



Bernd Reiter, BSc

Thermodynamische Analyse eines Ethanol SOFC Range Extender Systems

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
DiplomingenieurIN
Masterstudium Maschinenbau / Wirtschaftsingenieurwesen - Maschinenbau

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Helmut Eichlseder
Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik

Firmenbetreuer
Dipl.-Ing. Dr.techn. Alexander Trattner
HyCentA Research GmbH

Graz, Mai 2020



Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik
Vorstand: Univ.-Prof. DI Dr. Helmut Eichlseder

Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Diplomand bei der AVL List GmbH im Fuel Cell Competence Team, sowie neben meiner darauffolgenden beruflichen Tätigkeit als Entwicklungsingenieur im Bereich Fuel Cell, ebenso bei der AVL List GmbH.

Die Betreuung seitens TU Graz wurde von Herr Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Helmut Eichseder übernommen. Ich möchte mich herzlich bedanken, dass er diese Arbeit an seinem Institut ermöglicht hat.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. Alexander Trattner. Er hat sich meiner Arbeit nach langer Pause angenommen und wesentlich zum Gelingen derselben beigetragen.

Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. Martin Hauth danke ich für die Übernahme der AVL internen Betreuung und den anregenden Diskussionen.

Ebenfalls möchte ich mich herzlich bei dem gesamten Brennstoffzellen Team der AVL List GmbH für die Unterstützung bedanken. Ganz speziell bei Herr Dipl.-Ing. Jürgen Rechberger und Herr Dipl.-Ing. Dirk Becker, der mich zum Abschluss nach langer Pause motivierte.

Abschließend gilt mein umfassender Dank meiner Lebenspartnerin Vanessa Di Benedetto, MA für die mentale Unterstützung sowie meiner gesamten Familie und meinen Freunden.

Inhaltsverzeichnis

VORWORT	III
FORMELZEICHEN, INDIZES UND ABKÜRZUNGEN	VI
EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	XII
ZUSAMMENFASSUNG	XIII
ABSTRACT	XIV
1 EINLEITUNG	1
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	2
2.1 SOFC-MODELLIERUNG	2
2.2 GRUNDLAGEN DER THERMODYNAMIK	4
2.2.1 <i>Massenerhaltung</i>	4
2.2.2 <i>Energieerhaltung</i>	4
2.2.3 <i>Ideales Gas</i>	4
2.2.4 <i>Phasenübergang des Brennstoffes</i>	5
2.3 THERMODYNAMIK CHEMISCH REAKTIVER SYSTEME	8
2.3.1 <i>Chemisches Potenzial und partielle molare freie Enthalpie</i>	8
2.3.2 <i>Zustandsgrößen idealer Gase und Gasmische</i>	9
2.3.3 <i>Chemisches Gleichgewicht</i>	10
2.4 BRENNSTOFFZELLEN	13
2.4.1 <i>Aufbau und Funktionsweise der SOFC</i>	14
2.4.2 <i>Bauweisen von Zellen</i>	16
2.4.3 <i>Stüttschicht einer Zelle</i>	18
2.4.4 <i>Thermodynamik und Elektrochemie der SOFC</i>	19
2.5 ERZEUGUNG VON SYNTHESSEGAS DURCH ETHANOL-REFORMIERUNG	24
2.5.1 <i>Katalytische partielle Oxidation</i>	24
2.5.2 <i>Dampfreformierung</i>	25
2.5.3 <i>Autotherme Reformierung</i>	25
2.5.4 <i>Kohlenstoffablagerung</i>	26
2.6 SOFC SYSTEM ARCHITEKTUREN	27
2.6.1 <i>Single Path Architektur</i>	27
2.6.2 <i>Architektur mit Anodenabgasrezirkulation</i>	27
3 SIMULATION	29
3.1 ANFORDERUNGEN UND RANDBEDINGUNGEN	29
3.2 MODELLIERUNG DES SOFC-REX-SYSTEMS	30
3.2.1 <i>Anodenlinie</i>	30
3.2.2 <i>Verdampfung</i>	31
3.2.3 <i>Reformer</i>	35
3.2.4 <i>Brennstoffzellen-Stack</i>	40
4 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	52
4.1 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG DES REFORMERS	52
4.1.1 <i>Aufbau und Instrumentierung des Reformers</i>	52
4.1.2 <i>Testprogramm Reformer</i>	54
4.2 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG DES BRENNSTOFFZELLEN-STACKS	58
4.2.1 <i>Aufbau und Instrumentierung des Brennstoffzellen-Stacks</i>	58
5 ERGEBNISSE	62
5.1 REFORMER	62
5.1.1 <i>Vergleich der Reformer Berechnung mit „HSC Chemistry“</i>	62

5.1.2	<i>Auswertung und Vergleich der Reformer Messreihen</i>	63
5.1.3	<i>Thermodynamische Analyse und Bewertung des Reformer Prozesses</i>	67
5.2	SOFC-BRENNSTOFFZELLEN-STACK.....	74
5.2.1	<i>Auswertung und Vergleich der Brennstoffzellen-Stack Messungen</i>	74
5.3	SOFC SYSTEM	76
5.3.1	<i>Single Path Architektur</i>	76
5.3.2	<i>Architektur mit Anodenabgasrezirkulation</i>	79
6	SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK	82
	LITERATUR	85
	ANHANG	87
	A REALISIERUNG IN MATLAB-SIMULINK.....	87
	B LEISTUNGSBERECHNUNG SOFC RANGE EXTENDER SYSTEM	92

Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen

Lateinische Formelzeichen

a	–	Aktivität
A	m^2	Fläche, Oberfläche, Querschnittsfläche
A	–	präexponentieller Faktor
$c = \delta q_{\text{rev}}/dT$	$\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	spezifische Wärmekapazität
$c_p ; c_v$	$\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	spezifische isobare; isochore Wärmekapazität
$C_{mp} ; C_{mv}$	$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	molare isobare; isochore Wärmekapazität
C	div	Konstante
d	m	Durchmesser
d	–	relative Dichte, bei Gasen: $d = \rho / \rho_{\text{Luft}}$
e	J/kg	spezifische Energie; Exergie
e_a	J/kg	spezifische äußere Energie
E	J	Energie; Exergie
E	V	Zellspannung, elektrisches Potenzial, elektromotorische Kraft
E_a	J	äußere Energie
E_H	V	Heizwertspannung
E_N	V	Nernstspannung
F	J	freie (Helmholtz) Energie
G	J	freie (Gibbs) Enthalpie
G_m	J/mol	molare freie Enthalpie
G_m^0	J/mol	molare freie Enthalpie beim Standarddruck p^0
$\Delta_B G_m$	J/mol	molare freie Bildungsenthalpie
$\Delta_R G_m$	J/mol	molare freie Reaktionsenthalpie
h	J/kg	spezifische Enthalpie
H	J	Enthalpie
H_m	J/mol	molare Enthalpie
H_m^0	J/mol	molare Enthalpie beim Standarddruck p^0
$\Delta_B H_m$	J/mol	molare Bildungsenthalpie
$\Delta_R H_m$	J/mol	molare Reaktionsenthalpie
H_u	kJ/kg	spezifischer Heizwert (früher: unterer Heizwert)
I	A	Stromstärke
k	m^2/s^2	turbulente kinetische Energie
k	$\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$	Wärmedurchgangskoeffizient
K_a	–	Gleichgewichtskonstante bezüglich Aktivitäten
K_c	–	Gleichgewichtskonstante bezüglich Konzentrationen
K_p	–	Gleichgewichtskonstante bezüglich Partialdrücken
l	m	Länge
L	$\text{kmol L}/\text{kmol B}$ oder $\text{kg L}/\text{kg B}$	Luftmenge
L_{min}	$\text{kmol L}/\text{kmol B}$ oder $\text{kg L}/\text{kg B}$	Mindestluftbedarf
m	kg oder mol	Masse
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
M	g/mol	molare Masse
n	$(\text{k})\text{mol}$	Stoffmenge, Molzahl

n	–	Laufvariable; Polytropenexponent
N	–	Anzahl der Teilchen
O_2	kmol O_2 /kmol B	Sauerstoffmenge (auch: kg O_2 /kg B)
$O_{2\min}$	kmol O_2 /kmol B	Mindestsauerstoffbedarf (auch: kg O_2 /kg B)
p	bar, Pa	Druck
p^0		Standarddruck / $p^0 = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$ häufig auch $p^0 = 1 \text{ bar}$
p_i	bar, Pa	Partialdruck der Komponente i
p_d	bar	Dampfdruck
p_d'	bar	Dampfdruck bei Sättigung
P	(k)W	Leistung
q	J/kg	spezifische Wärme(menge)
Q	C	elektrische Ladung
Q	J	Wärme
r	kJ/kg	spezifische Verdampfungswärme
R	J/(kg·K)	spezifische Gaskonstante
R	Ω	elektrischer Widerstand
s	J/(kg·K)	spezifische Entropie
s	m	Weg
S	J/K	Entropie
S_m	J/(mol·K)	molare Entropie
S_m^0	J/(mol·K)	molare Standardentropie
$\Delta_R S_m$	J/(mol·K)	molare Reaktionsentropie
t	$^{\circ}\text{C}$	Celsius-Temperatur
T	K	thermodynamische Temperatur
T_S	K	Siedetemperatur
u	J/kg	spezifische innere Energie
U	V	elektrische Spannung
U	J	innere Energie
U_m	J/mol	molare innere Energie
v	m^3/kg	spezifisches Volumen
V	m^3	Volumen
V_m	m^3/kmol	Molvolumen
w	J/kg	spezifische Arbeit
W	J	Arbeit
x	m	Koordinate
y	m	Koordinate
z	m	Koordinate
Z	–	Realgasfaktor, Kompressibilitätsfaktor

Konstanten

$e_0 = 1,6022 \cdot 10^{-19}$	C	elektrische Elementarladung
$F = N_A \cdot e_0 = 96485$	As/mol	Faraday-Konstante
$k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23}$	J/K	Boltzmann-Konstante
$N_A = 6,02214 \cdot 10^{23}$	1/mol	Avogadro-Konstante
$R_m = N_A \cdot k_B = 8,3145$	J/(mol·K)	allgemeine (molare) Gaskonstante

Griechische Formelzeichen

α	W/(m ² ·K)	Wärmeübergangskoeffizient
α	° ; rad	Winkel
η	–	Wirkungsgrad
η_C	–	Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses
$\eta_e ; \eta_i$	–	effektiver; innerer Wirkungsgrad
η_m	–	mechanischer Wirkungsgrad
η_{th}	–	thermodynamischer Wirkungsgrad
κ	–	Isentropenexponent
κ_T	1/bar	(isothermer) Kompressibilitätskoeffizient
λ	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit
λ	–	Luftverhältnis, Luftzahl
μ	J/mol	chemisches Potenzial
μ_i	J/mol	chemisches Potenzial des Stoffes i
μ_i	–	Masseanteil der Komponente i
μ_{JT}	K/Pa	Joule-Thomson-Koeffizient
ν_i	–	Molanteil der Komponente i
$\nu_{st,i}$	–	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
ρ	kg/m ³	Dichte
σ	N/m ²	Spannung
τ	s	Zeit
φ	kJ/kg	innere Verdampfungswärme
φ_i	–	Volumenanteil der Komponente i

Operatoren und Bezeichnungen

d	vollständiges Differenzial
δ	unvollständiges Differenzial
∂	partiellles Differenzial
\prod	Produkt
\sum	Summe
Δ	Differenz zweier Größen; Laplace-Operator
'	Zustand (im Querschnitt, am Punkt) ', 1. Ableitung
"	Zustand an der unteren Grenzkurve, vor Verbrennung
"	Zustand (im Querschnitt, am Punkt) ", 2. Ableitung
"	Zustand an der oberen Grenzkurve, nach Verbrennung
·	zeitliche Ableitung

Weitere Indices und Abkürzungen

:=	Definition
⁰	Standardzustand (z. B. p ⁰ = 1 bar Standarddruck)
₀	Bezugszustand (z. B. p ₀ = 1 atm Bezugsdruck)
₁	Zustand (im Querschnitt, am Punkt) 1
₂	Zustand (im Querschnitt, am Punkt) 2
B	Brennstoff
eth	Ethanol

L	Luft
sim	Simulation
1D	eindimensional
3D	dreidimensional
a	aus, außen, äußere
d	Dampf
ab	abgeführt(e Wärme)
abs	absolut
A	Aktivierung
AFC	Alkaline Fuel Cell
APU	Auxiliary Power Unit
ASR	Area Specific Resistance
ASYS	APU System
ATR	Autothermal Reforming
B	Brennstoff; Bildung
BoP	Balance-of-Plants
BZ	Brennstoffzelle
c	Kompression
C	Kompression, Carnot, Carbon - Kohlenstoff
chem	chemisch
CFD	Computational Fluid Dynamics
d	Dampf
DIN	Deutsches Institut für Normung
e	ein, (Behälter-) Eintritt; eingebracht, effektiv
el	elektrisch, Elektron
engl	englisch
EMK	Elektromotorische Kraft
EN	Europäische Norm
EU	Europäische Union
f	feucht
fl	flüssig, Flamme
F	Formation
FC	Fuel Cell
g	gasförmig
ges	gesamt
ggf	gegebenenfalls
gr	gravimetrisch
G	Gemisch, Giga (10^9)
GDL	Gasdiffusionsschicht
i	Laufvariable (1, 2, ..., k), innere, Stromdichte
I	Integral
k	Kilo (10^3); Anzahl der Komponenten
kin	Kinetisch
konst	Konstant
kr, krit	kritisch
K	kühlen, Kolben, Kälte
KO	Kompressor
l	flüssig (liquid), Luft, Längen-
L	Luft
LHV	Lower Heating Value
m	mittel; molar

max	Maximal
min	minimal
M	Mega (10^6)
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membrane Electrode Assembly
n	nach
N	Normalbedingungen
NEDC	New European Driving Cycle
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
NT	Niedertemperatur
o	obere
O	Sauerstoff
OCV	Open-Circuit-Voltage
ÖNORM	Österreichische Norm
pot	potenziell
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	Polymer Elektrolyte Membrane Fuel Cell
POX	Partial Oxidation – Partielle Oxidation
PU	Pumpe
r	reduziert
real	real
rel	relativ
rev	reversibel
R	Reaktion
REX	Range Extender
RR	Rezirkulationsrate
s	fest (solid)
S	System, Sublimation, Siede-, Steam - Wasserdampf
st	stöchiometrisch; Stoff
Sm	Schmelzen
SMR	Steam Methane Reforming – Methan Dampfreformierung
SR	Steam Reforming
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
Stack	Brennstoffzellen-Stapel
STP	Standard Temperatur and Pressure, Standardbedingung
TB	Test Bed - Prüfstand
TPB	Triple Phase Boundary - Dreiphasengrenze
TS	Siedepunkt
u	untere, Umgebung
V	Verdampfung, Verlust
VD	Vakuumdestillation, Verdichter
vol	volumetrisch
W	Widerstand, Wand, Welle
YSZ	Yttriumoxid-stabilisiertes-Zirkoniumdioxid
zu	zugeführt(e) (Wärme)
Z	Zersetzung; Zelle

In Anlehnung an DIN 1304-1, DIN 1345, DIN 13 345 und ISO 80 0000-5
Abkürzungen sind in "Times New Roman" geschrieben,
Formelzeichen sind in „Cambria Math“ geschrieben

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

Vorname Nachname

Graz, Datum

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) - System auf den Einsatz von Ethanol als Brennstoff analysiert, um eine Verwendung als Range Extender für batteriebetriebene Fahrzeuge sicherzustellen. Die Untersuchungen sollen Aufschluss über mögliche Systemeffizienzen, den Betriebsbereich am Reformier- und am Brennstoffzellen-Stack sowie Charakteristika verschiedener System Architekturen für die weitere Entwicklung geben.

Die Energieumwandlung eines kombinierten Systems aus einer oxidkeramischen Brennstoffzelle und einer Ethanol Gasaufbereitungseinheit wird mithilfe von thermodynamischen und elektrochemischen Modellen analysiert. Vor allem die für die Reformierung zuständigen Komponenten wurden untersucht, welche den Brennstoff zu einem für die Brennstoffzelle verträglichen Gas aufbereiten sollen. Zur Beschreibung des Reformierungsvorganges wird die Gibbs-Minimierung angewandt. Der Brennstoffzellen-Stack wird in ein 0-D-Modell, das sich mit den chemischen und elektrochemischen Reaktionen im Stack beschäftigt, und in ein mehrdimensionales Modell, welches das Temperaturprofil und die Wärmeverteilung über die Zelle berücksichtigt, unterteilt.

Zur Validierung wurden Messungen aus den experimentellen Untersuchungen von Reformier- und Brennstoffzellen-Stack herangezogen. Nach der Validierung werden die Berechnungsmodelle zur thermodynamischen Analyse des Reformierungsprozesses und der Stromproduktion im Brennstoffzellen-Stack angewandt. Der Reformierungsprozess wurde breiter analysiert, weil die experimentellen Untersuchungen nur in eingeschränktem Umfang möglich waren. Die Analyse umfasst eine Parameterstudie, welche ein S/C Verhältnis von 0 – 4,5 und ein O/C Verhältnis von 0 – 0,25 berücksichtigt. Untersucht wurden die Reformierungsarten SR, ATR und POX sowie der Einfluss von eingebrachter Wärme und dementsprechender Variation der Temperatur am Ausgang des Reformierprozesses. Durch die Koppelung der Modelle werden verschiedene System Architekturen analysiert und bewertet. Als Basis Architektur wird eine einfache Verschaltung des Reformiers und des Brennstoffzellen-Stacks als *Single Path* System evaluiert. Diese Architektur gilt als Vergleichsmaßstab für weitere, komplexere Architekturen wie die mit Anodenabgasrezirkulation.

Der Reformierbetrieb mit reiner Dampfreformierung erzielt die höchste Wasserstoffausbeute. Für die Dampfreformierung steigt die Wasserstoffausbeute trocken mit steigendem S/C Verhältnis bis zum maximalen Wert von 4,5. Das untere Limit des Reformierbetriebes liegt bei S/C 1,5. Darunter kommt es zur Rußbildung. Wird daher nur der Reformierprozess isoliert betrachtet, ist ein hohes S/C Verhältnis und damit eine hohe Wasserstoffausbeute anzustreben. Bei der direkten Koppelung von Reformier- und Brennstoffzellen-Stack führt ein hohes S/C Verhältnis zu einer Reduktion der Zellspannung bedingt durch den hohen Wasserdampfanteil im Synthesegas. Bei einer Kombination der Prozesse, wie es im SOFC-System angedacht ist, ist daher das untere Limit S/C 1,5 anzustreben. Dadurch werden Zellspannungen zwischen 0,84 - 0,87 V, abhängig von der Brennstoffausnutzung - erreicht. Dies führt bereits in der *Single Path* Architektur zu elektrischen Wirkungsgraden von 58 %. Die Brennstoffausnutzung konnte am Prüfstand mit 80 % nachgewiesen werden. Sie muss, um hohe, elektrische Effizienz zu erreichen, möglichst hoch sein. Der maximale Wert an der Zelle ist abhängig von der Zell- und Stack Technologie. Die Untersuchungen der Anodenabgasrezirkulation führen im Vergleich zum *Single Path* System zu höheren Wirkungsgraden, da die Brennstoffausnutzung im System erhöht wird. Hier wurden Werte von 60,6 % erreicht. Ein Ethanol SOFC-System sollte eine hohe Brennstoffausnutzung bei niedriger Rezirkulationsrate und reiner Dampfreformierung anstreben, um hohe Effizienzen zu erreichen.

Abstract

In the present work, a SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) system is analysed for the use of ethanol as fuel to ensure its use as a range extender for battery-powered vehicles. The investigations should provide information about possible system efficiencies, the operating range at the reformer and the fuel cell stack, as well as characteristics of different system architectures for further development.

The energy conversion of a combined system consisting of a solid oxide fuel cell and an ethanol gas processing unit is analysed by means of thermodynamic and electrochemical models. In particular, the components responsible for the reforming were investigated, which should process the fuel to a gas compatible for the fuel cell. Gibbs minimization is used to describe the reforming process. The fuel cell stack is divided into a 0-D model, which deals with the chemical and electrochemical reactions in the stack, and a multi-dimensional model, which considers the temperature profile and the heat distribution over the cell. The models will be validated by experimental investigations. For validation, measurements from the experimental investigations of the reformer and fuel cell stack were used. After validation, the calculation models are used for a thermodynamic analysis of the reforming process and the power production in the fuel cell stack. The reforming process was analysed more broadly because the experimental investigations were only possible to a limited extent. The analysis includes a parameter study, which considers an S/C ratio of 0 – 4,5 and an O/C ratio of 0 – 0,25. The reforming modes SR, ATR and POX were investigated as well as the influence of heat input and the corresponding variation of temperature at the exit of the reformer process. By coupling the models, different system architectures are analysed and evaluated. The basic architecture is a simple interconnection of the reformer and the fuel cell stack as a single path system. This architecture is used as a benchmark for other, more complex architectures such as the one with anode off gas recirculation.

