text{Stack},1}$, wodurch der zugeführte Luftstrom niedriger gewählt werden kann und sich dadurch keine so hohen Druckverluste einstellen. Ohne Eindüsung würde der elektrische AC-Wirkungsgrad bei 54,9 % liegen. Durch die Erhöhung der Eindüserate steigt die Temperatur des ersten Stacks, was wiederum zu einer steigenden Zellspannung führt. Gleichzeitig wird sie durch den erhöhten Wasseranteil aufgrund der erhöhten Gasausnutzung verringert. Diese beiden Effekte kompensieren sich ohne Anpassen des Luftvolumenstroms, weshalb die AC-Leistung nahezu gleich bleibt. Da die erzeugte Leistung und die Menge an zugeführtem Brennstoff nahezu konstant sind, ändert sich auch der Wirkungsgrad nur unwesentlich. Der maximale Wirkungsgrad beträgt ohne Anpassen der Temperaturniveaus 55,2 %.

Eine Anpassung der Temperaturniveaus kann durch eine Änderung der AU erfolgen. Legt man die Austrittstemperatur von Stack 1 auf 750 °C fest und die Austrittstemperatur an Stack 2 auf 800 °C, erhält man unterhalb einer Eindüserate von $e_{\text{inj}} \leq 0,25$ höhere Wirkungsgrade als in Abbildung 4.20 links. Für eine Eindüserate von $e_{\text{inj}} = 0,25$ ist der Wirkungsgrad identisch und bei einer weiteren Steigerung der Eindüserate sinkt der Wirkungsgrad. Die Differenz beträgt bis zu 0,7 Prozentpunkte. Hieran erkennt man, dass für das Betriebsverhalten einer seriellen Verschaltung, wie bereits weiter vorne erwähnt, das Verhalten des ersten Stacks maßgeblich ist.

Für den zweiten Fall, der in Abbildung 4.20 rechts dargestellt ist, wurde bei konstantem Luft- und Gasausnutzungsgrad beider Stacks ebenfalls eine Variation der Eindüserate betrachtet. Der in Stack 1 entnommene Strom ist konstant, der in Stack 2 entnehmbare Strom steigt mit zunehmender Eindüserate an, da mehr Brennstoff für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung steht. Da der Gasausnutzungsgrad in Stack 1 konstant ist, ändert sich die Temperatur in Stack 1 nicht. In Stack 2 wird durch die steigende Zumischung von kälterem Brenngas das Gas am Eintritt abgekühlt. Zusätzlich wird durch die Eindüsung von Brenngas Methan zugemischt, wodurch in Stack 2 eine Kühlung aufgrund der internen Reformierung stattfindet. In der rechten oberen Darstellung ist die Auswirkung dieser Effekte auf die elektrische Netto-Leistung dargestellt. Diese steigt mit zunehmender Eindüserate aufgrund der steigenden Stromentnahme in Stack 2 an. Der Wirkungsgrad sinkt, da die Zellspannung bei höherer Stromentnahme durch auftretende Verluste geringer ist.

Betrachtet man eine Erhöhung der Brenngasausnutzung beider Stacks auf 70 %, erhält man ein vergleichbares Verhalten. Da bereits im ersten Stack ein höherer Gasver-

brauch auftritt, kann bei gleicher Eindüserate ein geringerer Strom in Stack 2 entnommen werden. Der elektrische AC-Wirkungsgrad steigt um etwa 4 Prozentpunkte.

Wenn die Eindüserate gleich groß wie der Gasausnutzungsgrad in Stack 1 ist, sind die beiden Gasausnutzungsgrade der Stacks (linke Darstellung) beziehungsweise die Ströme, die in beiden Stacks entnommen werden können, gleich groß (rechte Darstellung). Der Zusammenhang $e_{inj} = FU_{Stack,1}$ folgt aus Gleichung 4.15 unter Berücksichtigung der Bedingung einer identischen Stromentnahme, Zellzahl und Brenngasausnutzung beider Stacks.

Nur eine identische Stromentnahme beider Stacks kann zu einer hohen Leistung führen. Der Wirkungsgrad ändert sich durch die Eindüsung nur marginal, weshalb sich ein erhöhter apparativer Aufwand nicht lohnt. Zusätzlich haben die bisherigen Betrachtungen gezeigt, dass eine reduzierte Stromentnahme in Stack 2 zwar zu einem höheren Wirkungsgrad führt, jedoch die Leistung des Systems stark verringert. Der apparative Aufwand bei der Verwendung unterschiedlicher Ströme würde einen zusätzlichen Wechselrichter erfordern und dadurch die Systemkosten steigern. Daher wird dieses Konzept nicht weiter betrachtet.

Serielle Verschaltung mit Zwischenkühlung

Um das Brenngas am Eintritt des zweiten Stacks bei der seriellen Durchströmung zu kühlen, kann ein Wärmeübertrager integriert werden, der das Gas auf die gleiche Temperatur wie am Eintritt von Stack 1 abkühlt ($\vartheta = 650^\circ\text{C}$). Durch die Möglichkeit der Zwischenkühlung ist auch die serielle Durchströmung von Luft wieder attraktiv, da das Kühlmedium Luft hierbei die gleiche Eintrittstemperatur an Stack 1 und 2 hat. Wie bereits aus Abbildung 4.15 bekannt, liegt bei der seriellen Durchströmung der Stacks mit Gas bei einer Stromentnahme von 25 A in beiden Stacks die Grenze für FU_{Sys} bei 75 %, wenn die beiden Gasausnutzungsgrade der Einzelstacks auf 60 % limitiert sind.

In Abbildung 4.21 links sind die Temperaturen der beiden Stacks in Abhängigkeit der AU des ersten Stacks für die serielle Durchströmung mit Gas und Luft dargestellt. Da die Modifikation zwischen den beiden Stacks erfolgt, ändern sich die Betriebsparameter des ersten Stacks nicht. Man sieht, dass ohne Zwischenkühlung die Austrittstemperatur des zweiten Stacks nur bei einer AU von 10 % im ersten Stack unterhalb von 800°C bleiben kann. Die AU in Stack 2 liegt in diesem Fall bei 12,5 %. Da die

heiße Kathodenabluft des ersten Stacks dem zweiten zugeführt wird, gibt es keine Möglichkeit, diesen zusätzlich durch eine Änderung der Luftmenge zu kühlen.

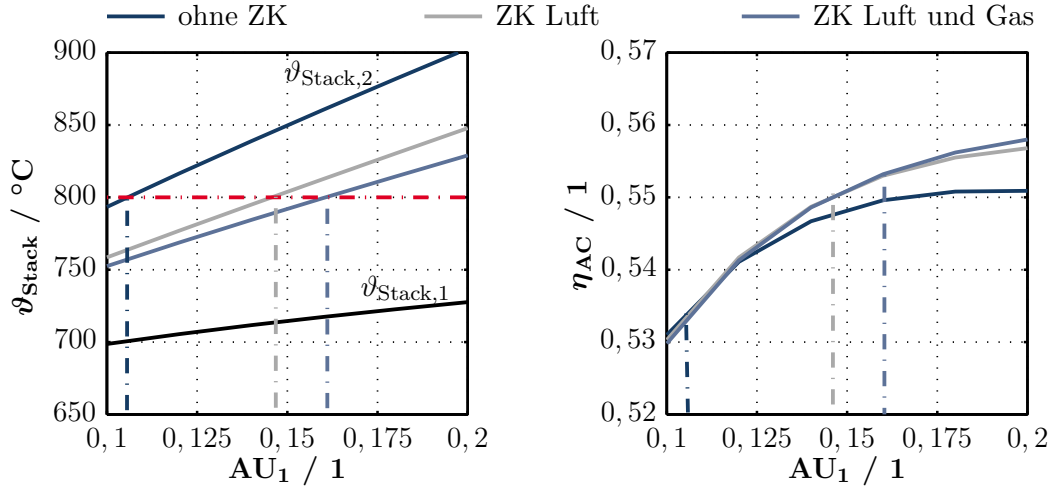


Abbildung 4.21: Verlauf der Stacktemperatur (links) und des elektrischen Wirkungsgrades (rechts) bei der seriellen Durchströmung der Stacks mit Brenngas und Luft bei einer konstanten $FU_{\text{Sys}} = 75\%$, einem Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnis $O/C = 2$ ohne Zwischenkühlung (ZK), mit einer Zwischenkühlung der Luft zwischen den Stacks auf 650°C und einer Zwischenkühlung von Gas und Luft auf 650°C

In der rechten Abbildung ist der Einfluss auf den Wirkungsgrad dargestellt. Er steigt mit zunehmender AU von Stack 1 an, da weniger Luft zur Kühlung zugeführt werden muss und dadurch die Gebläseleistung sinkt. Das Ziel ist daher, eine möglichst hohe AU des ersten Stacks bei gleichzeitiger Einhaltung der Grenze der Stacktemperatur von 800°C einzustellen. Dies kann durch eine Abkühlung der Kathodenabluft am Austritt des ersten Stacks erfolgen. Hierfür wird diese auf dieselbe Eintrittstemperatur wie vor dem ersten Stack gekühlt. Dadurch kann der Wirkungsgrad von $53,4\%$ auf 55% gesteigert werden. Wird zusätzlich das Gas gekühlt, kann der Stack für eine geringere Luftmengen Zufuhr ausreichend gekühlt werden und der Wirkungsgrad steigt weiter auf $55,3\%$ an. Im zweiten Stack fehlt bei der seriellen Gasführung die Kühlung durch die interne Reformierung, da am Stackeintritt kein Methan mehr im Anodengas enthalten ist. Der Luftnutzungsgrad in Stack 2 steigt mit steigender AU in Stack 1 nahezu linear an und liegt bei $AU_{\text{Stack},1} = 20\%$ mit $AU_{\text{Stack},2} = 33\%$ noch innerhalb der empfohlenen Betriebsbedingungen. Der Vorteil einer Zwischenkühlung liegt einerseits am Anpassen der beiden Temperaturdifferenzen zwischen Anoden- und Kathodeneintritt des zweiten Stacks, andererseits kann die Luftmenge durch das käl-

tere Eintrittsgas reduziert werden, da weniger Kühlbedarf erforderlich ist. Der Fall, dass in Stack 2 ein geringerer Strom entnommen wird, wird aufgrund der niedrigen erreichbaren Leistung nicht weiter untersucht. Eine alleinige Kühlung von Gas ist bei der seriellen Durchströmung von Luft nicht sinnvoll, da Luft das Kühlmedium ist.

Eine weitere Alternative ist die Kühlung von Gas zwischen den Stacks bei einer seriellen Durchströmung von Gas und der parallelen Durchströmung von Luft. Das Ergebnis ist hier nicht grafisch dargestellt, da es nahezu identisch zu dem in Abbildung 4.21 ist. Bei der parallelen Durchströmung der Luft kann die Temperatur beider Stacks voneinander unabhängig durch eine Änderung der Luftmenge angepasst werden. Im zweiten Stack kann der Luftnutzungsgrad bei den selben Bedingungen höher gewählt werden als in Stack 1, da das Eintrittsgas in die Anode kälter ist. Eine andere Betriebsstrategie ist es, den Luftnutzungsgrad von Stack 1 bei der Variante mit der Zwischenkühlung von Gas höher zu wählen. Um dieselbe Austrittstemperatur der Stackverschaltung von 800 °C zu erhalten, muss die AU lediglich um 2,5 % variiert werden, was zu einem marginalen Einfluss auf die Gebläseleistung führt. Die DC-Leistung des Stacks ist durch die gleiche Temperatur in beiden Fällen identisch. Dadurch kann man auch in diesem Fall keine signifikante Erhöhung des Wirkungsgrades erreichen.

4.3.6 Kombination der Konzepte für den Einsatz mehrerer Stacks

Werden mehrere Stacks eingesetzt, gibt es weitere Kombinationsmöglichkeiten. In Abschnitt 4.2.5 wurde das in Abbildung 4.22 dargestellte Konzept bereits beschrieben. Es werden zunächst 4 Stacks mit Gas und Luft parallel durchströmt und anschließend ein weiterer Stack seriell durchströmt. Durch den Einsatz eines fünften Stacks kann der Gasausnutzungsgrad des Systems erhöht werden und auf eine Anodenabgasrezirkulation verzichtet werden. Zusätzlich kann eine höhere Gesamtleistung des Systems erzielt werden. Um das Wasser für die Dampfreformierungsreaktion zur Verfügung zu stellen und auf eine externe Wasseraufbereitung zu verzichten, kann es dennoch sinnvoll sein, eine Rezirkulation des Anodenabgases zu integrieren (Abb. 4.22). Durch den höheren Volumenstrom des Brenngases im fünften Stack und den nichtlinearen Zusammenhang zwischen Druckverlust und Volumenstrom erhöht sich die Gebläseleistung signifikant. Für die Berechnung können die Gleichungen 4.6 - 4.8 der seriellen Durchströmung verwendet werden.

Als Randbedingungen wird eine identische Stromentnahme aller Stacks von 25 A gewählt. Zusätzlich sollte das Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnis $O/C > 2$ sein und eine Gasausnutzung aller Stacks von 60 % nicht überschritten werden. Die ersten 4 Stacks bestehen jeweils aus 300 Zellen, für den fünften Stack kann die Zellzahl angepasst werden, um eine optimale Gasausnutzung bei identischer Stromentnahme zu erzielen. Der Unterschied zu dem in Abschnitt 4.3.4 beschriebenen Fall liegt darin, dass die Brenngasmenge am Eintritt von Stack 5 viermal höher ist und dadurch der Gasausnutzungsgrad bei gleicher Stromentnahme und Anpassung der Zellzahl höher gewählt werden kann.

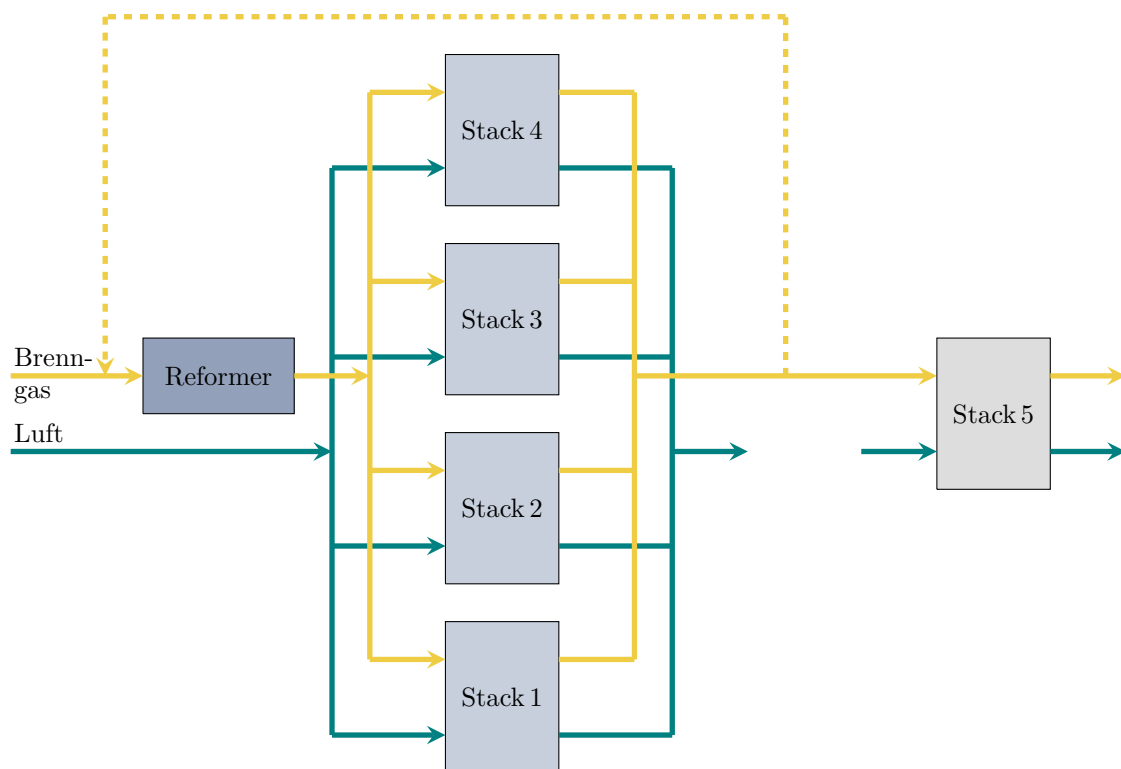


Abbildung 4.22: Parallel gasseitige Durchströmung von 4 Stacks mit 1 nachgeschalteten seriellen Stack und der Option einer Anodenabgasrezirkulation

Untersucht man das System ohne Anodenabgasrezirkulation, ergibt sich das Ergebnis nach Abbildung 4.23. Wird in allen Stacks der gleiche Strom entnommen, kann über eine Variation der Zellzahl die Gasausnutzung des Systems beeinflusst werden. Bei einer steigenden Zellzahl in Stack 5 steigt auch der Gasausnutzungsgrad in diesem an (Abb. 4.23 rechts). Dadurch ergibt sich sowohl eine zunehmende Leistung als auch ein zunehmender AC-Wirkungsgrad (Abb. 4.23 links).

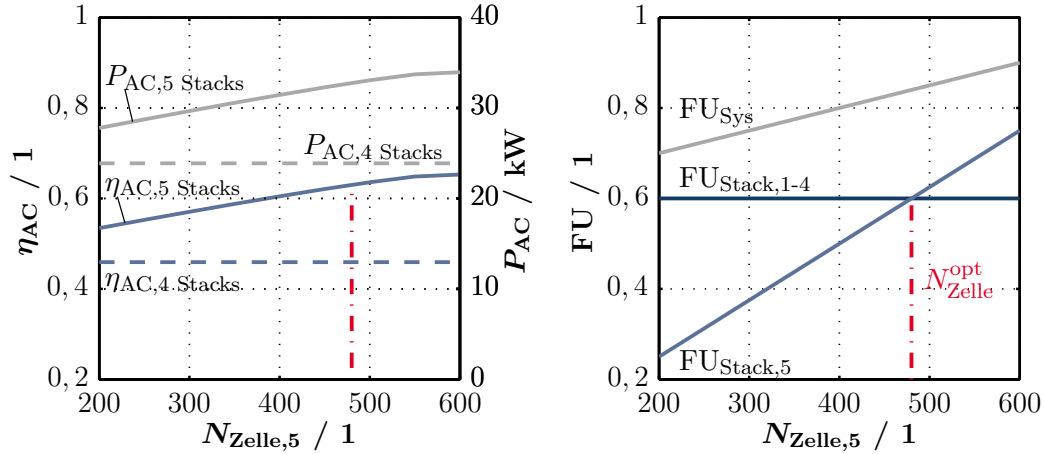


Abbildung 4.23: Ergebnis des Systems mit 4 gasseitig parallel durchströmten Stacks, die anschließend einen fünften Stack seriell durchströmen, bei einer Gasausnutzung der ersten vier Stacks von 60 %

Im Vergleich zur reinen parallelen Durchströmung ergibt sich für einen Gasausnutzungsgrad aller Stacks von 60 % eine deutliche Steigerung des elektrischen Wirkungsgrads um 17 Prozentpunkte auf 63 %. Bei der parallelen Durchströmung der Stacks mit Anodenabgasrezirkulation (ohne nachgeschalteten Stack) ergibt sich ebenfalls ein maximaler elektrischer Wirkungsgrad von nahezu 63 %. Das bedeutet, dass das hier vorgestellte Konzept eine gute Alternative zum System mit Anodenabgasrezirkulation bietet. Es ist allerdings zu beachten, dass die Systemkosten durch den zusätzlich benötigten Stack ansteigen.

Alternativ kann zusätzlich ein Teil des Anodenabgases der ersten 4 Stacks rezirkuliert werden und der andere Teil einem fünften Stack zugeführt werden. Es ist eine hohe Rezirkulationsrate erforderlich, um genügend Wasser in den ersten 4 Stacks zur Verfügung zu stellen und ein $O/C > 2$ sicher zu stellen (Abb. 4.24 links). Gleichzeitig sinkt die Zellspannung im fünften Stack durch den hohen Wasseranteil am Stackeintritt (Abb. 4.24 rechts). Erst oberhalb einer Rezirkulationsrate von 62 % ist das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff $O/C > 2$. Dies entspricht einer Zellzahl von 175 Zellen im fünften Stack. Die produzierte elektrische Leistung ist durch die geringere Zellzahl niedriger. Der fünfte Stack dient in erster Linie der Erhöhung des elektrischen Wirkungsgrades. Hierfür kann ein Maximum von 65 % bei einer Gasausnutzung des Gesamtsystems von 92,2 % erreicht werden. Eine weitere Erhöhung der Rezirkulati-

onsrate ist wenig sinnvoll, da die Zellspannung von Stack 5 in diesem Punkt mit 0,7 V bereits sehr niedrig ist.

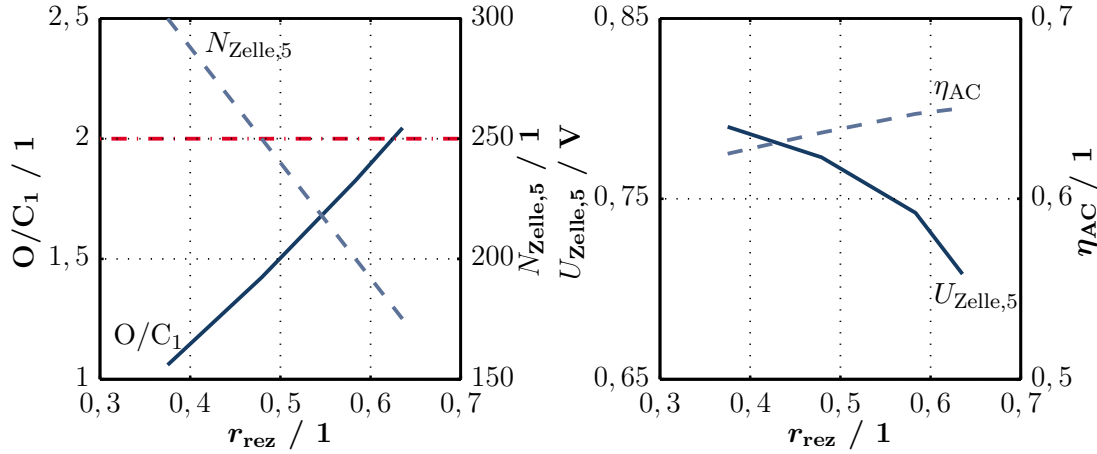


Abbildung 4.24: Ergebnis des Systems mit 4 gasseitig parallel durchströmten Stacks mit Anodenabgasrezirkulation, die anschließend einen fünften Stack seriell durchströmen, bei einer Gasausnutzung aller Stacks von 60 %

In Tabelle 4.1 ist eine Übersicht über die in diesem Abschnitt vorgestellte Kombination der Konzepte gezeigt.

Tabelle 4.1: Übersicht der Konzepte mit dem jeweiligen elektrischen Wirkungsgrad, der elektrischen Gesamtleistung und der Leistung pro Zelle

Konzept	η_{AC}	P_{AC}	P_{AC}/N_{Zelle}
4 Stacks parallel	46 %	24 kW	20 W
4 Stacks parallel, 1 Stack seriell	63 %	33 kW	20 W
4 Stacks parallel + Rezirkulation	63 %	23 kW	19 W
4 Stacks parallel, 1 Stack seriell + Rezirkulation	65 %	25 kW	18 W

4.4 Konzeptvergleich unter Betrachtung des maximalen elektrischen Wirkungsgrades

Die vorgestellten Konzepte werden nun unter Berücksichtigung der Betriebsbedingungen für die Temperatur und den Gas- und Luftausnutzungsgrad hinsichtlich ihres maximal möglichen AC-Wirkungsgrades und der AC-Leistung miteinander verglichen. Um einen möglichst hohen elektrischen Wirkungsgrad zu erreichen, gibt es verschiedene Stellgrößen. Für einen hohen DC-Wirkungsgrad ist es zunächst wichtig, eine hohe Stacktemperatur und damit verbunden eine hohe Zellspannung zu erreichen. Dies kann durch eine Reduktion des Luftvolumenstromes erreicht werden. Um zusätzlich einen hohen AC-Wirkungsgrad zu erzielen, müssen die Druckverluste durch eine geeignete Auslegung der Rohrleitungen und eine geringe Luftzufuhr gering bleiben. Das Ergebnis für den maximalen Wirkungsgrad bei den einzelnen Verschaltungsmöglichkeiten ist in den Abbildungen 4.25 und 4.26 dargestellt. In beiden Abbildungen ist in der obersten Darstellung jeweils der Basisfall für die einzelnen Möglichkeiten der Zufuhr von Gas und Luft gezeigt. Für die parallele Gas- und Luftzufuhr erreicht man einen niedrigen Wirkungsgrad aufgrund der geringen Gasausnutzung.

Führt man bei weiterhin paralleler Luftzufuhr das Gas seriell zu, so kann der Wirkungsgrad von 46,3 % auf 55,9 % gesteigert werden. Eine serielle Luftführung verringert den Wirkungsgrad wiederum um 2,5 Prozentpunkte, da durch die hohe Luftmenge, die zur Kühlung des zweiten Stacks erforderlich ist, die Gebläseleistung stark ansteigt. Aus diesem Grund wird die Kombination einer parallelen Gasführung und einer seriellen Luftzufuhr nicht betrachtet. Der Wirkungsgrad würde in diesem Fall noch niedriger als bei der parallelen Basisvariante mit 46,3 % liegen. Die Leistung der Stackverschaltung ist für die parallele Zufuhr von Gas und Luft mit 12 kW am größten. Für die serielle Gaszufuhr sinkt sie um 400 W durch die höhere Gebläseleistung und den höheren Wasseranteil. Bei der seriellen Zufuhr von Luft sinkt die Leistung schließlich auf 11,1 kW.

In Abbildung 4.25 ist im zweitobersten Bild der Einfluss einer Rezirkulation von Anodenabgas dargestellt. Im linken Teil der Abbildung sieht man für die parallele Gas- und Luftzufuhr die Steigerung des elektrischen Wirkungsgrades auf 58,8 %. Bei dem Konzept der seriellen Gaszufuhr enthält das Anodenabgas bereits weniger Brenngas durch die hohe Gasausnutzung. Dennoch kann durch eine Anodenabgasrezirkulation der Wirkungsgrad auf 62,6 % erhöht werden und damit auch auf eine externe Zufuhr

von Wasser verzichtet werden. Für dieses Konzept ist es wichtig zu beachten, dass es durch die geringere Zufuhr von brennbaren Bestandteilen in den Nachbrenner nicht zu thermisch negativen Auswirkungen auf das System kommt und dadurch die Wärmeübertrager die Fluide weniger stark aufheizen können. Für beide Konzepte liegt die elektrische AC-Leistung zwischen 11 - 11,5 kW. Damit ist sie etwa 1 kW niedriger als im Basisfall. Dies liegt an der geringeren Zellspannung durch den gesteigerten Wasseranteil. Da die serielle Zufuhr von Luft bereits niedrige Wirkungsgrade mit sich bringt, wurde für dieses Konzept keine Rezirkulation des Anodenabgases betrachtet.

Die Untersuchung der Rezirkulation von Kathodenluft wurde ebenfalls nicht verfolgt, da die Verfügbarkeit von Rezirkulationsgebläsen noch nicht zu akzeptablen Preisen gegeben ist und sich der Vorteil nur aufgrund thermischer Faktoren durch eine kleinere Dimensionierung des Wärmeübertragers für die Vorwärmung ergeben würde. Zum heutigen Stand ist es daher einfacher, den Wärmeübertrager geeignet auszugestalten.

Eine weitere Möglichkeit, den Wirkungsgrad zu erhöhen, besteht theoretisch darin, dass zwischen den Stacks Gas oder Luft eingedüst wird. Dieses Konzept zu untersuchen ist nur bei der seriellen Zufuhr von Gas sinnvoll. Der Wirkungsgrad kann hierdurch, wie bereits in Zusammenhang mit Abbildung 4.20 erläutert, nicht gesteigert werden. Der Gasausnutzungsgrad des ersten Stacks kann durch die Eindüsung von Zusatzgas zunehmen, wodurch im ersten Stack mehr Brenngas umgesetzt wird und der Wassergehalt zunimmt. Durch den erhöhten Wasseranteil sinkt ebenfalls die Leistung im zweiten Stack. Dies führt dazu, dass keine Steigerung des Wirkungsgrades erreicht werden kann.

Für die Zwischenkühlung der Fluide zwischen den Stacks wurden mehrere Fälle betrachtet. Bei der parallelen Zufuhr von Luft und der seriellen Zufuhr von Gas ist der Einfluss einer Zwischenkühlung marginal, da die Verringerung der Gaszufuhr in Stack 2 die Gebläseleistung nur geringfügig senkt. Die Kühlung erfolgt für beide Stacks über zwei getrennte Luftströme. Allerdings kann durch das Senken der Eintrittstemperatur der Kathodenluft die serielle Durchströmung von Luft wieder attraktiv werden. Hierbei erreicht man eine Steigerung des elektrischen Wirkungsgrades auf 55 % beziehungsweise bei zusätzlicher Kühlung des Anodenabgases eine Steigerung auf 55,3 %. Dies entspricht einem Anstieg von etwa 2 Prozentpunkten im Vergleich zur seriellen Basisvariante. Wenn die AU in Stack 1 zu hoch wird, steigt die Temperatur im zweiten Stack zu stark an. Aus diesem Grund hat die Zwischenkühlung für Luft einen großen Einfluss.

4.4 Konzeptvergleich unter Betrachtung des maximalen elektrischen Wirkungsgrades

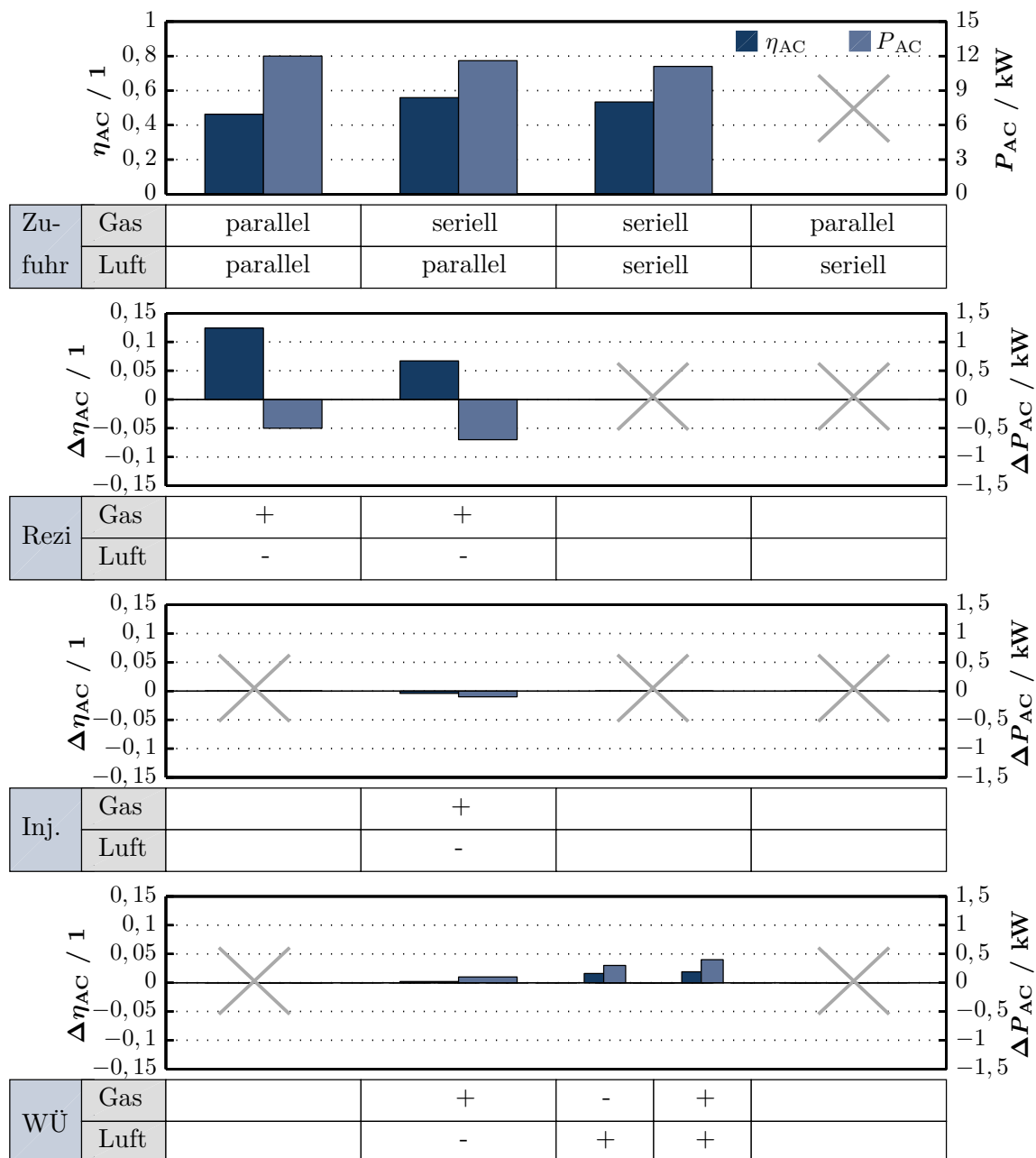


Abbildung 4.25: Vergleich der Verschaltungen mit den verschiedenen Eingriffsmöglichkeiten für das Erreichen eines maximalen Wirkungsgrades innerhalb der Betriebsbedingungen. Die durch ein Kreuz gekennzeichneten Verschaltungen wurden nicht betrachtet, da sie entweder nicht sinnvoll sind oder keine Steigerung des Wirkungsgrades im Vergleich ohne Eingriff zu erwarten ist.

In Abbildung 4.26 ist der Einfluss der Verringerung des Stroms in Stack 2 (mittlere Darstellung) und der Reduktion der Zellzahl im zweiten Stack (unten) dargestellt. Als Vergleich ist der Referenzfall der parallelen Durchströmung mit Gas und Luft abgebildet.

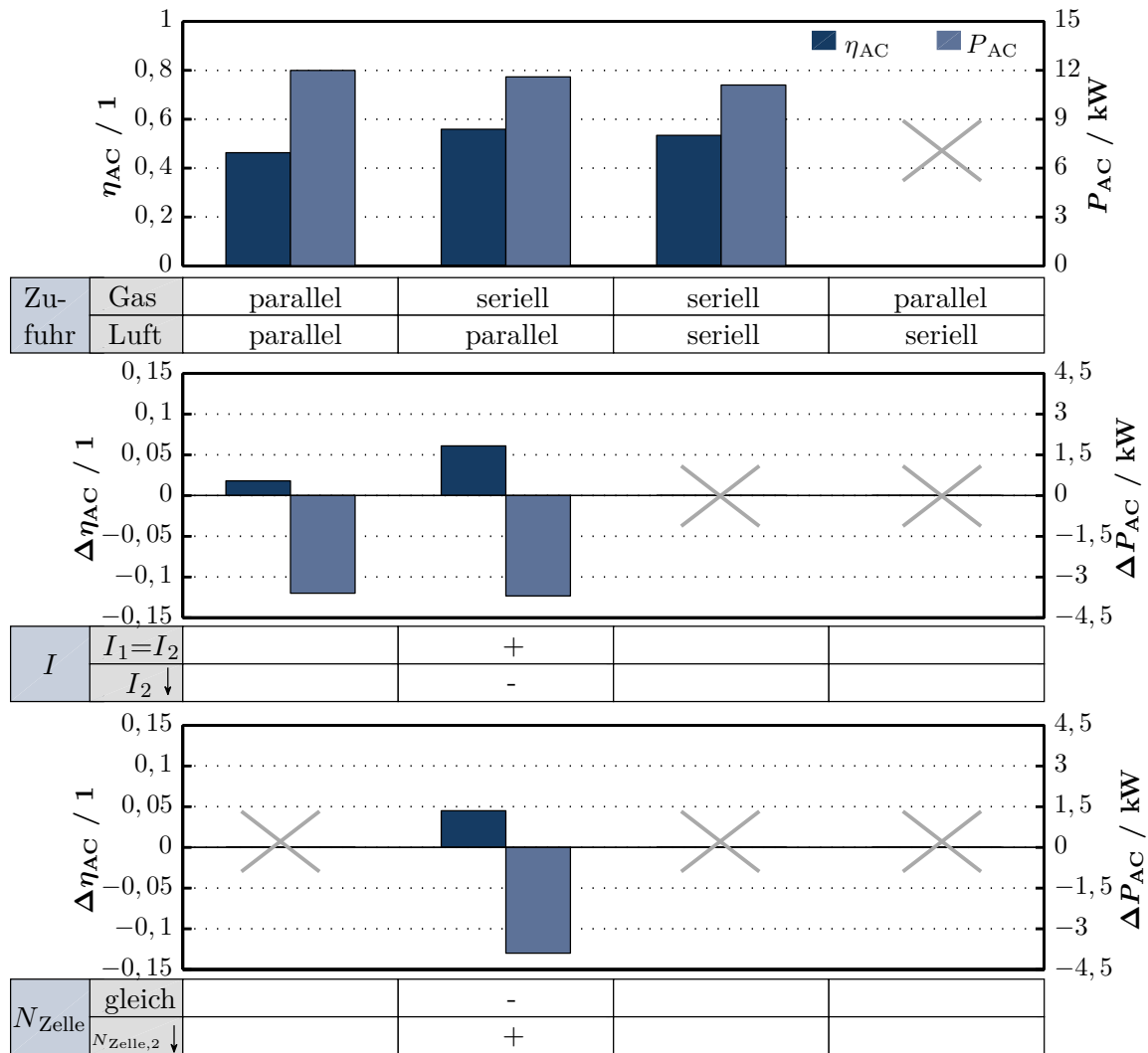


Abbildung 4.26: Vergleich der Verschaltungen für eine Variation des Stroms und der Zellzahl im zweiten Stack. Die durch ein Kreuz gekennzeichneten Verschaltungen wurden nicht betrachtet, da sie entweder nicht sinnvoll sind oder keine Steigerung des Wirkungsgrades im Vergleich ohne Eingriff zu erwarten ist.

Für die Untersuchung der Stromvariation wurde angenommen, dass ein Stack in Voll- last betrieben wird und der andere in Teillast bei der gleichen Stromentnahme wie der

zweite Stack im seriellen Fall. Der Wirkungsgrad ist sowohl für die geringere Stromentnahme (63,3 %) als auch für die niedrigere Zellzahl (61,7 %) im zweiten Stack sehr hoch. Wenn ein geringerer Strom entnommen wird, kann die Gasausnutzung in beiden Stacks höher sein. Durch diese Parameter ist jedoch die produzierte Leistung lediglich bei etwa 8 kW. Da zum momentanen Zeitpunkt die Preise für Stacks sehr hoch sind, ist ein Betrieb bei hoher Leistung zu bevorzugen.

4.5 Einflussparameter bei der parallelen Zufuhr von Brenngas

Für die bisherige Betrachtung des parallelen Konzeptes wurde angenommen, dass die Fluide gleichmäßig auf die Stacks verteilt werden und die Spannung der Stacks nicht zeitabhängig ist. Das bedeutet, dass keine Degradationsmechanismen betrachtet wurden. In diesem Abschnitt wird nun das Verhalten der Stacks bei einer Ungleichverteilung der Fluide betrachtet. Diese inhomogene Verteilung führt zu Temperaturschwankungen, weshalb eine Regelung unerlässlich ist. Daher wird untersucht, auf welche Stacktemperatur am besten geregelt werden kann. Des Weiteren wird der Einfluss der Degradation auf den elektrischen Wirkungsgrad der Stacks betrachtet.

4.5.1 Ungleichverteilung der Fluide

Für die Untersuchung der Ungleichverteilung des Gases und der Luft wurden die Werte, wie in Tabelle 4.2 dargestellt, festgelegt. Um schließlich alle aufgelisteten Möglichkeiten auszuwerten, wird zusätzlich die Standardabweichung der jeweiligen Ungleichverteilung S_{Gas} oder S_{Luft} berechnet. Die Standardabweichung beschreibt, wie weit die Werte um den Mittelwert streuen und kann nach Gleichung 4.16 für Gas und Luft berechnet werden.

$$S_{\text{Fluid}} = \sqrt{\frac{\sum (\varphi - \bar{\varphi})^2}{N_{\text{Stack}} - 1}} \quad (4.16)$$

Hierin beschreibt N_{Stack} die Anzahl an Stacks und φ den jeweiligen Anteil an Gas beziehungsweise Luft, der dem Stack zugeführt wird. $\bar{\varphi}$ ist der durchschnittliche Anteil des Fluides, der jedem Stack zugeführt wird. Bei der Verwendung von vier Stacks liegt er bei 25 %. Es gibt jeweils die Möglichkeit, dass kein Stack, ein Stack, zwei oder

drei Stacks sich durch eine Ungleichverteilung von Gas „schlechter“ verhalten. Ein „schlechtes“ Verhalten ist darauf bezogen, dass diesem Stack weniger Gas zugeführt und das restliche Gas gleichmäßig auf die anderen drei Stacks aufgeteilt wird. Analog verhält es sich für die anderen Betrachtungsfälle. Solch eine Ungleichverteilung der Fluide kann beispielsweise dadurch zustande kommen, dass die Rohrleitungen der Stacks nicht exakt gleich lang sind oder die Strömungskanäle ungleich gefertigt wurden. Des Weiteren können Kohlenstoffablagerungen im Stack zu einem Anstieg des Druckverlustes und damit zu einer inhomogenen Verteilung führen. Die Druckverluste weichen für die betrachteten Fälle 0,4 - 1,4 mbar vom Zustand der Gleichverteilung ab. Zusätzlich haben die großen Temperaturunterschiede einen Einfluss auf die Stoffwerte und die berechneten Druckverluste.

Tabelle 4.2: Anteil des Brenngas- beziehungsweise Luftstromes für die Ungleichverteilung

Anzahl „schlechter“ Stacks	Anteil des Fluidstromes				Standard- abweichung $S_{\text{Gas}}, S_{\text{Luft}}$
	Stack 1	Stack 2	Stack 3	Stack 4	
0	0,25	0,25	0,25	0,25	0
1	0,225	0,258	0,258	0,258	0,017
	0,2	0,267	0,267	0,267	0,033
2	0,225	0,225	0,275	0,275	0,029
	0,2	0,225	0,288	0,288	0,044
	0,2	0,2	0,3	0,3	0,058
3	0,225	0,225	0,225	0,325	0,05
	0,2	0,225	0,225	0,35	0,068
	0,2	0,2	0,225	0,375	0,084
	0,2	0,2	0,2	0,4	0,1

Das eintretende Gas wird bei einer Temperatur von 600 °C zugeführt, die eintretende Luft bei 690 °C. Die Zusammensetzung des Gases wurde an dieser Stelle aus Labor-messungen entnommen und entspricht Reformatgas mit einem Methananteil von 19 %. Dadurch findet eine zusätzliche interne Kühlung der Stacks statt.

Ungleichverteilung von Brenngas

Mit den in Tabelle 4.2 genannten Werten für die Ungleichverteilung wird zunächst die inhomogene Verteilung des Brenngasvolumenstroms untersucht. Für diesen Fall wurde angenommen, dass die Luft jeweils gleichmäßig auf die Stacks aufgeteilt wird. Abbildung 4.27 zeigt das Ergebnis für die Stacktemperatur (links unten), den elektrischen DC-Wirkungsgrad (links oben), den Gasausnutzungsgrad der Stacks (rechts oben) und die mittlere Konzentration am Ausgang der Anode (rechts unten). Die eingezeichneten Fehlerbalken beziehen sich jeweils auf den minimalen beziehungsweise maximalen Wert der Berechnungsgröße. Zum Beispiel ist der dargestellte Mittelwert der Stacktemperatur bei einem Verhalten von drei „schlechten“ Stacks ($S_{\text{Gas}}=0,1$) $742,5^{\circ}\text{C}$. Der Stack mit der höchsten Temperatur liegt bei $774,2^{\circ}\text{C}$ und der mit der geringsten Temperatur lediglich bei 645°C . Die Werte für $S_{\text{Gas}} = 0$ beschreiben den Zustand, wenn die Fluide gleichmäßig auf die vier Stacks aufgeteilt werden. Man befindet sich in diesem Fall bei einer Temperatur von 720°C , einem elektrischen DC-Wirkungsgrad von $47,8\%$ bei $\text{FU}_{\text{Stack}} = 65\%$. Der Wirkungsgrad kann durch die Integration einer Anodenabgasrezirkulation weiter gesteigert werden. Damit ließe sich der Vergleich der charakteristischen Kenngrößen in Abhängigkeit der Einflussparameter nicht mehr unabhängig voneinander betrachten, da mehr Wechselwirkungen auftreten. Daher erfolgt die Betrachtung hier ohne eine Anodenabgasrezirkulation. Der Mittelwert der Stacktemperatur steigt durch die ungleichmäßige Verteilung um bis zu $22,5\text{ K}$ an. Die Temperaturen der Einzelstacks liegen aufgrund der sich einstellenden unterschiedlichen Gasausnutzungsgrade in den Stacks (Abb. 4.27 rechts oben) in einem Bereich von $645 - 774,2^{\circ}\text{C}$. Allgemein nimmt durch die Ungleichverteilung der elektrische Wirkungsgrad der Stackverschaltung ab.

Die Brenngasmenge, die den vier Stacks in Summe zugeführt wird, ist zwar in allen Fällen identisch, allerdings schwankt die elektrische Leistung insgesamt bis zu $3,5\%$ aufgrund der Zellspannung, die sich bei den unterschiedlichen Konzentrationen und Temperaturen ergibt. Bei den Ausgangskonzentrationen der Stacks sieht man im Mittelwert nur minimale Schwankungen. Die Konzentrationen der einzelnen Stacks sind hier nicht grafisch dargestellt. In den einzelnen Stacks variiert aufgrund des erhöhten Brennstoffumsatzes die Konzentration von Wasserstoff am Ausgang zwischen 7 und 29% . Gekoppelt daran ändert sich auch die Konzentration von Wasser zwischen 37 und 60% am Ausgang.

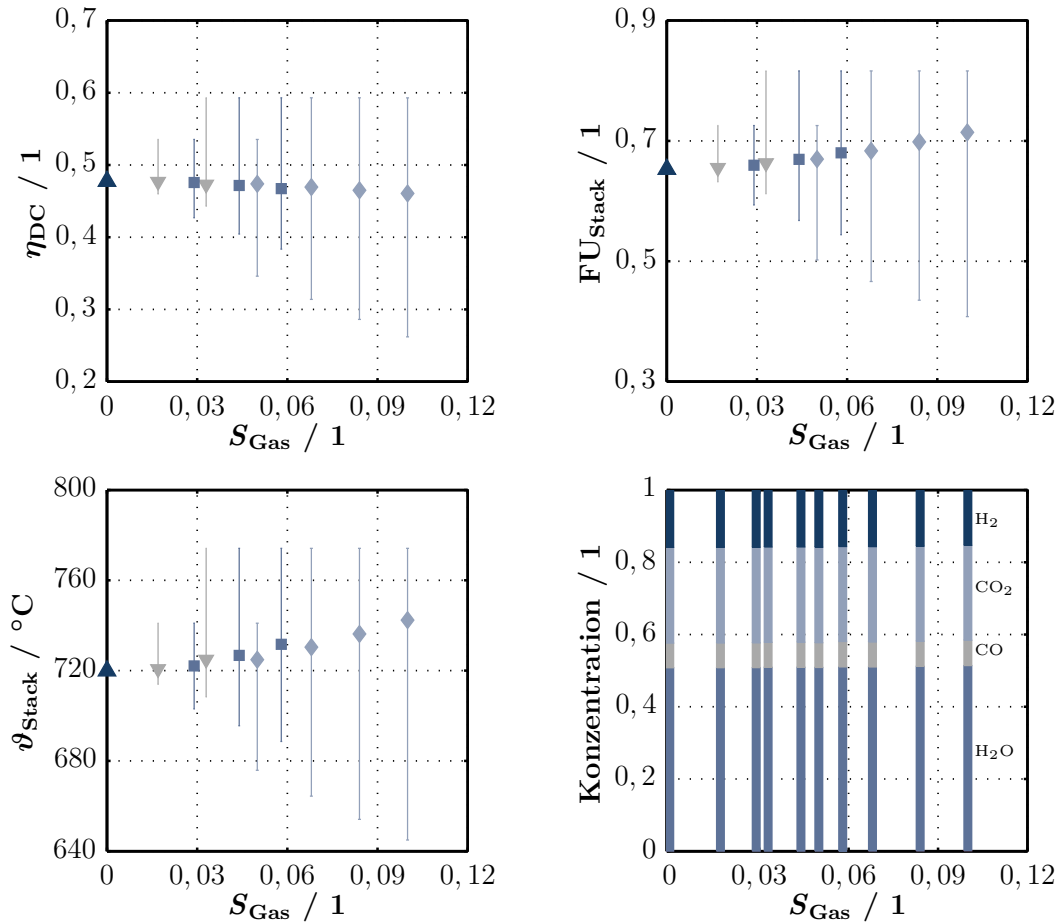


Abbildung 4.27: Einfluss auf die Temperatur (links unten), die Konzentration (rechts unten), den elektrischen Wirkungsgrad (links oben) und die FU (rechts oben) bei einer Ungleichverteilung des zugeführten Brenngasstroms

Ungleichverteilung der Luft

In Abbildung 4.28 wird nun für eine gleichmäßige Verteilung des Gases ($S_{\text{Gas}} = 0$) der Einfluss einer Ungleichverteilung der Luft untersucht. Hierbei gelten für die Standardabweichung der Ungleichverteilung von Luft S_{Luft} die Werte aus Tabelle 4.2. Das Minimum der Temperatur der Einzelstacks liegt bei einer homogenen Gasverteilung bei 711°C , das Maximum bei 725°C . Durch die identische Stromentnahme der Stackes und den geringeren Anteil an Sauerstoff sind die Luftnutzungsgrade der Stackes verschieden. Im Durchschnitt steigt die AU lediglich um 3 Prozentpunkte an, wobei das Maximum für den gewählten Betriebszustand bei einem Wert von 44,6% liegt. Das

Maximum der AU entspricht der minimalen Luftzufuhr und somit der maximalen Stacktemperatur in diesem Punkt.

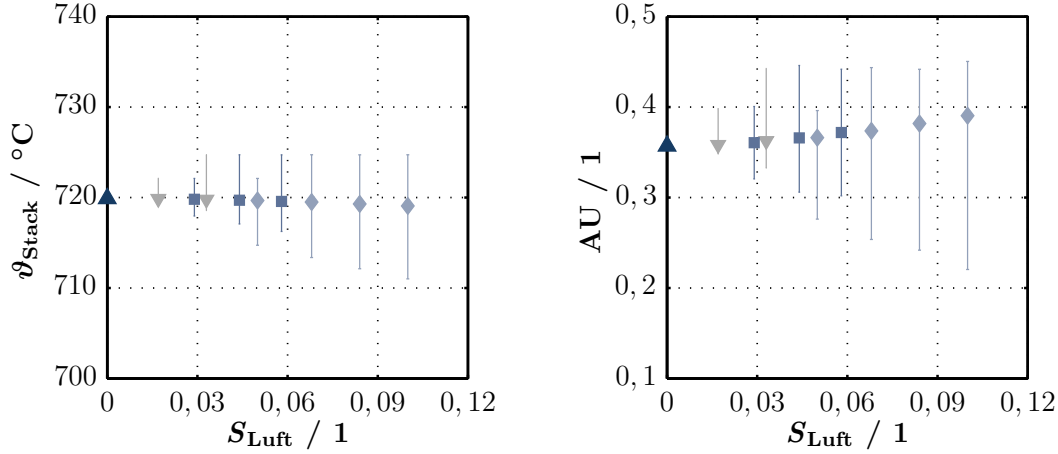


Abbildung 4.28: Einfluss auf die Temperatur (links) und die AU (rechts) bei einer Ungleichverteilung des Zuluftstroms

Im Gegensatz zur Ungleichverteilung von Gas, bei der sich unmittelbar eine Auswirkung auf die Reformierungskühlung ergibt und dadurch große Temperaturschwankungen auftreten, ist der Einfluss bei einer Ungleichverteilung der Luft marginal. Durch den hohen Methananteil findet eine zusätzliche Kühlung aufgrund der endothermen Reformierung statt. Dadurch ändert sich die Temperatur bei einer Variation des Luftnutzungsgrades nur wenig. Erhöht man die Temperatur der Vorreformierung im Gegensatz hierzu auf 650°C , sinkt der Methananteil auf 5% und die Stacks werden signifikant wärmer. Senkt man den Luftnutzungsgrad für den Fall der homogenen Verteilung von Luft (S_{Luft}) auf 20%, erhält man beispielsweise in diesem Fall eine Variation der Stacktemperatur zwischen 770°C und 830°C .

Für den Betrieb ist daher stets darauf zu achten, dass dem Stack ein vorreformiertes Gasgemisch mit einem signifikanten Methananteil zugeführt wird, da dadurch bereits ein Großteil der Kühlung erfolgt und zusätzlich der Einfluss einer Ungleichverteilung der Luft geringer ist. Yuan [124] untersucht in seiner Arbeit die Ungleichverteilung von Gas und Luft entlang der Stackhöhe mit einem 2D-Modell, bei dem sowohl eine adiabate Randbedingung als auch eine konstante Temperatur angenommen wird. Er stellt heraus, dass für eine Ungleichverteilung des Luftstromes die Ungleichverteilung keinen signifikanten Einfluss auf die Stacktemperatur hat. Eine Ungleichverteilung

des Gases führt zu einer Änderung der Zellspannung von bis zu 13 %. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit.