The reformer operation with steam reforming, achieves the highest hydrogen yield. For steam reforming, the hydrogen yield increases dry with increasing S/C ratio up to the maximum value of 4.5. The lower limit of the reformer operation is S/C 1.5. Below this value soot formation occurs. Therefore, if only the reformer process is considered in isolation, a high S/C ratio and thus a high hydrogen yield should be aimed for. In the direct coupling of reformer and fuel cell stack, a high S/C ratio leads to a reduction in cell voltage due to the high water vapor content in the synthesis gas. When combining the processes as envisaged in the SOFC system, the lower limit S/C 1.5 should therefore be aimed for. In this way, cell voltages between 0.84 - 0.87 V, depending on fuel utilization, can be achieved. This already leads to electrical efficiencies of 58 % in the single path architecture. The fuel utilization could be proven on the test stand with 80 %. In order to achieve high electrical efficiency, it must be as high as possible. The maximum value at the cell depends on the cell and stack technology. The investigations of the anode off gas recirculation always lead to higher efficiencies compared to the single path system, because the fuel utilization in the system is increased. Values of 60,6 % were achieved here. An ethanol SOFC system should aim for a high fuel utilization with a low recirculation rate and steam reforming to achieve high efficiencies.

1 Einleitung

Die Automobilindustrie befindet sich in einem tiefgreifenden Wandel, in dem alternative Antriebe zunehmend an Bedeutung gewinnen. Intensive Forschungen im Bereich der Batterie und der Brennstoffzelle seitens der Automobilindustrie zeigen den hohen Stellenwert für die Zukunft. Nach über 125 Jahren Automobilentwicklung ändern sich Fahrzeug- und Antriebskonzepte grundlegend. Neben den Herausforderungen der notwendigen Infrastruktur für alternative Kraftstoffe oder Elektromobilität und der begrenzten Reichweite der Elektrofahrzeuge, hängt der Markterfolg von alternativen Antrieben im Wesentlichen von ihrer Wettbewerbsfähigkeit gegenüber Fahrzeugen mit einem konventionellen Antrieb ab. [20]

Ein mögliches Konzept ist der Einsatz einer Brennstoffzelle in batteriebetriebenen Fahrzeugen. Da der dafür notwendige Wasserstoff als Primärenergieträger nicht natürlich vorkommt, ist eine kostengünstige Gewinnung über andere Primärenergieträger entscheidend. Eine flächendeckende Wasserstoffherzeugung bzw. -versorgung ist derzeit noch nicht vorhanden, weswegen sogenannte *Brückentechnologien* verstärkt in den Fokus rücken. Diese *Brückentechnologien* zeichnen sich dadurch aus, dass sie effizienter als momentan etablierte Technologien mit noch dominierenden, fossilen Energieträgern arbeiten, aber genauso mit dem zukünftig weiter verbreiteten Wasserstoff betrieben werden können. Vielversprechend ist dabei die oxidkeramische Brennstoffzelle – Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). Die SOFC kann neben Wasserstoff auch mit Kohlenmonoxid oder Kohlenwasserstoffen wie zum Beispiel Diesel, Erdgas, Ethanol oder Methanol versorgt werden. Dies ermöglicht, dass Wasserstoff direkt im Fahrzeug aus Kohlenwasserstoffen umgewandelt werden kann, weil kein hochreiner Wasserstoff erforderlich ist. Um die Unabhängigkeit von fossilen Energieträgern zu garantieren, soll dieses Konzept auf die Verträglichkeit von Ethanol als Kohlenwasserstoff untersucht werden. Für eine ausreichende Wasserstoffbereitstellung wird die interne Umwandlung von Ethanol näher betrachtet. Um die Prozesse während der Umwandlung besser zu verstehen, ist eine thermodynamische Analyse erforderlich. Diese kann mittels Prüfstandsuntersuchungen und einer Simulation durchgeführt werden. Da bei der Umwandlung des Brennstoffes die von der Brennstoffzelle abgegebene Wärme und dessen Abgas Einflussfaktoren der Wasserstoffausbeute darstellen, soll neben Parameterstudien des Reformierungsprozesses und der Stromproduktion am Brennstoffzellen-Stack auch das SOFC-System als Gesamtsystem untersucht werden. In der vorliegenden Arbeit werden zur Analyse ein thermodynamisches und ein elektrochemisches Modell eingesetzt. [17]

Ziel der Untersuchungen ist es, den Einfluss verschiedener Umwandlungsarten und deren Parametern Temperatur, Oxygen-to-Carbon O/C (Sauerstoff zu Kohlenstoff) und Steam-to-Carbon S/C (Wasser zu Kohlenstoff) Verhältnis zu quantifizieren. Die Ergebnisse sollen einen Einsatz von Ethanol im SOFC-System bestätigen und den idealen Betriebsbereich bestimmen.

Die theoretischen Grundlagen werden in Kapitel 2 erläutert. Diese sind unterteilt in thermodynamische, chemische und elektrochemische. Es wird auf die Brennstoffzelle, die Erzeugung des Reformat Gases und auf den Aufbau des Gesamtsystems eines SOFC-Systems eingegangen. Anschließend werden in Kapitel 3 die Gleichungssysteme der für die Analyse verwendeten Modelle und der Aufbau des Simulationsprogrammes vorgestellt. Kapitel 4 widmet sich den experimentellen Untersuchungen. Es werden die Prüfstands aufgebauten inklusive Steuerung, Regelung und Messung beschrieben. Zudem wird eine Versuchsplanung zu den einzelnen Messreihen erstellt. Die Ergebnisse der Simulation werden mit den Messungen in Kapitel 5 verglichen und analysiert. Auch die thermodynamischen Analysen von Reformer und System mithilfe des validierten Berechnungsmodells werden hier angeführt. Kapitel 6 ist eine Zusammenfassung der Arbeit mit einer Schlussfolgerung und einem Ausblick auf weitere Designkonzepte für das SOFC-System.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird näher auf die thermodynamischen und elektrochemischen Grundlagen zur Beschreibung des Arbeitsprozesses eines SOFC Range Extenders (SOFC-REX) eingegangen. Zudem werden im Detail der Aufbau und die Funktion der SOFC Brennstoffzelle, des Reformierungsvorganges und des SOFC-Systems als REX beschrieben.

2.1 SOFC-Modellierung

Bei der Modellierung von SOFC-Brennstoffzellen-Systemen kann auf verschiedene Ansätze zurückgegriffen werden. In Tabelle 2-1 werden diese Ansätze und deren Systemebenen zusammengefasst dargestellt. [22]

Tabelle 2-1: Übersicht verschiedener SOFC-Modellierungsansätze[22]

Modellansatz				
Ebene	Dim.	Geometrie	Elektrochemie	Speziestransport & Thermodynamik
Molekular	nm	0-D	<ul style="list-style-type: none"> › Reaktionsmechanismen › Kinetik der elektrochemischen Reaktionen 	<ul style="list-style-type: none"> › Adsorption der Gasspezies in den aktiven Schichten
Elektrode	µm	0-D	<ul style="list-style-type: none"> › Aktivierungsverluste › Ohmsche Verluste › Konzentrationsverluste 	<ul style="list-style-type: none"> › Transport der Gasspezies in den Diffusionsschichten und den Elektrolyten
Zelle	mm	1-D/2-D	<ul style="list-style-type: none"> › Polarisationsmodelle › Semi-empirische Modelle › Stromverteilung 	<ul style="list-style-type: none"> › Gastransport in der Zelle › Temperaturverteilung › Druckverteilung › Gasverteilung
Stack	cm	0-D/3-D	<ul style="list-style-type: none"> › Empirische Modelle › Semi-empirische Modelle 	<ul style="list-style-type: none"> › Massen- und Energiebilanz › Fluidfluss in den Gaskanälen › Stack Wirkungsgrad
System	mm	0-D	<ul style="list-style-type: none"> › Empirische Modelle › Semi-empirische Modelle 	<ul style="list-style-type: none"> › Massen- und Energiebilanz › Systemwirkungsgrad

Auf molekularer Ebene beschäftigt man sich mit chemischen und elektrochemischen Prozessen, um z.B. die Reaktionskinetik näher zu untersuchen. Auf Elektrodenebene wird der Stofftransport durch die Elektroden und das Elektrolyt untersucht. Hierbei sind vor allem die ablaufenden Prozesse an der Dreiphasengrenze von Gasraum, Elektrode und Elektrolyt von besonderem Interesse. Auf Zellebene wird die SOFC untersucht, um Zelldesignparameter wie Elektrodenporosität oder Elektrolytdicke zu verbessern. Auf Stack-Ebene wird der komplette SOFC-Zellstapel durch eine Massen- und Energiebilanz berücksichtigt. Hier sind 3D-Modelle von Vorteil, um die Gasströmung und Wärmeübergänge im Stack zu untersuchen. Auf Systemebene wird der SOFC-Stack als Komponente in einem übergeordneten SOFC-System berücksichtigt. Dieser Ansatz konzentriert sich auf die Verbesserung des Systemwirkungsgrads, der Massen- und der Energiebilanz.

Wie in Tabelle 2-1 können die Modelle bezogen auf die Geometrie in 0-D bis 3-D unterschieden werden. 0-D bedeutet, dass die Geometrie des Systems nicht berücksichtigt wird. Diese Anschauung findet meist auf molekularer und Elektrodenebene Anwendung. Sind besonders

die Massen- und Energiebilanz von Interesse, können auch Stack- und Systemmodelle nulldimensional betrachtet werden. In diesem Fall wird der Brennstoffzellen-Stack als Kontrollvolumen behandelt. Auf Zellebene wird eine mehrdimensionale Betrachtung bevorzugt. [22]

Für eine Analyse des SOFC-Systems wird eine Beobachtung auf Stack- und Systemebene gewählt. Auf dieser Systemebene können Parameter wie die Gaszusammensetzungen, Reformerkennzahlen, aber auch der Systemwirkungsgrad bei verschiedenen Betriebspunkten untersucht werden. [22]

2.2 Grundlagen der Thermodynamik

Die Thermodynamik - oder auch Wärmelehre - befasst sich unter anderem mit der Energieumwandlung sowie Stoffumwandlung und hat sich über die reine Wärmelehre zu einer Energiellehre entwickelt. Die Energietechnik befasst sich mit der Erzeugung der gewünschten Energieformen, die Verfahrenstechnik mit der Produktion der gewünschten Stoffformen. Die Thermodynamik erklärt die grundlegenden Naturgesetze, nach denen diese Umwandlungsprozesse erfolgen. [15]

2.2.1 Massenerhaltung

Die Erhaltungsgleichung der Masse kann für Massen in kg oder für die Atomanzahl angewandt werden, jedoch nicht für die Anzahl der Teilchen in Mol, weil sich diese durch chemische Reaktionen im System ändern kann. Somit gilt, dass die Summe der über die Systemgrenzen zufließenden Massen minus der abfließenden gleich der Änderung der Massen im System ist. [15]

$$\sum_{\text{ein}} dm_e - \sum_{\text{aus}} dm_a = dm \quad (2-1)$$

2.2.2 Energieerhaltung

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik wird als *Energieerhaltungssatz* bezeichnet. In der nachfolgenden Formel wird der erste Hauptsatz für ein offenes, instationäres System angewandt. [15]

$$\delta W_t + \delta Q_a + \sum_i dm_i (h_i + e_{ai}) = dU + dE_a \quad (2-2)$$

Die linke Seite der Gleichung 2-2 stellt die über die Systemgrenzen transportierten Energien dar. Hier werden die als zugeführt angenommenen Energien positiv und die als abgeführt angenommenen Energien negativ eingesetzt. Die rechte Seite der Energieerhaltungsgleichung repräsentiert die im System stattfindende Änderung der inneren und äußeren Energie.

Offene Systeme, bei denen sich die Zustandsgrößen und die Massenströme über die Systemgrenzen hinaus mit der Zeit nicht ändern, werden als stationär bezeichnet. Auch eine Untersuchung eines Betriebspunktes im behandelten Brennstoffzellensystem kann teilweise als stationär behandelt werden. Der erste Hauptsatz kann vereinfacht werden. [10]

$$dU = 0 \quad dE_a = 0 \quad (2-3)$$

Die innere und äußere Energie ändert sich nicht. Es ergibt sich so der erste Hauptsatz für offene, stationäre Systeme. [15]

$$\delta W_t + \delta Q_a + \sum_i dm_i (h_i + e_{ai}) = 0 \quad (2-4)$$

2.2.3 Ideales Gas

Versuche haben gezeigt, dass die innere Energie und somit die Enthalpie $h = u + pv = u + RT$ von idealen Gasen nur temperaturabhängig sind. Dadurch sind die Wärmekapazitäten ebenfalls reine Temperaturfunktionen und reduzieren die kalorischen Zustandsgleichungen, wie in den folgenden Formeln dargestellt. [15]

$$h(T) = \int_{T_0}^T c_p(T) dT + h_0 \quad (2-5)$$

$$u(T) = \int_{T_0}^T c_v(T) dT + u_0 \quad (2-6)$$

Durch die Abhängigkeit von u und h sind auch u_0 und h_0 voneinander abhängig $h_0 = u_0 + RT$. Beim Setzen des Nullpunktes der Enthalpie auf 0 K folgt: $h_0 = u_0 = 0$. Wird der Nullpunkt der Enthalpie auf 0 °C gesetzt folgt: $u_0 = -RT$.

Die Wärmekapazitäten können der Literatur entnommen oder über Potenzreihen berechnet werden. [15]

$$C_{mp} = C_1 + C_2T + C_3T^2 \quad (2-7)$$

Die dafür benötigten Koeffizienten sind ebenfalls der Literatur zu entnehmen. Diese sind stoff- und zustandsabhängig. [15]

2.2.4 Phasenübergang des Brennstoffes

Als Phasenübergänge werden die Übergänge zwischen Aggregatzuständen bezeichnet. Sie spielen in zahlreichen, chemischen und physikalischen Systemen eine wichtige Rolle. Dieser Abschnitt soll die theoretische Grundlage zur Brennstoffverdampfung in der Gasaufbereitung und damit den Phasenübergang flüssig zu gasförmig thermodynamisch beschreiben.

Wird einer Flüssigkeit Wärme zugeführt, erhöht sich die thermische Bewegungsenergie und sie dehnt sich aus. Bei weiterer Wärmezufuhr brechen die Teilchen aus dem Molekülverband aus und die Flüssigkeit verdampft. Dafür wird Energie benötigt, sodass bei konstantem Druck die Temperatur ebenfalls konstant bleibt. Die dafür nötige Energie wird als *Verdampfungswärme* bezeichnet. Abbildung 2-1 zeigt ein T - s -Diagramm für Ethanol: Hier verlaufen die Drucklinien horizontal zwischen der unteren und der oberen Grenzkurve. In diesem eingegrenzten Bereich wird die Verdampfungswärme zugeführt. Bei idealem Gas und sehr hohen Temperaturen sowie geringen Drücken verlaufen die Enthalpie Linien im T - s -Diagramm horizontal. Die Enthalpie ist auf diese Weise unabhängig vom Druck und folglich eine reine Funktion der Temperatur. [15][19][24]

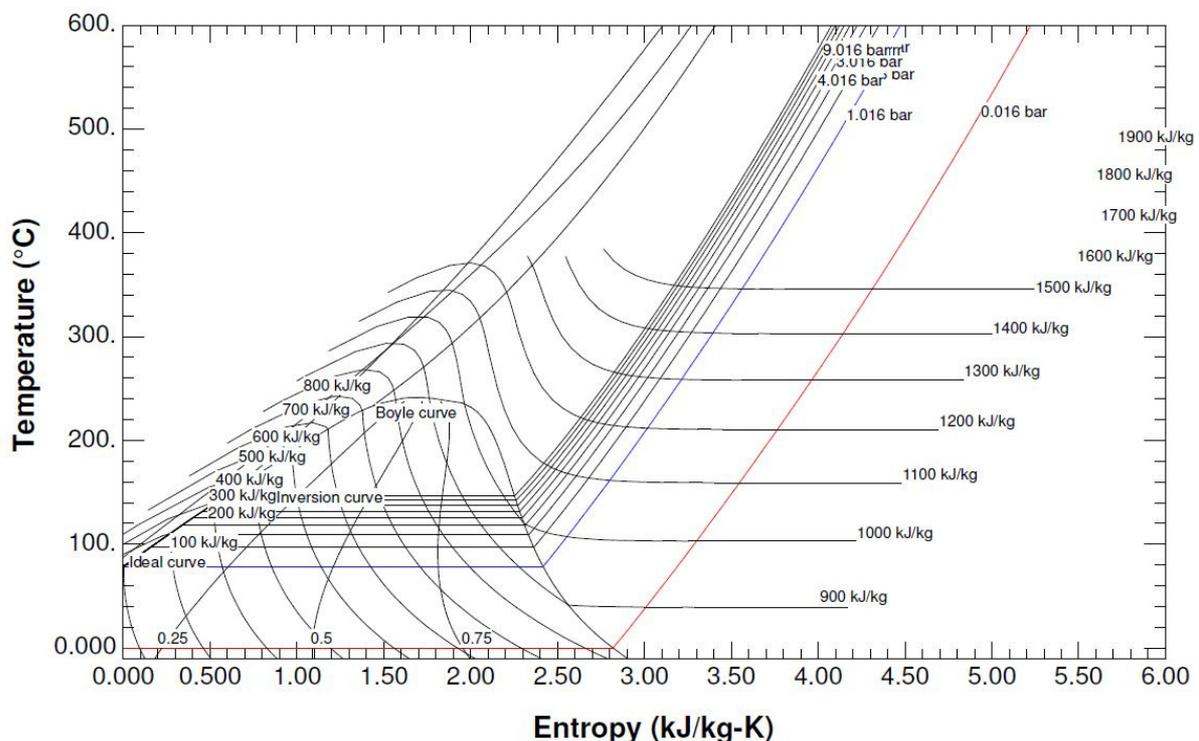


Abbildung 2-1: T - s -Diagramm für Ethanol im flüssigen und gasförmigen Bereich

Sind die Temperaturen vor und nach dem Phasenübergang bekannt, können die Enthalpien und in weiterer Folge die für die vollständige Verdampfung und anschließende Überhitzung benötigte Wärme Q durch die Enthalpiedifferenz beschrieben werden. Hierbei können die Enthalpien der Literatur entnommen werden oder mithilfe der Gleichungen 2-5, 2-7 und den dazugehörigen Koeffizienten aus der Literatur berechnet werden. Zu beachten ist, dass beim Setzen des Nullpunktes auf 0 °C in der flüssigen Phase zur Berechnung der Enthalpie in der gasförmigen Phase die Verdampfungsenthalpie berücksichtigt werden muss. Wird die Enthalpie in der gasförmigen Phase der Literatur entnommen, ist dies nicht mehr nötig, weil die Verdampfungswärme in den Werten bereits bedacht wurde. Gibt es einen Zugang zu tabellierten Werten in der Literatur, ist dies der einfachste und genaueste Weg der Berechnung von Enthalpien. [15][19][24]

Ist dies nicht der Fall, kann die Berechnung mit verschiedenen Methoden durchgeführt werden. Zur Berechnung der spezifischen Enthalpie h_1 bei der Temperatur t_1 in der flüssigen Phase gilt nach 2-5:

$$h_1(t_1) = \int_{t_0}^{t_1} c(t)dt + h_0 \quad (2-8)$$

Flüssigkeiten sind nahezu inkompressibel, weshalb gilt: $c_p \approx c_v \approx c(t)$. Durch das Setzen des Nullpunktes auf $t_0 = 0\text{ °C}$ ist $h_0 = 0$, daraus folgt:

$$h_1(t_1) = \int_{t_0}^{t_1} c(t)dt \quad (2-9)$$

Um die spezifische Enthalpie h_2 bei der Temperatur t_1 nach der Verdampfung berechnen zu können, ist es möglich, durch Unabhängigkeit des Drucks verschiedene Wege zu wählen. Eine Möglichkeit ist, die Siedetemperatur t_s und der an dieser Stelle vorliegenden Verdampfungsenthalpie $r_0(t_s)$ heranzuziehen, um die spezifische Enthalpie $h_{2,X}(t_2)$ zu berechnen. [15][10][24]

$$h_{2,X}(t_2) = \int_{t_0}^{t_1} c(t)dt + \int_{t_1}^{t_s} c_p(t)dt + r_0(t_s) + \int_{t_s}^{t_2} c_p(t)dt \quad (2-10)$$

Alternativ dazu kann an der Stelle des tatsächlichen Drucks p der Druck p_0 gewählt werden, welcher dem Sättigungsdruck bei der Temperatur $t_0 = 0\text{ °C}$ entspricht. Damit kann $h_{2,Y}(t_2)$ folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$h_{2,Y}(t_2) = r_0(t_0) + \int_{t_0}^{t_2} c_p(t)dt \quad (2-11)$$

Da, wie bereits erwähnt, die Enthalpien im T-s-Diagramm horizontal verlaufen, gilt:

$$h_{2,Y}(t_2) = h_{2,X}(t_2) \quad (2-12)$$

Neben den tabellierten Werten und der erläuterten Berechnung ist es möglich, die Enthalpien mithilfe von fiktiven Werten für h_0 in der flüssigen Phase sowie in der gasförmigen Phase an der Stelle der Standardtemperatur $t^0 = 25\text{ °C}$ auszudrücken. Diese Methode wurde gewählt, um die Verdampfung in der vorliegenden Arbeit zu modellieren. Da es sich in weiterer Folge um chemisch reaktive Systeme handelt, wurde schon bei der Verdampfung mit den molaren Bildungsenthalpien gearbeitet. Die Werte der Berechnung können aus Datenbanken der Literatur entnommen werden, die Verdampfungsenthalpie muss in der Berechnung nicht mehr berücksichtigt werden. Damit kann $H_{m,1}(t_1)$ des flüssigen Brennstoffes wie folgt ausgedrückt werden:

$$H_{m,1}(t_1) = H_m^0(t^0)_l + \int_{t^0}^{t_1} c_{mp}(t) dt \quad (2-13)$$

Analog dazu kann die molare Bildungsenthalpie $H_{m,2}$ an der Stelle t_2 ausgedrückt werden:

$$H_{m,2}(t_2) = H_m^0(t^0)_g + \int_{t^0}^{t_2} c_{mp}(t) dt \quad (2-14)$$

Abschließend ist zu sagen, dass bei der thermodynamischen Analyse eines Systems die Methode zur Berechnung der Enthalpien unter Berücksichtigung des Phasenüberganges vermieden werden sollte. Es werden nur die Eingangs- und Ausgangsgrößen des Systems betrachtet. Dies setzt voraus, dass die Werte für den in der Berechnung vorkommenden Stoff und die dazu benötigten Temperaturen in der Literatur vorliegen. [15]

2.3 Thermodynamik chemisch reaktiver Systeme

Da es sich bei der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen zu einem Wasserstoff und kohlenstoffreichem Gas um eine chemische Reaktion handelt, sollen im Folgenden die Ausführungen zu chemisch reaktiven Systemen erweitert werden. Dies kann durch einen Stoffaustausch beschrieben werden. Gleichzeitig ändert sich die molekulare Zusammensetzung der Komponenten. Die variablen Stoffmengen m_i in kg, n_i in mol oder V_i in Nm^3 treten als zusätzliche Zustandsgrößen neben den bereits in einfachen Systemen genannten, thermischen (p, T, v) und kalorischen (u, h, c_v, \dots) und der Entropie S auf. [15]

2.3.1 Chemisches Potenzial und partielle molare freie Enthalpie

Durch den Stoffaustausch mit der Umgebung verändert die innere Energie U der transportierten Materie die innere Energie des Systems. Die innere Energie umfasst die thermische, chemische und nukleare, innere Energie. Durch den Stoffaustausch kann die Zustandsgröße U als Funktion der Entropie, des Volumens und der variablen Molmenge angesetzt werden.

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (2-15)$$

Das chemische Potenzial μ_i ist definiert als die partielle molare innere Energie U_{mi} bei konstanten Werten für S, V und $n_{j \neq i}$.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = (U_{mi})_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (2-16)$$

Das chemische Potenzial ist die Ableitung der inneren Energie nach der Molzahl n_i der Komponente i und stellt die Änderung der inneren Energie durch den Transport eines Mols dieser Komponente dar. Der Stofftransport ist durch die Veränderung von n_i erkennbar und erfolgt immer vom höheren, chemischen Potenzial zum niedrigeren, bis ein Gleichgewichtszustand herrscht.

Wie bereits aus Gleichung 2-15 ersichtlich, kann die innere Energie eines Systems durch den Transport von Wärme ($\delta q_{\text{rev}} = Tds$), von Volumenänderungsarbeit ($\delta W = -pdV$) oder von Stoffen ($\mu_i dn_i$) verändert werden. Die durch diese Zustandsänderungen hervorgerufene Modifikation der inneren Energie wird in der Fundamentalgleichung 2-17 dargestellt. [15]

$$dU = Tds - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (2-17)$$

Bei einer Änderung der inneren Energie allein durch den Stofftransport von 1 mol der Komponente i bei konstanter Entropie und konstantem Volumen kann die Fundamentalgleichung folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$dU = U_{mi} dn_i + pV_{mi} dn_i - TS_{mi} dn_i \quad (2-18)$$

Durch das Einsetzen der partiellen molaren Enthalpie $H_{mi} = U_{mi} + pV_{mi}$ folgt:

$$dU = (H_{mi} - TS_{mi}) dn_i \quad (2-19)$$

Mit der Definition der partiellen molaren freien Enthalpie $G_{mi} = H_{mi} - TS_{mi}$ erhält man folgende Form der Fundamentalgleichung bei konstanter Entropie und konstantem Volumen:

$$dU = G_{mi} dn_i \quad (2-20)$$

Außerdem erhält man aus der Fundamentalgleichung durch das Nullsetzen von dS, dV und $dn_{j \neq i}$:

$$dU = \mu_i dn_i \quad (2-21)$$

Dies zeigt, dass die partielle molare freie Enthalpie (Gibbssche Enthalpie) ident dem chemischen Potenzial ist. Diese Zustandsgröße gibt die Änderung der inneren Energie eines Systems durch reinen Materietransport bei einer quasistationären Zustandsänderung an, wenn 1 mol eines Stoffes zugeführt wird.

Bei der Modellierung der Reformierung spielt die Gibbssche Enthalpie eine tragende Rolle und wird in Abschnitt 2.3.3 näher erläutert. Durch den Einsatz mehrere Stoffströme gilt:

$$dU = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^k G_{mi} dn_i \quad (2-22)$$

2.3.2 Zustandsgrößen idealer Gase und Gasmische

Massenbezogene Zustandsgrößen eines Gemischs setzen sich aus den spezifischen Größen der reinen Komponenten und ihrer Massenanteile zusammen. Molbezogene Zustandsgrößen bestehen aus den molaren Größen der reinen Komponente und ihrer Molanteile. [15]

$$R = \frac{R_m}{M} = \sum_{i=1}^k \mu_i R_i, \quad M = \sum_{i=1}^k v_i M_i, \quad \mu_i = \frac{M_i}{M} v_i \quad (2-23)$$

$$h = \sum_{i=1}^k \mu_i h_i, \quad u = \sum_{i=1}^k \mu_i u_i, \quad s = \sum_{i=1}^k \mu_i s_i \quad (2-24)$$

$$H_m = \sum_{i=1}^k v_i H_{mi}, \quad U_m = \sum_{i=1}^k v_i U_{mi}, \quad S_m = \sum_{i=1}^k v_i S_{mi} \quad (2-25)$$

2.3.2.1 Molare Enthalpie idealer Gase und Gasmische

Die molare Enthalpie lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$H_m(T) = H_m^0(T^0) + \int_{T^0}^T C_{mp}(T) dT \quad (2-26)$$

Aus der Formel ist zu erkennen, dass die molare Enthalpie und die spezifische Wärmekapazität für ideale Gase eine reine Temperaturfunktion ist. Die Enthalpie ist eine relative Größe, daher muss zur Berechnung ein Bezugssystem gewählt werden. Die molare Standardenthalpie H_m^0 ist die Enthalpie eines reinen Stoffes bei Standardzustand ($p^0 = 1 \text{ bar}$, $T^0 = 25 \text{ °C} = 298.15 \text{ K}$). Bei Elementen in ihrer thermodynamisch stabilsten Form sind die Standardenthalpien nullgesetzt. Bei Verbindungen entspricht die Standardenthalpie der Bildungsenthalpie, welche man Datenbanken entnehmen kann. Für ein ideales Gasmisch berechnet man die Enthalpie H durch die Summe der molaren Enthalpie der Komponente H_{mi} mal ihrer Molzahlen n_i bzw. ihrer Molanteile v_i . [15]

$$H(T) = \sum_{i=1}^k n_i H_{mi}(T) = n \sum_{i=1}^k v_i H_{mi}(T) \quad (2-27)$$

Wird dazu die Standardenthalpie eingesetzt, erhält man:

$$H(T) = n \sum_{i=1}^k v_i H_{mi}^0(T^0) + n \sum_{i=1}^k v_i \int_{T^0}^T C_{mpi}(T) dT \quad (2-28)$$

2.3.2.2 Molare freie Enthalpie idealer Gase und Gasgemische

Zur Berechnung der molaren freien Enthalpie eines idealen Gases geht man von der Definitionsgleichung aus.

$$G_{mi} = H_{mi} - TS_{mi} \quad (2-29)$$

Mit den im vorherigen Abschnitt berechneten Größen kann die molare freie Standardenthalpie berechnet werden.

$$G_m^0(T, p^0) = H_m^0(T) - TS_m^0(T, p^0) \quad (2-30)$$

Die Werte für die freie Standardenthalpie können ebenso aus Datenbanken entnommen werden oder sind aus dem beschriebenen Zusammenhang zu berechnen. Somit gilt für die molare freie Enthalpie: [15]

$$G_m(T, p) = G_m^0(T, p^0) + R_m T \ln \frac{p}{p^0} \quad (2-31)$$

Für ein ideales Gasgemisch der Komponente i gilt:

$$G_{mi}(T, p_i) = G_{mi}^0(T, p^0) + R_m T \ln \frac{p_i}{p^0} \quad (2-32)$$

Anstelle des Gesamtdrucks p ist der Partialdruck p_i der jeweiligen Komponente einzusetzen. Durch die Annahme von idealem Gas kann der Partialdruck folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$p_i = p \frac{n_i}{n} \quad (2-33)$$

Setzt man die Gleichung 2-33 in 2-32 ein, erhält man:

$$G_{mi}(T, p_i) = G_{mi}^0(T, p^0) + R_m T \ln n_i - R_m T \ln n + R_m T \ln \frac{p}{p^0} \quad (2-34)$$

Zur Berechnung der Gibbsschen Enthalpie folgt:

$$G_m(T, p) = \sum_{i=1}^k G_{mi}^0(T, p^0) + R_m T \ln n_i - R_m T \ln n + R_m T \ln \frac{p}{p^0} \quad (2-35)$$

2.3.3 Chemisches Gleichgewicht

Chemische Reaktionen können grundsätzlich in beide Richtungen ablaufen. Im Reaktionsgemisch treten alle Komponenten der Edukte sowie Produkte auf, wobei sich ein Reaktionsgleichgewicht oder chemisches Gleichgewicht einstellt. Das bedeutet, dass sich die Konzentrationen der Komponenten im Reaktionsgemisch über die Zeit nicht mehr verändern. Das Reaktionsgemisch kann weitere Produkte beinhalten, die sich bei Dissoziation oder bei einer unvollständigen Verbrennung bilden. [15]

Grundsätzlich kann das chemische Gleichgewicht mittels zwei Methoden beschrieben werden; beide beruhen auf demselben Prinzip. Es handelt sich um die Methode der Gleichgewichtskonstante und die der Minimierung der freien Enthalpie. Mithilfe der Minimierung der freien Enthalpien können alle, an einer Reaktion teilnehmenden Komponenten unabhängig voneinander betrachtet werden, ohne Angabe einer Reaktionsgleichung. Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante ist zu Beginn hingegen das Definieren der Reaktionsgleichungen notwendig. [16]

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik $dS = 0$ nimmt die Entropie eines geschlossenen Systems zu, bis sie ein Maximum erreicht, und ändert sich danach nicht mehr.

Damit beschreibt das Maximum der Entropie S den thermodynamischen Gleichgewichtszustand. Dieser entspricht dem Minimum der freien Enthalpie. Aus der besprochenen Fundamentalgleichung 2-17 gilt Folgendes:

$$(dU)_{S,V} = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^k G_{mi} dn_i = 0 \quad (2-36)$$

Bei der Reformierung ist von Interesse, welche Konzentrationen vorliegen, sobald sich das chemische Gleichgewicht einstellt. Dazu werden die Gleichungen 2-36 und 2-34 angewandt:

$$dG(T,p) = 0 = \sum_{i=1}^k (G_{mi}^0(T,p^0) + R_m T \ln n_i - R_m T \ln n + R_m T \ln \frac{p}{p^0}) dn_i \quad (2-37)$$

Für ein System mit vorgegebener Temperatur und vorgegebenem Druck sollen jene Konzentrationen n_i gefunden werden, bei denen die Gleichung 2-37 erfüllt wird. Alle Parameter außer n_i sind bekannt, die jedoch keine unabhängigen Variablen darstellen. Sie sind an die Randbedingung geknüpft, dass alle Elemente im System über die Reaktionen konstant bleiben. Das kann folgendermaßen ausgedrückt werden: [16]

$$\sum_{i=1}^k a_{\varepsilon i} n_i - b_{\varepsilon} = 0 \quad (2-38)$$

$a_{\varepsilon i}$ ist die Anzahl der Atome des Elements ε in der Komponente i und b_{ε} die Anzahl der mol des Elements ε des gesamten Systems. Beide Parameter sind bekannt durch die Eingangskonzentration und die chemische Formel der Komponenten. Somit ergibt sich ein Optimierungsproblem mit Randbedingungen, die in der Modellierung des Reformers angewandt werden. Zur Beschreibung der chemischen Reaktionen im Modell des Brennstoffzellen-Stacks wird K_p als thermodynamische Gleichgewichtskonstante verwendet. K_p kann für eine vorgegebene Reaktion aus deren freier Standardreaktionsenthalpien berechnet werden und ist rein temperaturabhängig. Der Index p weist darauf hin, dass die Gleichgewichtskonstante für ein, durch die Partialdrücke bestimmtes als ideales Gasgemisch betrachtetes, Reaktionsgemisch gilt:

$$K_p(T) = e^{-\frac{\Delta_R G_m^0(T,p^0)}{R_m T}} = \prod_{i=1}^k \left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{v_{sti}} \quad (2-39)$$

Die rechte Seite der Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen den Partialdrücken der einzelnen Komponenten im betrachteten Reaktionsgemisch, dem Standarddruck p^0 und den stöchiometrischen Koeffizienten v_{sti} der Reaktion dar. Die Partialdrücke können durch die Molanteile und den Gesamtdruck ausgedrückt werden. Setzt man diese Beziehung in die Gleichung 2-39 ein, erhält man die folgende Form:

$$K_p(T) = e^{-\frac{\Delta_R G_m^0(T,p^0)}{R_m T}} = \prod_{i=1}^k \left(\frac{v_i p}{p^0}\right)^{v_{sti}} = \prod_{i=1}^k v_i^{v_{sti}} \left(\frac{p}{p^0}\right)^{v_{sti}} \quad (2-40)$$

Sind die Edukte und Produkte der chemischen Reaktion sowie Temperatur und Druck bekannt, können die Molanteile mithilfe der Gleichgewichtskonstanten berechnet werden. Dabei sind die Molanteile aller beteiligten Komponenten die Unbekannten, wodurch k Gleichungen notwendig sind.

Für jedes chemische Element ε , das in der Reaktionsgleichung vorkommt, kann eine Atombilanz aufgestellt werden. Relative Atombilanzen geben an, wie viele Atome einer Art

auf wie viele gewählte Bezugsatome kommen. Hiermit können $(\varepsilon - 1)$ weitere Gleichungen gefunden werden.

$$A_{\zeta}^{\varepsilon} = \frac{N_{\varepsilon}}{N_{\zeta}} \Big|_{\text{Edukte}} = \frac{N_{\varepsilon}}{N_{\zeta}} \Big|_{\text{Reaktionsgemisch}} \quad (2-41)$$

Durch die Bedingung, dass die Summe aller Molanteile v_i des Reaktionsgemischs gleich eins sein muss, ist eine weitere Bilanzgleichung gegeben. [15], [9]

$$\sum_{i=1}^k v_i = 1 \quad (2-42)$$

2.4 Brennstoffzellen

Die Elektrochemie beschäftigt sich mit jenen chemischen Reaktionen, die unter der Aufnahme oder Abgabe von elektrischer Energie ablaufen und deshalb als *elektrochemische Reaktionen* bezeichnet werden. Eine Umwandlung der chemischen Energie in elektrische Energie oder umgekehrt erfolgt in einer elektrochemischen Zelle. Die elektrochemischen Zellen können in galvanische Zellen und Elektrolysezellen unterteilt werden. Die galvanische Zelle führt eine Umwandlung der chemischen Energie in elektrische Energie durch, während der Elektrolysezelle elektrische Energie zugeführt werden muss, um chemische Energie zu generieren. Galvanische Zellen, die elektrische Arbeit als Gleichspannungsquelle abgeben, sind z.B. die Batterie, der Akkumulator und die Brennstoffzelle. [15][9][3]

Aufgrund der kontinuierlichen Zufuhr von Brennstoff und Oxidationsmittel sind Brennstoffzellen zu den tertiären Elementen/Zellen zu zählen. Für den stationären und den mobilen Anwendungsfall wurden diverse Brennstoffzellentypen entwickelt. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Betriebstemperatur sowie den eingesetzten Elektrolyten. Eine Klassifizierung der Brennstoffzellen ist in Tabelle 2-2 gegeben.

Die Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle und die alkalische Brennstoffzelle, welche sich durch ihre niedrige Betriebstemperatur auszeichnen, wurden für einen mobilen Einsatz entwickelt. Die Phosphorsäure-, die Schmelzkarbonat- und die oxidkeramische Brennstoffzelle waren ursprünglich für den stationären Einsatz als Kraftwerke vorgesehen. [17]

Die SOFC, die zwischen 550-900 °C betrieben wird, weist im Vergleich zu anderen Brennstoffzellen Vorteile durch die Toleranz gegenüber CO-Verunreinigungen auf. Kohlenmonoxid gilt vielmehr als Brennstoff für die SOFC, was den Einsatz einer Vorreformierung ohne weitere Reinigung des Reformat Gases möglich macht. Auch eine interne Reformierung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (z.B.: Methan) direkt an der Zelle ist möglich. Ein wesentlicher Nachteil der SOFC ist die hohe Belastung der eingesetzten Materialien in oxidierender und reduzierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen. Die Anwendungsfelder der SOFC als APU (Auxiliary Power Unit) reichen von Kraftfahrzeugen über Baumaschinen, Nutzfahrzeugen, Schiffen und Yachten bis hin zu Flugzeugen.

Tabelle 2-2: Klassifizierung von Brennstoffzellen [14]

	Niedertemperaturbrennstoffzelle			Hochtemperaturbrennstoffzelle	
Abkürzung	PEFC/PEM	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Vollständige Bezeichnung	Polymer Elektrolyt Membrane Fuel Cell/ Proton Exchange Membrane	Alkaline Fuel Cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell
Elektrolyt	Polymer	Kaliumhydroxid KOH	Phosphorsäure	Schmelze Li ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	Keramik
Ausgetauschte Ionen	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Nennbetriebstemperatur	40-80 °C	65-220 °C	200 °C	600-650 °C	550-900 °C

2.4.1 Aufbau und Funktionsweise der SOFC

Die SOFC besteht im Wesentlichen aus 3 Funktionsschichten, an denen die verschiedenen Teilreaktionen ablaufen. Dazu zählen der Elektrolyt, die Anode und die Kathode. Der Aufbau einer SOFC und der Ablauf der chemischen Reaktionen sind in Abbildung 2-2 dargestellt.