Temperaturregelung der Verschaltungsvariante

Für eine Regelung der Stacktemperatur über die Variation der Kathodenluftzufuhr gibt es im Wesentlichen zwei Möglichkeiten. Entweder wird auf die mittlere Stacktemperatur T_{mittel} oder die maximale Stacktemperatur T_{max} geregelt. Nach dem Austreten der Fluide aus den Stacks werden die einzelnen Brenngasströme und Luftströme jeweils wieder gemischt. Die Temperatur dieses Mischungsvolumenstroms wird als mittlere Stacktemperatur T_{mittel} definiert, da sie das Temperaturniveau des Stacks am besten widerspiegelt. Bei der Regelung auf die maximal auftretende Stacktemperatur muss der Regler zunächst detektieren, welcher der vier Stacks die höchste Temperatur hat. Anschließend wird diese als Regelgröße T_{max} festgelegt und dementsprechend die Luftzufuhr angepasst. Abbildung 4.29 links zeigt das Ergebnis bei einer Regelung auf die mittlere Stacktemperatur auf 700 °C. Dies entspricht in diesem Fall auch dem Ergebnis der Regelung auf eine maximale Stacktemperatur von 720 °C.

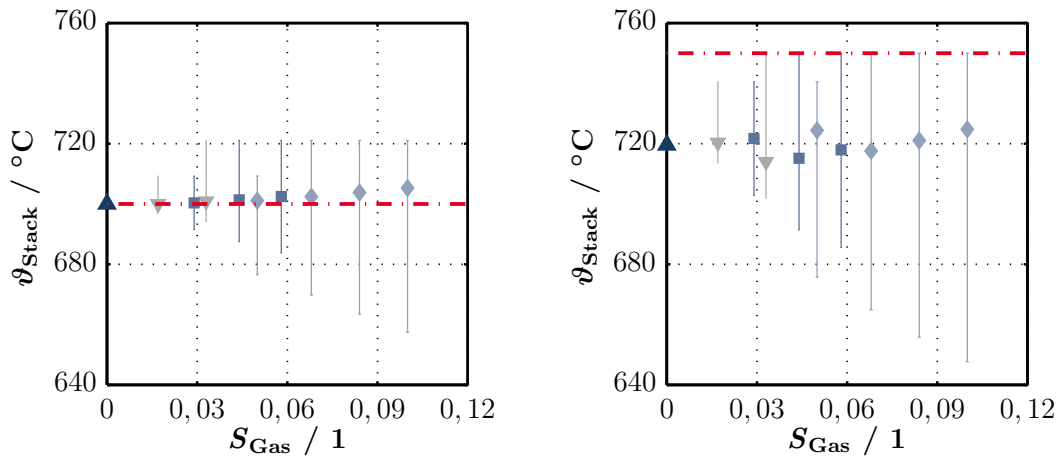


Abbildung 4.29: Verhalten der Stacktemperatur bei einer Regelung auf die mittlere Temperatur von 700 °C (links) und eine maximale Temperatur von 750 °C (rechts)

In der linken Darstellung sieht man, dass die mittlere Stacktemperatur nahezu konstant gehalten werden kann und lediglich für hohe S_{Gas} um 5 K abweicht. In diesem Fall ist der minimale Wert des Luftnutzungsgrades mit $AU = 10 \%$ erreicht und der

Luftstrom kann nicht weiter erhöht werden. Der Regler ist so realisiert, dass er nur bei einer Überschreitung des Sollwertes regelt. Erhöht man den Sollwert für die mittlere Temperatur auf 750°C , bleibt daher der Regler aus, da die mittlere Temperatur lediglich bei 720°C liegt. Dadurch liegen einzelne Stacktemperaturen bei $773,2^{\circ}\text{C}$ und es ist wichtig, auch die maximale Stacktemperatur zu überwachen. Im rechten Teil der Abbildung wurde auf eine maximale Stacktemperatur von 750°C geregelt. Für die Regelung auf die maximale Stacktemperatur sieht man, dass der Sollwert immer eingehalten werden kann. Zusätzlich wird jeweils beim ersten Betrachtungsfall einer Ungleichverteilung (bei $S_{\text{Gas}} = 0,017$ beziehungsweise $0,029$ und $0,05$) die Solltemperatur nie erreicht und daher liegt die mittlere Stacktemperatur höher. Die Schwankungen der einzelnen Temperaturen sind sehr hoch - bis zu 100 K für $S_{\text{Gas}} = 0,1$. Eine weitere Beobachtung ist, dass für das Verhalten bei Verwendung von einem oder zwei „schlechten“ Stacks zwar die Temperaturspreizung größer wird, jedoch der minimale Wert der Stacktemperatur bei einer höheren Systemtemperatur größer ist. Bei der Verwendung von drei „schlechten“ Stacks ist die minimale Temperatur in der rechten Darstellung von Abbildung 4.29 niedriger als die in der linken. Die Begründung hierfür soll im Folgenden erläutert werden. Das hier eingesetzte Reformat enthält 19% Methan. Dadurch findet eine starke Kühlung durch die endotherme Reformierung in den Stacks statt. Wird nun ein Stack mit mehr Gas versorgt, wird diesem mehr Methan zugeführt und dadurch erfolgt eine höhere Kühlung durch die endotherme Reformierung. Versucht man durch eine Anpassung der Luftzufuhr die Temperatur zu regeln, wird dieser Stack bei einer Regelung auf eine höhere Stacktemperatur durch die geringere Luftzufuhr noch kälter. Der Grund liegt darin, dass die zugeführte Luft in diesem Fall als Wärmequelle für den betrachteten Stack wirkt. Wird durch die Regelung eine geringere Menge an Luft zugeführt, kann der Kühleffekt durch die Reformierung nicht kompensiert werden und die Temperatur sinkt. Vermindert man den Anteil an Methan im Reformatgas, so kann die beschriebene Kühlung im letzten Stack unterbunden werden.

Für die Regelung der Stacks wäre eine Kombination der beiden Regelungskonzepte eine gute Alternative. Man definiert einen Sollwert für die maximale Stacktemperatur und einen für die mittlere. Solange die Stacktemperatur oberhalb des Sollwertes der maximalen Stacktemperatur ist, wird die maximal auftretende Stacktemperatur identifiziert und auf diese geregelt. Wenn die maximale Temperatur unterhalb ihres Sollwertes ist und die mittlere Temperatur weiterhin oberhalb ihres Sollwertes liegt, wird auf die mittlere Stacktemperatur geregelt.

Die Stacks verhalten sich stark unterschiedlich bei einer Ungleichverteilung des Gases. Allerdings unterscheiden sich die Werte der mittleren Temperatur, Gaskonzentration etc. nach dem Mischen aller vier Gasströme nur unwesentlich, weshalb das Verhalten auf das Gesamtsystem vernachlässigbar ist.

Nojonen et al. [125] untersuchen in ihrer Arbeit die Durchströmung mehrerer Stacks, die jeweils einen unterschiedlichen Widerstand besitzen und sich daher unterschiedlich in Abhängigkeit der Zeit verhalten. Es wird auf die maximale Temperatur der Stacks unter Berücksichtigung des maximalen Temperaturgradienten über den Stack geregelt. Sie stellen heraus, dass es bei der Stackherstellung wichtig ist, eine einheitliche Stackqualität zu erreichen, um eine Ungleichverteilung der Fluide zu vermeiden.

4.5.2 Einfluss der Degradation auf die Lebensdauer der Stacks

Degradationsmechanismen

Die Degradation beschreibt die Leistungsminderung aufgrund der Alterung der Zellen. Hierfür gibt es verschiedene Gründe und Mechanismen, die zugrunde gelegt werden können. Diese sind im Folgenden basierend auf O'Hayre et al. [15] vorgestellt. Alle Komponenten wie Elektrolyt, Anode, Kathode und Interkonnektor können im Laufe der Zeit degradieren. Bei YSZ-basierten Elektrolyten nimmt die ionische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit ab. Der Grund hierfür liegt in der Zusammensetzung von Y_2O_3 , das bei Betriebstemperatur zweiphasig vorliegt. Zudem wirken die Bildung von Widerstandsschichten an Korngrenzen und das Wachstum von Schichten leitfähigkeitsmindernd.

Für die Anode wird meist das Cermet-Material Ni/YSZ eingesetzt. Das Verhalten der Anode wird im Wesentlichen von der Größe und Verteilung der Nickel- und YSZ-Phase, sowie der Porosität und Oberfläche als auch der Vernetzung der Nickelpartikel bestimmt. Ein weiterer Einflussfaktor ist die Größe der Dreiphasengrenze.

Für die Kathode findet häufig LSM-YSZ Einsatz. Hier tritt Degradation zum einen durch Oxidation des Materials an der Grenzfläche zum Elektrolyt und zum anderen durch Sekundärreaktionen auf. Durch die Reaktion an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt bilden sich die schlecht leitfähigen Produkte $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und

SrZrO_3 . Als Folge erhöhen sich der Zellwiderstand und die Aktivierungsspannungsverluste. Die Degradation der Kathode kann durch eine Limitierung der Stacktemperatur minimiert werden.

Bei den Interkonnektoren hängt die Degradation vom eingesetzten Material ab. Chrombasierte Interkonnektoren degradieren hauptsächlich durch Chromverdampfung. Dieser Effekt tritt bei hohen Temperaturen in oxidierenden Umgebungen, das bedeutet an der Kathode, auf. Zunächst ist diese Chromschicht nützlich, da sie gegen eine weitere Korrosion schützt. Wird die Temperatur jedoch weiter erhöht, können Cr_2O_3 oder $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ verdampfen und schrittweise reduziert werden. An der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt setzen sich diese dann ab und blockieren die Dreiphasengrenze an der Grenzfläche zwischen LSM, YSZ und Gas. Letztenendes führen sie zu einer verminderten Kathodenaktivität. Der Hauptmechanismus bei LaCrO_3 -basierten Interkonnektoren resultiert aus der niedrigen Leitfähigkeit des Interkonnektormaterials, die zu thermischen Gradienten im Stack führen kann. Da der Interkonnektor sowohl mit der Anode als auch mit der Kathode verbunden ist, wird er sowohl in oxidierender als auch reduzierender Atmosphäre betrieben. Dies führt zu einem unterschiedlichen Ausdehnungsverhalten, wodurch thermische Spannungen resultieren.

Berechnung der Degradationsrate

Sowohl die Zellspannung als auch das Degradationsverhalten der Zelle sind temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur erhöht sich sowohl die Zellspannung und damit die elektrische Leistung der Zelle als auch die Degradationsrate. Dieses Verhalten ist bei der Auswahl der Betriebsstrategie zu berücksichtigen. Es besteht der Zielkonflikt zwischen langer Lebensdauer und hoher Leistung. Man kann zum Beispiel einen Stack bei einer Temperatur von 800°C nur etwa 40.000 h betreiben, wohingegen bei einer niedrigeren Temperatur von 750°C das System 60.000 h betrieben werden kann (vgl. Abb. 4.30). Damit ergibt sich für den letztgenannten Betrieb eine höhere Lebensdauer bei niedrigerer Leistung. Für die Berechnung der Degradationsrate wird eine zeitabhängige Degradation in Abhängigkeit der Temperatur nach Blum et al. [126] und Haart et al. [127] verwendet. Sie geben bei einer Stacktemperatur von 700°C einen Wert von 1 %/1000 h und bei 800°C von 2,2 %/1000 h an. Für die Degradationsrate r_{deg} wird mit Hilfe dieser Daten Gleichung 4.17 aufgestellt, die den zeitabhängigen Zusammenhang zwischen Degradationsrate und Temperatur T_{Stack} wiedergibt. Da nur

zwei Punkte vorhanden sind, wurde die Annahme eines linearen Verlaufs getroffen.

$$r_{\text{deg}} = m \cdot T_{\text{Stack}} + d \quad (4.17)$$

Die Parameter für die Koeffizienten d und m sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Für die degradierte Zellspannung $U_{\text{Zelle}}^{\text{deg}}$ folgt damit Gleichung 4.18. Die in dieser Gleichung eingesetzte Zeit t bezieht sich auf die Zeit, in der der Stack unter Vollast betrieben wird und die damit zur Degradation der Zellen führt.

$$U_{\text{Zelle}}^{\text{deg}} = U_{\text{Zelle}} \cdot (1 - r_{\text{deg}} \cdot t) \quad (4.18)$$

In Abbildung 4.30 ist die temperaturabhängige Degradationsrate dargestellt. Die von Blum et al. [126] und Haart et al. [127] im Jahr 2011 gemessenen Degradationsraten von 1 %/1000 h und 2,2 %/1000 h liegen über den heute erreichten Degradationsraten. Für die Bewertung werden daher zusätzlich zwei Szenarien mit 50 beziehungsweise 75 % niedrigerer Degradationsrate als die von Blum et al. [126] und Haart et al. [127] gemessenen Daten betrachtet.

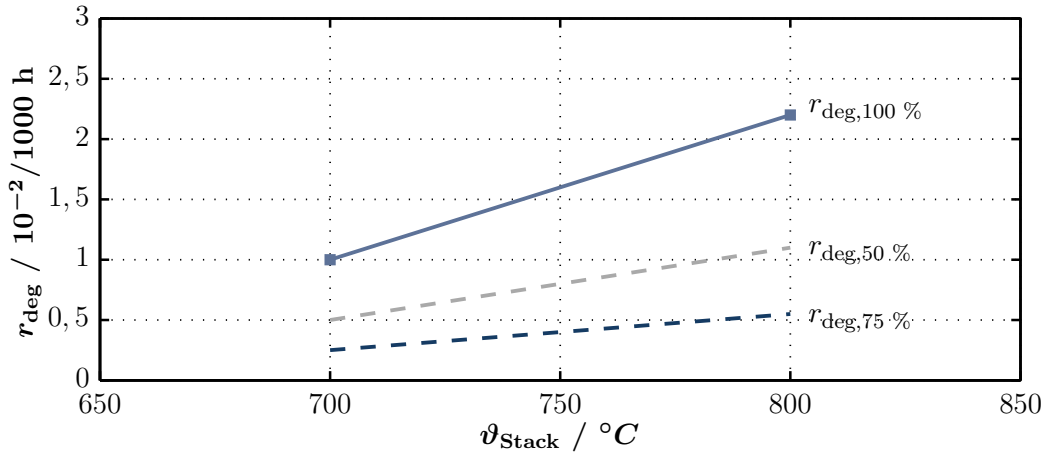


Abbildung 4.30: Degradationsrate in Abhängigkeit der Temperatur

Abbildung 4.31 zeigt das Ergebnis für die Spannungsdegradation bei konstanter Stacktemperatur. Im linken Diagramm ist für die drei oben beschriebenen Fälle bei einer Stacktemperatur von 700 °C der Spannungsabfall über der Zeit dargestellt. Als *end-of-life* Zustand wird eine Spannungsabnahme von 30 % angenommen, was einer Zellspan-

nung von 600 mV entspricht. Beim Standardfall der Degradation wird das Kriterium für die Spannung von 0,6 V bereits nach 29.000 Stunden erreicht.

Wird eine Verbesserung der Degradationsrate um 50 % erzielt, kann das Erreichen der minimal zulässigen Spannung auf fast 60.000 h herausgezögert werden. Erreicht man sogar eine Reduktion der Degradationsrate um 75 %, kann die Lebensdauer auf 116.000 h verlängert werden. Eine Verringerung der Degradationsraten ist also unbedingt erforderlich, um eine lange Lebensdauer des Systems zu erreichen.

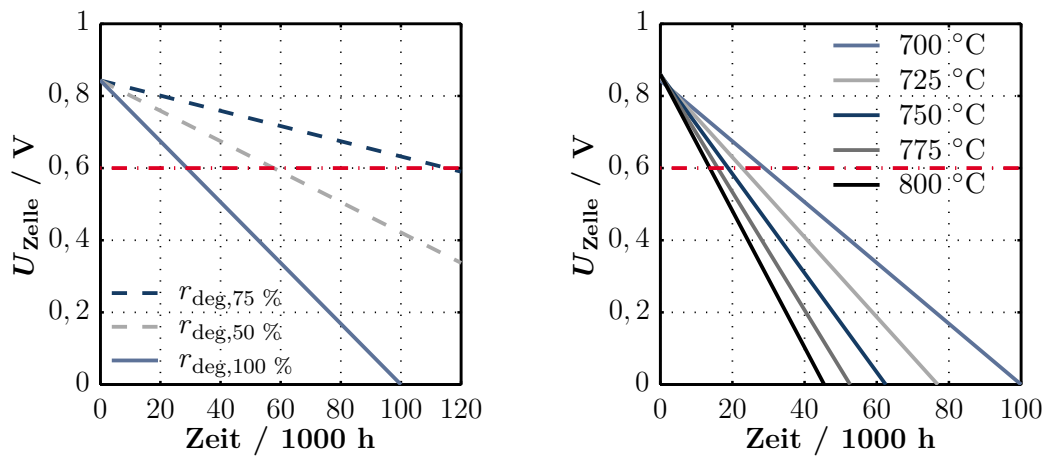


Abbildung 4.31: Zeitabhängige Degradation der Zellspannung, links für eine konstante Stacktemperatur von 700°C , rechts für verschiedene Temperaturen bei der Degradationsrate $r_{\text{deg}, 100\%}$

In der rechten Darstellung ist der Verlauf der Spannung für den Fall der Standarddegradation in Abhängigkeit verschiedener Temperaturen dargestellt. Desto höher die Temperatur ist, desto schneller erfolgt die Degradation. Betreibt man die Stacks beispielsweise bei einer Temperatur von 800°C , verkürzt sich die Lebensdauer auf 14.000 h. Diese Betrachtung berücksichtigt allerdings noch nicht den Effekt, dass die Temperatur des Stacks durch die Degradation weiter steigt. Es ist ein selbstverstärkender Effekt, da durch die niedrigere Zellspannung der Spannungsverlust ansteigt und dadurch mehr Wärme produziert wird. Zusätzlich ist die Degradationsrate bei höherer Temperatur größer, was zu einer verstärkten Degradation führt. Um diesen Einfluss der Temperatur zu betrachten, wird die Degradationsrate ins Simulationsmodell integriert.

Integration ins Systemmodell

Für die Implementierung in das Simulationsmodell wird das Stackmodell erweitert. Die Degradationsrate wird in jedem diskreten Element der Zelle in Abhängigkeit der Stacktemperatur und Zeit berechnet, sodass das dynamische Verhalten der Zellspannung abgebildet werden kann. Dies ist für einen Fall von drei Diskretisierungsschritten schematisch in Abbildung 4.32 dargestellt.

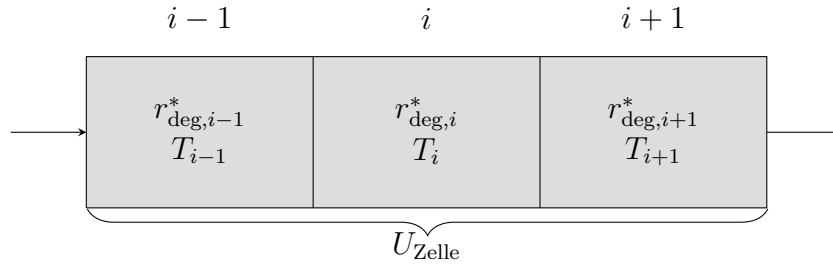


Abbildung 4.32: Schematische Darstellung für die Berechnung der Degradationsrate

Die Degradation wird im Wesentlichen durch die hohe Korrosionsrate der Interkonnektoren, die Degradation der Kathode bei geringer Betriebstemperatur und der Alterung der Anode aufgrund instabiler Betriebsbedingungen, wie beispielsweise leicht oxidierenden Bedingungen, verursacht [128]. Die Degradationsrate wird gleichermaßen in den Termen von Aktivierungs- und ohmschen Polarisationsverlust implementiert, da zur genauen Charakterisierung keine Impedanzmessung möglich war. Dies ist legitim, da analog zu Abschnitt 3.7.2 das Gesamtverhalten des Stacks unter Berücksichtigung der Summe der Verluste interessiert, um Änderungen der Zellspannung zu beurteilen.

Da die Degradationsrate in Gleichung 4.17 auf die Degradation der Zellspannung bezogen wird und nun die Berechnung bezogen auf den ohmschen und den Aktivierungsspannungsverlust erfolgen soll, wird eine modifizierte Degradationsrate r_{deg}^* benötigt (Gl. 4.21). Nach Einsetzen in die beiden Terme der Spannungsverluste aus Gleichung 3.64 und 3.68 folgen für die Degradation die Gleichungen 4.19 und 4.20. Da nicht bekannt ist, wie die Aufteilung der Degradation auf die einzelnen Terme ist, wird eine Gleichverteilung auf beide Verlustterme angenommen.

$$\Delta U_{\text{ohm}}^{\text{deg}} = \Delta U_{\text{ohm}} \cdot (1 + r_{\text{deg}}^* \cdot t) \quad (4.19)$$

$$\Delta U_{\text{akt}}^{\text{deg}} = \Delta U_{\text{akt}} \cdot (1 + r_{\text{deg}}^* \cdot t) \quad (4.20)$$

Um die modifizierte Degradationsrate r_{deg}^* ins Simulationsmodell zu implementieren, wird ein quadratischer Ansatz in Abhängigkeit der Temperatur gewählt (Gl. 4.21).

$$r_{\text{deg}}^* = a \cdot T_{\text{Stack}}^2 + b \cdot T_{\text{Stack}} + c \quad (4.21)$$

Die Parameter für die Koeffizienten a , b und c (siehe Tab. 4.3) wurden für exemplarische Betriebspunkte aus Gleichung 4.22 in Abhängigkeit der Temperatur für die Zellspannung und die ohmschen und Aktivierungsspannungsverluste ohne Degradation berechnet. Gleichung 4.22 kann durch Einsetzen der Gleichungen 4.18, 4.19 und 4.20 in Gleichung 4.23 hergeleitet werden.

$$\frac{r_{\text{deg}}^*}{r_{\text{deg}}} = \frac{U_{\text{Zelle}}}{\Delta U_{\text{akt}} + \Delta U_{\text{ohm}}} \quad (4.22)$$

$$U_{\text{Zelle}} + \Delta U_{\text{akt}} + \Delta U_{\text{ohm}} = U_{\text{Zelle}}^{\text{deg}} + \Delta U_{\text{akt}}^{\text{deg}} + \Delta U_{\text{ohm}}^{\text{deg}} \quad (4.23)$$

Tabelle 4.3: Modellparameter für die Berechnung der Degradationsrate

Parameter	Wert	Einheit
a	$7,56142 \cdot 10^{-12}$	$\text{K}^{-2}\text{s}^{-1}$
b	$-1,42035 \cdot 10^{-8}$	$\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$
c	$6,68934 \cdot 10^{-6}$	s^{-1}
d	$-2,96606 \cdot 10^{-8}$	s^{-1}
m	$3,33333 \cdot 10^{-11}$	$\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$

Simulationsergebnisse

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse, die sich nach der Implementierung der Degradationsraten ins Modell ergeben, diskutiert werden. Abbildung 4.33 zeigt die dynamischen Verläufe für die Degradation eines Stacks. Zum einen ist der Fall ohne Degradation der Zellen dargestellt, zum anderen sind sowohl der Standardfall der Degradation als auch die Ergebnisse für eine Verringerung der Degradationsrate von 50 % beziehungsweise 75 % abgebildet. Für die Simulation wurden vier Stacks parallel mit Gas und Luft durchströmt. Das eintretende Gas wird bei einer Temperatur von 600 °C zugeführt, die eintretende Luft bei 690 °C. Die Zusammensetzung des Gases wurde an

dieser Stelle aus Labormessungen entnommen und entspricht Reformatgas mit einem Methananteil von 19%. Dadurch findet eine zusätzliche interne Kühlung der Stacks statt. Die Zellspannung bleibt ohne Degradation über den gesamten betrachteten Zeitraum konstant, da sich die Simulation im stationären Zustand befindet.

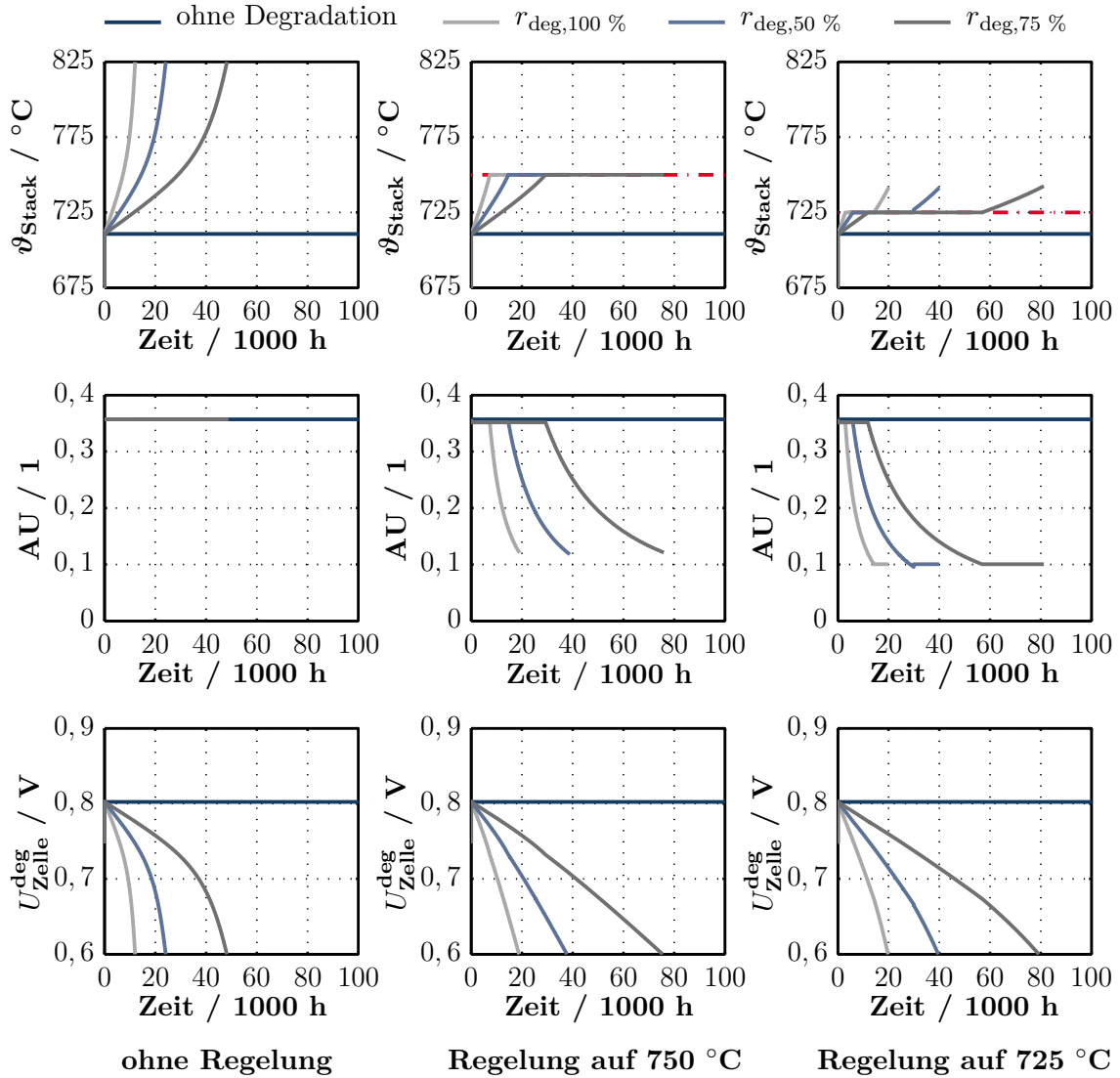


Abbildung 4.33: Verhalten der Stacks bei Berücksichtigung der Degradation in Abhängigkeit der Zeit

Betrachtet man die Zellspannungen unter dem Einfluss der Degradation, so sieht man, dass die Spannungen zunächst linear fallen, da die Stacktemperatur (links oben) bei konstantem Luftnutzungsgrad AU (links in der Mitte) linear ansteigt. Dieser Anstieg

resultiert daraus, dass bei der Degradation die Zellspannung niedriger ist und daher die Differenz zwischen der undegradierten und der degradierten Spannung in einer Wärmeproduktion resultiert. Mit zunehmender Temperatur wird die Degradationsrate größer und die Temperatur steigt weiter an. Gleichzeitig fällt die Spannung weiter, bis schließlich nach 12.100 h die limitierende Spannung von 0,6 V erreicht wird. Kann man durch eine Verbesserung der Stackmaterialien die Degradationrate vermindern, erzielt man immerhin eine Lebensdauer von 24.100 Stunden beziehungsweise bei weiterer Verminderung um 75 % auf 48.200 Stunden. Man erkennt schnell, dass die Lebensdauer der Stacks auf einen kleinen Bereich limitiert ist. Daher wurde untersucht, ob durch eine Regelung der Stacktemperatur dem Einfluss entgegengewirkt werden kann und somit den Prozess der Degradation im Fortschreiten einschränkt.