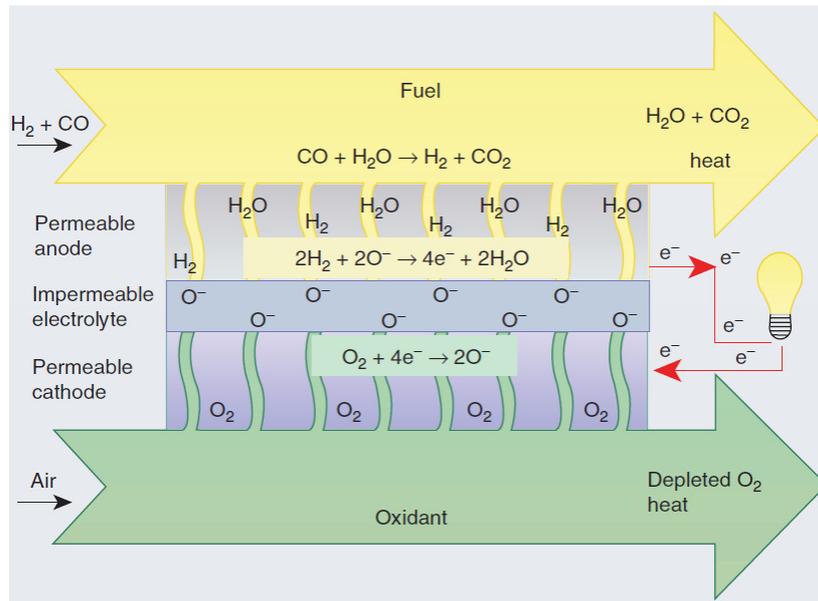
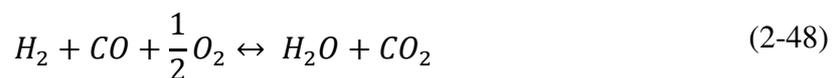


Abbildung 2-2: Prinzip einer SOFC [12]

Der reine oder gemeinsam mit der Luft eingebrachte Sauerstoff wird durch die Aufnahme zweier Elektronen an der Kathode, wie in Gleichung 2-43 ersichtlich, reduziert. An der Anode finden die Oxidation des Wasserstoffes und des Kohlenstoffes unter Abgabe zweier freier Elektronen sowie die Bildung von Wasser- und Kohlendioxid statt. Der Elektrolyt dient dabei der Leitung der zweifach negativ geladenen Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode. Die elektrische Arbeit wird von den Elektronen während ihres Flusses von der Anode zur Kathode verrichtet. Diese Arbeit kann als elektrische Energie genutzt werden. Folgende Reaktionen finden in der Brennstoffzelle statt: [17]



Die Gleichung 2-48 beschreibt die Gesamtreaktion der SOFC. Neben den angeführten Zellreaktionen finden bei einem Einsatz von reformierten Kohlenwasserstoffen weitere Reaktionen aufgrund von Kohlenwasserstoffresten wie Methan statt. Die interne Reformierung von Methan läuft mithilfe von Wasserdampf ab. Die Reformierung mit Wasserdampf findet wie in Gleichung 2-49 beschrieben statt und wird als *Dampfreformierung* oder *Steamreforming* (SR) bezeichnet. Die Umwandlung kann hierbei teilweise oder vollständig mit Kohlendioxid, wie in Gleichung 2-50 beschrieben, durchgeführt werden. Gleichung 2-51 ist als Wasser-Gas-Shift Reaktion bekannt, die zur Umwandlung von Kohlenstoff zu Wasserstoff mittels Wasserdampfs dient. [17]



Neben den erwünschten Reaktionen finden auch unerwünschte Reaktionen wie die Boudouard-Reaktion in Gleichung 2-52 und Methan cracking aus Gleichung 2-53 statt. [17]



Das Methan cracking ist ein Teilschritt der gesamten Wasserdampfreformierung. Die eingesetzten Materialien können durch ihre katalytische Aktivität zu einem Minimum von Kohlenstoffablagerung durch Methan cracking führen. Neben der katalytischen Aktivität müssen bei der SOFC eingesetzte Materialien bestimmte Anforderungen erfüllen. Dazu sind in Tabelle 2-3 die eingesetzten Materialien und ihre Charakteristika angeführt. Die eingesetzten Materialien nehmen in dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle ein, jedoch ist es für das Verständnis der Technologie erwähnenswert.

Tabelle 2-3: Bei der SOFC eingesetzte Materialien und ihre Eigenschaften [17]

Funktions-schicht	Chemische Zusammen-setzung	Materialbezeichnung	Charakteristische Eigenschaften
Anode	Ni + (Y ₂ O ₃) _x (ZrO ₂) _{1-x}	Cermet (ceramic metal) Keramik-Metallverbundstruktur	porös, elektronenleitend (Ni), ionenleitend (YSZ), katalytisch aktiv für H ₂ , CO, CH ₄
Elektrolyt	(Y ₂ O ₃) _x (ZrO ₂) _{1-x} Alternative Dotierung: Sc ₂ O ₃ , CaO	Keramik aus Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkoniumdi-oxid (YSZ)	gasdicht, ionenleitend, elektrisch isolierend, beständig in reduzierender und oxidierender Atmosphäre
Kathode	(La _{0,8} Sr _{0,2}) _{0,98} MnO ₃ (La _{0,8} Sr _{0,2})Co _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	Lanthanstrontiummanganit (LSM); Lanthanstrontiumco-baltitferrit (LSCF)	porös, elektronen- und ionenleitend, katalytisch aktiv für O ₂

2.4.1.1 Elektrolyt

Der Elektrolyt hat neben der Leitung der Sauerstoffionen und dem Unterbinden der elektrischen Leitung die Aufgabe, den Kathoden- und Anodengasraum gasdicht voneinander zu isolieren. Um hohen Betriebstemperaturen standzuhalten, wird Keramik eingesetzt. Zu den besten, derzeit bekannten Sauerstoffionenleitern sind Zirkoniumoxid-basierte Elektrolyte zu zählen. Die ionische Leitfähigkeit ist abhängig von der Konzentration der Dotierungselemente. ZrO₂ weist eine Dotierung von ungefähr 10 mol-% Y₂O₃ auf. Dies gewährleistet eine ausreichende Sauerstoffionenleitfähigkeit und eine einheitliche Materialphase im gesamten Temperaturbereich und man spricht daher von Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ). Die ionische Leitfähigkeit ist stark temperaturabhängig, was durch den Arrhenius-Ansatz beschrieben wird. Hohe Temperaturen sind deshalb von Vorteil, weil sie zu niedrigen Elektrolytwiderständen führen. Wie aus Gleichung 2-55 ersichtlich ist, verursacht eine Verringerung der Dicke des Elektrolyts eine direkte Abnahme des Widerstands. Auch Verunreinigungen des Materials haben einen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Diese wirken sich auf den Sauerstoffaustauschkoeffizienten mit der Oberfläche aus. Verunreinigungen sammeln

sich auf der Oberfläche und behindern so den Austausch, was zu einer Verringerung der Oberflächenleitfähigkeit führt und den Widerstand zwischen Kathode und Elektrolyt erhöht. Die Degradation resultiert gleichfalls aus Verunreinigungen, welche bei höheren Temperaturen entstehen, und eine isolierende Phase darstellt und somit den Sauerstoffübergang zwischen Kathode und Elektrolyt verschlechtert. Um den Degradationsprozess in der Zelle zu unterbinden, ist eine niedrigere Temperatur erstrebenswert, weshalb weiterhin Materialien untersucht werden, die auch bei niedrigeren Temperaturen einen geringeren Widerstand aufweisen. [17]

$$\sigma_{ionisch} = \sigma_{0,ionisch} * e^{\frac{-E_{Aktiv,Elek}}{R*T}} = \frac{A_{\sigma}}{T} * e^{\frac{-E_{Aktiv,Elek}}{R*T}} \quad (2-54)$$

$$R_{Elektrolyt} = \frac{d_{Elektrolyt}}{\sigma_{ionisch}} \quad (2-55)$$

2.4.1.2 Anode

Die Aufgabe der Anode ist neben dem Bereitstellen der Reaktionszentren zur Brennstoffoxidation die Zu- und Ableitung der Reaktionsgase, der Elektronen sowie der Sauerstoffionen zu gewährleisten. Dafür muss eine chemische Kompatibilität der Anode mit den Elektrolyten und dem Elektrodenmaterial vorhanden sein. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der Anode sollte an den Elektrolyten angepasst sein, um eine thermisch induzierte, mechanische Spannung an der Verbindung zu minimieren. Die Anode besteht deshalb sowohl aus einem Gerüst aus Elektrolytmaterial (YSZ), das die Ausdehnung bestimmt, als auch aus Nickel, das für die Elektronenleitung zuständig ist. Um die elektrische Leitung zu garantieren, liegt der Nickelgehalt zwischen 30-40 %. Die Leistungsfähigkeit ist von der Länge der Dreiphasengrenze von YSZ, Nickel und dem Gasraum abhängig. An dieser Grenze findet die elektrochemische Reaktion des Wasserstoffs und der Sauerstoffionen zu Wasser statt. Die elektrochemisch aktive Schicht beschränkt sich dabei auf wenige Mikrometer, die Poren hingegen nehmen um die 50 % des Anodenvolumens ein. Sie entstehen durch die Reduktion des Ausgangsmaterials Nickeloxid zu Nickel zu Betriebsbeginn. Die feine Porosität trägt zu einer Minimierung des Ladungsdurchtrittswiderstands bei. Eine Verunreinigung führt bei der Anode zur Verschlechterung der Leistungsfähigkeit. Geringfügige Verunreinigungen im Nickel können bereits zu erhöhten Polarisationswiderständen führen. [17]

2.4.1.3 Kathode

Die Kathode muss ähnliche, charakteristische Eigenschaften wie die Anode besitzen. Dazu sind Struktur, ionische und elektrische Leitfähigkeit, thermodynamische Stabilität, ein an den Elektrolyten angepasster Ausdehnungskoeffizient sowie chemische Verträglichkeit mit den angrenzenden Materialien zu zählen. Zwischen Gasraum und dem an der Kathode eingesetzten Lanthanstrontiummanganit und YSZ sollte eine möglichst große Kontaktfläche vorhanden sein, weil LSM bei hohen Temperaturen ausreichend elektronen-, aber gering sauerstoffleitend ist. Herstellungsmethode und Mikrostruktur beeinflussen die Leistungsfähigkeit maßgeblich. Zur Verringerung der ohmschen Verluste wird eine dünne Kathode im Bereich von 10-20 μm , eingesetzt. Um unerwünschte Reaktionen, welche die Leitfähigkeit oder den Ladungstransport herabsetzen, an der Phasengrenze zu vermeiden, werden Zwischenschichten bestehend aus Ceroxid-basierten Materialien eingebracht.

2.4.2 Bauweisen von Zellen

Derzeit sind die tubulare sowie die planare Bauweise von Zellen bekannt. Durch die tubulare Bauweise kann eine große, aktive Zelloberfläche erreicht werden. Der Aufbau ist in Abbildung 2-3 dargestellt. Der Vorteil der tubularen Zelle liegt in ihrer Robustheit, dagegen spricht eine geringe Leistungsdichte.

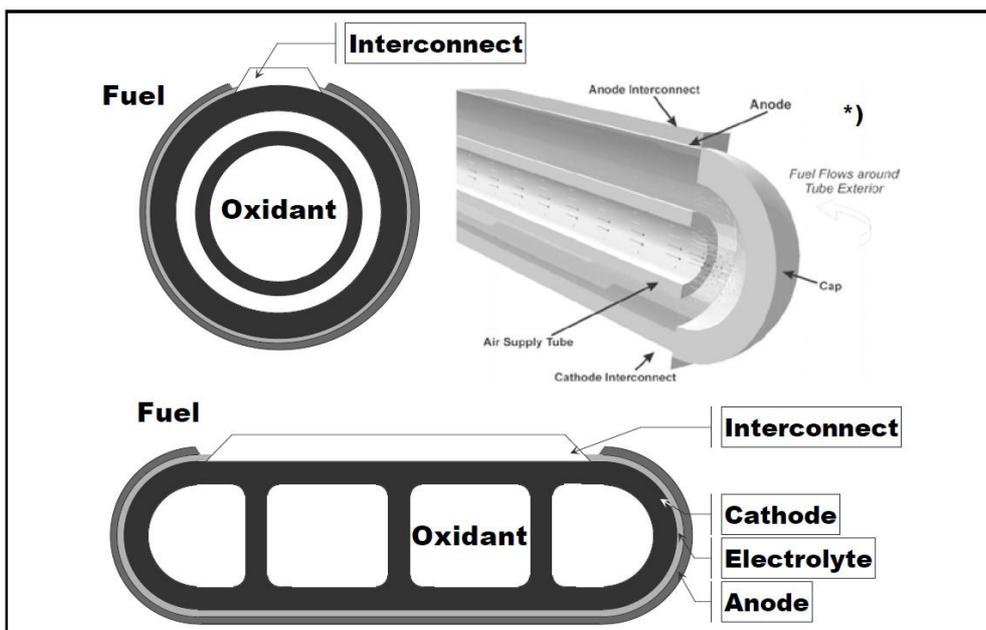


Abbildung 2-3: Tubulare Bauweise einer Zelle [7]

Im zu untersuchenden SOFC-REX werden planare Zellen verbaut. Diese werden zu sogenannten Stacks übereinandergestapelt und in Serie geschaltet. Zwischen den Zellen werden durch bipolare Interconnectoren die Kanäle von Brennstoff und Kathodenluft definiert. Es können drei Arten der Flusskonfiguration unterschieden werden. Die Konfigurationen Gleichstrom, Kreuzstrom und Querstrom sind in Abbildung 2-4 erklärt.

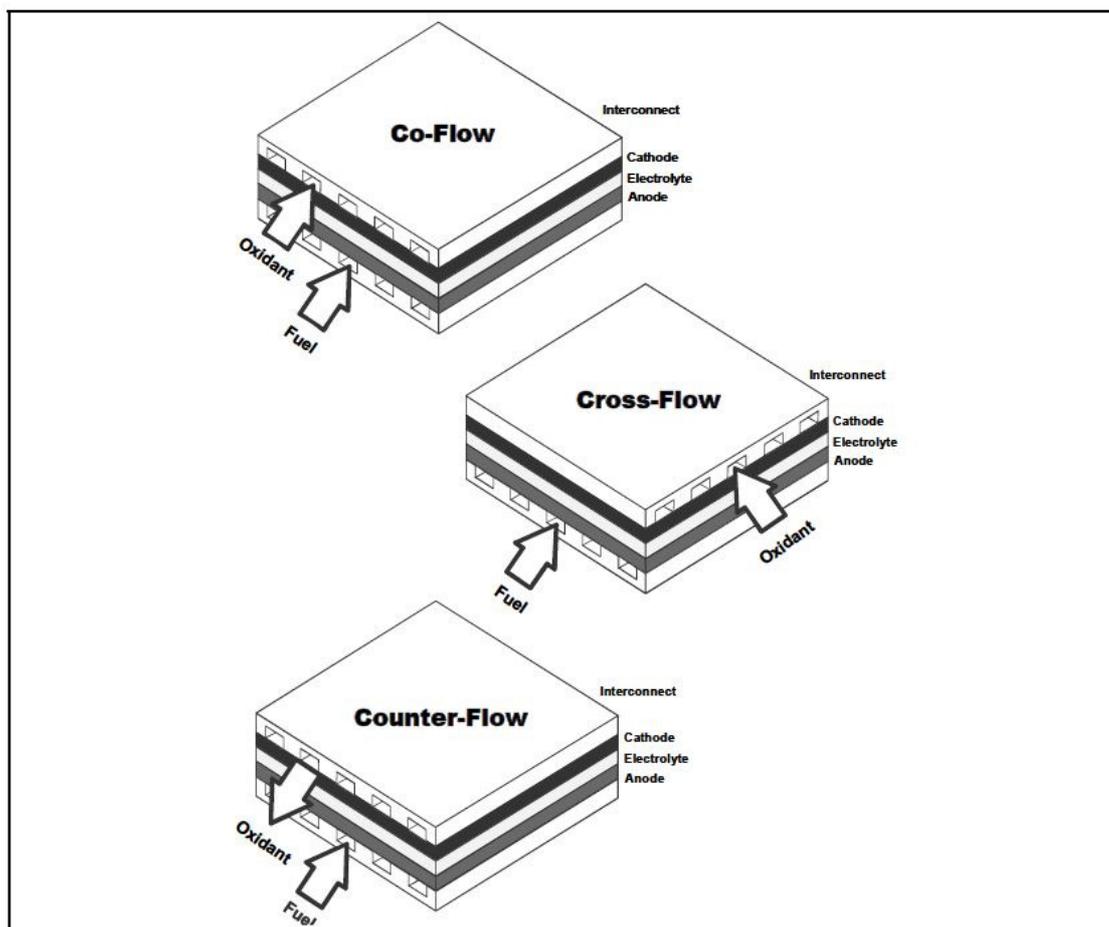


Abbildung 2-4: Flusskonfiguration planarer Brennstoffzellen-Stacks [7]

Die kurzen Strompfade im Stack ermöglichen eine hohe Leistungsdichte durch die Reduktion des ohmschen Verlustes. Die planare Bauweise ist weniger robust als die tubulare. Auch die Trennung des Anoden- und des Kathodenpfades durch Abdichtung ist schwieriger als bei der tubularen Bauweise. Die Temperaturbelastung in den Zellen spielt bei der planaren Bauweise eine wichtige Rolle, weil die dadurch entstehenden, mechanischen Spannungen zum Bruch der Zelle führen können. Dies kann durch ein Aufheizverhalten mit räumlich und zeitlich zu hohem Temperaturgradienten oder ein Betreiben außerhalb der Temperaturgrenzen hervorgerufen werden.

2.4.3 Stützschrift einer Zelle

Als *Stützschrift* wird das tragende Bauelement einer Zelle bezeichnet, wobei dafür Anode, Kathode, Elektrolyt sowie eine passive Schicht (z.B.: Metall gestützt) infrage kommen. In Abbildung 2-5 sind die Bauweisen der verschiedenen Stützschriften abgebildet.

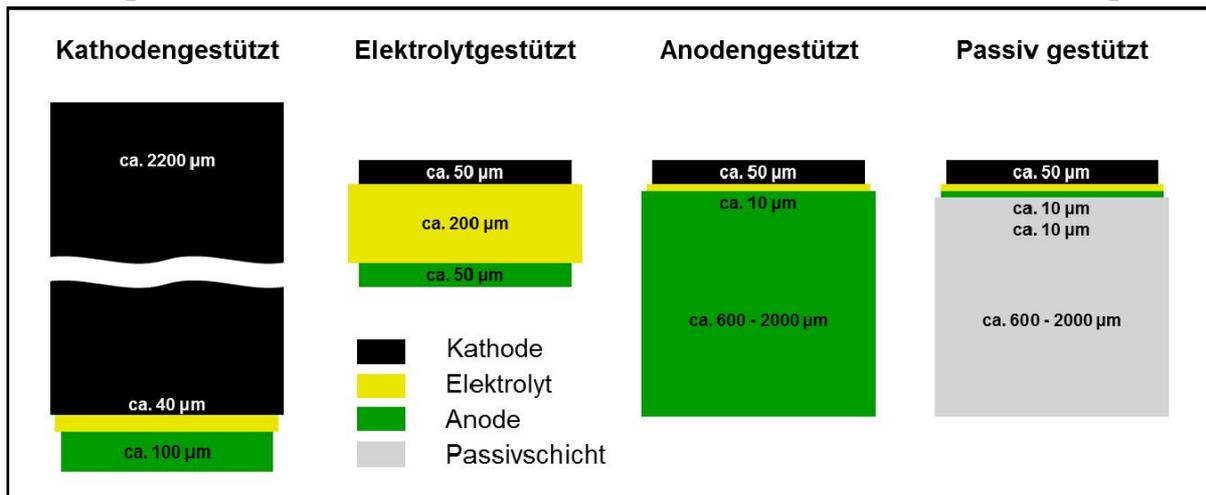


Abbildung 2-5: Stützschriften einer Zelle [7][5]

Eine Anforderung an die Stützschrift ist eine hohe, mechanische Festigkeit, um mechanischen und thermischen Spannungen standzuhalten. Dennoch soll die Stützschrift möglichst dünn sein und eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen, um das Aufheizverhalten zu begünstigen. Weitere Anforderungen sind eine hohe Durchlässigkeit gegenüber Gasen und ein niedriger ohmscher Widerstand. [7][5]

Die Kathodenstützschrift findet in der Regel bei der tubularen Zelle Anwendung. Durch den dicken, robusten Querschnitt wird die Gasdurchlässigkeit beeinflusst, was zu erhöhten Diffusionsspannungen führt. [7][5]

Wird der Elektrolyt als Stützschrift ausgeführt, ist das mit einem hohen ohmschen Widerstand verbunden. Um dem entgegenzuwirken, werden solche Zellen bei hohen Temperaturen betrieben. Der Vorteil liegt in der Robustheit. Die erhöhte, keramische Dicke des Elektrolyten führt jedoch zu langen Aufheizzeiten. [7][5]

Wird die Anode als Stützschrift ausgeführt, werden hohe ohmsche Verluste beim Elektrolyten vermieden und die Zelle kann bei niedrigeren Temperaturen von 700-800 °C betrieben werden. Eine dickere Anodenschicht dient durch ihre große Oberfläche und dem großen Porenraum der Verbesserung der internen Reformierung. [7][5]

Eine passive Stützschrift kann keramisch oder metallisch ausgeführt werden. So können Anode, Kathode und Elektrolyt sehr dünn ausgeführt werden. Eine metallische Stützschrift kann mechanisch stark beansprucht werden und hat das Potenzial, die Betriebstemperatur der Zelle auf unter 600 °C zu senken, was sich positiv auf das Aufheizverhalten auswirkt. Metall besitzt eine bessere Wärmeleitfähigkeit als Keramik und verhindert auf diese Weise starke,

lokale Temperaturgradienten. Durch die unterschiedlichen Temperaturdehnungen von Metall und den restlichen Schichten, sind höhere thermische Spannungen in der Zelle zu berücksichtigen. [7][5]

2.4.4 Thermodynamik und Elektrochemie der SOFC

In Abschnitt 2.4.1 *Aufbau und Funktionsweise* wurden bereits alle an der SOFC auftretenden Reaktionen aufgezeigt. Aufbauend auf den Reaktionsgleichungen 2-43 bis 2-48 können in den folgenden Abschnitten die Kenngrößen einer Zelle betrachtet werden.

2.4.4.1 Kenngrößen einer Brennstoffzelle

Zur Berechnung der Kenngrößen Heizwert-, Standardpotenzial- und Zellspannung sowie dem Wirkungsgrad werden erst die Reaktionsenthalpie und die freie Reaktionsenthalpie der Zellreaktionen bestimmt. [15]

Die maximal abgegebene Arbeit der Zelle entspricht der Änderung der freien Reaktionsenthalpie. [15]

$$\Delta_R G_m = W_{el} = -zFE \quad (2-56)$$

Zur Berechnung der reversiblen Zellspannung gilt folgender Zusammenhang bei Standardbedingungen: [15]

$$E^0 = -\frac{\Delta_R G_m^0}{z * F} \quad (2-57)$$

Zur Berechnung der Heizwertspannung wird analog die Reaktionsenthalpie herangezogen. [15]

$$E_H^0 = -\frac{\Delta_R H_m^0}{z * F} \quad (2-58)$$

Weichen die Bedingungen vom Standardzustand ab, erreicht man die Nernstspannung, welche auch als *Leerlaufspannung* oder *Open Circuit Voltage (OCV)* bezeichnet wird. Zur Berechnung werden die Temperatur und die Aktivität der Reaktionspartner, die bei idealen Gasen den Partialdrücken der Komponenten entsprechen, beachtet. [15]

$$E_N = E^0 - \frac{R_m * T}{z * F} * \sum v_i * \ln(a_i) = E^0 - \frac{R_m * T}{z * F} * \sum v_i * \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right) \quad (2-59)$$

2.4.4.2 Lokale Kennlinie der Brennstoffzelle

Von der Nernstspannung ausgehend, verringert sich die reale Zellspannung durch Belastung, welche durch das Anschließen eines elektrischen Verbrauchers und den damit verbundenen Hemmungen des Ladungstransportes aufgebracht wird. Wenn der Stromkreis geschlossen wird, fließen die Elektronen von der Anode über eine äußere Last zur Kathode. In Abbildung 2-6 sind die bisher beschriebenen Spannungen sowie die Zellspannung E_Z über den Strom I aufgetragen. Man erhält somit eine charakteristische Kennlinie, die von der Temperatur und den Druckverhältnissen abhängt. Durch zunehmenden Stromfluss kann ein Abfall der abgegriffenen Zellspannung E_Z von der Nernstspannung E_N beobachtet werden. Diese Spannungsdifferenz wird als Überspannung bezeichnet. Die gesamte Überspannung setzt sich aus mehreren Teilen zusammen: [15]

- Aktivierungsüberspannungen,
- Widerstandsüberspannung oder ohmsche Verluste,
- Diffusionsüberspannung oder Konzentrationsverluste.

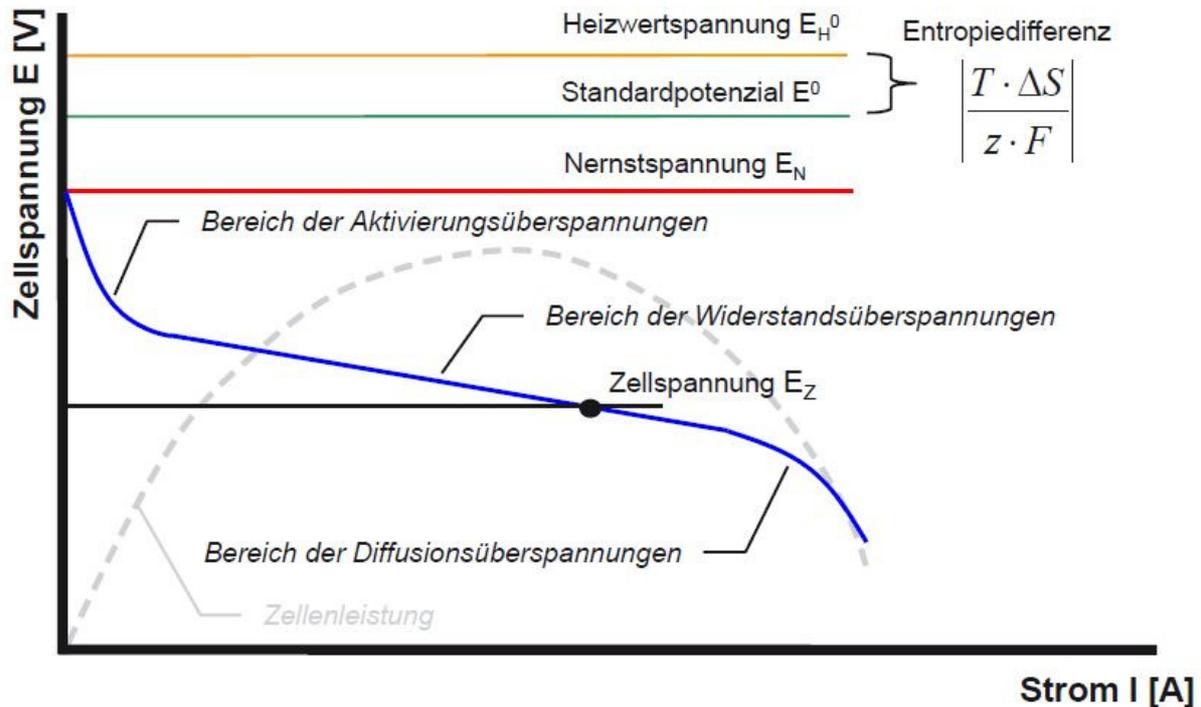


Abbildung 2-6: Strom – Spannungskennlinie der Zelle [15]

2.4.4.2.1 Aktivierungsüberspannung

Die *Aktivierungsüberspannung*, auch *Aktivierungsverlust* genannt, ergibt sich durch den Elektronentransfer an beiden Elektroden der Brennstoffzelle. Der Aktivierungsverlust ist die Folge von Bildung und Aufspaltung von chemischen Bindungen. [11]

Neben chemischen Reaktionen laufen auch elektrochemische mit einer bestimmten Reaktionsrate ab. Da außerdem ein Ladungstransfer stattfindet, ist die elektrochemische Reaktion neben der Aktivierungsenergie auch von der an der Elektrode anliegenden Spannung abhängig. Die Butler-Volmer-Gleichung 2-60 beschreibt den Zusammenhang zwischen der Stromdichte i und der Elektrodenüberspannung $\Delta\Phi$. [14]

Dabei ist i_0 die Austauschstromdichte, welche die Aktivität der Elektrode beschreibt. Je größer ihr Wert ist, desto aktiver ist die Elektrode.

$$i = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F \Delta\Phi}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \Delta\Phi}{RT}\right) \right) \quad (2-60)$$

Die Butler-Volmer-Gleichung ist implizit und kann im allgemeinen Fall nicht nach der Elektrodenüberspannung aufgelöst werden. Für geringe Überspannungen kann aber angenommen werden, dass die Stromdichte proportional zur Überspannung ist. Bei hohen Überspannungen ist die sogenannte *Tafel-Gleichung* 2-61 heranzuziehen. [14]

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) = C \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (2-61)$$

Bei hoher Überspannung ist sie proportional zum natürlichen Logarithmus der Stromdichte. Die Austauschstromdichte sollte so groß wie möglich sein, um die Aktivierungsverluste zu vermindern. Sie kann durch das Erhöhen der Temperatur und Anoden Porosität erhöht werden. Sie wird durch das eingesetzte Katalysatormaterial beeinflusst. Mithilfe der Tafel-Gleichung können die Aktivierungsverluste der Zelle in Gleichung 2-62 beschrieben werden. [14]

$$\Delta E_{akt}(i) = \Delta\Phi_{An} + \Delta\Phi_{Ka} = (C_{An} + C_{Ka}) \ln \left(\frac{i}{\frac{C_{An}}{i_{0,An}^{C_{An}+C_{Ka}}} + \frac{C_{Ka}}{i_{0,Ka}^{C_{An}+C_{Ka}}}} \right) \quad (2-62)$$

Die Aktivierungsverluste machen sich also bei niedrigen Temperaturen und niedriger Stromdichte bemerkbar. Abbildung 2-6 zeigt die Aktivierungsverluste durch den starken, anfänglichen Abfall der Zellspannung; wegen der hohen Temperaturen, die an der SOFC auftreten, sind die Aktivierungsverluste jedoch gering. [14]

2.4.4.2.2 Widerstandsüberspannung

Bei Stromfluss durch die verschiedenen Komponenten der Zelle ergibt sich durch den ohmschen Widerstand jeder Komponente ein Spannungsverlust. Dieser Spannungsverlust wird als *Widerstandsüberspannung* oder *ohmscher Verlust* bezeichnet und wird mittels des ohmschen Gesetzes, welches die Proportionalität zwischen Stromstärke bzw. Stromdichte zum Spannungsverlust darstellt, in Gleichung 2-63 beschrieben. [14]

$$\Delta E_{ohm}(i) = (r_{An} + r_{El} + r_{Ka}) * i \quad (2-63)$$

Die Parameter r_{An}, r_{El}, r_{Ka} beschreiben die Widerstände der Anode, des Elektrolyts sowie der Kathode. Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten ist um einiges geringer als die der Elektroden, was zu einem hohen Widerstand des Elektrolyten führt. Dieser trägt somit den größten Anteil am Gesamtwiderstand. [14]

2.4.4.2.3 Diffusionsüberspannung

Die *Diffusionsüberspannung* - oder auch der *Konzentrationsverlust* - tritt bei hohen Stromdichten auf, weil der Vorgang der Diffusion nicht mehr ausreicht, um die Edukte an die Dreiphasengrenze zu transportieren, was zu einem Aufstauen der Produkte führt. Die Konzentration der Reaktanden an der Dreiphasengrenze, welche bei der Bestimmung der Nernstspannung maßgeblich ist, unterscheidet sich von der Konzentration im Kern der Strömung. Für eine Beschreibung wird das Ficksche Gesetz herangezogen. [14]

$$i = \frac{nFD(c_{Kern} - c_{TPB})}{\delta} \quad (2-64)$$

Wenn die Konzentration c_{TPB} an der Dreiphasengrenze gleich null ist, kann die maximale Stromdichte i_L erzeugt werden. Daraus folgt Gleichung 2-65 [14]

$$i_{max} = \frac{nFD(c_{Kern})}{\delta} \quad (2-65)$$

Damit kann die Diffusionsüberspannung in Gleichung 2-66 formuliert werden. [14]

$$\Delta E_{konz}(i) = \frac{RT}{\delta nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{max}} \right) \quad (2-66)$$

2.4.4.2.4 Oberflächenbezogener Widerstand

Um verschiedene Brennstoffzellen miteinander vergleichen zu können, wird der oberflächenbezogene Widerstand definiert. Dieser ist als Area specific resistance (ASR) bekannt. Der ASR kann durch die Gleichung 2-67 bestimmt werden. [14]

$$ASR(i) = \frac{dE(i)}{di} \quad (2-67)$$

Der oberflächenbezogene Widerstand entspricht dem Gesamtwiderstand der Zelle in einem bestimmten Betriebspunkt. Er beinhaltet alle zuvor besprochenen Widerstände der Zelle. [14]

Die Zellspannung kann durch den Abzug der einzelnen Überspannungen von der Nernstspannung oder anhand des ASR berechnet werden. [14]

$$E_Z = E_N - \Delta E_{akt} - \Delta E_{ohm} - \Delta E_{konz} \quad (2-68)$$

2.4.4.3 Wirkungsgrade einer Brennstoffzelle

Um die Effizienz des SOFC-Brennstoffzellen-Systems zu bewerten, werden diverse Wirkungsgrade betrachtet: [9]

Durch die beschriebenen Verluste der Zelle wird die Zellspannung limitiert. Das Verhältnis der tatsächlichen Zellspannung E_Z und der theoretischen Heizwertspannung E_H^0 wird als *Zellenwirkungsgrad* bezeichnet: [9]

$$\eta_z = \frac{E_Z}{E_H^0} \quad (2-69)$$

Auch der thermodynamische Wirkungsgrad lässt sich als Verhältnis der Spannungen beschreiben: [9]

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{E^0}{E_H^0} \quad (2-70)$$

Der thermodynamische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle ist das Pendant zum Carnot-Wirkungsgrad für die Umwandlung von Wärme in mechanische Energie. Ein Vergleich zwischen dem Carnot-Wirkungsgrad und dem thermodynamischen Wirkungsgrad für verschiedene Brennstoffe in einer Brennstoffzelle erfolgt in Abbildung 2-7 [14]

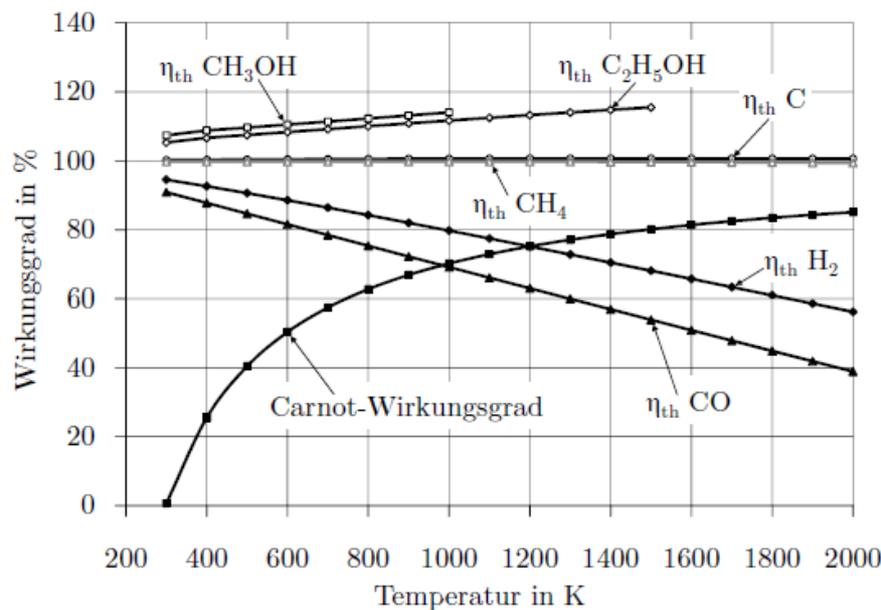


Abbildung 2-7: Vergleich zwischen Carnot-Wirkungsgrad und thermodynamischem Wirkungsgrad für verschiedene Brennstoffe [14]

Laut $\Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S$ steht für die elektrochemische Umwandlung selbst im reversiblen Fall nicht die gesamte Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ zur Verfügung, sondern nur die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$. Der Rest der Reaktionsenthalpie, $T\Delta_R S$ wird je nach Vorzeichen als Wärme an die Umgebung übertragen oder der Umgebung entzogen. Anhand der Abbildung 2-7 ist ersichtlich, dass für Brennstoffe wie Wasserstoff und Kohlenmonoxid niedrige Temperaturen erstrebenswert sind, weil der thermodynamische Wirkungsgrad mit ansteigender Temperatur sinkt. Gegenläufig sinken allerdings die ohmschen und Aktivierungsverluste mit steigenden Temperaturen.

Für andere Brennstoffe, wie zum Beispiel Ethanol, verbessert sich der Wirkungsgrad mit steigender Temperatur. Diese Unterschiede sind auf die Reaktionsentropie der Reaktionen an der Zelle zurückzuführen. Im Falle von H_2 oder CO werden aus 1,5 Molekülen Brenngas ein Molekül Produktgas gebildet. Die Reaktionsentropie ist also negativ. Weil die Reaktionsenthalpie bei den betrachteten Verbrennungsreaktionen immer negativ ist, nimmt $\Delta_R G(T)$ im Betrag mit steigender Temperatur ab. Bei CH_4 oder C ändert sich die Anzahl der gasförmigen Moleküle nicht, die Reaktionsentropie ist nahezu null und die Temperatur hat daher keinen Einfluss auf $\Delta_R G(T)$. Bei Ethanol werden aus 4 Molekülen Brenngas 5 Moleküle Produktgas gebildet. Damit ist die Reaktionsentropie also positiv. $\Delta_R G(T)$ nimmt im Betrag mit steigender Temperatur zu. [14]

Thermodynamische Effizienzen größer als 1 sind jedoch mit Vorsicht zu genießen. Für die Stromerzeugung steht in allen Fällen nämlich nur die chemische Energie des Brennstoffs zur Verfügung, also dessen Reaktionsenthalpie. Im Fall von Wasserstoff kann im idealen Fall nur ein Teil der Reaktionsenthalpie in Strom umgewandelt werden. Der Rest der Energie wird in Wärme umgewandelt und an die Umgebung abgegeben. Ist die freie Reaktionsenthalpie jedoch größer als die Reaktionsenthalpie, heißt das, dass die Brennstoffzelle der Umgebung Wärme entzieht. Allerdings muss die Brennstoffzelle im Betrieb auf Temperatur bleiben: Das wird zum Teil durch die ohmschen Verluste gewährleistet, aber auch durch die freigesetzte Reaktionsentropie. Steht diese nicht mehr zur Verfügung, muss überprüft werden, ob die Brennstoffzelle nur durch die Wärme, die durch die ohmschen Verluste entsteht, bei einer hohen Temperatur kontinuierlich betrieben werden kann. [14] Neben den bereits beschriebenen Wirkungsgraden, kann auch die Brenngasausnutzung an der Zelle als ein Wirkungsgrad berücksichtigt werden. Dieser wird als Brenngasausnutzung U_B bezeichnet und gibt an, wie viel vom eingespeisten Brennstoff an der Zelle umgesetzt wird. Die U_B kann wie in Gleichung 2-71 ebenfalls durch den Ladungsstrom beschrieben werden. [14]

$$U_B = \frac{\dot{n}_u}{\dot{n}} = \frac{I}{I_{max}} \quad (2-71)$$

Der elektrische Wirkungsgrad wird definiert als das Verhältnis der abgegebenen, elektrischen Energie P_{el} zur zugeführten, chemischen Energie des Brennstoffs, wie in Gleichung 2-72 ausgeführt. [14]

$$\eta_{el} = \frac{P_{el}}{H_u * \dot{n}} \quad (2-72)$$

H_u ist der untere Heizwert des eingesetzten Brennstoffs, welcher die molare Reaktionsenthalpie der Oxidationsreaktion bei 298 K und bei konstantem Druck beschreibt. Gemeinsam mit \dot{n} , dem zugeführten Molenstrom an Brennstoff, erhält man die zugeführte, chemische Energie im System. [14]

Der elektrische Wirkungsgrad ergibt sich auch aus dem Produkt der Teilwirkungsgrade:

$$\eta_{el} = \eta_z * \eta_{th} * U_B \quad (2-73)$$

Berücksichtigt man neben der elektrisch abgegebenen Energie auch alle elektrischen Verbraucher des REX, kann der elektrische Wirkungsgrad gleichfalls als Systemwirkungsgrad angewandt werden.