In Abbildung 4.33 ist in der mittleren Spalte der Einfluss einer Regelung auf eine Stacktemperatur von 750 °C dargestellt. Zu Beginn haben die Stacks eine Betriebstemperatur von 710 °C. Daher ist der Verlauf analog zu dem Verhalten ohne Regelung. Sobald die Stacktemperatur den Sollwert überschreitet, beginnt die Regelung und die Luftzufuhr wird erhöht. Dies erkennt man an der Verringerung der AU in der mittleren Darstellung. Die Stacktemperatur (obere Darstellung in der mittleren Spalte) kann konstant bei 750 °C gehalten werden. Dadurch wird die Degradationsrate zwar nicht weiter erhöht, aber die Stacks degradieren weiterhin mit einer gleichmäßigen Degradationsrate, was zu einem linearen Spannungsabfall führt (untere Darstellung). Für den Standardfall kann die Lebensdauer mit dieser Regelung auf 18.850 h erweitert werden. Für die Verminderung der Degradationrate um 75 % erreicht man eine Lebensdauer von 75.400 Stunden.

Des Weiteren wurde betrachtet, welchen Einfluss eine niedrigere Solltemperatur hat. Dies ist in der rechten Spalte von Abbildung 4.33 dargestellt. Es wurde auf eine Stacktemperatur von 725 °C geregelt. Für den Minimalfall der Degradationsrate kann sie bis 59.500 h eingehalten werden. Anschließend kann durch die Limitierung der AU auf 10 % die Luftzufuhr nicht weiter gesteigert werden und die Stacktemperatur steigt an. Ab diesem Zeitpunkt sinkt die Spannung stärker, da die Degradationsrate aufgrund der steigenden Temperatur höher ist. Bei diesem Konzept kann eine Lebensdauer von 79.200 Stunden erreicht werden.

Für die Wahl der richtigen Temperatur für die Regelung sind mehrere Faktoren zu berücksichtigen. Wird auf eine höhere Temperatur geregelt, läuft die Degradation verstärkt ab, was zu einer geringeren Lebensdauer führt. Wenn man hingegen auf eine

noch niedrigere Temperatur, wie zum Beispiel 700°C regelt, erhält man für die minimale Degradationsrate eine Lebensdauer von 78.700 h. Bei einer Regelung auf 700°C wird gleich zu Beginn die Regelung eingeschaltet und die Stacktemperatur bleibt bis zu einer Betriebszeit von 12.700 Stunden konstant. Ab diesem Zeitpunkt steigt die Temperatur an und führt daher sogar zu einer etwas kürzeren Lebensdauer als die Regelung auf 725°C . Der Grund hierfür liegt hauptsächlich darin, dass die Stacktemperatur nahezu 12.000 h benötigt, um die Temperatur von 725°C zu erreichen. Man sieht, dass eine geeignete Regelung auf die richtige Betriebstemperatur unbedingt erforderlich ist, um einen guten Betriebszustand zu erreichen und gleichzeitig eine maximal mögliche Lebensdauer des Systems zu erreichen.

4.6 Teillastverhalten der Stacks

Bei der Verwendung mehrerer Stacks gibt es verschiedene Möglichkeiten für die Modularität. Dies soll am Beispiel der Verwendung von 4 parallel mit Luft und Gas durchströmten Stacks für den Fall von 50 % Teillast näher beschrieben werden.

1. Fall:

Jeder Stack wird moduliert und mit halber Stromentnahme betrieben. Der Vorteil dieses Konzeptes liegt darin, dass alle Stacks die gleiche Belastung erfahren. Zudem kann die Modulation auf andere Leistungen schnell erfolgen, da alle Stacks auf Betriebstemperatur sind. Des Weiteren liegt die Spannung im Teillastbetrieb höher und es ergibt sich dadurch eine höhere Leistung und ein höherer elektrischer Wirkungsgrad (vgl. Abschnitt 5.11). Ein Nachteil an diesem Konzept ist, dass die Stacks im Dauerbetrieb sind und dadurch gleichmäßig degradieren.

2. Fall:

Zwei Stacks werden weiterhin mit Volllast betrieben, die anderen beiden Stacks werden abgeschaltet, das bedeutet, dass in diesen keine Stromentnahme erfolgt. Hierbei kann weiter zwischen folgenden Möglichkeiten unterschieden werden:

- a) Die abgeschalteten Stacks werden weiterhin mit Gas und Luft durchströmt, um sie auf Temperatur zu halten.
- b) Es wird ein Ventil im Gaspfad integriert, sodass die Stacks nicht mit Gas, sondern nur mit Luft durchströmt werden. Der Schutz der Anode erfolgt

zum Beispiel durch elektrischen Anodenschutz (engl. *Electrical Anode Protection*, kurz EAP) [8]. Der Vorteil bei diesem Konzept liegt darin, dass die ausgeschalteten Stacks durch die Luft auf Temperatur gehalten werden und nicht vom kalten Zustand aus gestartet werden müssen. Hierdurch ist eine schnelle Dynamik bei der Modulierbarkeit gegeben.

- c) Es werden zwei Ventile integriert, sodass die abgeschalteten Stacks weder mit Gas noch mit Luft durchströmt werden. Dies hat den Vorteil, dass die Stacks eine höhere Lebensdauer aufweisen, wenn sie häufig abgeschaltet sind. Der Nachteil bei diesem Konzept liegt darin, dass die abgeschalteten Stacks von einem kälteren Zustand aus gestartet werden müssen und dadurch einem Thermozyklus ausgesetzt sind. Zudem dauert das Hochfahren auf Volllast länger als wenn alle Stacks auf Betriebstemperatur sind. Es muss geprüft werden, ob eine homogene Gasverteilung sichergestellt werden kann.

Für die Simulation wurde eine Rezirkulation des Anodenabgases nicht betrachtet, damit die Randbedingungen identisch sind. Die elektrische Leistung und Temperatur der Stacks ist in Abbildung 4.34 für einen Teillastbetrieb von 50 % dargestellt. Im Volllastfall werden alle vier Stacks bei einer Temperatur von 730 °C betrieben (Abb. 4.34 unten). Werden nun nach Fall 1 alle Stacks bei konstanter AU moduliert, resultiert eine um 60 K geringere Temperatur in den Stacks. Die Leistung der Stacks ist durch die höhere Spannung in den Stacks in Summe etwa 7 % höher als im Volllastfall (Abb. 4.34 oben). Betrachtet man Fall 2, sieht man, dass in Stack 3 und 4 keine Leistung erzeugt wird, da keine Stromentnahme erfolgt. In Fall 2a werden diese beiden Stacks weiterhin mit Brenngas und Luft durchströmt. Durch die Durchströmung mit Gas sinkt zum einen der elektrische Wirkungsgrad, aber auch das Temperaturniveau durch die interne Reformierung des Methans. Man erreicht am Austritt der betriebenen Stacks lediglich eine Temperatur von 550 °C. Dadurch sinkt die mittlere Temperatur der Fluide am Austritt der vier Stacks auf 640 °C.

Durchströmt man die Stacks lediglich mit Luft (Fall 2b), steigt das mittlere Temperaturniveau auf 680 °C an. Der elektrische Wirkungsgrad ist im ersten Fall am größten. Werden die Stacks zusätzlich mit Brenngas durchströmt, sinkt der Wirkungsgrad auf die Hälfte, da eine hohe Brenngasmenge ungenutzt durch die Stacks geführt wird. Für den Fall 2b ist der Wirkungsgrad durch die höhere Leistung für das Kathodenluftgebläse etwas niedriger, jedoch kann eine schnelle Dynamik bei der Modulierbarkeit erzielt

werden. Dies kann für verschiedene Betriebsstrategien interessant werden, wenn es zum Beispiel in der Zukunft wichtig wird, Regelenergie bereitzustellen.

In allen Fällen muss der Betrieb des Systems geeignet angepasst werden, um ein hohes Temperaturniveau im System sicherzustellen. Auf den apparativen Aufwand bezogen ist es einfacher, wenn alle Stacks in Teillast betrieben werden, da dann kein zusätzliches Ventil integriert werden muss. Somit ist der Betrieb nach Fall 1 zu bevorzugen.

Legt man die Annahme zugrunde, dass die Degradation der Stacks hauptsächlich von der Stromentnahme und der Temperatur abhängt, würde im Teillastbetrieb nach Fall 2 jeweils nur die Hälfte der Stacks belastet und dadurch könnte die Degradation des gesamten Stacksystems verlangsamt werden.

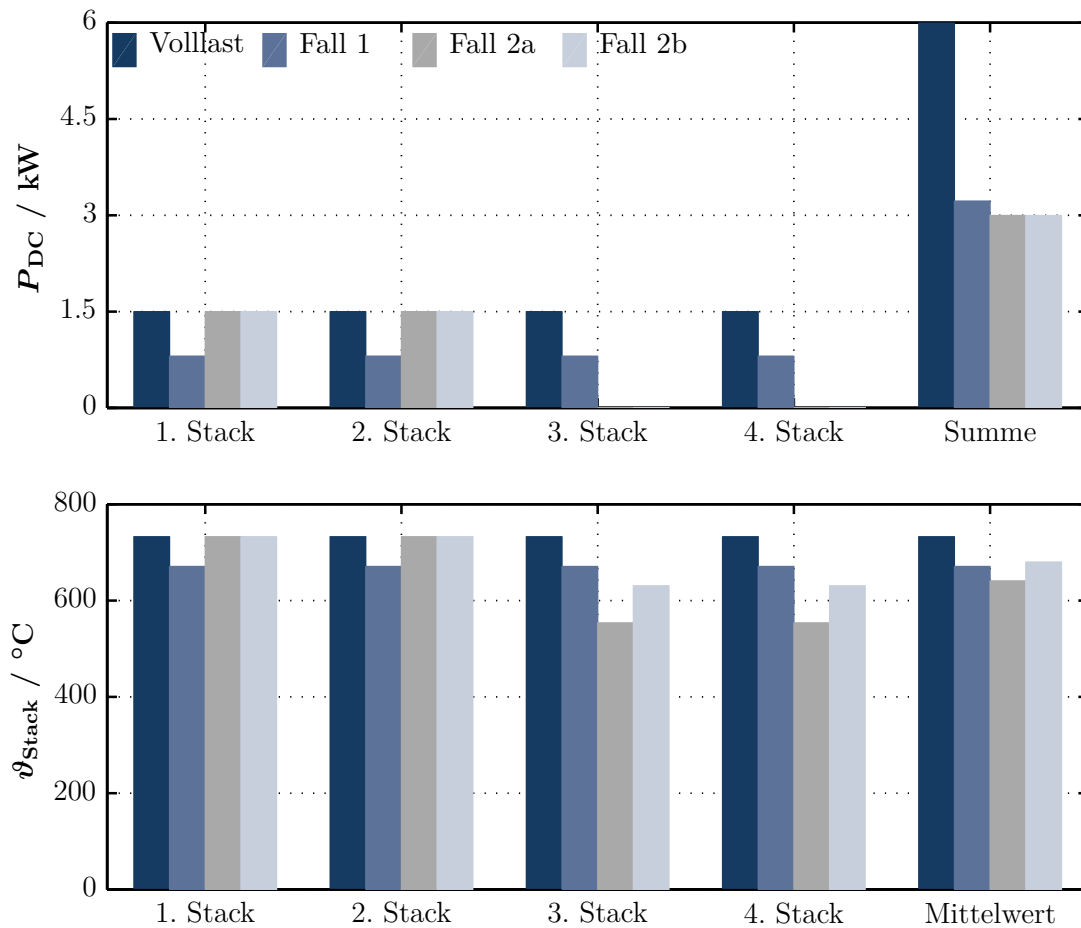


Abbildung 4.34: Leistung und Stacktemperatur bei Betrachtung verschiedener Möglichkeiten im Teillastbetrieb von 50 %

5 Analyse eines 10 kW-SOFC-Systems

Im vorangegangenen Kapitel 4 wurden verschiedene Möglichkeiten der Durchströmung von Stacks vorgestellt. Der Stand der Technik ist der Einsatz einer parallelen Durchströmung der Stacks mit Gas und Luft unter Verwendung einer Anodenabgasrezirkulation. Dieses Konzept soll daher nun ins Gesamtsystem (vgl. Abb.3.1) integriert und untersucht werden. Zunächst wird die Vorgehensweise erläutert und anschließend die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse verschiedener Betriebsparameter des SOFC-Systems auf den thermischen, elektrischen und Gesamt-Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Stacktemperatur und der Leistungsmodulierung vorgestellt.

5.1 Regressionsanalyse

Um die Ergebnisse der Systemanalyse bei gleichen Randbedingungen zu vergleichen, wird eine Regressionsanalyse durchgeführt. Bei der Regression wird eine mögliche Korrelation zwischen verschiedenen Ein- und Ausgangsgrößen, die einen angenommenen Zusammenhang besitzen, aufgestellt. Die Regressionsanalyse basiert auf einer Methode der statistischen Versuchsplanung. Der Hintergrund dieser Methode ist es, durch eine geeignete Wahl des Messbereiches mit möglichst wenigen Messungen, Parameter eines mathematischen Modells zu bestimmen. Dieses einfache mathematische Modell wird eingesetzt, um den Zusammenhang der Eingangsgrößen auf die Ausgangswerte abzubilden. Für jede Ausgangsgröße der Regression wird eine separate Gleichung aufgestellt, bei der die Summe der kleinsten Fehlerquadrate minimiert wird [129]. Die einzelnen Schritte einer Regressionsanalyse sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Zu Beginn der Regressionsanalyse erfolgt eine geeignete Wahl der Parameter, mit denen dann ein Modell erstellt wird. Bevor dieses Modell angewendet werden kann, muss eine Bewertung erfolgen. Unter Verwendung des Bestimmtheitsmaßes R^2 und anderen Gütekriterien wird überprüft, ob der Prozess durch das angenommene Modell hinreichend genau abgebildet wird. Schließlich folgt der Schritt der Verfeinerung des

Modells. Hierzu zählt zum Beispiel das Hinzufügen zusätzlicher Terme zum Modell, um das Verhalten besser abzubilden. Es können aber auch Terme aus der Modellgleichung entfernt werden, wenn sie keinen signifikanten Einfluss auf den Prozess haben. Zusätzlich ist es möglich, die Ausgangsgrößen zu transformieren, um den Prozess genauer abbilden zu können. Da dieser Prozess iterativ abläuft, ist im Anschluss eine erneute Bewertung des Modells bezüglich der Gütekriterien erforderlich. Im letzten Schritt kann das entwickelte Modell zur Untersuchung verschiedener Parametereinflüsse angewendet werden.

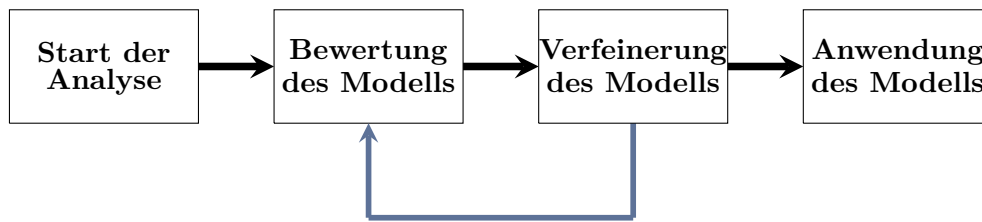


Abbildung 5.1: Vorgehensweise bei der Regressionsanalyse, basierend auf Applied Materials, Inc. [129]

Modell

Viele Prozesse können vereinfacht mit Hilfe eines quadratischen Modells mit Wechselwirkungen in Abhängigkeit der Koeffizienten β_k beziehungsweise β_{kk} beschrieben werden. In Gleichung 5.1 ist das Polynom für eine Ausgangsgröße y in Abhängigkeit von k Eingangsgrößen z dargestellt. Zu einem konstanten Offset β_0 werden sowohl lineare als auch quadratische Terme addiert. Zusätzlich wird die Summe der Terme, die die Wechselwirkungen zwischen den Eingangsgrößen betrachtet, berücksichtigt. Um die Genauigkeit zu erhöhen, kann die Gleichung durch kubische Terme mit den Koeffizienten β_{kkk} erweitert werden.

$$\begin{aligned}
y = & \underbrace{\beta_0}_{\text{Konstanter}} + \underbrace{\beta_1 \cdot z_1 + \dots + \beta_k \cdot z_k}_{\text{Lineare}} + \underbrace{\beta_{11} \cdot z_1^2 + \dots + \beta_{kk} \cdot z_k^2}_{\text{Quadratische}} \\
& \text{Offset} \qquad \qquad \text{Terme} \qquad \qquad \text{Terme} \\
& + \underbrace{\beta_{12} \cdot z_1 \cdot z_2 + \dots + \beta_{1k} \cdot z_1 \cdot z_k + \beta_{k2} \cdot z_k \cdot z_2}_{\text{Wechsel-}} \\
& \qquad \qquad \qquad \text{wirkungen} \\
& + \underbrace{\beta_{111} \cdot z_1^3 + \dots + \beta_{kkk} \cdot z_k^3}_{\text{Kubische}} \\
& \qquad \qquad \qquad \text{Terme}
\end{aligned} \tag{5.1}$$

Da die Variable y von mehreren Regressorvariablen z_k abhängt, werden die Parameter β_k , β_{kk} und β_{kkk} mit Hilfe der sogenannten multiplen linearen Regression bestimmt [130]. Das Regressionsmodell in dieser Arbeit wurde mit Hilfe der Software Cornerstone [131] aufgestellt und analysiert. Es wurde ein sogenannter D-optimaler Simulationsplan erstellt und geeignet durch weitere Simulationen ergänzt, sodass das daraus resultierende Modell den Prozess gut beschreibt. Dieser D-optimale Versuchsplan wird vom Programm mittels eines Algorithmus erstellt, um mathematisch die effizienteste Auswahl an Parameterkombinationen für die Bestimmung des Modells zu finden. Hierfür werden die einzelnen Simulationen so gewählt, dass die Unsicherheit der unbekannten Koeffizienten im Modell so gering wie möglich ist. Mathematisch wird dies durch die Maximierung der Determinante erreicht, wodurch der Name D-optimaler Versuchsplan entstanden ist [132]. Bei der Verwendung von Simulationen kann bei wenig komplexen Modellen auch eine vollfaktorielle Untersuchung erfolgen. Für diesen Fall war dies aufgrund der langen Rechenzeit nicht möglich (vgl. Tab. 3.10). Das Ergebnis der Regression wird schließlich mit den jeweiligen Vertrauensbereichen zur Verfügung gestellt. Es wird die Standardeinstellung in Cornerstone für den Vertrauensbereich verwendet. Das bedeutet, dass der berechnete Wert sich mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % in diesem Bereich befindet.

Das Regressionsmodell wurde mit den Simulationsdaten verglichen, um die Abweichung zu bestimmen. Für die 133 Simulationsdaten ist die durchschnittliche Abweichung für den thermischen Wirkungsgrad 0,2 Prozentpunkte und für den elektrischen

Wirkungsgrad 0,1 Prozentpunkte. Für die thermischen Verluste der Komponenten beträgt die mittlere Abweichung zwischen 0,2 und 3,5 W. Für die AU beträgt die durchschnittliche Abweichung 0,9 Prozentpunkte. Diese Abweichungen sind für die folgenden Betrachtungen ausreichend gering. Eine höhere Genauigkeit kann kaum erzielt werden, da das komplexe Simulationsmodell mit einem vereinfachten kubischen Regressionsmodell angenähert wurde.

5.2 Sensitivitätsanalyse für die Optimierung des Systems

Mit dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Regressionsmodell wird eine Sensitivitätsanalyse wichtiger Einflussparameter durchgeführt. Der wesentliche Vorteil des Regressionsmodells gegenüber dem Simulationsmodell ist, dass die Untersuchungen unter exakt gleichen Randbedingungen durchgeführt werden können. Beispielsweise wird im Simulationsmodell die Stacktemperatur über die physikalischen Zusammenhänge berechnet. Um diese konstant zu halten, müsste die zugeführte Luftmenge über eine implementierte Regelung angepasst werden. Dies erfordert eine hohe Anzahl an aufwendigen Simulationen. Da das aufgestellte Regressionsmodell die komplexen Zusammenhänge für die ausgewählten Größen aus dem Simulationsmodell gut beschreibt, kann hier die Stacktemperatur als Eingangsparameter definiert werden anstatt wie im Simulationsmodell als Ausgangsgröße. Ein Vergleich bei identischer Stacktemperatur ist wichtig, um genaue Aussagen über das Systemverhalten zu treffen. Das eingesetzte Simulationsmodell entspricht dem in Abbildung 3.1 dargestellten Gesamtsystem mit einer Rezirkulation des Anodenabgases. Der Stack wird hierbei mit Gas und Luft parallel durchströmt. Die eingesetzten Kenngrößen für den Standardfall werden in Abschnitt 5.2.1 erläutert.

Die Ein- und Ausgangsparameter sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Als Eingangsparameter der Simulation werden die Gasausnutzungsgrade von System und Stack und der Luftnutzungsgrad gewählt, wodurch sich dementsprechend der ins System eintretende Gasstrom, die Rezirkulationsrate und der Luftvolumenstrom über die Gleichungen 2.39 - 2.45 ergeben. Weiter werden der Gesamtstrom und die Zellzahl variiert. Auch eine Reduktion der Wärmeverluste durch eine Erhöhung der Wärmedämmungsdicke δ_{WD} beziehungsweise eine Verminderung der Wärmeleitfähigkeit der

Wärmedämmung $\lambda_{WL,WD}$ wird untersucht. Als Ausgangsgrößen des entwickelten Regressionsmodells werden die elektrischen und thermischen Wirkungsgrade wie auch der Gesamtwirkungsgrad gewählt. Für die elektrische Effizienz wird sowohl der DC- als auch der AC-Wirkungsgrad unter Berücksichtigung des Kathodenluftgebläses betrachtet. Hierfür wird der Druckverlust über den Luftpfad benötigt, der sich in Abhängigkeit der Luftmenge und Temperatur ändert. Um die Höhe der Wärmeverluste der einzelnen Komponenten und eine Verbesserung der Wärmedämmung zu untersuchen, werden die thermischen Verluste des Stacks, der Rohrleitungen und der Gasprozessoren in die Auswertung mit aufgenommen.

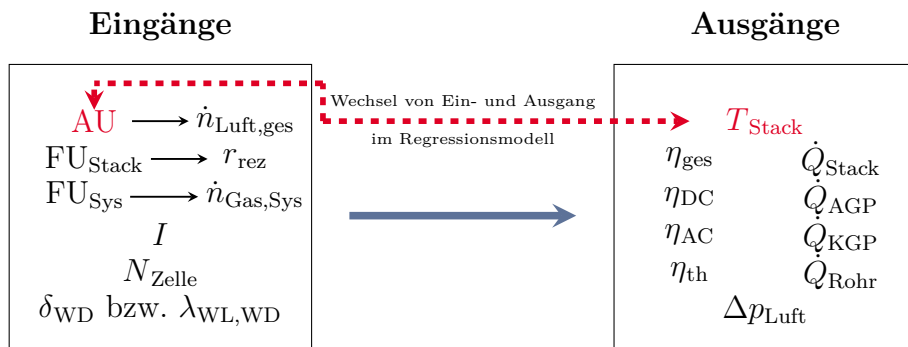


Abbildung 5.2: Gewählte Ein- und Ausgangsgrößen für die Simulation bei der Regressionsanalyse

Für die anschließende Bewertung ist es interessant, die Ergebnisse bei gleicher Stacktemperatur anstelle von gleichem Luftnutzungsgrad AU durchzuführen. Daher wird die Temperatur im Regressionsmodell als Eingangsgröße gewählt und der Luftnutzungsgrad als Ausgangsgröße (rote Linie in Abb. 5.2).

Im Folgenden wird zum einen die Auswirkung einer variierenden Stacktemperatur betrachtet, da sie einen wichtigen Einfluss auf die Lebensdauer des Stacks hat, und zum anderen wird die Leistung des Systems durch die Variation des Stroms untersucht.

5.2.1 Einfluss der Stacktemperatur auf das Betriebsverhalten

Wie bereits in Abschnitt 4.5.2 beschrieben, hat die Stacktemperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Lebensdauer der Stacks. Bei steigender Temperatur ist der elektrische Wirkungsgrad zwar durch die höhere Spannung und niedrigere Leistung des Kathodenluftgebläses höher, aber die hohe Temperatur führt verstärkt zur Degradation der Zellen.

Standardfall

Als Standardfall wird ein Gasausnutzungsgrad von $FU_{\text{Stack}} = 60\%$ basierend auf einer Empfehlung des Stackherstellers verwendet. Aus der Festlegung eines Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnisses $O/C = 2$ resultiert aus den Gleichungen 2.40 und 2.34 die Bedingung für $FU_{\text{Sys}} = 80\%$. In Abhängigkeit der Temperatur sind die Ausgangsgrößen des Regressionsmodells in Abbildung 5.3 dargestellt. Für konstante Werte von FU_{Stack} und FU_{Sys} bleiben O/C und die Rezirkulationsrate konstant. In Abbildung 5.3 unten ist zusätzlich der Zusammenhang zwischen Stacktemperatur und Luftnutzungsgrad dargestellt. Mit steigendem Luftnutzungsgrad wird dem System weniger Luft zugeführt, was zu einem linearen Anstieg der Temperatur führt.