2.5 Erzeugung von Synthesegas durch Ethanol-Reformierung

Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) eignen sich besonders für eine hocheffiziente und emissionsarme Energiebereitstellung. Ein weiterer Vorteil beim Betrieb mit einer SOFC ist die CO-Beständigkeit. Kohlenmonoxid kann damit, neben Wasserstoff, als Brennstoff eingesetzt werden. Das Brenngas kann der Anode der Brennstoffzelle ohne aufwendige Gasreinigung direkt zugeführt werden. Aufgrund des ähnlichen Temperaturniveaus der SOFC und der Brenngaserzeugung aus Kohlenwasserstoff-basierten Brennstoffen liegt eine Kombination dieser Systeme nahe. Dies ermöglicht einen Betrieb der Brennstoffzelle, ohne Wasserstoff an Bord des Fahrzeuges mitzuführen. Durch die hohe Brennstoffflexibilität bietet die SOFC-Technologie ein großes Potenzial. Daher ist es von Bedeutung, die Umwandlungsprozesse von konventionellen Kraftstoffen zu verbessern. Das Umwandlungsverfahren zur Erzeugung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen durch chemische Prozesse bezeichnet man als Reformierung. Die Reformierung erfolgt meist vor dem Eintritt in die Brennstoffzelle. Im Falle von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (z.B.: Erdgas) kann eine Reformierung direkt in der SOFC vorgenommen werden. Sehr häufig findet aber auch hier eine zusätzliche Vorreformierung statt, weil ebenso Erdgas anteilig höhere Kohlenwasserstoffe enthalten kann. Dies würde bei den hohen Temperaturen im Brennstoffzellen-Stack zum Cracken führen und die Zelle durch die damit verbundene Kohlenstoffabscheidung beschädigen. [24][8]

Grundsätzlich kann die Reformierung in katalytische und nicht-katalytische Verfahren unterteilt werden, siehe Abbildung 2-8.

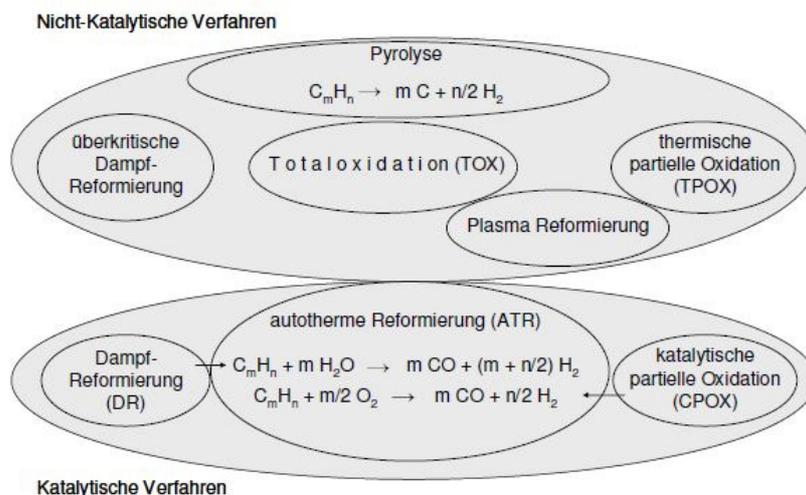


Abbildung 2-8: Verfahren zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen [24]

Die katalytischen Verfahren können in Dampfreformierung, partieller Oxidation und autothermer Reformierung unterschieden werden. Für ein nicht-katalytisches Verfahren benötigt man deutlich höhere Druck- und Temperaturniveaus, weshalb diese für mobile Anwendungen weniger gut geeignet sind. In Abbildung 2-9 werden die Verfahren zur katalytischen Reformierung mit ihren Eigenschaften erläutert. [24]

2.5.1 Katalytische partielle Oxidation

Partielle Oxidation ist die unterstöchiometrische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff. Das Produktgas setzt sich zusammen aus CO , CO_2 , H_2 , H_2O und niedermolekularen Kohlenwasserstoffen wie Methan. Die katalytische Umsetzung findet im Bereich von 600-1000 °C statt. Dabei wird ein Edelmetallkatalysator (Pt, Rh, Ru, Pd, Ir) eingesetzt. Die unvollständige Verbrennung des Brennstoffs setzt Wärme frei. In den folgenden Formeln soll der spezifische Fall der Umwandlung von Ethanol (C_2H_6O) zu Wasserstoff betrachtet werden, weil der Betrieb des SOFC-Systems mit Ethanol in der vorliegenden Arbeit ausschlaggebend ist. [8]



Das Einbringen von mehr Sauerstoff für die Oxidation beeinflusst die Reaktionsenthalpie. Je mehr Sauerstoff an der Reaktion teilnimmt, desto exothermer wird diese. Die dadurch entstandene Wärme kann für das Aufheizen anderer Bereiche im System genutzt werden. Dem Reformierungsvorgang muss in diesem Fall keine Wärme zugeführt werden. Die maximale Freisetzung von Wärme erfolgt unter vollständiger Oxidation, jedoch wird kein Wasserstoff generiert, wie aus Gleichung 2-77 ersichtlich ist.



Das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff wird als *O/C*-Verhältnis bezeichnet und ist eine charakteristische Größe für diese Art der Reformierung. [8]

2.5.2 Dampfreformierung

Das am häufigsten angewandte Verfahren zur Wasserstoffherstellung in der chemischen Industrie ist das SR. Höhere Kohlenwasserstoffe werden zuerst auf der Katalysatoroberfläche in kleinere Kohlenwasserstoffe umgewandelt, bevor sie zu *CO*, *CO*₂, *H*₂ und *H*₂*O* umgesetzt werden. Für eine SR ist eine Zugabe von Wasser erforderlich, um eine höhere Ausbeute an Wasserstoff zu garantieren. Bei der SR wird zusätzliche Energie benötigt, weil es sich um einen endothermen Vorgang handelt, wie aus Gleichung 2-78 hervorgeht.



Eine vollständige SR ist in Gleichung 2-77 angeführt. Bei diesem Vorgang wird die maximale Wasserstoffausbeute gewonnen.



Das Verhältnis von Wasserdampf zu Kohlenstoff wird als *S/C*-Verhältnis bezeichnet und ist eine charakteristische Größe für die SR. [8]

2.5.3 Autotherme Reformierung

Die ATR kann als eine Kombination aus SR und der partiellen Reformierung angesehen werden. Die Wärme für die endotherme SR soll durch die exotherme partielle Oxidation bereitgestellt werden. Die ATR ist thermisch am effizientesten, wenn die Netto-Reaktionsenthalpie-Gerade null ist. Dies kann durch eine Dosierung von Sauerstoff und Wasserdampf realisiert werden. Der Betriebsbereich für Wasserstoffherstellung durch katalytische Reformierung ist in Abbildung 2-9 abgebildet. [8]

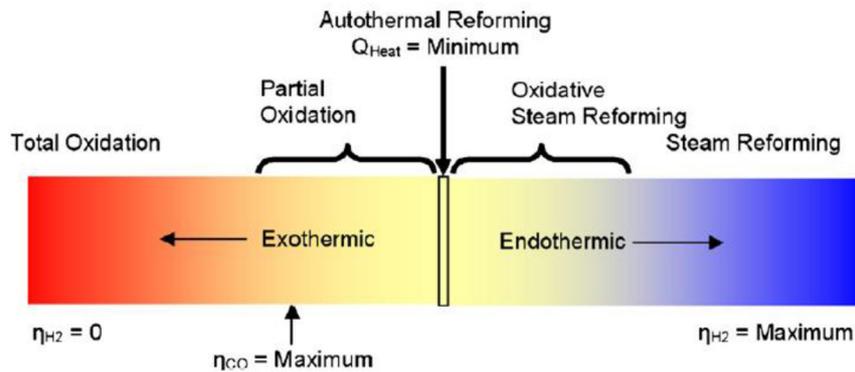


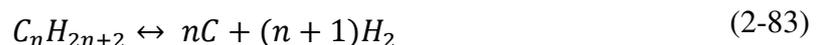
Abbildung 2-9: Eigenschaften von Reformierungsverfahren [8]

Maximale Wasserstoffausbeute ist durch die SR möglich, allerdings ist dafür ein hoher Wärmeeintrag notwendig. Diese Energie muss von außen in den Reformier eingbracht werden.

Partielle Oxidation bzw. die ATR wird dadurch bevorzugt, weil keine Wärme zusätzlich in die Reaktion miteingebracht werden muss, welche hingegen den Wasserstoffgewinn gegenüber der SR mindert. Ausschlaggebend für die Anwendung in Kombination mit der SOFC-Brennstoffzelle ist die Nutzung der zur Verfügung stehenden Wärme im System. Ist für eine SR nicht genügend Wärme vorhanden, kann mittels Zumengen von Luft, Wärme ins System eingbracht werden. Dies führt allerdings zu einer Minderung des Systemwirkungsgrades. Das Reaktordesign spielt daher eine wesentliche Rolle bei der Integration, da Wärmeübergang und Gleichverteilung direkten Einfluss auf den Systemwirkungsgrad haben. [8]

2.5.4 Kohlenstoffablagerung

Bei hohen Temperaturen im SOFC-System kann es bei der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen zur Rußbildung kommen. Die folgenden Reaktionsgleichungen sind in diesem Zusammenhang zu berücksichtigen:



Die Reaktionen befinden sich im Gleichgewicht, wobei die Rußbildung durch Gleichung 2-81 und 2-82 bei steigender Temperatur sinkt. Die Kohlenstoffablagerung durch Gleichung 2-80 und 2-83 sind bei hohen Temperaturen zu beachten. Abhängig vom Katalysatormaterial kann die Rußbildung rasch den Katalysator deaktivieren. Die Verunreinigung kann zur Verstopfung der Kanäle des Reformers führen. Die Rußbildung kann durch ein möglichst hohes Sauerstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis unterbunden werden. Dies kann durch Einsatz von Wasserdampf, Kohlendioxid oder durch die Erhöhung der Luftzahl erreicht werden. [8]

2.6 SOFC System Architekturen

Wie bereits in 2.4 und 2.5 erläutert, besteht ein SOFC-System bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Brennstoff aus den Kernkomponenten Brennstoffzellen Stack und einem Reformer. Neben dem Reformer werden zusätzliche Komponenten, welche zur Konditionierung der Stack-ein- und -austrittsgase benötigt werden als *Balance-of-Plants* (BoP) bezeichnet. Die System Architektur beschäftigt sich mit der Anordnung der BoP Komponenten um den Brennstoffzellen-Stack. Die gewählte Architektur hat einen erheblichen Einfluss auf die Systemeffizienz. Es geht um die größtmögliche Ausnutzung des eingebrachten Brennstoffs und der erzeugten Abwärmen bei der Generation der elektrischen Energie.

Im Fokus dieser Arbeit stehen eine simple, einmalig durchströmte und als *Single Path* bezeichnete Architektur und eine System Architektur mit Rezirkulation von Anodenabgas.

2.6.1 Single Path Architektur

Die *Single Path* Architektur kann als Referenz und als Basis System der Architekturen angesehen werden. Ethanol wird bei Umgebungstemperatur über einen Injektor in einen Verdampfer Wärmetauscher eingebracht, verdampft und bis zum Reformereintritt überhitzt. Im Reformer wird, unter Wärmeeintrag durch Stack Abgas, das Ethanol zu einem H_2/CO reichem Gas umgewandelt. Art und Betriebspunkt der Reformierung wird in weiterer Folge ausführlich untersucht. Am Stack Einlass ist die Temperatur abhängig von Brennstoffzellen Technologie vorgegeben, um thermomechanischen Spannungen an der Zelle nicht in den kritischen Bereich zu bringen, aber trotzdem den Temperaturbereich für die elektrochemischen Prozesse zu gewährleisten. Auch die Temperatur am Auslass ist einzuhalten. Die Wärme am Stack-Ausgang wird zur Rückgewinnung chemischer Energie am Reformer und zur Konditionierung der Stackeinlassgase verwendet. Anodenabgas beinhaltet wegen unvollständiger Umsetzung im Stack weiterhin H_2 und CO , daher ist eine Abgasnachbehandlung gefordert. Das Anodenabgas wird mittels Oxidationskatalysator nachverbrannt, was zu weiterer Wärmeproduktion führt. Die Temperatur und die frei werdende Wärme ist stark abhängig vom Brennstoffausnutzungsgrad am Brennstoffzellen-Stack und der Rezirkulationsrate, welche in der *Single Path* Architektur 0 ist. Die Temperatur ist mit 900 °C wegen der katalytischen Oberfläche beschränkt. Sollte diese überschritten werden, ist eine aktive Kühlung durch Erhöhung des Luftstroms gefordert. Eine schematische Darstellung im Prozessflussdiagramm einer *Single Path* Architektur ist in Abbildung 2-10 illustriert.

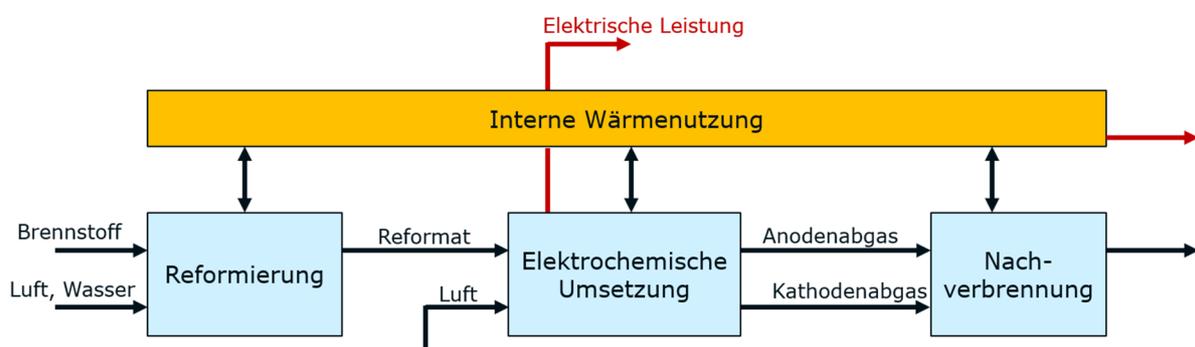


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung einer *Single Path* Architektur

[In Anlehnung an [4]]

2.6.2 Architektur mit Anodenabgasrezirkulation

Um im Zuge dieser Arbeit den Einfluss der Anodenabgasrezirkulation zu untersuchen, wird das *Single Path* System modifiziert. Ein Anodenabgasgebläse wird nach dem Brennstoffzellen-Stack installiert und das Anodenabgas wird nach dem Austritt und vor der Verbrennung mittels Oxidationskatalysator aufgeteilt. Ein Teil wird dabei weiterhin im Oxidationskatalysator

nachverbrannt, der andere Teil wird vom Rezirkulationsgebläse angesaugt. Dieser Teil in Bezug auf das gesamte Anodenabgas wird als Rezirkulationsrate (RR) bezeichnet. Das rezirkulierte Anodenabgas wird in den Reformer eingebracht und führt wegen des rezirkulierten Wasserstoffes zu einer höheren Brenngasausnutzung des Systems und durch den eingebrachten Wasserdampf, erzeugt durch die Wasserstoffoxidation am Brennstoffzellen-Stack, zur Rußunterdrückung. Eine schematische Darstellung im Prozessflussdiagramm einer Architektur mit Anodenabgasrezirkulation ist in Abbildung 2-11 illustriert.

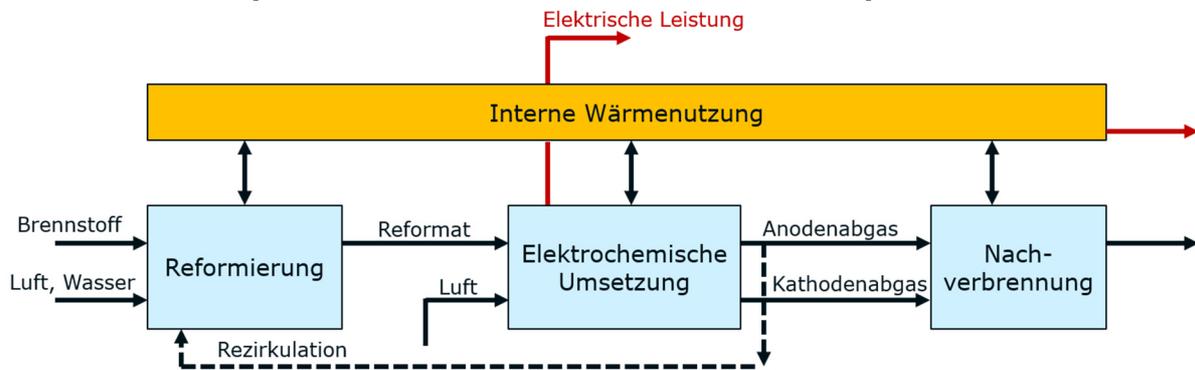


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung einer Architektur mit Anodenabgasrezirkulation
[In Anlehnung an [4]]

3 Simulation

In diesem Kapitel wird ein thermodynamisches Modell der Reformierung und ein thermodynamisches und elektrochemisches Modell des Brennstoffzellen-Stacks vorgestellt, mit denen eine Simulation eines SOFC-Systems durchgeführt werden kann. Die erstellten Modelle werden als Signalflussdiagramm im MATLAB-Simulink umgesetzt. Der Aufbau kann im Anhang A Realisierung in MATLAB-Simulink eingesehen werden.

Um die Modelle abschließend zu überprüfen, werden sie mit den Messungen aus experimentellen Untersuchungen validiert. Die Modelle dienen zur Untersuchung von grundlegendem Verhalten zur Bestimmung des Betriebsbereichs sowie zur Erstausslegung und zu Architekturuntersuchungen.

3.1 Anforderungen und Randbedingungen

Die Hauptaufgabe der Modelle ist die Bestimmung der im System auftretenden Temperaturen, Drücke, Gaszusammensetzungen und die Erstellung einer Energiebilanz. Es sollen Aussagen über die folgenden Punkte möglich sein:

- Auswirkung der Eingangsgrößen auf die Ausgangszusammensetzung der Medien,
- Auswirkung der Betriebstemperaturen auf die Ausgangszusammensetzung der Medien,
- Auswirkung von zu- und abgeführter Wärme auf die Prozessparameter,
- Bestimmung von Wirkungsgraden und prozessspezifischen Kennzahlen.

Eine weitere Anforderung ist die Kombination der Modelle mit vorhandenen Komponenten aus einer Modellbibliothek. Durch die Kombination der Modelle der Gasaufbereitungseinheit eines oder mehrerer Brennstoffzellen-Stacks und Komponenten wie Wärmetauscher, Oxidationskatalysator, Rezirkulationsgebläse, Luftgebläse und Pumpen können ein Gesamtsystem aufgebaut und stationäre Betriebspunkte simuliert werden. In diesem Kapitel werden die nötigen Gleichungssysteme beschrieben.

Um das Verhalten des Gesamtsystems zu analysieren, wird die Modellerstellung in einzelne Prozesse und Komponenten unterteilt. Dabei wird zwischen dem Prozess der Gasaufbereitung und dem des Brennstoffzellen-Stacks, welcher für die elektrochemische Umsetzung des Synthesegases und damit für die Stromerzeugung zuständig ist, unterschieden. Die Gasaufbereitung besteht hauptsächlich aus den Komponenten Verdampfer, Reformier, Abgasnachbehandlung und einem Netzwerk aus Wärmetauschern.

3.2 Modellierung des SOFC-REX-Systems

Um das gesamte SOFC-System zu simulieren, müssen, wie zuvor beschrieben, die Komponenten und Prozesse der Brennstoffaufbereitung sowie des Brennstoffzellen-Stacks modelliert bzw. um Ethanol erweitert und für die eingesetzten Komponenten angepasst werden. Wie in Abbildung 3-1 dargestellt, zählen diese Komponenten zu den Kernkomponenten des SOFC-REX-Systems. Zur Verknüpfung mit den bestehenden Modellen wird ein Vektor bestehend aus Massen- und Volumenstrom, Gaszusammensetzung, Temperatur und Druck als Eingangsparameter in die nächste Komponente weitergegeben.

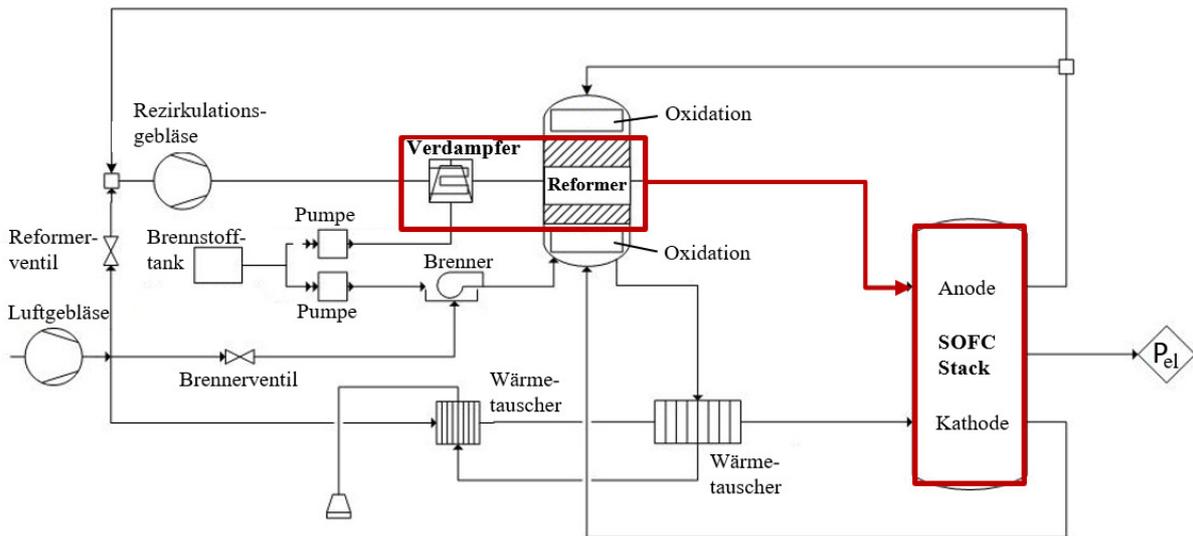


Abbildung 3-1: Mögliches Prozessschaltbild eines SOFC-REX-Systems mit den Komponenten der Anodenlinie

3.2.1 Anodenlinie

In Abbildung 3-2 ist die Anodenlinie schematisch abgebildet. Sie besteht aus der Verdampferstrecke, nachfolgendem Reformer sowie dem SOFC-Stack, welcher schematisch in Gleichstrom-Konfiguration dargestellt ist. Die Verdampferstrecke beinhaltet dazu weiter einen Wärmetauscher, der zur Überhitzung des Brennstoffs beiträgt.

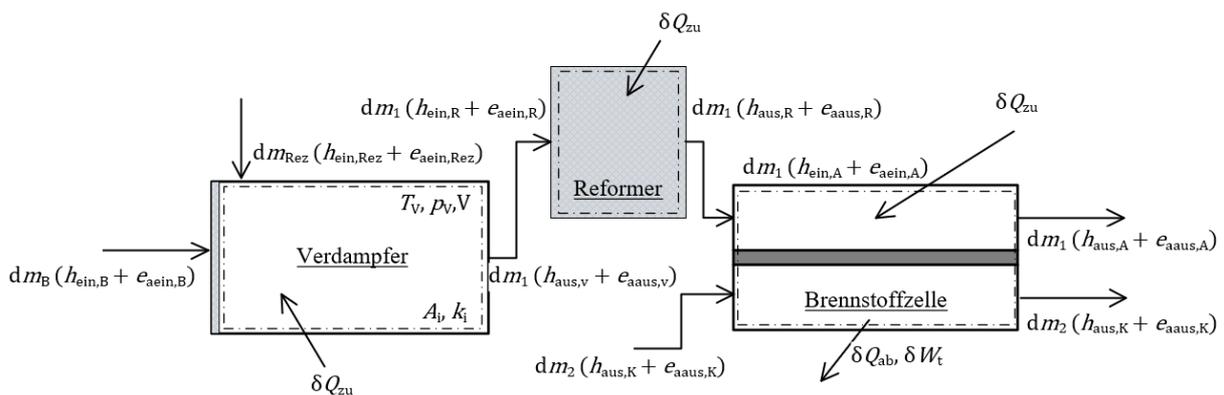


Abbildung 3-2: Abstraktion des Subsystems der Anodenlinie

Der flüssige Brennstoff gelangt über eine Zuleitung aus dem Tank mittels Pumpe auf ein Vlies, welches am Eintritt des Verdampfers positioniert ist. An dieser Stelle tritt heißes, rezirkuliertes Anodenabgas ein. Es sorgt wegen des hohen Wasserdampfanteils neben der Unterdrückung von Rußbildung im Reformer auch für die Mitnahme des flüssigen Brennstoffes und die Verdampfung. Über die Verdampferwände wird durch das vorbeiströmende Abgas in der benachbarten Kammer die Wärme für die Überhitzung bereitgestellt. Am Ende der

rohrförmigen Verdampferstrecke soll die überhitzte Mischung für den direkten Eintritt in den Reformer bereitstehen. Aufgrund der Massenerhaltung entspricht der Massenstrom im Reformer der Summe aus eingebrachter Brennstoffmasse und dem rezirkulierten Anodenabgas. Durch die vergleichsweise niedrigen Temperaturen und der kurzen Verweildauer gilt die Annahme, dass es im Verdampfer zu keiner chemischen Reaktion kommt und die Betrachtung mittels erstem Hauptsatzes der Thermodynamik genügt.

Im Reformer findet durch den Einsatz eines Katalysators die chemische Umwandlung des Brennstoffes statt. Durch die Reformierung wird der Anode der Brennstoffzelle ein reaktionsfähiges Gas zu Verfügung gestellt, welches einen hohen Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Gehalt aufweist und keine höheren Kohlenwasserstoffe mehr enthalten soll. Neben Wasserstoff und Kohlenmonoxid, die als Brennstoff dienen, werden ebenso Kohlendioxid, Methan, Wasserdampf sowie die Inertgase Stickstoff und Argon der Anode zugeführt. Verdampfer und Reformer stellen gemeinsam mit einem Abgaswärmetauscher, der die benötigte Wärme zur Aufheizung der Kathodenluft liefern soll, das Subsystem der Gasaufbereitung dar.

An der Brennstoffzelle wird neben dem aufbereiteten Anodengas die vorgewärmte Luftmasse der Kathode zugeführt. Der in der Luft enthaltene Sauerstoff wird katalytisch ionisiert und wandert durch den festen Elektrolyten zur Anode, wo er mit dem Wasserstoff reagiert. Die dadurch frei werdenden Elektronen fließen zurück an die Kathode 2-43 – 2-46. Durch den Elektronenfluss kann neben der abgegebenen Wärme auch elektrische Arbeit abgeführt werden. Zusätzlich zur Oxidation von Wasserstoff und der Reduktion von Sauerstoff finden noch weitere chemische Reaktionen, wie z.B. die interne Dampfreformierung von Methan (SMR) oder die Wassergas-Shift-Reaktion statt. Da die Reaktionsgleichungen in der Zelle bekannt sind, wird eine Berechnung anhand der Gleichgewichtskonstanten durchgeführt.

3.2.2 Verdampfung

Der Verdampfer sorgt dafür, dass dem Reformer gasförmiger Brennstoff zugeführt wird. Dabei wird Ethanol über eine Kraftstoffpumpe dem Vlies, welches im Verdampfer für eine großflächige Verteilung sorgt, zugeführt. Rezirkuliertes Anodenabgas, das tangential in das Verdampferrohr strömt, sorgt für den Transport des flüssigen Brennstoffs und trägt durch Wärmeabgabe zur Verdampfung bei. Im weiteren Verlauf wird die Mischung überhitzt. Die Wärme wird über die Rohrwände durch vorbeiströmendes, oxidiertes Brennstoffzellenabgas zugeführt. Die Komponente ist als koaxiales Rohr aufgebaut. Die Abstraktion der Komponente wird in Abbildung 3-3 dargestellt.

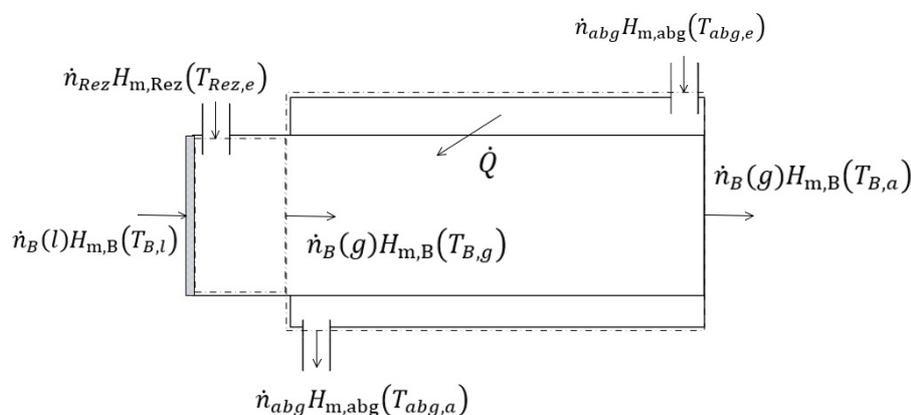


Abbildung 3-3: Abstraktion des Verdampfers

Nachdem die Eingangsgrößen Massenstrom, Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung an das Modell übergeben wurden, wird die Mischtemperatur des Gases bestimmt. Im Verdampfer gilt die Annahme, dass es bis zum Eintritt in den Reformer zu keiner chemischen Reaktion

komm. Damit kann die Mischtemperatur mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik als offener, stationärer Fließprozess nach der Gleichung 2-4 berechnet werden. Für das offene, stationäre System ohne Transport von Arbeit über die Systemgrenze sowie der Vernachlässigung der äußeren Energie durch die geringe Zuströmungsgeschwindigkeit des Brennstoffes kann der erste Hauptsatz für den Verdampfer folgendermaßen angeschrieben werden:

$$\delta Q_a + \sum_i dm_i * h_i = 0 \quad (3-1)$$

Die gesamte Berechnung des Verdampfermodells wird in Abbildung 3-4 als Ablaufschema zusammengefasst.

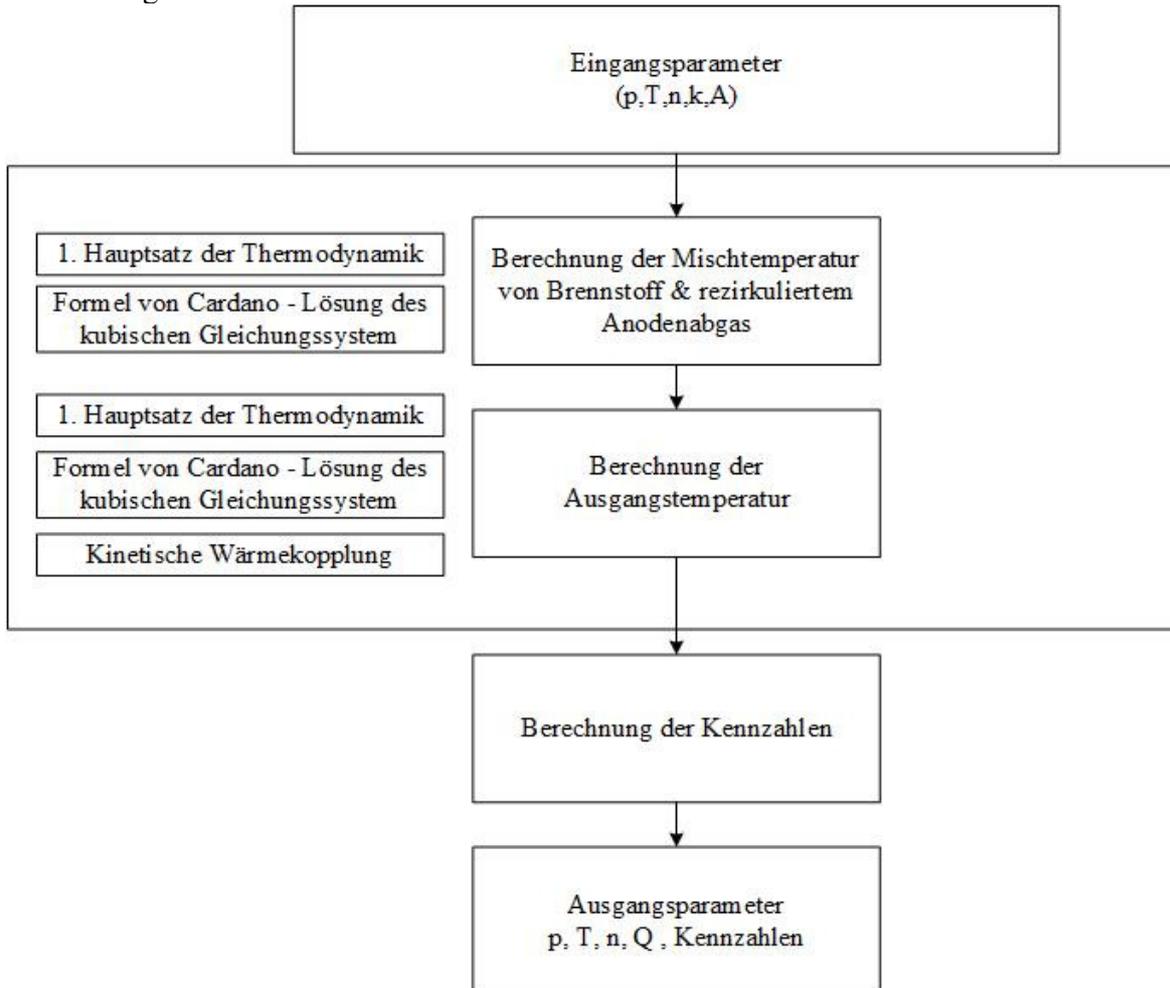


Abbildung 3-4: Ablaufdiagramm zur Berechnung der Verdampfer-Ausgangsgrößen

Im ersten Teil des Verdampfers wird keine Wärme zugeführt. Es gilt die Annahme, dass es durch die Mischung mit dem Anodenrezirkulationsgas bereits zur vollständigen Verdampfung kommt. Die resultierende Mischtemperatur wird wie folgt berechnet:

$$\sum_i dn_i * H_{mi} = 0 \quad (3-2)$$

$$\dot{n}_B(l)H_{m,B}(T_{B,l}) + \dot{n}_{Rez}H_{m,Rez}(T_{Rez,e}) - \dot{n}_B(g)H_{m,B}(T_{B,g}) = 0 \quad (3-3)$$

$$\dot{n}_B(l)H_{m,B}(T_{B,l}) = \dot{n}_B(l) \left(H_{m,B}^0(T^0) + \int_{T^0}^{T_{B,l}} C_{mp,B,l}(T)dT \right) \quad (3-4)$$

$$\dot{n}_{Rez}H_{m,Rez}(T_{Rez,e}) = \dot{n}_{Rez} \left(H_{m,Rez}^0(T^0) + \int_{T^0}^{T_{Rez,e}} C_{mp,Rez,e}(T)dT \right) \quad (3-5)$$

$$\dot{n}_B(g)H_{m,B}(T_{B,g}) = \dot{n}_B(g) \left(H_{m,B}^0(T^0) + \int_{T^0}^{T_{B,g}} C_{mp,B,g}(T)dT \right) \quad (3-6)$$

Durch Einsetzen der Gleichung 2-7 kann der einströmende Enthalpie Strom des Brennstoffs und der ausströmende Enthalpie Strom der Mischung wie folgt ausgedrückt werden:

$$\dot{n}_B(l) \left(H_{m,B}^0(T^0) + \int_{T^0}^{T_{B,l}} C_{mp,B,l}(T)dT \right) = \dot{n}_B(l) \left(H_{m,B}^0(T^0) + \left(C_{1,B} * T^0 + \frac{C_{2B}}{2} * (T_{B,l}^2 - T^{0^2}) + \frac{C_{3,B}}{3} * (T_{B,l}^3 - T^{0^3}) \right) \right) \quad (3-7)$$

$$\dot{n}_B(g) \left(H_{m,B}^0(T^0) + \int_{T^0}^{T_{B,g}} C_{mp,B,g}(T)dT \right) = \dot{n}_B(g) \left(H_{m,B}^0(T^0) + \left(C_{1,B} * T^0 + \frac{C_{2B}}{2} * (T_{B,g}^2 - T^{0^2}) + \frac{C_{3,B}}{3} * (T_{B,g}^3 - T^{0^3}) \right) \right) \quad (3-8)$$

Das eingebrachte, rezirkulierte Anodenabgas besteht aus mehreren Komponenten wie CO, CO_2, H_2, H_2O . Um jede dieser Komponenten bei der Mischung zu berücksichtigen, muss die Berechnung spezifisch ausgedrückt werden.

$$\dot{n}_{Rez} \left(H_{m,Rez}^0(T^0) + \int_{T^0}^{T_{Rez}} C_{mp,Rez}(T)dT \right) = \dot{n}_{Rez} \sum_{i=1}^k \left(v_i H_{m,i}^0(T^0) + v_i \left(C_{1,i} * T^0 + \frac{C_{2i}}{2} * (T_{Rez}^2 - T^{0^2}) + \frac{C_{3,i}}{3} * (T_{Rez}^3 - T^{0^3}) \right) \right) \quad (3-9)$$

Als einzige Unbekannte bleibt die gasförmige Mischtemperatur $T_{B,g}$ übrig. Durch die Umwandlung der Gleichungen und das Einsetzen der bekannten Größen ergibt sich die folgende, kubische Gleichung:

$$AT_{B,g}^3 + BT_{B,g}^2 + CT_{B,g} + D = 0 \quad (3-10)$$

Diese kann mittels der Formel von Cardano gelöst werden und damit kann die Mischtemperatur der Gase bestimmt werden.

Für die Umwandlung der Brennstoffmischung zu einem wasserstoffreichen Gas muss die Temperatur des Gases vor Eintritt in den Reformier erhöht werden. Dies geschieht durch den Wärmeübergang an den Rohrwänden. Die Wärme des Systemabgases soll über die Wände zum Überhitzen des Brennstoffs genutzt werden. Die Bilanzierung erfolgt auf Basis der Abstraktion der Abbildung 3-3 - auch hier mittels des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik. Die Wärmezufuhr in den Gasstrom des Brennstoffs und der Wärmeverlust des Systemabgasstroms

werden getrennt betrachtet. Da die jeweiligen Austrittstemperaturen und der Wärmestrom über die Wand nicht bekannt sind, wird die kinetische Kopplung als dritte Gleichung aufgesetzt und damit das Gleichungssystem gelöst. [18]

$$\delta\dot{Q} + \sum_i d\dot{n}_{i,abg} * H_{mi,abg} = 0 \quad (3-11)$$

$$\dot{Q} + \dot{n}_{abg} H_{m,abg}(T_{abg,e}) - \dot{n}_{abg} H_{m,abg}(T_{abg,a}) = 0 \quad (3-12)$$

$$\dot{Q} + \dot{n}_{abg} \int_{T_{abg,e}}^{T_{abg,a}} C_{mp,abg}(T) dT = 0 \quad (3-13)$$

Das Systemabgas setzt sich hauptsächlich aus den Komponenten CO_2 , H_2O und N_2 zusammen. Diese müssen in der Gleichung 3-13 berücksichtigt werden.

$$\begin{aligned} \dot{Q} + \dot{n}_{abg} \sum_{i=1}^k \left(\nu_i \left(C_{1,i} * T_{abg,e} + \frac{C_{2i}}{2} * (T_{abg,a}^2 - T_{abg,e}^2) + \frac{C_{3,i}}{3} \right. \right. \\ \left. \left. * (T_{abg,a}^3 - T_{abg,e}^3) \right) \right) = 0 \end{aligned} \quad (3-14)$$

Analog zum Systemabgas kann die Überhitzung des Brennstoffgemischs aufgesetzt werden.

$$\delta\dot{Q} + \sum_i d\dot{n}_{i,B} * H_{mi,B} = 0 \quad (3-15)$$

$$\dot{Q} + \dot{n}_B(g) H_{m,B}(T_{B,g}) - \dot{n}_B(g) H_{m,B}(T_{B,a}) = 0 \quad (3-16)$$

$$\dot{Q} + \dot{n}_B(g) \int_{T_{B,g}}^{T_{B,a}} C_{mp,B}(T) dT = 0 \quad (3-17)$$

$$\begin{aligned} \dot{Q} + \dot{n}_B(g) \sum_{i=1}^k \left(\nu_i \left(C_{1,i} * T_{B,g} + \frac{C_{2i}}{2} * (T_{B,a}^2 - T_{B,g}^2) + \frac{C_{3,i}}{3} \right. \right. \\ \left. \left. * (T_{B,a}^3 - T_{B,g}^3) \right) \right) = 0 \end{aligned} \quad (3-18)$$

Um den Wärmestrom vom Abgasstrom in dem Brennstoffstrom zu bestimmen, wird die kinetische Kopplung wie folgt angeschrieben: [18]

$$\dot{Q} = kA\Delta T_m \quad (3-19)$$

Zur Berechnung wird die mittlere Temperaturdifferenz der Gasströme herangezogen und damit auf den lokalen Wärmeübergang verzichtet.

$$\Delta T_m = \frac{(T_{abg,a} - T_{B,g}) - (T_{abg,e} - T_{B,a})}{\ln\left(\frac{T_{abg,a} - T_{B,g}}{T_{abg,e} - T_{B,a}}\right)} \quad (3-20)$$

Mithilfe der beschriebenen drei Gleichungen können die Ausgangstemperaturen des Systemabgases und des Brennstoffes bestimmt werden.