Gleichzeitig sinkt durch die geringere Luftzufuhr auch die Antriebsleistung des Gebläses $P_{\text{Gb,ka}}$ (Abb. 5.3 Mitte). Dieser nichtlineare Zusammenhang resultiert aus dem quadratischen Zusammenhang des Druckverlustes von der Strömungsgeschwindigkeit (Gl. 3.5) und der Abhängigkeit der Gebläseleistung vom Volumenstrom (Gl. 4.2). Zusätzlich sind hier die elektrische Leistung der Brennstoffzelle P_{DC} und die Wärmeverluste des Systems $\dot{Q}_{\text{Verl}}$ abgebildet. Letztere setzen sich aus der Summe der thermischen Verluste der Stacks, Rohrleitungen und Gasprozessoren zusammen. Die elektrische Leistung nimmt mit steigender Temperatur aufgrund der höheren Spannung zu. Das Spannungsniveau ist bei höherer Temperatur größer, da die Widerstände in den Zellen geringer werden. Daher steigt auch P_{AC} an. Die Zunahme ist jedoch etwas geringer, da die Verlustleistung des Wechselrichters bei steigender Leistung und einem konstant angenommenen Wirkungsgrad des Wechselrichters ansteigt. Ein gegenläufiger Effekt ist die Abnahme der Leistung des Kathodenluftgebläses $P_{\text{Gb,ka}}$.

Im oberen Teil von Abbildung 5.3 ist der Verlauf der Wirkungsgrade über der Temperatur dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt der elektrische Wirkungsgrad zu. Die beiden elektrischen Wirkungsgrade laufen durch die beiden beschriebenen Effekte nahezu parallel. Für den thermischen Wirkungsgrad liegt hier die Annahme zugrunde, dass das Abgas am Auslass des Systems vollständig auf Umgebungstemperatur abkühlt. Die Summe aller Verlustwärmeströme nimmt bei höheren Temperaturen aufgrund der steigenden Wärmeverluste der einzelnen Komponenten zu. Dadurch nimmt die auskoppelbare Wärmemenge ab und der thermische Wirkungsgrad sinkt mit steigender Temperatur. Kombiniert man all diese Effekte, ergibt sich mit steigender Temperatur ein abnehmender Gesamtwirkungsgrad.

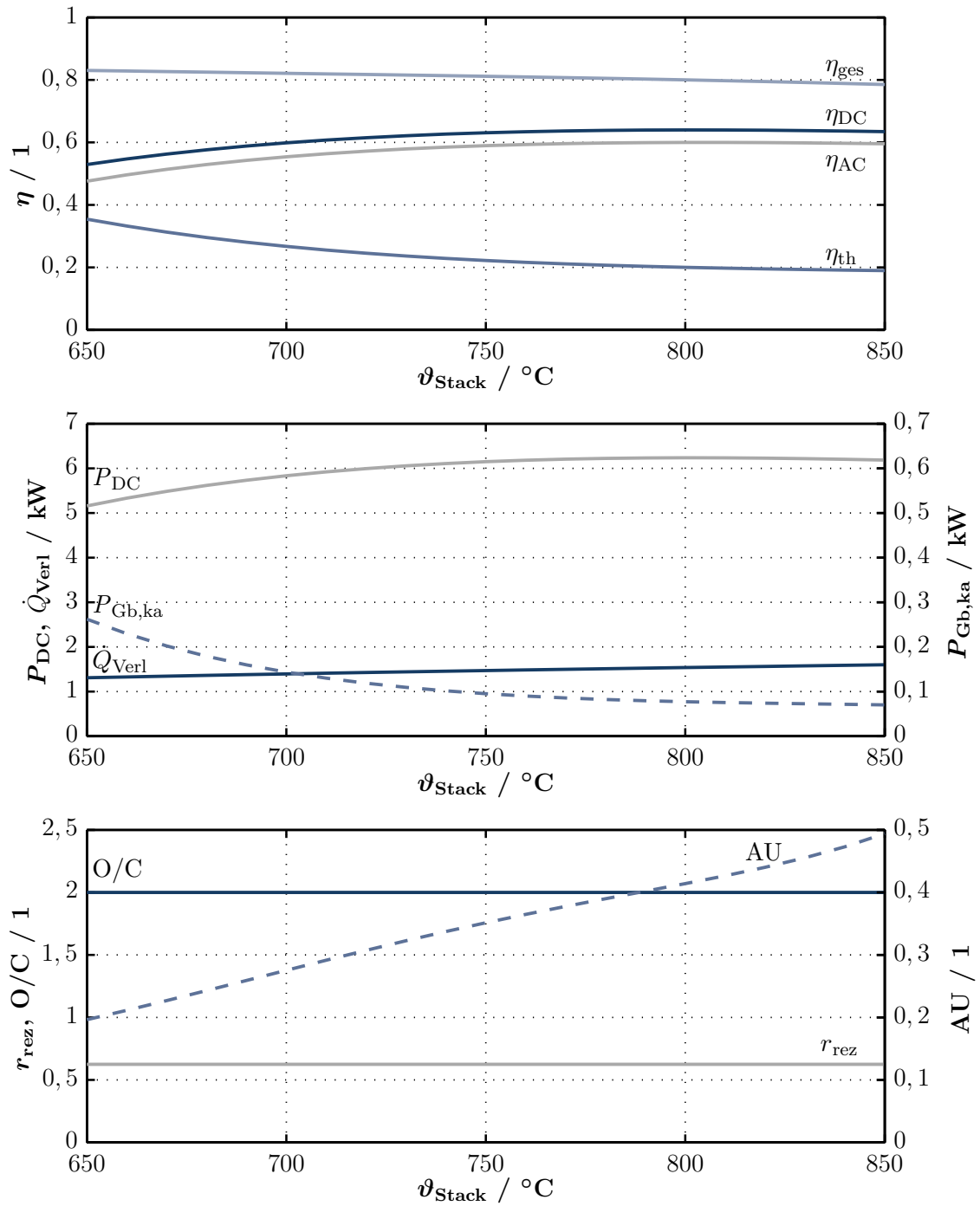


Abbildung 5.3: Zusammenhang zwischen Wirkungsgrad (oben), elektrischer Leistung und Wärmeverlusten (Mitte) und Rezirkulationsrate und dem Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnis O/C (unten) in Abhängigkeit der Stacktemperatur bei $\text{FU}_{\text{Stack}} = 60\%$ und $\text{FU}_{\text{Sys}} = 80\%$

Legt man den Fokus auf einen hohen elektrischen Wirkungsgrad, so ist eine möglichst hohe Stacktemperatur entscheidend. Der Gesamtwirkungsgrad hingegen ist für niedrigere Temperaturen höher, da in diesem Bereich der thermische Wirkungsgrad aufgrund der niedrigeren Wärmeverluste größer ist.

Variation des System-Gasausnutzungsgrades FU_{Sys}

Eine Änderung des System-Gasausnutzungsgrades FU_{Sys} bei konstanter FU_{Stack} lässt sich durch eine Variation der Rezirkulationsrate und des zugeführten Methanvolumenstroms erreichen. Für eine gewünschte Erhöhung von FU_{Sys} muss der zugeführte Methanvolumenstrom geringer und die Rezirkulationsrate erhöht werden. Der Einfluss auf die Ausgangsgrößen ist in Abbildung 5.4 in der linken Spalte in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Im rechten Teil der Abbildung sieht man die Verläufe bei einer konstanten Temperatur von 800 °C für eine Änderung der FU_{Sys} . Da das Verhalten der einzelnen Ausgangsgrößen in Abhängigkeit der Temperatur bereits in Zusammenhang mit Abbildung 5.3 erläutert wurde, werden in diesem Abschnitt lediglich die Änderungen bezogen auf die Erhöhung von FU_{Sys} diskutiert.

In der unteren Darstellung in Abbildung 5.4 ist dargestellt, dass durch den Anstieg der Rezirkulationsrate das Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnis O/C erhöht wird. Zusätzlich ist der Einfluss der Variation auf den Luftnutzungsgrad gezeigt. Die AU steigt bei wachsender FU_{Sys} an, was bedeutet, dass weniger Luft zugeführt werden muss, um die Stacktemperatur konstant zu halten. Umgekehrt bedeutet dies auch, dass mit steigender FU_{Sys} die Stacktemperatur bei gleichbleibendem Luftmengenstrom sinkt. Durch die erhöhte Rezirkulationsrate wird mehr Brennstoff im System verbraucht, was dazu führt, dass weniger Brennstoff in den Brenner gelangt und die Brennertemperatur niedriger wird. Als direkte Folge davon wird bei einem konstant zugeführten Luftvolumenstrom dieser nicht so stark aufgeheizt und tritt mit geringerer Temperatur in den Stack ein. Aufgrund der Änderung der Betriebsparameter variieren die Temperaturen im System, was sich auf die Druckverluste und damit die Gebläseleistung auswirkt.

Die elektrische Leistung des Stacks sinkt mit steigender FU_{Sys} , da die Zellspannung geringer ist. Die niedrigere Zellspannung resultiert aus der erhöhten Rezirkulationsrate. Dadurch wird der Anode ein Reformatgas mit höherem Wasseranteil zugeführt, was zu einer Minderung der Nernstspannung und damit verbunden der Zellspannung führt. Dieser Einfluss ist bei niedrigen Temperaturen größer.

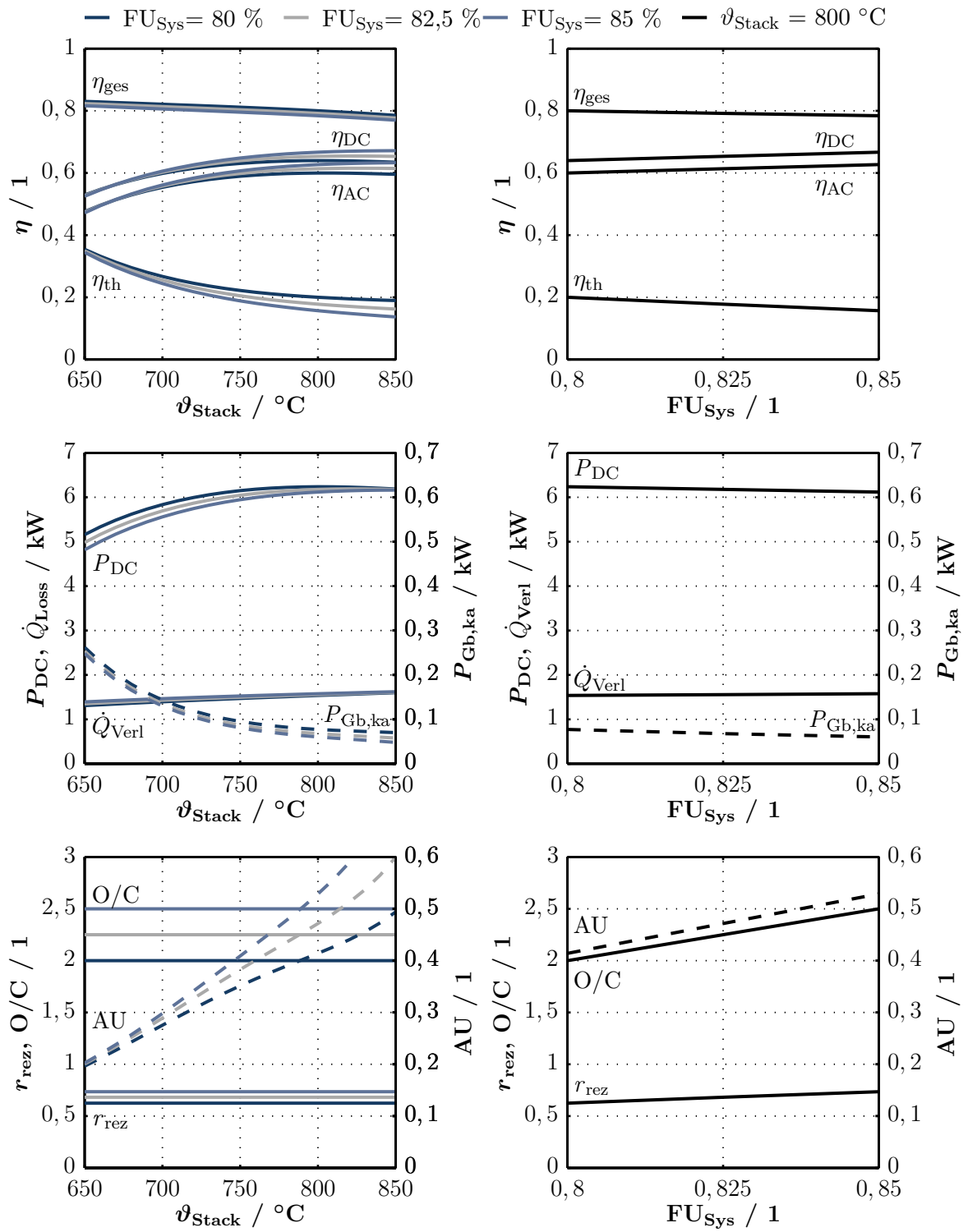


Abbildung 5.4: Zusammenhang zwischen den Betriebsparametern für variierende FU_{Sys} bei konstanter $\text{FU}_{\text{Stack}} = 60\%$ in Abhängigkeit der Temperatur (links) und bei einer konstanten Temperatur von 800°C (rechts)

Weiter gilt für eine steigende FU_{Sys} , dass die thermischen Verluste der Komponenten ansteigen. Hierfür sind zwei Effekte zu berücksichtigen. Einerseits ist das Temperaturniveau durch die geringere Methanzufuhr ins System nach der Zumischung des Methans zum Rezirkulat höher. Andererseits ist der Rezirkulatvolumenstrom durch die höhere Rezirkulationsrate größer. Durch das höhere Temperaturniveau und den Volumenstrom steigen die Wärmeverluste an die Umgebung in den Rohrleitungen an.

In Abbildung 5.4 oben ist der Einfluss auf die Wirkungsgrade gezeigt. Für steigende FU_{Sys} nimmt der elektrische Wirkungsgrad η_{DC} trotz geringerer produzierter Leistung zu, da der Brennstoffeinsatz ins System reduziert wird. Bei konstanter Temperatur wird weniger Luft benötigt, wodurch die Gebläseleistung sinkt und η_{AC} steigt. Da ein Großteil des Brennstoffs bereits in elektrische Energie umgewandelt wird, ist weniger auskoppelbare Wärme im Abgas enthalten und η_{th} sinkt. Der Gesamtwirkungsgrad nimmt durch die Kombination der beiden beschriebenen Effekte ab.

Variation der FU_{Stack}

Analog zu der zuvor beschriebenen Variation wurde auch der Einfluss für sich ändernde Gasausnutzungsgrade des Stacks untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.5 auf der linken Seite in Abhängigkeit der Temperatur und auf der rechten Seite bei einer konstanten Temperatur von 800°C in Abhängigkeit der Gasausnutzung des Stacks dargestellt. Eine höhere Gasausnutzung bei gleicher Stromentnahme kann durch die Verminderung der Anodengaszufuhr erreicht werden. Bei konstanter FU_{Sys} wird dies durch das Absenken der Rezirkulationsrate realisiert. Dadurch nimmt auch das Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnis O/C ab. Bei $FU_{\text{Stack}} = 70\%$ sinkt das O/C auf einen Wert von 1,3. Man befindet sich damit in einem kritischen Betriebsbereich, da das Risiko für Kohlenstoffablagerungen unterhalb von $\text{O/C} < 2$ wächst. Um den Anteil an Kohlenstoff zu steigern, müsste man die FU_{Sys} durch eine Verringerung des Methanvolumenstroms steigern. Bei einer Erhöhung von FU_{Stack} steigt die Stacktemperatur bei konstantem Luftnutzungsgrad AU stark an, da die Wärmeproduktion durch die exotherme elektrochemische Reaktion zunimmt. Dieser Zusammenhang bedeutet gleichzeitig, dass für die Einhaltung einer konstanten Stacktemperatur bei steigender FU_{Stack} die Luftmenge erhöht werden muss. Dadurch vergrößert sich die Gebläseleistung.

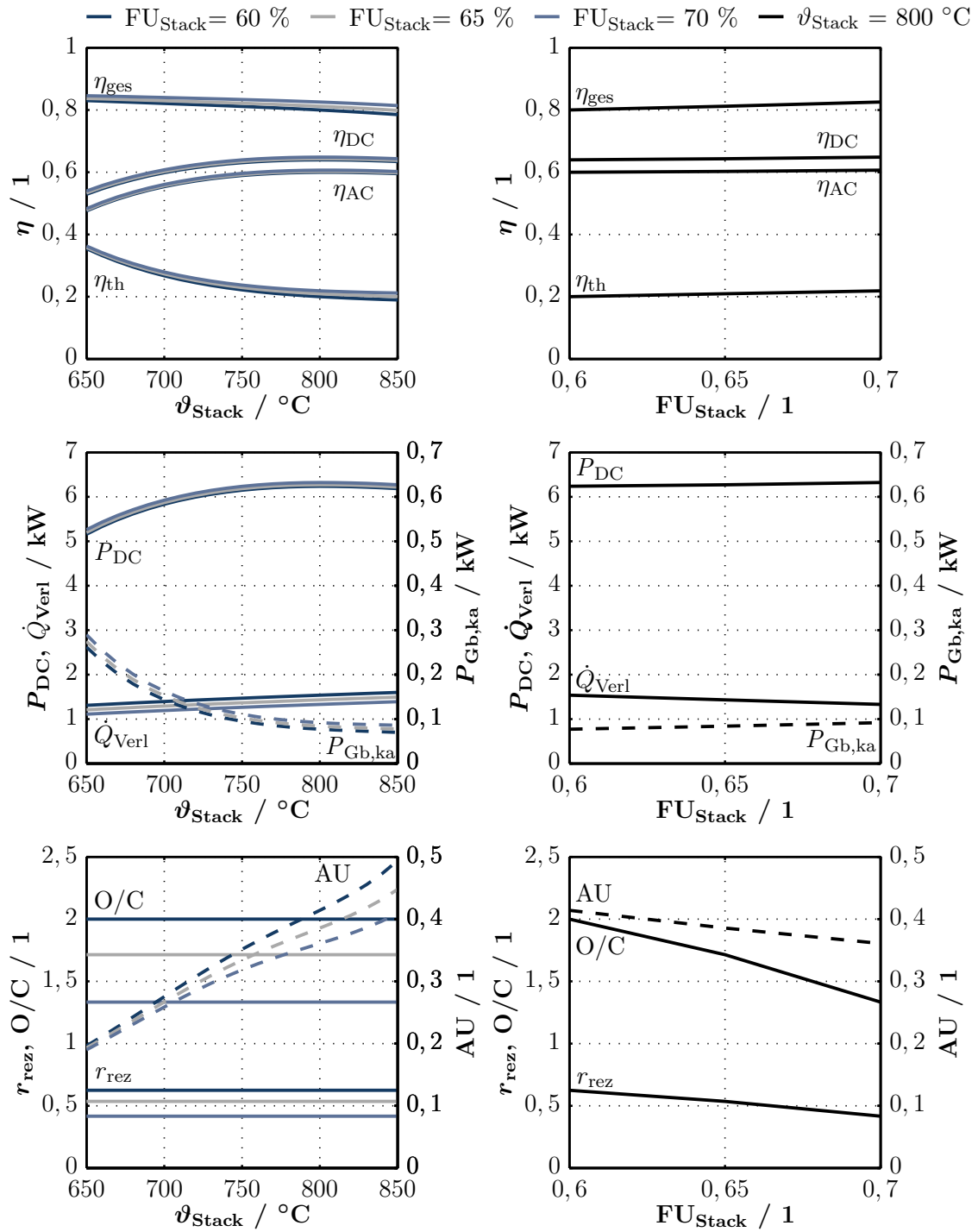


Abbildung 5.5: Einfluss einer variierenden FU_{Stack} bei konstanter $FU_{Sys} = 80\%$ auf die Betriebsparameter in Abhängigkeit der Temperatur (links) und für eine konstante Temperatur von 800 °C (rechts)

Ein weiterer Effekt, der bei steigender Gasausnutzung im Stack auftritt, ist die Abnahme der thermischen Verluste der Einzelkomponenten. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Rezirkulationsrate und damit verbunden die Volumenströme im Anodengasprozessor kleiner werden. Der Wasseranteil im Brennstoffgemisch ist durch das niedrigere O/C geringer, wodurch eine höhere Nernstspannung vorliegt und die Leistung ansteigt. Der Einfluss auf den Wirkungsgrad ist wesentlich geringer als bei den anderen Einflussfaktoren, da der Gasausnutzungsgrad des Systems konstant gehalten wurde. Mit steigender FU_{Stack} gilt:

- η_{DC} steigt minimal an, da die elektrische Leistung des Stacks geringfügig durch die höhere Zellspannung zunimmt und die eingesetzte Brennstoffmenge ins System, die Bezugspunkt für die Wirkungsgradberechnung ist, konstant bleibt.
- Bei η_{AC} sieht man ebenfalls einen geringen Einfluss, da hier zwei gegenläufige Effekte auftreten. Zum einen ist bei konstanter Temperatur die Luftzufuhr höher, was zu einem Anstieg der Gebläseleistung und einem Absinken von η_{AC} führt. Andererseits steigt die AC-Leistung an. Diese zwei Effekte kompensieren sich nahezu.
- η_{th} nimmt zu, da die thermischen Verluste der Komponenten im Anodengasprozessor und den Rohren des Anodenkreises durch die niedrigeren Volumenströme aufgrund der geringeren Rezirkulationsrate geringer sind. Auch die thermischen Verluste im Kathodengasprozessor sinken trotz der höheren Luftmenge leicht. Dies hat die Ursache, dass bei einer höheren Luftmenge die Brenntemperatur geringer ist und dadurch die dem Stack zugeführte Kathodenluft ein niedrigeres Temperaturniveau hat. Dies verringert die Wärmeverluste an die Umgebung, die normalerweise durch den höheren Volumenstrom ansteigen würden.

Der Gesamtwirkungsgrad steigt leicht an, da der thermische Wirkungsgrad zunimmt. Daher ist für einen möglichst hohen Gesamtwirkungsgrad eine hohe FU_{Stack} zu wählen.

Steigerung des Wirkungsgrades durch Minimierung der thermischen Verluste

Um den Einfluss der thermischen Verluste auf den Wirkungsgrad zu untersuchen, wurde eine Verbesserung der Wärmedämmung der einzelnen Komponenten betrachtet.

Für die Gasprozessoren und den Stack wurde jeweils die Schichtdicke der Wärmedämmung erhöht. Bei den beiden modellierten Rohrleitungen sind die Werte der Wärmeleitfähigkeit der Wärmedämmungen vergleichsweise hoch, sodass in diesem Fall statt einer Erhöhung der Dämmdicke der Einfluss einer besseren Wärmedämmung mit niedrigerer Wärmeleitfähigkeit untersucht wurde. In Tabelle 5.1 sind die drei untersuchten Wärmedämmungen aufgelistet.

Tabelle 5.1: Schichtdicken und Wärmeleitfähigkeiten der Wärmedämmung

Nr.	Stack	KGP	AGP	Rohrleitungen
	δ_{WD}	δ_{WD}	δ_{WD}	$\lambda_{WL,WD}$
1	25 mm	94 mm	47 mm	0,2 W m ⁻¹ K ⁻¹ 0,3 W m ⁻¹ K ⁻¹
2	33 mm	145 mm	66 mm	0,15 W m ⁻¹ K ⁻¹ 0,23 W m ⁻¹ K ⁻¹
3	50 mm	295 mm	112 mm	0,1 W m ⁻¹ K ⁻¹ 0,15 W m ⁻¹ K ⁻¹

Wärmedämmung 1 beschreibt den aktuellen Zustand der Komponenten. Für Wärmedämmung 2 wurde eine Verbesserung der Wärmedämmung um 25 % verwendet, für Wärmedämmung 3 eine Optimierung um 50 %. Dadurch ergeben sich die neuen Schichtdicken beziehungsweise die Werte für die Wärmeleitfähigkeit. Der obere Wert bezieht sich jeweils auf Rohrleitung 1, der untere auf Rohrleitung 2. Der Stack hat eine planare Geometrie, weshalb eine Verbesserung der Wärmedämmung um 50 % einer Verdoppelung der Schichtdicke entspricht. Da die beiden Gasprozessoren eine zylindrische Bauweise haben, werden die optimierten Wärmedämmdicken nach einem nichtlinearen Zusammenhang unter Verwendung der Gleichungen 3.15 und 3.16 skaliert.

Das Ergebnis der Untersuchung der verschiedenen Wärmedämmungen ist in Abbildung 5.6 im linken Teil in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Im rechten Teil der Abbildung ist der Zusammenhang bei einer konstanten Temperatur von 800 °C für die einzelnen Wärmedämmungen gezeigt.

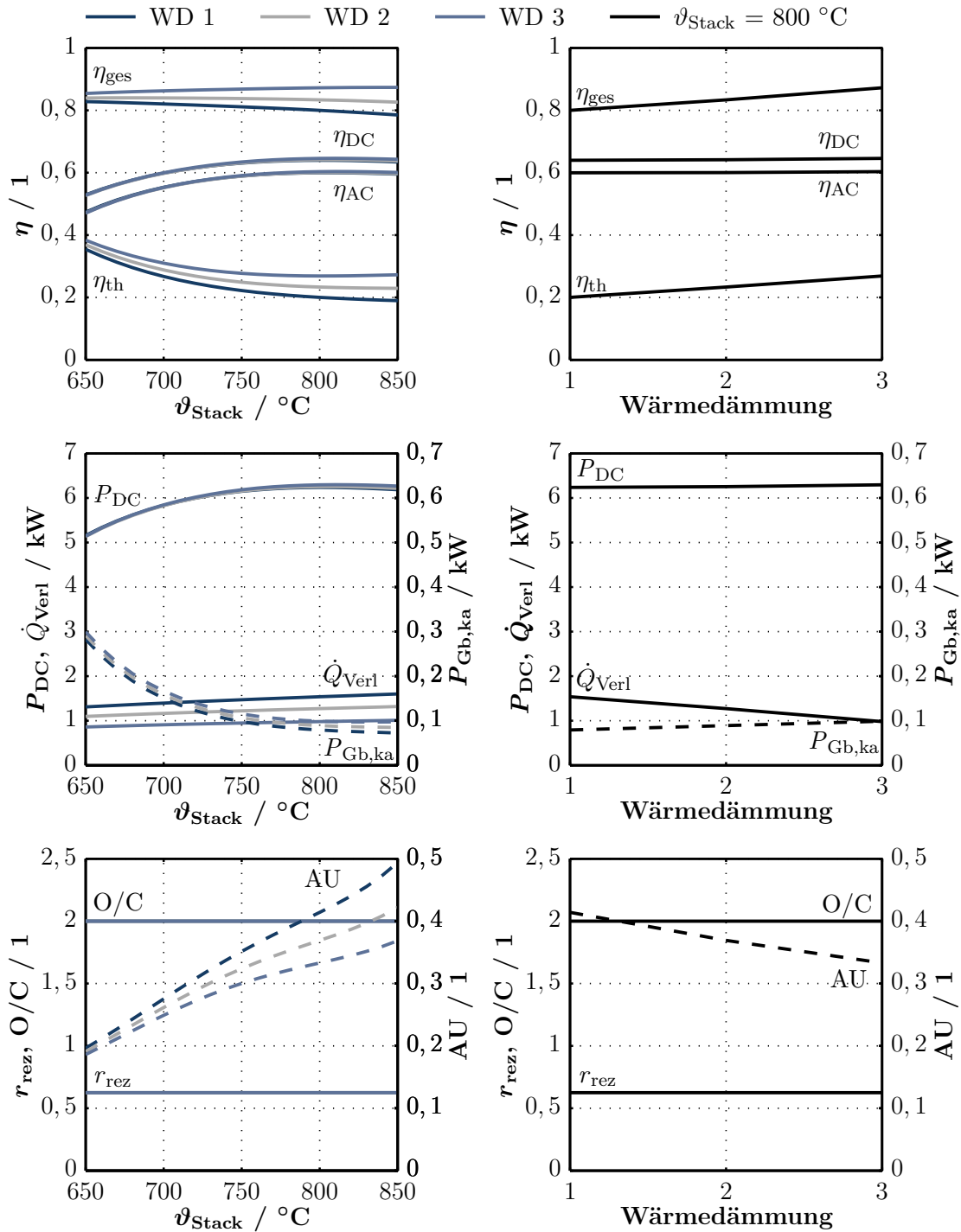


Abbildung 5.6: Zusammenhang zwischen den einzelnen Größen für eine Variation der Wärmedämmungen (WD, vgl. Tab. 5.1) bei konstanter $\text{FU}_{\text{Stack}} = 60\%$ und $\text{FU}_{\text{Sys}} = 80\%$ in Abhängigkeit der Stacktemperatur (links) und für eine konstante Stacktemperatur von 800 °C (rechts)

Durch die bessere Wärmedämmung der Komponenten kann die zugeführte Energie effizienter genutzt werden, da weniger Energie an die Umgebung abgeführt wird. Allerdings sieht man in der unteren Darstellung in Abbildung 5.6, dass die Stacktemperatur bei gleichem Luftnutzungsgrad AU um bis zu 100 K ansteigt, wenn die thermischen Verluste halbiert werden. Diese Maßnahme erfordert ihrerseits wiederum einen erhöhten Kühlbedarf an Luft und die Gebläseleistung steigt an. Durch den größeren Luftvolumenstrom bei Wärmedämmung 3 ist auch die Gebläseleistung bei konstanter Temperatur höher als für Wärmedämmung 1. Daher steigt die Gebläseleistung und der AC-Wirkungsgrad sinkt. Dieser Einfluss ist jedoch marginal. Die thermischen Verluste $\dot{Q}_{\text{Verl}}$ werden geringer, wodurch der thermische Wirkungsgrad steigt. Auf den elektrischen DC-Wirkungsgrad zeigt sich durch diese Maßnahme keine Auswirkung, da sich die elektrische Leistung bei konstanter Temperatur nicht ändert und die festgelegte Randbedingung ein Vergleich bei konstanter Stacktemperatur war. Insgesamt steigt der Gesamtwirkungsgrad an. Für die maximale Wärmedämmungsdicke (Fall 3) sieht man, dass der Gesamtwirkungsgrad nahezu unabhängig von der Temperatur ist, da sich der Anstieg des elektrischen und das Absinken des thermischen Wirkungsgrades in Abhängigkeit der Stacktemperatur aufheben.

Maximum des elektrischen Wirkungsgrades für den Volllastfall

In diesem Abschnitt wird untersucht, für welche Parameterkombination das Maximum des elektrischen Wirkungsgrades beziehungsweise des Gesamtwirkungsgrades erreicht werden kann. Das Ergebnis ist in Tabelle 5.2 für die Maximierung des elektrischen Wirkungsgrades (links) und des Gesamtwirkungsgrades (rechts) bei einem Gesamtstrom von 25 A dargestellt. Zusätzlich wurde eine Variation der Zellzahl zwischen 300 und 450 Zellen zugelassen. Da das Simulationsmodell auch für eine Zellzahl von 450 Zellen validiert wurde, kann auch das Verhalten bei der höheren Zellzahl mit hinreichender Genauigkeit untersucht werden.

Innerhalb der Betriebsrahmenbedingungen kann für eine Limitierung des Luftnutzungsgrades AU auf 40 % und der Stacktemperatur auf 800 °C ein maximaler elektrischer AC-Wirkungsgrad von 63,4 % erreicht werden. Im Vergleich zum beschriebenen Standardfall aus Abbildung 5.3 ist die Rezirkulationsrate höher zu wählen, da die Gasausnutzung des Gesamtsystems FU_{Sys} durch den geringeren zugeführten Methanvolumenstrom höher ist. Des Weiteren ist eine Verbesserung der Wärmedämmung erforderlich, da in beiden Fällen das Maximum bei Verwendung von Wärmedämmung 3 auftritt.

Liegt der Schwerpunkt auf der Optimierung des Gesamtwirkungsgrades, so erhält man das in Tabelle 5.2 rechts dargestellte Ergebnis. Der Luftnutzungsgrad ist aufgrund der höheren Wärmeproduktion im Stack durch die höhere FU_{Stack} und die damit verbundene niedrigere Reformierkühlung geringer. Beim Optimum für den Gesamtwirkungsgrad ist man aufgrund der geringen Spreizung zwischen FU_{Stack} und FU_{Sys} bei einer geringeren Rezirkulationsrate und damit verbunden bei einem niedrigen Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnis O/C.

Tabelle 5.2: Optimierung des elektrischen und Gesamtwirkungsgrades

Maximum: $\eta_{\text{AC}} = 63,4 \%$		Maximum: $\eta_{\text{ges}} = 91,1 \%$	
η_{AC}	63,4 %	η_{AC}	60,0 %
η_{th}	21,9 %	η_{th}	31,1 %
η_{ges}	85,3 %	η_{ges}	91,1 %
P_{AC}	5,89 kW	P_{AC}	8,97 kW
FU_{Stack}	60 %	FU_{Stack}	70 %
FU_{Sys}	85 %	FU_{Sys}	80 %
AU	39,9 %	AU	32,2 %
O/C	2,5	O/C	1,3
N_{Zelle}	300	N_{Zelle}	450

Um eine Erhöhung des O/C-Verhältnisses zu betrachten, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Erhöht man ausgehend von dem in Tabelle 5.2 dargestellten Fall das O/C auf zwei, so ist eine FU_{Sys} von 85 % erforderlich. Der elektrische Wirkungsgrad steigt auf 62,7 % und der thermische sinkt um 4,3 Prozentpunkte. Dadurch sinkt der Gesamtwirkungsgrad auf 89,6 %. Das bedeutet, dass für einen hohen Gesamtwirkungsgrad zusätzlich ein möglichst niedriges O/C erforderlich ist.

Zusammenfassung der Einflüsse für einen maximalen Wirkungsgrad

Für die Erhöhung des Wirkungsgrades ist in jedem Fall eine Verbesserung der Wärmedämmung wichtig. Zudem ist für eine Optimierung des elektrischen AC-Wirkungsgrades eine möglichst niedrige FU_{Stack} zu wählen, wohingegen für die Maximierung des Gesamtwirkungsgrades eine möglichst hohe FU_{Stack} erforderlich ist. Das liegt hauptsächlich daran, dass für einen hohen elektrischen Wirkungsgrad eine hohe Temperatur

bei einer hohen Gasausnutzung des Systems notwendig ist. Wird die FU_{Stack} erhöht, sinkt der Luftnutzungsgrad bei gleichbleibender Stacktemperatur, da die endotherme Reformierungsreaktion durch die geringere Methanzufuhr weniger kühlt und für die Einhaltung einer konstanten Stacktemperatur ein höherer Luftkühlbedarf besteht. Dieser Effekt vermindert den Netto-Wirkungsgrad.

Da das Ziel ein maximaler elektrischer Wirkungsgrad ist, wird ausgehend von den Parametern in Tabelle 5.2 untersucht, welchen Einfluss eine Steigerung der Systemgasausnutzung innerhalb der Betriebsrahmenbedingungen von $AU = 40\%$ und $\vartheta_{\text{Stack}} = 800^\circ\text{C}$ hat.

- Erhöht man FU_{Sys} auf 90% bei konstanter FU_{Stack} von 60% , erhält man einen elektrischen Wirkungsgrad von $\eta_{\text{AC}} = 64,9\%$ bei einer Temperatur von 773°C und $O/C = 3$.
- Erhöht man nun FU_{Stack} auf $73,3\%$ bei einer FU_{Sys} von 90% , so ergibt sich ein O/C von $2,5$ und ein maximaler elektrischer AC-Wirkungsgrad von $65,7\%$. Verringert man ausgehend von diesen Werten das O/C auf 2 , ergibt sich eine $FU_{\text{Sys}} = 86,7\%$ und der elektrische Wirkungsgrad η_{AC} sinkt um $1,2$ Prozentpunkte.

Man erkennt hieran, dass der wichtigste Parameter zur Erreichung eines maximalen elektrischen Wirkungsgrades eine hohe Systembrenngasausnutzung ist. Durch die hohe Rezirkulationsrate wird zwar auch das O/C gesteigert, was zu einem Absinken der Spannung und damit verbunden der elektrischen Leistung führt. Allerdings kann durch den hohen Anteil der Rückführung des Brenngases der Brennstoffeinsatz signifikant vermindert werden.

Um eine weitere Steigerung des Wirkungsgrades zu erreichen, wird betrachtet, wie der elektrische DC-Wirkungsgrad sich in Abhängigkeit der Systemparameter Rezirkulationsrate und Gasausnutzungsgrad des Stacks und Systems für eine konstante Stacktemperatur verhält. In Abbildung 5.7 sind diese Zusammenhänge für eine Stacktemperatur von 750°C dargestellt. Der grau eingezeichnete Bereich stellt einen möglichen Betriebsbereich der SOFC dar. Hierbei liegt das Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnis O/C zwischen $1,7$ und $2,6$ und die FU_{Stack} zwischen 50 und 80% . Außerhalb dieser Parameter ist ein Betrieb nur bedingt sinnvoll, da die Grenzen des Luft- und Gasausnutzungsgrades für einen intakten Stackbetrieb nicht mehr eingehalten werden können. Für eine höhere FU_{Sys} nimmt der Wirkungsgrad wie zuvor beschrieben zu.

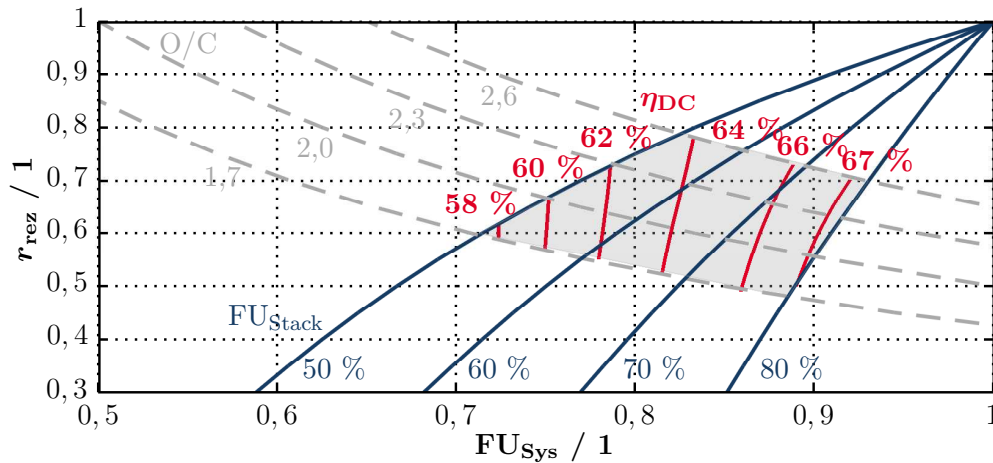


Abbildung 5.7: Verlauf des elektrischen DC-Wirkungsgrades bei einer Stacktemperatur von 750 °C im Vollastfall in Abhängigkeit der Systemparameter Rezirkulationsrate und Gasausnutzungsgrad

Desto höher die FU_{Sys} wird, desto größer werden die Abstände des elektrischen Wirkungsgrades zwischen den Isolinien. Wie bereits weiter vorne erwähnt, wird vom Stackzulieferer eine optimale FU_{Stack} von 60 % angegeben. Um diesen Wert von FU_{Stack} konstant zu halten, muss bei einer Erhöhung von FU_{Sys} auch die Rezirkulationsrate größer werden und der elektrische DC-Wirkungsgrad kann um 4 Prozentpunkte gesteigert werden.

Energieflussdarstellung

Um ein besseres Systemverständnis zu erhalten, wird in diesem Abschnitt die Energieflussanalyse vorgestellt. Die Energieflüsse wurden über Gleichung 3.30 berechnet. Abbildung 5.8 zeigt für den Fall des maximalen elektrischen Wirkungsgrades die Darstellung der im System auftretenden Energieflüsse. Hierfür werden für jeden Stoffstrom sowohl die thermische als auch die chemische Energie der einzelnen Fluidströme bilanziert und schließlich auf den unteren Heizwert des Methans bei einer Temperatur von 25 °C bezogen. Alle Energieflüsse werden auf eine Zufuhr von 100 % Methan ins System referenziert. Für die Betrachtung der Energieflüsse werden die Wärmeübertrager und Reformer (siehe Abb. 3.1) zusammengefasst und als ein Gasprozessor betrachtet. Es findet keine Unterscheidung zwischen Anoden- und Kathodengasprozessor statt. Der Brenner wird separat betrachtet. Der Energiegehalt des eintretenden

Gasstroms wird durch die Rezirkulation und die Wärmerückgewinnung in den Wärmeübertragern auf das 1,9-fache gesteigert bevor er auf die Anode des Stacks strömt. Die Luft tritt bei Referenzbedingungen ins System ein, daher ist ihre Energie zu Beginn bezogen auf diesen Zustand gleich Null. Im Wärmeübertrager WÜ 1 wird die Luft unter Verwendung der thermischen Energie des Brennerabgases erwärmt und steigert somit zusätzlich den Energieeintrag in den Stack um 57 Prozentpunkte. Für die Bilanzierung des Stacks wird sowohl der Wärmeverlust an die Umgebung als auch die thermischen Verluste bei der Umwandlung von Gleich- in Wechselstrom betrachtet. Zudem wird die Antriebsleistung des Kathodenluftgebläses berücksichtigt. Der Brenner hat keinen direkten Kontakt zur Umgebung, damit die Wärmeverluste des Systems geringer sind. Hier findet die Umwandlung der im Brennstoff chemisch gebundenen Energie in thermische Energie statt. In einem nachgeschalteten Wärmeübertrager kann schließlich bei Abkühlung auf Umgebungstemperatur der Rest der im Abgas enthaltenen thermischen Energie genutzt werden. Dies entspricht in diesem Fall 22 %, was gleichbedeutend mit dem thermischen Wirkungsgrad ist.

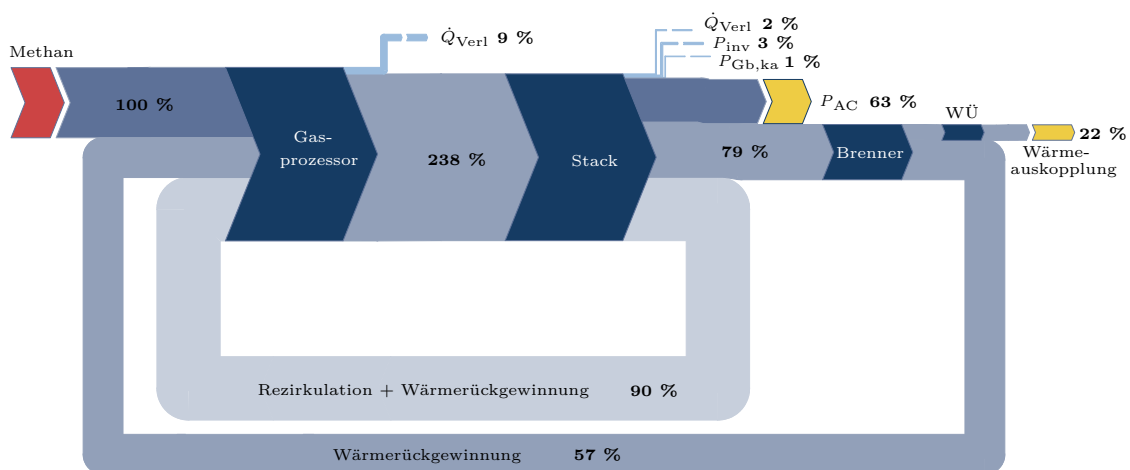


Abbildung 5.8: Energieflüsse des Systems für den Betrachtungsfall des maximalen elektrischen AC-Wirkungsgrades

5.2.2 Verhalten des Systems in Abhängigkeit der elektrischen Leistung

Die bisherigen Untersuchungen wurden im Betrieb bei Volllast durchgeführt. In diesem Abschnitt soll die Abhängigkeit der Parameter bei einer Variation der Leistung untersucht werden, da dies für die Bewertung des Systems auch eine wichtige Rolle

spielt. Während des Betriebs kann hierfür die Stromentnahme variiert werden. Betrachtet man bereits bei der Auslegung den Betrieb bei geringerer elektrischer Leistung, kann dies statt einer Verringerung des Stroms auch durch den Einsatz einer niedrigeren Zellzahl erreicht werden. Wenn die Zellzahl geändert wird, werden meist auch die Gasprozessoren geeignet dimensioniert, um einer Verschlechterung des elektrischen AC-Wirkungsgrades entgegen zu wirken. Für die folgenden Untersuchungen wird unter Verwendung des in Abbildung 3.1 vorgestellten Systemdesigns die Variation des elektrischen Stromes betrachtet.

Variation der Stacktemperatur

In Abbildung 5.9 ist der Luftnutzungsgrad in Abhängigkeit des elektrischen Stroms dargestellt. In der linken Abbildung ist das Ergebnis für Wärmedämmung 1 gezeigt, rechts für Wärmedämmung 3. Die Werte für die Wärmedämmungen sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Der Luftnutzungsgrad darf laut Angaben des Stackzulieferers nicht höher als 40 % sein, da sonst der Partialdruck des Sauerstoffs an der Kathode zu niedrig ist. Dieser unzulässige Betriebsbereich ist schematisch durch den grauen Bereich dargestellt.

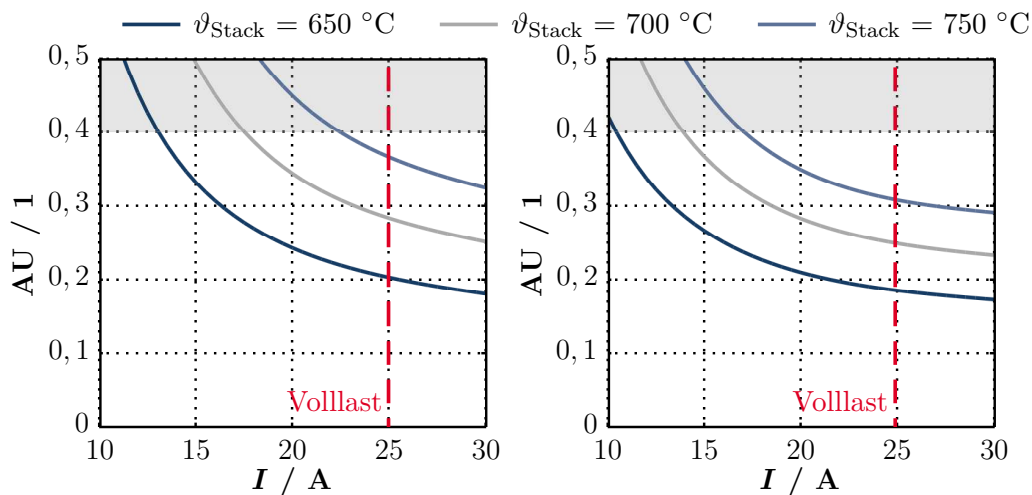


Abbildung 5.9: Verlauf des Luftnutzungsgrades in Abhängigkeit des Stroms für verschiedene Temperaturen bei konstanter $FU_{\text{Stack}} = 60\%$ und $FU_{\text{Sys}} = 80\%$, links ohne Verbesserung der Wärmedämmung, rechts mit Wärmedämmung 3

Mit dem verwendeten Systemdesign wird deutlich, dass man im Teillastfall keine so hohe Stacktemperatur mehr erreichen kann, da der Luftvolumenstrom zu stark redu-

ziert werden müsste und dadurch der Luftnutzungsgrad AU zu hoch werden würde (Abb. 5.9 links). Im Gegensatz hierzu zeigt die rechte Darstellung in Abbildung 5.9, dass durch eine Reduzierung der Wärmeverluste um 50 % im Teillastbetrieb bei 17 A noch eine Stacktemperatur von 750 °C in einem zulässigen Bereich für AU erreicht werden kann. Eine weitere Möglichkeit, die Stacktemperatur zu erhöhen, ist die Erhöhung der Eintrittstemperatur der Kathodenluft, die dem Stack zugeführt wird. Dafür müsste mehr Wärme vom Brennerabgas auf die Zuluft übertragen werden, was sich durch die Zufuhr von zusätzlichem Brenngas in den Nachbrenner realisieren lässt. Der wesentliche Nachteil hierbei ist das Absinken des elektrischen Wirkungsgrades.

Einfluss der Wärmedämmung auf das thermische Verhalten

In diesem Abschnitt soll nun weiter untersucht werden, wie sich die Betriebsparameter in Abhängigkeit der Stromentnahme verhalten und wie sich eine Verbesserung der Wärmedämmung insbesondere auf den elektrischen Wirkungsgrad auswirkt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.10 in Abhängigkeit des Stroms dargestellt. Solange die Stacktemperatur $< 800\text{ °C}$ ist, wurde der Luftausnutzungsgrad konstant bei 40 % gelassen. Sobald die Stacktemperatur von 800 °C erreicht wird, muss bei steigender Stromentnahme die AU verringert werden, um den Stack zu kühlen. Im linken Teil der Darstellung sieht man die Ergebnisse bei der Verwendung von Wärmedämmung 1, im rechten Teil sind die Ergebnisse für den Einsatz der Wärmedämmung 3 zu sehen. Für die Berechnung wurde innerhalb der Betriebsgrenzen die AU solange erhöht, bis entweder das Maximum für AU oder die Stacktemperatur erreicht wurde. Hält man die Parameter für die Gasausnutzung konstant, resultieren sowohl ein stromunabhängiges Sauerstoff- zu Kohlenstoffverhältnis O/C als auch eine stromunabhängige Rezirkulationsrate. Im unteren Teil der Abbildung ist der Temperaturverlauf in Abhängigkeit des Stroms dargestellt. Die Stacktemperatur erhöht sich mit steigender Stromentnahme aufgrund der exothermen Wärmeproduktion im Stack. Durch diese erhöhte Stacktemperatur steigt auch die vom Stack produzierte elektrische Leistung aufgrund der höheren Zellspannung bei höherer Temperatur an (Abb. 5.10 Mitte). Bei niedrigerer Stromentnahme liegt die Zellspannung bei gleicher Temperatur höher, da die Nernstspannung aufgrund der geringeren Wasserkonzentration am Zellende höher ist und die Verluste innerhalb der Zellen kleiner sind (vgl. *UI*-Kennlinie aus Abb. 2.4). Aufgrund dieses Effekts nimmt der elektrische Wirkungsgrad mit steigender Stromentnahme leicht ab.

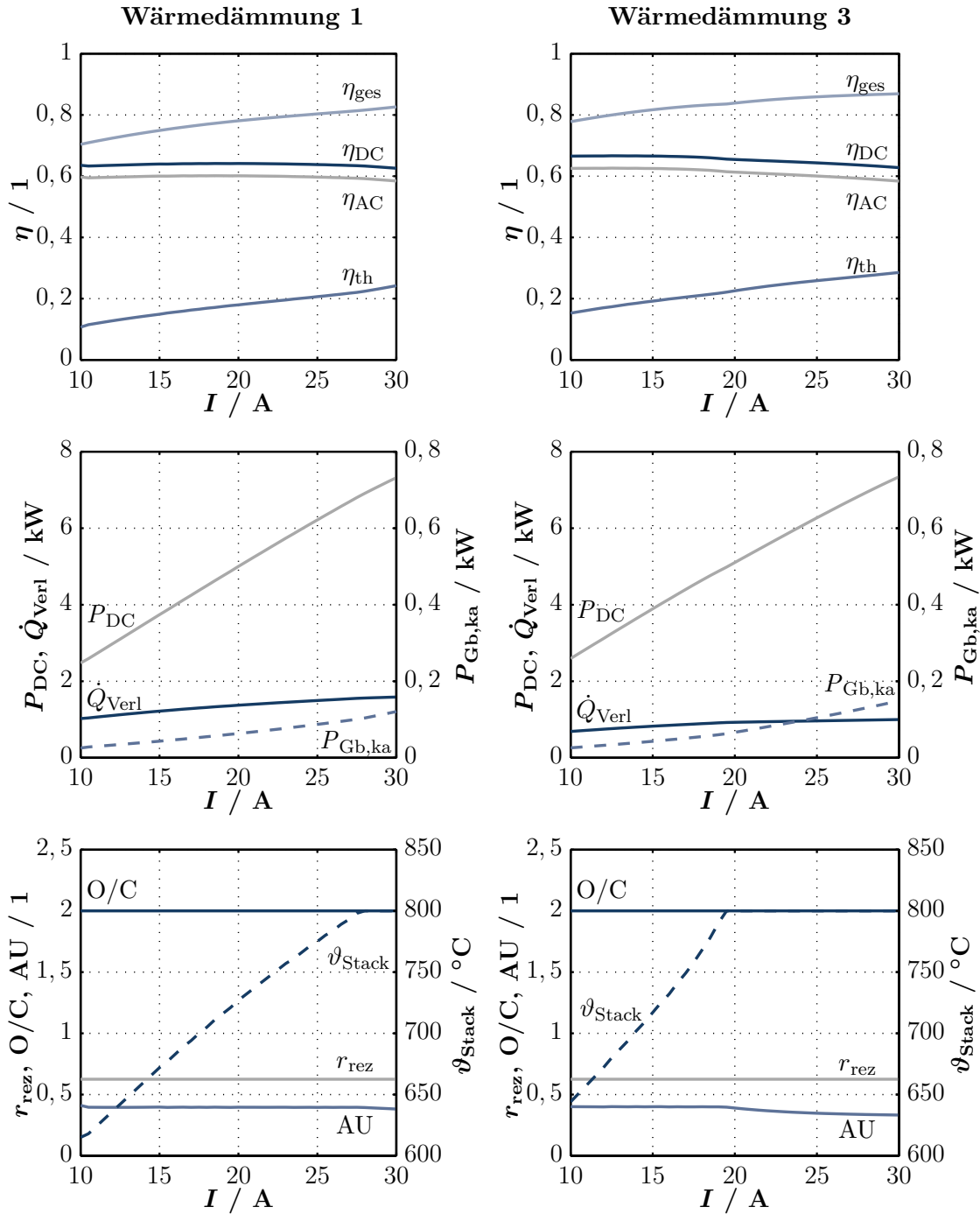


Abbildung 5.10: Zusammenhang zwischen den Betriebsgrößen innerhalb der Betriebsrahmenbedingungen für eine maximale Stacktemperatur von 800 °C und eine AU von 40 %, links mit Wärmedämmung 1, rechts mit Wärmedämmung 3

Die Wärmeverluste der Komponenten nehmen mit steigender Stromentnahme zu, da die Stacktemperatur und damit verbunden das Temperaturniveau im System höher liegt und gleichzeitig die Wärmeverluste an die Umgebung durch die höheren Volumenströme ansteigen. Allerdings ist dieser Anstieg nicht linear. Bei höherer Stromentnahme sind die Verluste im Vergleich zu einer niedrigeren Stromentnahme verhältnismäßig geringer, was bedeutet, dass der thermische Wirkungsgrad durch die größere Menge an zur Verfügung stehender Wärme ansteigt. Die Kombination aller Effekte zeigt einen Anstieg des Gesamtwirkungsgrades.

In der rechten Darstellung wird die Stacktemperatur von 800°C bereits bei einer Stromentnahme von etwa 19 A erreicht. Von da an nimmt der Luftnutzungsgrad mit steigender Stromentnahme ab, da eine Kühlung erforderlich ist, um die Stacktemperatur konstant zu halten. Ebenfalls gilt, dass der Gesamtwirkungsgrad für den Einsatz der Wärmedämmung 3 höher als für Wärmedämmung 1 ist.

Variation der Gasausnutzungsgrade

Für die Untersuchung der Leistungsmodulation soll ebenfalls der Einfluss einer Änderung der Gasausnutzungsgrade betrachtet werden. In Abbildung 5.11 ist das Ergebnis für eine Variation des Gasausnutzungsgrades des Stacks (links) und des Systems (rechts) für den Fall mit Wärmedämmung 1 dargestellt. Wird FU_{Stack} bei gleichbleibender FU_{Sys} durch eine Verringerung der Rezirkulationsrate erhöht (Abb. 5.11 links), nimmt der elektrische Wirkungsgrad zu. Der Grund hierfür ist, dass die Stacktemperatur durch den erhöhten Brennstoffumsatz höher ist. Bei konstantem Luftnutzungsgrad AU von 40 % wird die Stacktemperatur mit steigender Stromentnahme höher, bis die maximale Stacktemperatur von 800°C erreicht wird. Für höhere FU_{Stack} wird diese Temperatur bereits bei niedrigerer Stromentnahme erreicht, da weniger interne Reformierung stattfindet. Ist die Stacktemperatur für die einzelnen Fälle identisch, ist auch der elektrische Wirkungsgrad gleich groß. Der Abstand zwischen den Isolinien wird für eine höhere Stromentnahme kleiner. Hier haben zwei Effekte einen Einfluss. Für eine steigende Stromentnahme sinkt auf der einen Seite die Zellspannung, auf der anderen Seite steigt die Temperatur an. Zusätzlich nimmt der Wasseranteil mit steigender FU_{Stack} zu und senkt die Zellspannung. Dies verringert ebenfalls den Wirkungsgrad. Die Summe aller Effekte ergibt den dargestellten Verlauf. Analog zum DC-Wirkungsgrad ergibt sich auch der AC-Wirkungsgrad. Mit steigender FU_{Stack}

wird auch der thermische Wirkungsgrad größer, da die thermischen Verluste der einzelnen Komponenten, vor allem im Anodenpfad, sinken. Sowohl die Verluste des Anodengasprozessors als auch die der Rohrleitungen werden aufgrund der geringeren Volumenströme durch die verringerte Rezirkulationsrate kleiner.

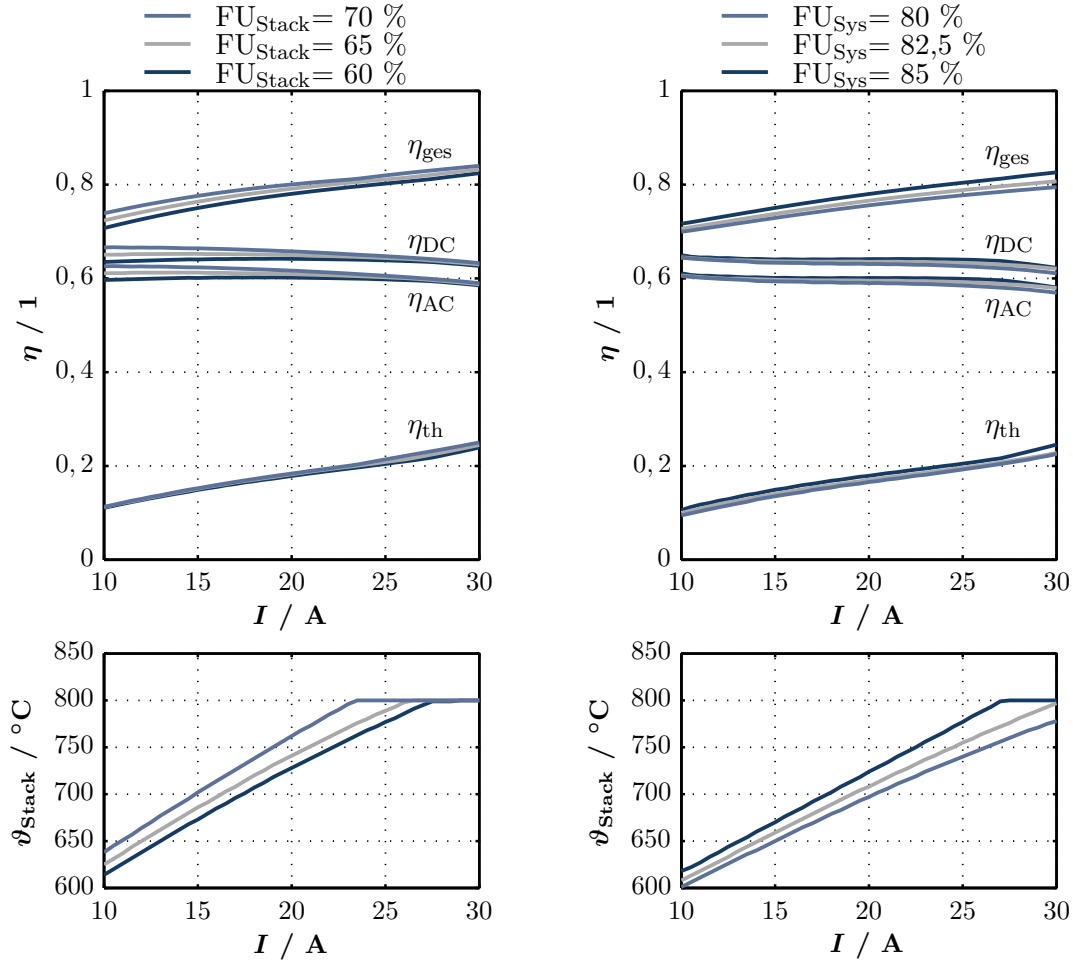


Abbildung 5.11: Wirkungsgrad in Abhängigkeit des Stroms für eine konstante AU von 40 % für verschiedene FU_{Stack} (links) und FU_{Sys} (rechts)

In der rechten Darstellung von Abbildung 5.11 ist der Einfluss einer Variation des Systemgasausnutzungsgrades FU_{Sys} dargestellt. Mit steigender FU_{Sys} sinkt der elektrische Wirkungsgrad aufgrund der niedrigeren Stacktemperatur (Abb. 5.11 unten) bei identischem Luftnutzungsgrad von 40 %. Die geringere Stacktemperatur führt zu einer niedrigeren Spannung und damit verbunden zu einer geringeren Leistung. Diese Sachverhalte wurden bereits in Zusammenhang mit Abbildung 5.4 erläutert. Der thermische Wirkungsgrad nimmt aufgrund der steigenden Gasausnutzung im System ab. Dadurch sinkt auch der Gesamtwirkungsgrad.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es für eine Variation des Stroms schwierig ist, sich in zulässigen Betriebsbereichen für den Luftnutzungsgrad und die Stacktemperatur zu bewegen. Eine Erhöhung der FU_{Stack} führt zu einer Steigerung des Gesamtwirkungsgrades bei gleichbleibendem elektrischen Wirkungsgrad. Eine Steigerung der FU_{Sys} zeigt nur in Verbindung mit einer steigenden FU_{Stack} eine Erhöhung des Gesamtwirkungsgrades.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Festoxidbrennstoffzellen können sehr hohe elektrische Wirkungsgrade erzielen. Daher eignen sie sich optimal für die dezentrale Energieversorgung. Im Bereich kleiner Leistungsklassen $< 1,5 \text{ kW}_{\text{el}}$ gibt es bereits erste Anlagen auf dem Markt, die an Endkunden vertrieben werden. Für die Realisierbarkeit größerer Leistungsklassen besteht noch erhöhter Forschungsbedarf. Eine Möglichkeit ist der Einsatz mehrerer Stacks. In dieser Arbeit wurden verschiedene Möglichkeiten für die gas- und luftseitige Verschaltung mehrerer SOFC-Stacks analysiert und die Konzepte nach verschiedenen Bewertungskriterien evaluiert, um optimale Parameter für den elektrischen Wirkungsgrad und die Gesamtleistung zu erzielen.

In Kapitel 2 wurde der Stand der Technik von Brennstoffzellen mit dem Schwerpunkt auf SOFC-Systeme vorgestellt. Die elektrochemischen Grundlagen wurden zusammen mit dem komplexen Aufbau des Systems und den verwendeten Kenn- und Bewertungsgrößen dargestellt. Zudem wurde eine Literaturrecherche zur Modellierung von SOFC-Systemen durchgeführt und ausgewertet. Für die Diskretisierung des Gesamtsystems gibt es bisher wenige Arbeiten. In einigen Modellen wurde der SOFC-Stack detailliert betrachtet und diskretisiert, nicht aber die Komponenten der *balance of plant*. Häufig wurden die thermischen Verluste oder die Wechselwirkungen der Komponenten untereinander vernachlässigt und die Wärmeübergangskoeffizienten nicht berechnet, sondern als konstant angenommen. Bei vielen Modellen war die experimentelle Validierung unzureichend.

Um optimale elektrische Wirkungsgrade bei verschiedenen Betriebsbedingungen zu erzielen, ist es wichtig, ein genaues Verständnis vom Verhalten der Komponenten unter Betrachtung von Temperatur- und Konzentrationsverteilungen und unter Berücksichtigung thermischer Wechselwirkungen in diesem komplexen System zu erhalten. Es wurde zunächst ein multiphysikalisches Quasi-2D-Simulationsmodell mit einer Diskretisierung in Strömungsrichtung mit der Software SimulationX entwickelt (Kapitel 3). Es wurden in der Literatur übliche Annahmen für die Modellierung getroffen. Für die

Vereinfachung der Komplexität wurde die Strahlung in den Wärmeübertragern und im Stack, sowie die elektrochemische Reaktion von CO im Stack vernachlässigt.

Die Anzahl an örtlichen Diskretisierungsschritten wurde als Kompromiss zwischen Rechenzeit und Genauigkeit der Ergebnisse gewählt. Die Elektrochemie des Simulationsmodells wurde mit experimentellen Daten für die *UI*-Kennlinie parametrisiert und validiert. Zudem fand ein Vergleich mit experimentellen Daten in verschiedenen Betriebspunkten statt, um das thermische Verhalten des Systems und die auftretenden Druckverluste zu validieren. Hierfür wurden zunächst die Gasprozessoren getrennt voneinander unter Verwendung verschiedener Experimente bei unterschiedlichen Betriebsparametern parametrisiert und validiert. Schließlich wurde mit den gewonnenen Erkenntnissen das Gesamtsystemmodell validiert.

Für den Anodengasprozessor und das Gesamtsystem gibt es bisher noch wenige experimentelle Daten im stationären Zustand. Mit neuen Datensätzen könnte eine weitere Validierung des Modells durchgeführt werden, um die korrekte Abbildung des Betriebs in anderen Betriebspunkten zu zeigen.

Um verschiedene Möglichkeiten für die Leistungsskalierung bei SOFC-Systemen zu evaluieren, wurde eine umfangreiche Literaturrecherche durchgeführt (Kapitel 4). Daraus wurden systematisch alle theoretisch möglichen Konzepte und Varianten abgeleitet und in Form eines morphologischen Kastens dargestellt. Mit dem entwickelten Simulationsmodell wurden anschließend die einzelnen Möglichkeiten der gas- und luftseitigen Verschaltung der Stacks untersucht, um herauszuarbeiten, mit welchem Konzept hohe Wirkungsgrade erzielt werden können. Zusätzlich zu den Varianten der seriellen und parallelen Verschaltung der Stacks wurden Konzepte wie Anodenabgasrezirkulation, Zwischenkühlung, sowie Gaseindüsung bei der seriellen Verschaltung betrachtet. Der Stand der Technik ist der Einsatz einer parallelen Durchströmung der Stacks mit Gas und Luft unter Verwendung einer Anodenabgasrezirkulation mit elektrischen AC-Wirkungsgraden von bis zu 59 %. Durch die serielle Gasführung konnte in der Simulation eine Steigerung des Wirkungsgrades um 4 Prozentpunkte erzielt werden. Die Eindüsung von frischem Brenngas oder Luft führt aufgrund des zusätzlichen Brenngaseinsatzes zu keiner Steigerung des elektrischen Wirkungsgrades. Bei der Betriebsstrategie kann weiter unterschieden werden, ob die Zellzahl des zweiten Stacks reduziert wird oder er mit einer niedrigeren Stromentnahme wie der erste Stack betrieben wird, um ihm die gleiche Absolutmenge an Gas pro aktiver Zellfläche zuzuführen. Letzteres hat wiederum den Nachteil, dass der apparative Aufwand

durch einen weiteren Wechselrichter höher ist. In beiden Fällen sinkt die elektrische AC-Leistung des Stacks bei gleichzeitig steigendem Wirkungsgrad.

Die Konzepte mit Anodenabgasrezirkulation ermöglichen die höchsten elektrischen Wirkungsgrade bis zu 63 %. Werden mehrere Stacks eingesetzt, so kann auch eine Kombination zwischen einer parallelen und seriellen Gaszufuhr gewählt werden. Dadurch konnten in der Simulation Wirkungsgrade bis zu 65 % erreicht werden.

Für das parallele Konzept wurden weitere Einflussfaktoren untersucht. Zum einen wurde das Teillastverhalten der Stacks betrachtet, um eine schnelle Dynamik bei der Modulierbarkeit zu erhalten. Hierfür bietet es sich an, nicht alle Stacks in den Teillastbetrieb zu überführen, sondern einen Teil komplett abzuschalten und weiterhin mit Luft zu durchströmen. Dies wird für zukünftige Systemanwendungen wichtig, bei denen Regelennergiebereitstellung eine wichtige Rolle spielt.

Die Untersuchung der Ungleichverteilung von Gas und Luft auf die Stacks und auch die Betrachtung des Systemverhaltens unter Berücksichtigung von Degradationsmechanismen zeigen eine signifikante Auswirkung auf das Systemverhalten. Die Ungleichverteilung von Gas zeigte hierbei einen wesentlich größeren Einfluss auf die Stacktemperatur als die Ungleichverteilung von Luft, da das thermische Verhalten durch die direkte Rückkopplung der beiden Faktoren endotherme Reformierung und exotherme elektrochemische Reaktion bestimmt wird. Bereits wenn ein Stack weniger Gas erhält, führt dies zu Abweichungen in der Temperatur von 20 K. Die Mittelwerte am Austritt der Stacks ändern sich allerdings nur unwesentlich, sodass eine Auswirkung auf das Systemverhalten gering ist. Es wurde gezeigt, dass durch eine Regelung auf die mittlere Stacktemperatur oder die maximal auftretende Stacktemperatur die Temperaturspreizungen zwischen den einzelnen Stacks geringer werden. Als Abschluss dieses Kapitels wurde betrachtet, welchen Einfluss die Temperaturabhängigkeit der Degradation auf die Lebensdauer der Stacks hat. Hierfür wurde ein vereinfachter Ansatz basierend auf Daten des Forschungszentrum Jülichs implementiert. Im Fall der geringsten Degradationsrate konnte durch den starken Temperaturanstieg bedingt durch die Degradation der Zellen lediglich eine Lebensdauer von 50.000 Stunden erreicht werden. Durch Anpassen der Betriebsstrategie mit Hilfe einer geeigneten Regelung auf eine Stacktemperatur von 725 °C konnte eine Lebensdauer von 80.000 Stunden bei einer Degradationsrate von 0,3 % pro 1.000 Stunden erzielt werden.

Für die Realisierbarkeit der verschiedenen Verschaltungskonzepte sollte in weiteren Arbeiten die elektrische Verschaltung der Stacks geprüft werden, um Probleme mit der

elektrischen Isolierung oder Hot Spots zu vermeiden. Des Weiteren sollte im Rahmen einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung unter Berücksichtigung der Kosten und Verfügbarkeit der Komponenten (Wechselrichter, Rezirkulationsgebläse, Stack) die Realisierbarkeit der Konzepte und der jeweilige Wartungsaufwand abgeschätzt werden.

Durch die Verwendung eines Regressionsmodells wurde schließlich eine Sensitivitätsanalyse verschiedener Betriebsparameter des SOFC-Systems auf den thermischen, elektrischen und Gesamtwirkungsgrad in Abhängigkeit der Stacktemperatur und der Leistungsmodulierung durchgeführt (Kapitel 5). Bei einer Erhöhung der Gasausnutzung im System (FU_{sys}), das bedeutet einer Erhöhung der Rezirkulationsrate bei gleichzeitiger Verringerung des zugeführten Methanvolumenstroms, kann der elektrische Wirkungsgrad bei konstanter Stacktemperatur erhöht werden. Der Gesamtwirkungsgrad fällt durch den sinkenden thermischen Wirkungsgrad. Eine Erhöhung des Gasausnutzungsgrades des Stacks (FU_{Stack}) wird durch eine Verringerung der Rezirkulationsrate erreicht und zeigt bei konstanter Temperatur nur eine minimale Auswirkung auf den elektrischen Wirkungsgrad, da die Brennstoffzufuhr in das System konstant bleibt. Auch eine Minimierung der thermischen Verluste durch die Optimierung der Wärmedämmung der Komponenten zeigt bei konstanter Temperatur nur minimale Auswirkungen auf den elektrischen Wirkungsgrad. Allerdings konnten durch diese Maßnahme sehr hohe Werte für den Gesamtwirkungsgrad gezeigt werden. Damit gelangt man zu der Erkenntnis, dass für eine Maximierung des elektrischen Wirkungsgrades eine hohe Rezirkulationsrate besonders wichtig ist, um eine hohe Gasausnutzung des Systems zu erreichen. Es konnte ein AC-Wirkungsgrad von 63,4 % bei einer Stacktemperatur von 800 °C vorhergesagt werden. Für das Erreichen eines möglichst hohen Gesamtwirkungsgrades hingegen ist die Rezirkulationsrate geringer zu wählen, um eine hohe Gasausnutzung des Stacks und eine Verringerung der thermischen Verluste zu erhalten. In Abhängigkeit der Stacktemperatur konnte für verschiedene charakteristische Kenngrößen des Stacks ein Betriebsbereich abgeleitet werden, in dem der maximale DC-Wirkungsgrad dargestellt werden kann. Dieser hängt stark von der zulässigen FU_{Stack} ab. Bleibt man nach Herstellerempfehlungen beim optimalen Wert von $FU_{\text{Stack}} = 60\%$, erreicht man bei einer Stacktemperatur von 750 °C im Volllastbetrieb $\eta_{\text{el,DC}} = 65\%$.

Die Untersuchung der Modulierbarkeit des Systems ergab, dass es im Teillastfall ohne eine Minimierung der thermischen Verluste der Komponenten schwierig ist, geeignete Betriebstemperaturen zu erzielen. Auch für den Teillastfall wurde der Einfluss von ver-

schiedenen Gasausnutzungsgraden untersucht. Eine Erhöhung der FU_{Stack} führt zu einer Steigerung des Gesamtwirkungsgrades bei gleichbleibendem elektrischen Wirkungsgrad, wohingegen eine Steigerung der FU_{Sys} nur in Verbindung mit einer steigenden FU_{Stack} eine Erhöhung des Wirkungsgrades mit sich bringt.

Mit diesen Erkenntnissen kann der Systembetrieb geeignet angepasst werden, um maximale elektrische Wirkungsgrade zu erzielen. Da hohe Luftnutzungsgrade und niedrige O/C-Verhältnisse hohe Wirkungsgrade gezeigt haben, muss die Sensitivität der Verkokung im Reformier und des Luftnutzungsgrades im Stack weiter untersucht werden. Damit könnte durch eine Anpassung der Betriebsgrenzen ein optimaler Betriebsbereich identifiziert werden.

Diese Arbeit zeigt die Komplexität der Leistungsskalierung und Optimierung eines SOFC-Systems. Anhand eines entwickelten Quasi-2D-Simulationsmodells wurde durch eine geeignete Abbildung der chemischen und thermischen Wechselwirkungen gezeigt, dass es möglich ist, das Gesamtsystem und verschiedene Stackverschaltungen im optimalen Betriebsbereich eines maximalen elektrischen Wirkungsgrades auszulegen. Damit kann der Primärenergieeinsatz bei der Stromerzeugung reduziert werden und ein wichtiger Beitrag zum Klimaschutz geleistet werden.

Anhang

Anhang A

$T < 1000 \text{ K}$							
	$a_1 / 1$	a_2 / K^{-1}	a_3 / K^{-2}	a_4 / K^{-3}	a_5 / K^{-4}	$a_6 / 1$	$a_7 / 1$
Ar	2,5	0	0	0	0	-745,375	4,37967491
CH ₄	5,14987613	-0,01367098	$4,9180 \cdot 10^{-5}$	$-4,8474 \cdot 10^{-8}$	$1,6669 \cdot 10^{-11}$	-10246,6476	-4,64130376
CO	3,57953347	-0,00061035	$1,0168 \cdot 10^{-6}$	$9,0701 \cdot 10^{-10}$	$-9,0442 \cdot 10^{-13}$	-14344,086	3,50840928
CO ₂	2,35677352	0,0089846	$-7,1236 \cdot 10^{-6}$	$2,4592 \cdot 10^{-9}$	$-1,4370 \cdot 10^{-13}$	-48371,9697	9,90105222
H ₂	2,34433112	0,00798052	$-1,9478 \cdot 10^{-5}$	$2,0157 \cdot 10^{-8}$	$-7,3761 \cdot 10^{-12}$	-917,935173	0,68301024
H ₂ O	4,19864056	-0,00203643	$6,5204 \cdot 10^{-6}$	$-5,4880 \cdot 10^{-9}$	$1,7720 \cdot 10^{-12}$	-30293,7267	-0,84903221
N ₂	3,53100528	-0,00012366	$-5,0300 \cdot 10^{-7}$	$2,4353 \cdot 10^{-9}$	$-1,4088 \cdot 10^{-12}$	-1046,97628	2,96747468
O ₂	3,78245636	-0,00299673	$9,8473 \cdot 10^{-6}$	$-9,6813 \cdot 10^{-9}$	$3,2437 \cdot 10^{-12}$	-1063,94356	3,65767573

Tabelle A.1: NASA-Koeffizienten für den Bereich $T < 1000 \text{ K}$ nach McBride et al. [71]

$T \geq 1000 \text{ K}$							
	$a_1 / 1$	a_2 / K^{-1}	a_3 / K^{-2}	a_4 / K^{-3}	a_5 / K^{-4}	$a_6 / 1$	$a_7 / 1$
Ar	2,5	0	0	0	0	-745,375	4,37967491
CH ₄	1,63552643	0,01008428	$-3,36916 \cdot 10^{-6}$	$5,34959 \cdot 10^{-10}$	$-3,15519 \cdot 10^{-14}$	-10005,6455	9,99313326
CO	3,04848583	0,00135173	$-4,85794 \cdot 10^{-7}$	$7,88536 \cdot 10^{-11}$	$-4,69807 \cdot 10^{-15}$	-14266,1171	6,0170979
CO ₂	4,63659493	0,00274132	$-9,95829 \cdot 10^{-7}$	$1,60373 \cdot 10^{-10}$	$-9,16103 \cdot 10^{-15}$	-49024,9341	-1,93534855
H ₂	2,93286579	0,00082661	$-1,46402 \cdot 10^{-7}$	$1,54100 \cdot 10^{-11}$	$-6,88804 \cdot 10^{-16}$	-813,065597	-1,02432887
H ₂ O	2,67703787	0,00297318	$-7,73770 \cdot 10^{-7}$	$9,44337 \cdot 10^{-11}$	$-4,26901 \cdot 10^{-15}$	-29885,8938	6,88255571
N ₂	2,95257626	0,0013969	$-4,92632 \cdot 10^{-7}$	$7,86010 \cdot 10^{-11}$	$-4,60755 \cdot 10^{-15}$	-923,948645	5,87189252
O ₂	3,66096083	0,00065637	$-1,41149 \cdot 10^{-7}$	$2,05798 \cdot 10^{-11}$	$-1,29913 \cdot 10^{-15}$	-1215,97725	3,41536184

Tabelle A.2: NASA-Koeffizienten für den Bereich $T \geq 1000 \text{ K}$ nach McBride et al. [71]

Anhang B

273 < T < 1473 K							
	$b_1 / 1$	$b_2 / 1$	$b_3 / 1$	$b_4 / 1$	$b_5 / 1$	$b_6 / 1$	$b_7 / 1$
Ar	-3,0982	978,51	-922,67	912,64	-593,76	217,79	-33,919
CH ₄	-9,9989	529,37	-543,82	548,11	-367,06	140,48	-22,92
CO	-4,9137	793,65	875,9	883,75	572,14	208,42	-32,298
CO ₂	-20,434	680,07	-432,49	244,22	85,929	14,45	-0,4564
H ₂	15,553	299,78	-244,34	249,41	-167,51	62,966	-9,9892
H ₂ O	-6,7541	244,93	419,5	-522,38	348,12	-126,96	19,591
N ₂	1,2719	771,45	-809,2	832,47	-553,93	206,15	-32,43
O ₂	-1,6918	889,75	-892,79	905,98	-598,36	221,64	-34,754

Tabelle B.1: Koeffizienten für die dynamische Viskosität μ_{fl} nach Todd et al. [73]

273 < T < 1473 K							
	$c_1 / 1$	$c_2 / 1$	$c_3 / 1$	$c_4 / 1$	$c_5 / 1$	$c_6 / 1$	$c_7 / 1$
Ar	-0,1331	10,404	-18,61	26,039	-20,573	8,5311	-1,4444
CH ₄	0,4796	1,8732	37,413	-47,44	38,251	-17,283	3,2774
CO	-0,2815	13,999	-23,186	36,018	-30,818	13,379	-2,3224
CO ₂	2,8888	-27,018	129,65	-233,29	216,83	-101,12	18,698
H ₂	1,504	62,892	-47,19	47,763	-31,939	11,972	-1,8954
H ₂ O	2,0103	-7,9139	35,922	-41,39	35,993	-18,974	4,1531
N ₂	-0,3216	14,81	-25,473	38,837	-32,133	13,493	-2,2741
O ₂	-0,1857	11,118	-7,3734	6,713	-4,1797	1,491	-0,2278

Tabelle B.2: Koeffizienten für die Wärmeleitfähigkeit des Fluids $\lambda_{WL,fl}$ nach Todd et al. [73]

Anhang C

273,15 < T < 647,096 K			
<i>k</i>	<i>n_k</i> / 1	<i>k</i>	<i>n_k</i> / 1
1	0,116 705 214 527 67 · 10 ⁴	6	0,149 151 086 135 30 · 10 ²
2	− 0,724 213 167 032 06 · 10 ⁶	7	− 0,482 326 573 615 91 · 10 ⁴
3	− 0,170 738 469 400 92 · 10 ²	8	0,405 113 405 420 57 · 10 ⁶
4	0,120 208 247 024 70 · 10 ⁵	9	− 0,238 555 575 678 49
5	− 0,323 255 503 223 33 · 10 ⁷	10	0,650 175 348 447 98 · 10 ³

Tabelle C.1: Koeffizienten für die Berechnung des Sättigungsdampfdruckes p_{sat} für die Gleichungen 3.45 - 3.46 nach IAWPS [76]

Literaturverzeichnis

- [1] V. Crastan: *Elektrische Energieversorgung 2 - Energiewirtschaft und Klimaschutz, Elektrizitätswirtschaft, Liberalisierung, Kraftwerktechnik und alternative Stromversorgung, chemische Energiespeicherung*. 3. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [2] P. Stephan, K. Schaber, K. Stephan und F. Mayinger: *Thermodynamik - Grundlagen und technische Anwendungen, Band 1: Einstoffsysteme*. 19. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [3] KWK-Gesetz: *Gesetz für die Erhaltung, die Modernisierung und den Ausbau der Kraft-Wärme-Kopplung (KWKG)*. Gesetz vom 19.03.2002 (BGBl. I S.1092), zuletzt geändert durch Artikel 1 des Gesetzes vom 12.07.2012 (BGBl. I S.1494).
- [4] BHKW-Forum e.V.: *Die BHKW-Infothek - Exklusiv: Das erste Brennstoffzellen-BHKW ist lieferbar!* Online verfügbar auf <http://www.bhkw-infothek.de/nachrichten/6441/2011-12-24-exklusiv-das-erste-brennstoffzellen-bhkw-ist-lieferbar/> abgerufen am 20. Juni 2014.
- [5] Prognos AG, Fraunhofer IFAM, IREES und BHKW-Consult: *Potenzial- und Kosten-Nutzen-Analyse zu den Einsatzmöglichkeiten von Kraft-Wärme-Kopplung (Umsetzung der EU-Energieeffizienzrichtlinie) sowie Evaluierung des KWKG im Jahr 2014*. Endbericht zum Projekt I C 4 - 42/13 vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. 2014.
- [6] T. Danne: *Wirtschaftlichkeit KWK Systeme 5 bis 20 kW - PEM, SOFC und gasmotorisch*. Robert Bosch GmbH, Interner Bericht mit der Nr. AEB-2201. 2013.
- [7] Bloom Energy: *Bloomenergy - NASA technology comes to earth*. Online verfügbar auf <http://www.bloomenergy.com/about/company-history/> abgerufen am 20. Juni 2014.

- [8] N. Erikstrup, H. Usterud und S. Dano: *Serial connected fuel cell stack module assembly*. Patentanmeldung EP 2 254 182 A1. 2010.
- [9] EG&G Technical Services: *Fuel cell handbook*. 7. Ausgabe. U.S. Department of Energy, 2004.
- [10] K. A. Friedrich: *Brennstoffzellentechnik I*. Skript zur Vorlesung, Universität Stuttgart, 2010.
- [11] A. Heinzl, F. Mahlendorf und J. Roes: *Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung*. 3. Aufl. C. F. Müller Verlag, Hüthig GmbH & Co. KG, Heidelberg, 2006.
- [12] S. C. Singhal und K. Kendall: *Solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications*. 1. Auflage. Elsevier, 2003.
- [13] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, B. Rüger, D. Klotz und M. Korne: *Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) unter transienten Lastbedingungen*. Abschlussbericht HBZ-Projekt ZO4B 26019, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Institut für Regelungs- und Steuerungssysteme, Universität Karlsruhe (TH). 2009.
- [14] M. Ettler: *Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen*. Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH. 2008.
- [15] R. O'Hayre, S. Cha, W. Colella und F. B. Prinz: *Fuel cell fundamentals*. 2. Auflage. John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [16] A. Hagen: *Cell degradation mechanism*. Presentation at HyFC Academy School on Fuel Cell and Hydrogen, 22. - 26. August 2010.
- [17] J. Larminie und A. Dicks: *Fuel cell systems explained*. 2. Auflage. John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [18] C. Sun, R. Hui und J. Roller: *Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review*. In: Journal of Solid State Electrochemistry 14 (2010), 1125–1144.
- [19] P. Aguiar, C. S. Adjiman und N. P. Brandon: *Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance*. In: Journal of Power Sources 138 (2004), S. 120–136.

- [20] L. Blum, R. Deja, R. Peters und D. Stolten: *Comparison of efficiencies of low, mean and high temperature fuel cell Systems*. In: International Journal of hydrogen energy 36 (2011), S. 11056–11067.
- [21] D. Shekhawat, J. J. Spivey und D. A. Berry: *Fuel cells: Technologies for fuel processing*. Elsevier, 2011.
- [22] K. Ahmed und K. Föger: *Fuel processing for high-temperature high-efficiency fuel cells*. In: Industrial & Engineering Chemistry Research 5 (2010), 7239–7256.
- [23] CUTECH Institut GmbH, Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH, TU Clausthal (Institut für elektrische Energietechnik), TU Braunschweig (Inst. f. Wärme- und Brennstofftechnik): *Entwicklung eines neuartigen Konzeptes propanbetriebener SOFC-Brennstoffzellen durch Reformierung mit partieller Anodenabgas-Rückführung (AAGR)*. Abschlussbericht zum Igf-Forschungsvorhaben 251 ZN: AAGR. 2010.
- [24] M. Carré: *Modeling and control of a domestic solid oxide fuel cell (SOFC) system with anode recycle for combined heat and power (CHP) generation*. Dissertation, Universität Stuttgart. 2011.
- [25] S. Kakaç, A. Pramuanjaroenkij und X. Y. Zhou: *A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells*. In: International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007), S. 761–786.
- [26] S. A. Hajimolana, M. A. Hussain, W. A. W. Daud, M. Soroush und A. Shamiri: *Mathematical modeling of solid oxide fuel cells: A review*. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011), S. 1893–1917.
- [27] D. Bhattacharyya und R. Rengaswamy: *A review of solid oxide fuel cell (SOFC) dynamic models*. In: Industrial & Engineering Chemistry Research 48 (2009), S. 6068–6086.
- [28] R. Kandepu, L. Imsland, B. A. Foss, C. Stiller, B. Thorud und O. Bolland: *Modeling and control of a SOFC-GT-based autonomous power system*. In: Energy 32 (2007), S. 406–417.
- [29] K. H. Lee und R. K. Strand: *A system level simulation model of SOFC systems for building applications*. SimBuild 2008 - Third National Conference of IBPSA-USA. 2008.

- [30] M. Rokni: *Thermodynamic analysis of an integrated solid oxide fuel cell cycle with a rankine cycle*. In: Energy Conversion and Management 51.12 (2010), S. 2724–2732.
- [31] M. J. Carl: *SOFC modeling for the simulation of residential cogeneration systems*. Dissertation, Universität Guelph. 2005.
- [32] P. Lisbona, A. Corradetti, R. Bove und P. Lunghi: *Analysis of a solid oxide fuel cell system for combined heat and power applications under non-nominal conditions*. In: Electrochimica Acta 53 (2007), S. 1920–1930.
- [33] K. H. Lee und R. K. Strand: *SOFC cogeneration system for building applications, part 1: Development of SOFC system-level model and the parametric study*. In: Renewable Energy 34.12 (2009), S. 2831–2838.
- [34] J. Jia, Q. Li, M. Luo, L. Wei und A. Abudula: *Effects of gas recycle on performance of solid oxide fuel cell power systems*. In: Energy 36 (2011), S. 1068–1075.
- [35] M. Karcz: *From 0D to 1D modeling of tubular solid oxide fuel cell*. In: Energy Conversion and Management 50 (2009), S. 2307–2315.
- [36] S. Schunter: *Dynamische Simulation eines Brennstoffzellen-Systems auf Basis SOFC für die Kraft-Wärme-Kopplung im Wohngebäude*. Master-Thesis, Universität Stuttgart. 2011.
- [37] D. Andersson, E. Aberg und J. Eborn: *Dynamic modeling of a solid oxide fuel cell system in Modelica*. Proceedings 8. Modelica Konferenz. 2011.
- [38] A. M. Colclasure, B. M. Sanandaji, T. L. Vincent und R. J. Kee: *Modeling and control of tubular solid-oxide fuel cell systems. I: Physical models and linear model reduction*. In: Journal of Power Sources 196 (2009), S. 196–207.
- [39] K. Hussinger: *Entwicklung eines 1D-Modells zur Beschreibung eines Hochtemperaturbrennstoffzellenstacks*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart. 2011.
- [40] C. O. Colpan: *Thermal modeling of solid oxide fuel cell based biomass gasification systems*. Dissertation, Carleton Universität. 2009.
- [41] K. J. Kattke und R. J. Braun: *Implementing thermal management modeling into SOFC system level design*. In: Journal of Fuel Cell Science and Technology 8.2 (2011).

- [42] A. J. Slippey: *Dynamic modeling and analysis of multiple SOFC system configurations*. Dissertation, Kate Gleason College of Engineering, Rochester Institute of Technology. 2009.
- [43] T. Ota, M. Koyama, C. Wen, K. Yamada und H. Takahashi: *Object-based modeling of SOFC system: Dynamic behavior of micro-tube SOFC*. In: Journal of Power Sources 118 (2003), S. 430–439.
- [44] C. Stiller: *Design, operation and control modelling of SOFC/GT hybrid systems*. Dissertation, Technisch-Naturwissenschaftliche Universität Norwegens. 2006.
- [45] A. Gubner, J. Saarinen, J. Ylijoki, D. Froning, A. Kind, M. Halinen, M. Noponen und J. Kiviaho: *Dynamic co-simulation of a solid oxide fuel cell (SOFC) and the balance of plant (BoP) by combining an SOFC model with the BoP-modeling tool APROS®*. 7. Europäisches SOFC-Forum, Session B09, File No. B092, Luzern. 2006.
- [46] F. Mueller, J. Brouwer, F. Jabbari und S. Samuelsen: *Dynamic simulation of an integrated solid oxide fuel cell system including current-based fuel flow control*. In: Transactions of ASME 3 (2006).
- [47] R. J. Braun: *Optimal design and operation of solid oxide fuel cell systems for small-scale stationary applications*. Dissertation, Universität Wisconsin-Madison. 2002.
- [48] Y. Huangfu, F. Gao, A. Abbas-Turki, D. Bouquain und A. Miraoui: *Transient dynamic and modeling parameter sensitivity analysis of 1D solid oxide fuel cell model*. In: Energy Conversion and Management 71.0 (2013), S. 172 –185.
- [49] M. Andersson, J. Yuan und B. Sundén: *SOFC modeling considering hydrogen and carbon monoxide as electrochemical reactants*. In: Journal of Power Sources 232 (2013), S. 42–54.
- [50] S. Campanari und P. Iora: *Comparison of finite volume SOFC models for the simulation of a planar cell geometry*. In: Fuel Cells 5 (2004), S. 34–51.
- [51] E. Achenbach: *Three-dimensional and time-dependent simulation of a planar solid oxide fuel cell stack*. In: Journal of Power Sources 49 (1994), S. 333–348.
- [52] L. Petruzzi, S. Cocchi und F. Fineschi: *A global thermo-electrochemical model for SOFC systems design and engineering*. In: Journal of Power Sources 118 (2003), S. 96–107.

- [53] P. Kazempoor, V. Dorer und F. Ommi: *Evaluation of hydrogen and methane-fuelled solid oxide fuel cell systems for residential applications: System design alternative and parameter study*. In: International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009).
- [54] S. A. Hajimolana, M. A. Hussain, M. Soroush, W. M. A. W. Daud und M. H. Chakrabarti: *Modeling of a tubular-SOFC: The effect of the thermal radiation of fuel components and CO participating in the electrochemical process*. In: Fuel Cells 5 (2012), S. 761–772.
- [55] R. S. Gemmen und C. D. Johnson: *Effect of load transients on SOFC operation - current reversal on loss of load*. In: Journal of Power Sources 144 (2005), S. 152–164.
- [56] D. F. Cheddie und N. D. H. Munroe: *A dynamic 1D model of a solid oxide fuel cell for real time simulation*. In: Journal of Power Sources 171 (2007), S. 634–643.
- [57] D. Bhattacharyya und R. Rengaswamy: *Isothermal models for anode-supported tubular solid oxide fuel cells*. In: Chemical Engineering Science 62 (2007), S. 4250–4267.
- [58] D. Sanchez, R. Chacartegui, A. Munoz und T. Sanchez: *Thermal and electrochemical model of internal reforming solid oxide fuel cells with tubular geometry*. In: Journal of Power Sources 160 (2006), S. 1074–1087.
- [59] M. Henke, C. Willich, C. Westner, F. Leucht, J. Kallo, W. G. Bessler und K. A. Friedrich: *A validated multi-scale model of a SOFC stack at elevated pressure*. In: Fuel Cells 5 (2013), S. 773–780.
- [60] A. C. Burt, I. B. Celik, R. S. Gemmen und A. V. Smirnov: *A numerical study of cell-to-cell variations in a SOFC stack*. In: Journal of Power Sources 126 (2004), S. 76–87.
- [61] S. Wahl, A. G. Segarra, P. Horstmann, M. Carré, W. G. Bessler, F. Lapique und K. A. Friedrich: *Modeling of a thermally integrated planar SOFC system with internal reforming by discretisation in flow direction*. In: Journal of Power Sources 279 (2015), S. 656–666.

- [62] S. Wahl, A. G. Segarra, P. Horstmann, M. Carré, W. G. Bessler, K. A. Friedrich und F. Lapique: *One dimensional modelling of an SOFC system with discretisation in flow direction*. Beitrag auf der Konferenz Modval10: 10. Symposium mit dem Thema Modellierung und experimentelle Validierung von Brennstoffzellen und Batterien, Bad Boll. 2013.
- [63] T. X. Ho, P. Kosinski, A. C. Hoffmann und A. Vik: *Effects of heat sources on the performance of a planar solid oxide fuel cell*. In: International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010), S. 4276–4284.
- [64] D. L. Damm und A. G. Fedorov: *Radiation heat transfer in SOFC materials and components*. In: Journal of Power Sources 143 (2005), S. 158–165.
- [65] D. Abel: *Objektorientierte Modellierung zur Simulation und Regelung von Energiewandlungsprozessen*. In: *Produktionsfaktor Mathematik: Wie Mathematik Technik und Wirtschaft bewegt*. Hrsg. von M. Grötschel, K. Lucas und V. Mehrmann. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [66] W. Kinzelbach: *Hydraulik I*. Skript zur Vorlesung, ETH Zürich. 2011.
- [67] M. Massoud: *Engineering thermofluids: Thermodynamics, fluid mechanics and heat transfer*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [68] H. Oertel Jr., M. Böhle und U. Dohrmann: *Strömungsmechanik: Grundlagen - Grundgleichungen - Lösungsmethoden - Softwarebeispiele*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [69] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen: *VDI Wärmeatlas*. 10. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [70] F. P. Incropera und D. P. DeWitt: *Fundamentals of heat and mass transfer*. 4. Auflage. John Wiley & Sons, 1998.
- [71] B. J. McBride, S. Gordon und M. A. Reno: *NASA technical memorandum 4513 - coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species*. National Aeronautics and Space Administration. 1993.
- [72] T. Pfeifer, L. Nousch, D. Lieftink und S. Modena: *System design and process layout for a SOFC micro-CHP unit with reduced operating temperatures*. In: International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013), S. 431–439.
- [73] B. Todd und J. B. Young: *Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling*. In: Journal of Power Sources 110 (2002), S. 186–200.

-
- [74] W. Wagner: *Wärmeübertragung*. 5. Auflage. Vogel Buchverlag, 1998.
- [75] H. Herwig: *Wärmeübertragung A-Z: Systematische und ausführliche Erläuterungen wichtiger Größen und Konzepte*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- [76] IAWPS: *Revised release on the IAPWS industrial formulation 1997 for the thermodynamic properties of water and steam*. Online verfügbar auf <http://www.iapws.org>, 2007.
- [77] J. Xu und G. F. Froment: *Methane steam reforming, methanation and water-gas-shift: I. intrinsic kinetics*. In: *AIChE Journal* 35 (1989), S. 88–96.
- [78] B. Haberman und J. Young: *Three-dimensional simulation of chemically reacting gas flows in the porous support structure of an integrated-planar solid oxide fuel cell*. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47 (2004), S. 3617–3629.
- [79] W. Lehnert, J. Meusinger und F. Thom: *Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes*. In: *Journal of Power Sources* 87 (2000), S. 57–63.
- [80] P. Alphonse und F. Ansart: *Catalytic coatings on steel for low-temperature propane prereforming to solid oxide fuel cell (SOFC) application*. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 336 (2009), S. 658–666.
- [81] B. T. Schädel, M. Duisberg und O. Deutschmann: *Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst*. In: *Catalyst Today* 142 (2009), S. 42–51.
- [82] M. Finkenrath: *Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens von Kraftwerken mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC)*. Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH. 2005.
- [83] F. Joos: *Technische Verbrennung - Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [84] Y. Matsuzaki und I. Yasuda: *Electrochemical oxidation of H_2 and CO in a H_2 - H_2O - CO - CO_2 system at the interface of a Ni-YSZ cermet electrode and YSZ electrolyte*. In: *Journal of Electrochemical Society* 147 (2000), S. 1630–1635.
- [85] S. H. Chan, K. A. Khor und Z. T. Xia: *A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness*. In: *Journal of Power Sources* 93 (2001), S. 130–140.

- [86] S. Campanari und P. Iora: *Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry*. In: Journal of Power Sources 132 (2004), S. 113–126.
- [87] P. Costamagna, A. Selimovic, M. D. Borghi und G. Agnew: *Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC)*. In: Chemical Engineering Journal 102 (2004), S. 61–69.
- [88] W. Z. Zhu und S. C. Deevi: *Opportunity of metallic interconnects for solid oxide fuel cells: a status on contact resistance*. In: Materials Research Bulletin 38 (2003), S. 957–972.
- [89] T. Aloui und K. Halouani: *Analytical modeling of polarizations in a solid oxide fuel cell using biomass syngas product as fuel*. In: Applied Thermal Engineering 27 (2007), S. 731–737.
- [90] ThyssenKrupp VDM: *Crofer 22 H*. Preliminary material data sheet No. 4050. 2008.
- [91] T. F. Petersen: *A zero-dimensional model of a 2nd generation planar SOFC using calibrated parameters*. In: International Journal of Thermodynamics 9 (2006), S. 147–159.
- [92] M. Sorrentino, C. Pianese und Y. G. Guezennec: *A hierarchical modeling approach to the simulation and control of planar solid oxide fuel cells*. In: Journal of Power Sources 180 (2008), S. 380–392.
- [93] A. Bieberle, L. P. Meier und L. J. Gauckler: *The electrochemistry of Ni pattern anodes used as solid oxide fuel cell model electrodes*. In: Journal of the Electrochemical Society 148 (2001), A646–A656.
- [94] A. Gallet Segarra: *Robust Control of a Solid Oxide Fuel Cell for Combined Heat and Power Applications*. Dissertation, Universität Stuttgart. 2015.
- [95] D. Andersson und E. Aberg: *Dynamic modeling of a solid oxide fuel cell system in Modelica*. Master Thesis, Lund Universität. 2010.
- [96] S. Schönbauer: *Interner Bericht mit der Nr. CR/ARC-1202*. Robert Bosch GmbH. 2010.
- [97] D. Goodwin: *Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics and transport processes*. Online verfügbar auf <http://code.google.com/p/cantera/> abgerufen am 08.11.2014.

- [98] J. H. J. S. Thijssen: *The impact of scale-up and production volume on SOFC manufacturing cost*. National Energy Technology Laboratory. 2007.
- [99] T. J. George und W. C. Smith: *Multi-stage fuel cell system method and apparatus*. Patentanmeldung US 6.033.794. 1997.
- [100] J. F. McElroy und M. Gottmann: *Solid oxide fuel cell column temperature equalization by internal reforming and fuel cascading*. Patentanmeldung US 2008/0248349 A1. 2008.
- [101] S. Mukerjee, K. J. J. Haltiner und H. Simpkins: *Fuel and air supply base manifold for modular solid oxide fuels cells*. Patentanmeldung EP 1 263 075 B1. 2002.
- [102] M. Hering: *Untersuchung der Skalierbarkeit von SOFC-Systemen durch die Verschaltung von Brennstoffzellenstacks bei Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen*. Bachelor-Thesis, Hochschule Ulm. 2013.
- [103] S. Schunter: *Möglichkeiten der Verschaltung von SOFC-Stacks*. Robert Bosch GmbH, Interner Bericht mit Nr. AEB-2521. 2012.
- [104] J. A. MacBain, S. M. Kelly und C. Mergler: *Method and apparatus for thermal, mechanical, and electrical optimization of a solid oxide fuel cell stack*. Patentanmeldung US 2006/0172176 A1. 2006.
- [105] J. Rechberger: *SOFC20: Hocheffizientes stationäres SOFC System und deren Komponenten - Entwicklung einer SOFC-System Plattform im Leistungsbereich 5 - 50 kW*. Online verfügbar auf http://www.now-gmbh.de/fileadmin/user_upload/RE-Downloads/RE_NIP_Vollversammlung_2013/02_Industrie_SOFC20_AVL_Rechberger_NIP_VV_2013.pdf abgerufen am 20. Juni 2014.
- [106] S. M. Kelly und T. T. Grover: *Solid-oxide fuel cell system having an integrated air supply system*. Patentanmeldung US 6.608.463 B1. 2003.
- [107] J. Yamanis, J. R. Hawkes, L. Chiappetta Jr., C. E. Bird, E. Y. Sun und P. F. Croteau: *Fuel cell repeater unit*. Patentanmeldung WO 2010/047694 A1. 2010.
- [108] M. Li, J. Brouwer, A. D. Rao und G. S. Samuelsen: *Application of a detailed dimensional solid oxide fuel cell model in integrated gasification fuel cell system design and analysis*. In: Journal of Power Sources 196 (2011), S. 5903–5912.

- [109] R. T. Leah, N. P. Brandon und P. Aguiar: *Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500 - 600 °C*. In: Journal of Power Sources 145 (2005), S. 336–352.
- [110] M. Powell, K. Meinhardt, V. Sprenkle, L. Chick und G. McVay: *Demonstration of a highly efficient solid oxide fuel cell power system using adiabatic steam reforming and anode gas recirculation*. In: Journal of Power Sources 205 (2012), S. 377–384.
- [111] R. Rosenberg: *Large-SOFC towards a large SOFC power plant*. Final activity report of 6FP project Large-SOFC, no. 019739. 2010.
- [112] M. Halinen: *SOFC demonstration unit with a 10 kW stack*. Fuel Cell Seminar, San Antonio, Texas, USA. 2010.
- [113] J. Valensa, M. J. Reinke und M. G. Voss: *Integrated solid oxide fuel cell and fuel processor*. Patentanmeldung WO 2008/021719 A2. 2008.
- [114] H.-P. Schabert, W. Drenckhahn und H. Vollmar: *Hochtemperaturbrennstoffzellenanlage*. Patentanmeldung EP 0 704 109 B1. 1997.
- [115] P. Huang und H. Ghezel-Ayagh: *SOFC module material development at Fuel Cell Energy*. In: ECS Transactions 35 (2011), S. 2631.
- [116] I. Wærnhus und A. Vik: *Field testing of SOFC at CMR Prototech*. In: ECS Transactions 25 (2009), S. 267–270.
- [117] T. Araki, T. Ohba, S. Takezawa, K. Onda und Y. Sakaki: *Cycle analysis of planar SOFC power generation with serial connection of low and high temperature SOFCs*. In: Journal of Power Sources 158 (2006), S. 52–59.
- [118] D. Schimanke, O. Posdziech, B. E. Mai, S. Kluge, T. Strohbach und C. Wunderlich: *Demonstration of a highly efficient SOFC system with combined partial oxidation and steam reforming*. In: ECS Transactions 35.1 (2011), S. 231–242.
- [119] A. Koch: *Kaskadierung von Brennstoffzellen*. Patentanmeldung DE 197 21 817 A1. 1998.
- [120] K. Kriechbaum: *Raumsparende Zellstapelanordnung aus Festoxidbrennstoffzellen*. Patentanmeldung DE 196 45 111 A1. 1998.
- [121] A. C. Khandkar, S. Elangovan und J. J. Hartvigsen: *Integrated reformer/CPn SOFC stack module design*. Patentanmeldung EP 2 254 182 A1. 1995.

- [122] L. J. Frost, R. M. Provette und A. C. Khandkar: *Progress in the planar CPn SOFC system design*. In: Journal of Power Sources 61 (1996), S. 135–139.
- [123] Firma Becker: *Seitenkanal-Verdichter VASF 1.80/1*. Datenblatt. 2010.
- [124] P. Yuan: *Effect of inlet flow maldistribution in the stacking direction on the performance of a solid oxide fuel cell stack*. In: Journal of Power Sources 185 (2008), S. 381–391.
- [125] M. Noponen und T. Korhonen: *Effects of multiple stacks with varying performances in SOFC system*. 10. Europäisches SOFC-Forum, Chapter 11 - Session A13, Luzern. 2012.
- [126] L. Blum, U. Packbier, I. C. Vinke und L. G. J. de Haart: *Long-term testing of SOFC stacks at Forschungszentrum Jülich*. 10. Europäisches SOFC-Forum, Chapter 10 - Session A12, Luzern. 2012.
- [127] L. G. J. de Haart und I. C. Vinke: *Long-term operation of planar SOFC stacks*. In: ECS Transactions 35 (2011), S. 187–194.
- [128] D. Larrain, J. Van Herle und D. Favrat: *Simulation of SOFC stack and repeat elements including interconnect degradation and anode reoxidation risk*. In: Journal of Power Sources 161 (2006), S. 392–403.
- [129] Applied Materials, Inc.: *Documentation of Software Cornerstone 5.0, chapter Regression*. Santa Clara, Kalifornien, 2009.
- [130] M. Oberguggenberger und A. Ostermann: *Lineare Regression*. In: *Analysis für Informatiker: Grundlagen, Methoden, Algorithmen*. Springer Berlin Heidelberg, 2009, S. 223–240.
- [131] Applied Materials, Inc.: *Software Cornerstone 5.0*. Santa Clara, Kalifornien, 2008.
- [132] Applied Materials, Inc.: *Documentation of Software Cornerstone 5.0, chapter Experimental Design*. Santa Clara, Kalifornien, 2009.

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

VERFAHRENSTECHNISCHE OPTIMIERUNG UND LEISTUNGSSKALIERUNG EINES
FESTOXID-BRENNSTOFFZELLENSYSTEMS MIT HILFE MULTIPHYSIKALISCHER MO-
DELLIERUNG UND EXPERIMENTELLER DATEN

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel
benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als
solche kenntlich gemacht.

Name: _____

Unterschrift: _____

Datum: _____