3.2.3 Reformer

Der Reformer ist für die Umwandlung des gasförmigen Brennstoffes zu einem wasserstoffreichen Synthesegas verantwortlich. In die Komponenten können neben dem eingesetzten Brennstoff über den Gasvektor, optional Sauerstoff über Luft, Wasserdampf oder rezirkuliertes Anodenabgas aus dem Brennstoffzellen-Stack eingebracht werden. Die Mischung dieser Gase erfolgt bereits in der Verdampferkomponente unter der Annahme, dass es zu keiner chemischen Reaktion kommt. Erst die katalytische Beschichtung des Reformers soll für die Umwandlung sorgen. Die Reformierung erfolgt unterstöchiometrisch, weshalb die Gaszusammensetzung am Reformerausgang anhand des chemischen Gleichgewichts ermittelt wird. Dabei entsteht eine Vielzahl an Komponenten. Die häufigsten Spezies des Reformats sind CO , CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 sowie der inerte Stickstoff und Argon.

Das 0-D-Modell benötigt als Eingangsparameter Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung der Mischung. Zusätzlich kann optional von außen Wärme eingebracht werden. Um die iterative Berechnung zu starten, wird in der ersten Schleife eine Ausgangstemperatur angenommen. Diese wird benötigt, um die Ausgangszusammensetzung an dieser fiktiven Temperatur zu bestimmen. Sobald die Gaszusammensetzung am Ausgang bekannt ist, wird mittels Satz von Hess die Reaktionsenthalpie bestimmt. Über den ersten Hauptsatz der Thermodynamik kann nun die Austrittstemperatur T_a bilanziert werden. Weicht die berechnete Austrittstemperatur von der im ersten Schritt angenommenen Temperatur um den maximal erlaubten Fehlerwert ε ab, wird der gesamte Rechengang mit der neu ermittelten Austrittstemperatur wiederholt, bis sich der Fehler in der erlaubten Toleranz befindet. Der Ablauf der Berechnung ist in Abbildung (3-5) übersichtsmäßig dargestellt.

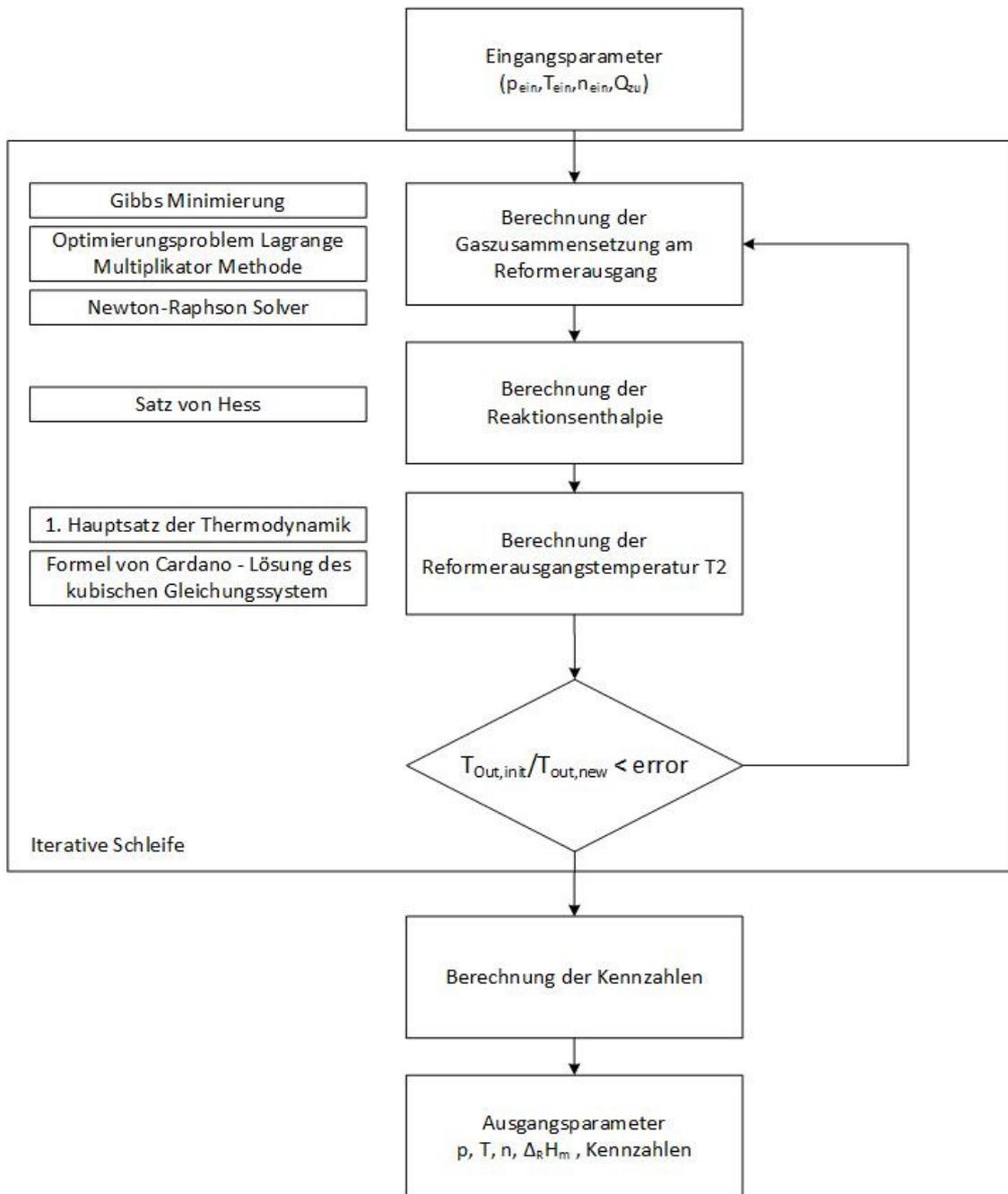


Abbildung 3-5: Modellschema zur Berechnung der Reformerauslassgrößen

[In Anlehnung an [16]]

3.2.3.1 Berechnung der Gaszusammensetzung am Reformerausgang

Die Berechnung der Gaszusammensetzung am Reformerausgang basiert auf der Gibbs-Minimierung. Die Vorgehensweise wurde in den Grundlagen unter 2.3.3 *Chemisches Gleichgewicht* erläutert. Hier soll nochmals erwähnt werden, dass die Methode zur Berechnung der Gaszusammensetzung nur unter folgenden Annahmen gilt:

- Alle chemischen Reaktionen laufen vollständig ab,
- Temperatur und Druck sind konstant,
- es handelt sich um ein ideales Gas.

Wie in 2-37 beschrieben, kommt es zum chemischen Gleichgewicht, wenn die freie Enthalpie ein Minimum erreicht. Damit kann 3-21 folgendermaßen formuliert werden:

$$dG(T_a, p_a) = 0 = \sum_{i=1}^k (G_{mi}^0(T_a, p^0) + R_m T_a \ln \dot{n}_i - R_m T_a \ln \dot{n} + R_m T_a \ln \frac{p_a}{p^0}) d\dot{n}_i \quad (3-21)$$

Für ein System mit bekannter und konstanter Temperatur und konstantem Druck muss die Gaszusammensetzung \dot{n}_i gefunden werden, bei der $dG(T_a, p_a) = 0$ erfüllt wird. Diese ist allerdings an die Nebenbedingung gebunden, dass die Molanzahl von C, H und O im System konstant bleiben muss, was durch die Stoffbilanz 2-38 berücksichtigt wird. Das vorliegende Optimierungsproblem mit der Nebenbedingung 2-38 kann in Folge mit dem Lagrange Multiplikator angeschrieben werden:

$$G_{mi} + \sum_{\varepsilon=1}^{NE} \lambda_{\varepsilon} a_{\varepsilon i} = 0 \quad (i = 1, \dots, NS) \quad (3-22)$$

$$\sum_{i=1}^{NS} a_{\varepsilon i} \dot{n}_i - b_{\varepsilon} = 0 \quad (i = 1, \dots, NE) \quad (3-23)$$

$$\sum_{i=1}^{NS} \dot{n}_i - \dot{n} = 0 \quad (3-24)$$

Hierbei beschreibt NS die Anzahl der Spezies wie z.B. CO, H_2 oder Ethanol. Die Anzahl der Elemente von C, H, O wird mit NE bezeichnet. Um das nichtlineare Gleichungssystem zu lösen, wird die Newton-Raphson-Methode angewandt. [21]

Durch Einsetzen der Korrekturvariablen folgt:

$$\Delta \ln \dot{n}_i - \sum_{\varepsilon=1}^{NE} a_{\varepsilon i} \pi_{\varepsilon} - \Delta \ln \dot{n} = -G_{mi} \quad (i = 1, \dots, NS) \quad (3-25)$$

$$\sum_{i=1}^{NS} a_{\varepsilon i} \dot{n}_i \Delta \ln \dot{n}_i = b_{\varepsilon}^0 - b_{\varepsilon} \quad (i = 1, \dots, NE) \quad (3-26)$$

$$\sum_{i=1}^{NS} \dot{n}_i \Delta \ln \dot{n}_i - \dot{n} \Delta \ln \dot{n} = \dot{n} - \sum_{i=1}^{NS} \dot{n}_i \quad (3-27)$$

Durch das Umformen von 3-25 auf $\Delta \ln \dot{n}_i$ und das Einsetzen in 3-26 und 3-27 erhält man ein lineares Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} \sum_{i=1}^{NS} a_{1i} a_{1i} \dot{n}_i & \sum_{i=1}^{NS} a_{1i} a_{2i} \dot{n}_i & \sum_{i=1}^{NS} a_{1i} a_{3i} \dot{n}_i & \sum_{i=1}^{NS} a_{1i} \dot{n}_i \\ \sum_{i=1}^{NS} a_{2i} a_{1i} \dot{n}_i & \sum_{i=1}^{NS} a_{2i} a_{2i} \dot{n}_i & \sum_{i=1}^{NS} a_{2i} a_{3i} \dot{n}_i & \sum_{i=1}^{NS} a_{2i} \dot{n}_i \\ \sum_{i=1}^{NS} a_{3i} a_{1i} \dot{n}_i & \sum_{i=1}^{NS} a_{3i} a_{2i} \dot{n}_i & \sum_{i=1}^{NS} a_{3i} a_{3i} \dot{n}_i & \sum_{i=1}^{NS} a_{3i} \dot{n}_i \\ \sum_{i=1}^{NS} a_{1i} \dot{n}_i & \sum_{i=1}^{NS} a_{2i} \dot{n}_i & \sum_{i=1}^{NS} a_{3i} \dot{n}_i & \sum_{i=1}^{NS} \dot{n}_i - \dot{n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ \pi_3 \\ \Delta \ln \dot{n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1^0 - b_1 + \sum_{i=1}^{NS} G_{mi} a_{1i} \dot{n}_i \\ b_2^0 - b_2 + \sum_{i=1}^{NS} G_{mi} a_{2i} \dot{n}_i \\ b_3^0 - b_3 + \sum_{i=1}^{NS} G_{mi} a_{3i} \dot{n}_i \\ \dot{n} - \sum_{i=1}^{NS} \dot{n}_i + \sum_{i=1}^{NS} G_{mi} \dot{n}_i \end{pmatrix} \quad (3-28)$$

Nachdem das Gleichungssystem nach π_1, π_2, π_3 und $\Delta \ln \dot{n}$ aufgelöst wurde, kann $\Delta \ln \dot{n}_i$ wie folgt bestimmt werden:

$$\Delta \ln \dot{n}_i = - \sum_{i=1}^{NS} G_{mi} + \sum_{i=1}^{NE} a_{\varepsilon i} \pi_i + \Delta \ln \dot{n} \quad (3-29)$$

Sobald die Korrekturvariable $\Delta \ln \dot{n}_i$ bekannt ist, kann die Gaszusammensetzung am Ausgang berechnet werden.

$$\ln \dot{n}_i = \ln \dot{n}_i + \Delta \ln \dot{n}_i \quad (i = 1, \dots, NS) \quad (3-30)$$

$$\dot{n}_i = e^{\ln \dot{n}_i} \quad (i = 1, \dots, NS) \quad (3-31)$$

$$\ln \dot{n} = \ln \dot{n} + \Delta \ln \dot{n} \quad (3-32)$$

$$\dot{n} = e^{\ln \dot{n}} \quad (3-33)$$

3.2.3.2 Berechnung der Reaktionsenthalpie im Reformier

Nachdem die Gaszusammensetzung am Ausgang bekannt ist, kann mittels Satz von Hess die Reaktionsenthalpie im Reformier bestimmt werden.

$$\dot{H}_{\text{ref,Ed}}(T_e) = \sum \dot{n}_{i,e} * H_{m,i,e}(T_e) \quad (3-34)$$

$$\dot{H}_{\text{ref,Prod}}(T_e) = \sum \dot{n}_{i,a} * H_{m,i,a}(T_a) \quad (3-35)$$

$$\Delta_R \dot{H}_{\text{ref}}(T_e) = \dot{H}_{\text{ref,Prod}}(T_e) - \dot{H}_{\text{ref,Ed}}(T_e) \quad (3-36)$$

Als Edukte werden die Eingangsgase $\dot{n}_{i,e}$, welche $CO, CO_2, H_2, H_2O, C_2H_6O, O_2, N_2$ sind, berücksichtigt. Durch die Reformierung entsteht ein wasserstoffreiches Gas, das $CO, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, N_2$ enthält.

3.2.3.3 Berechnung der Ausgangstemperatur

Wenn die Reaktionsenthalpie bekannt ist, kann mittels des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik für stationäre Fließprozesse die Temperatur am Ausgang ermittelt werden. Dazu wird die Reaktionsenthalpie als externe Wärmezufuhr- bzw. -abfuhr betrachtet. Zusätzlich kann Wärme von außen zugeführt oder in den Reformier eingebracht werden. Die Abstraktion zur Berechnung ist in Abbildung 3-6 dargestellt.

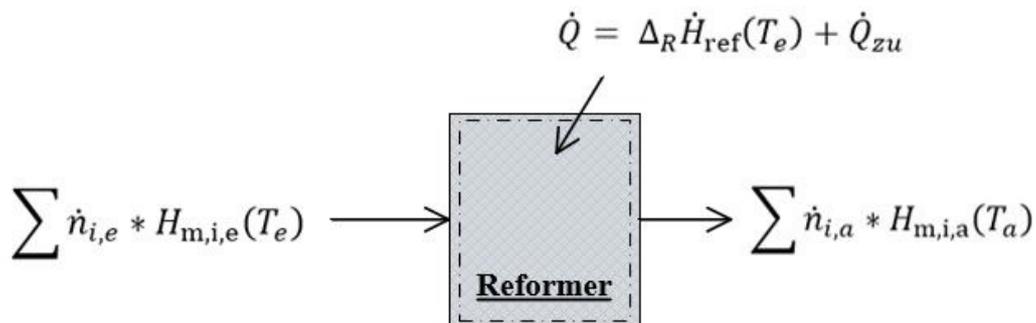


Abbildung 3-6: Abstraktion zur Berechnung der Ausgangstemperatur

$$\dot{Q} = \Delta_R \dot{H}_{\text{ref}}(T_e) + \dot{Q}_{\text{zu}} \quad (3-37)$$

$$\dot{Q} + \sum \dot{n}_{i,e} * H_{m,i,e}(T_e) - \sum \dot{n}_{i,a} * H_{m,i,a}(T_a) = 0 \quad (3-38)$$

Mit den in den Grundlagen angeführten Gleichungen 2-26 und 2-28 erhält man schließlich:

$$\dot{Q} + \sum \dot{n}_{i,e} * \int_{T^0}^{T_e} C_{mp,i,e}(T_e) dT - \sum \dot{n}_{i,a} * \int_{T^0}^{T_a} C_{mp,i,aus}(T_a) dT = 0 \quad (3-39)$$

Durch Einsetzen von 2-7 kommt man mit dem Integral zur folgenden Gleichung für die einströmenden und ausströmenden Gase:

$$\begin{aligned} \sum \dot{n}_{i,e} * \int_{T^0}^{T_e} C_{mp,i,e}(T_e) dT \\ = \sum_{i=1}^{NS} \dot{n}_{i,e} C_{1,i} * T^0 \\ + \sum_{i=1}^{NS} \dot{n}_{i,e} \frac{C_{2,i}}{2} * (T_e^2 - T^{0^2}) + \sum_{i=1}^{NS} \dot{n}_{i,e} \frac{C_{3,i}}{3} * (T_e^3 - T^{0^3}) \end{aligned} \quad (3-40)$$

$$\begin{aligned} \sum \dot{n}_{i,a} * \int_{T^0}^{T_a} C_{mp,i,a}(T_a) dT \\ = \sum_{i=1}^{NS} \dot{n}_{i,a} C_{1,i} * T^0 \\ + \sum_{i=1}^{NS} \dot{n}_{i,a} \frac{C_{2,i}}{2} * (T_a^2 - T^{0^2}) + \sum_{i=1}^{NS} \dot{n}_{i,a} \frac{C_{3,i}}{3} * (T_a^3 - T^{0^3}) \end{aligned} \quad (3-41)$$

Die Koeffizienten zur Berechnung der Wärmekapazität der einzelnen Spezies können der Fachliteratur entnommen werden. Die einzig verbleibende Unbekannte aus dieser Gleichung dritter Ordnung ist die Temperatur am Reformer Ausgang. Die kubische Gleichung wird anhand der cardanischen Formel gelöst. Es wird die Temperatur ausgegeben, die im möglichen Temperaturbereich des Reformers liegt. Die Schleife wird gebrochen, wenn folgendes Kriterium erfüllt ist:

$$\frac{T_a}{T_{a,neu}} < \varepsilon_{max} \quad (3-42)$$

3.2.3.4 Kennzahlen der Reformer Berechnung

Neben dem Wirkungsgrad 3-43 sind die Verhältnisse von Wasserdampf zu Kohlenstoff S/C 3-44 und Sauerstoff zu Kohlenstoff O/C 3-45 von Interesse.

$$\eta_{ref} = \frac{LHV_{Edukt}}{LHV_{Produkt}} = \frac{LHV_{Ethanol}}{LHV_{H_2,CO,CH_4}} \quad (3-43)$$

$$\frac{S}{C} = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{2\dot{n}_{C_2H_6O} + \dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CO_2}} \quad (3-44)$$

$$\frac{O}{C} = \frac{\dot{n}_{H_2O} + 2\dot{n}_{O_2} + \dot{n}_{C_2H_6O} + \dot{n}_{CO} + 2\dot{n}_{CO_2}}{2\dot{n}_{C_2H_6O} + \dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CO_2}} \quad (3-45)$$

3.2.4 Brennstoffzellen-Stack

Das Teilsystem des Brennstoffzellen-Stacks wird in ein 0-D-Modell, das sich mit den chemischen und elektrochemischen Reaktionen im Stack beschäftigt, und in ein mehrdimensionales Modell, welches das Temperaturprofil und die Wärmeverteilung über die Zelle bei verschiedenen Strömungskonfigurationen berücksichtigt, unterteilt

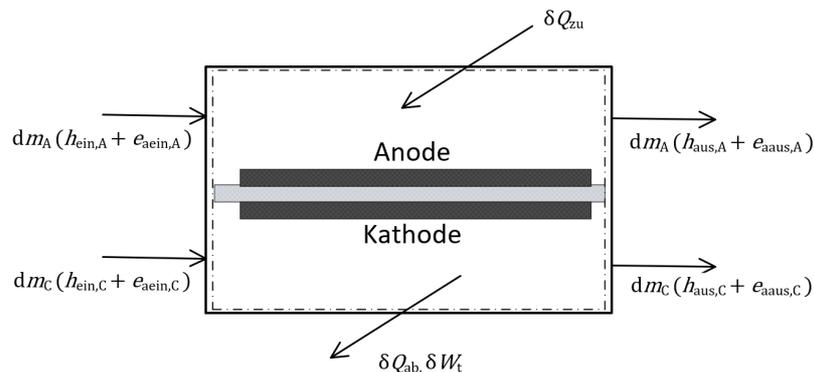


Abbildung 3-7: Abstraktion des Stack-Modells [Eigene Darstellung]

Da es über die Zelle zu einem Fluss von Sauerstoff Ionen kommt, ist die Masse der einströmenden Gase über die Elektrode ungleich der ausströmenden Gase. Dadurch reduziert sich der Massenstrom auf der Kathodenseite, während das Anodengas angereichert wird. Die Menge wird mithilfe des faradayschen Gesetzes bestimmt. Für die Berechnung der Elektrochemie wurde der Ansatz eines semiempirischen Modells gewählt, um eine Beziehung der Zellspannung und der Stromdichte zu repräsentieren. Empirische Daten wurden vom Komponentenlieferanten herangezogen. Die Überspannungen wurden durch den oberflächenbezogenen Widerstand einkalkuliert.

Die Zusammensetzung der Gase, die sich durch chemische und elektrochemische Reaktionen ändert, wird durch die stöchiometrische Bilanzierung berücksichtigt. Das Temperaturprofil der Zelle hat einen wesentlichen Einfluss. Da keine Zelltestergebnisse vorliegen bzw. im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich waren, werden dazu Werte aus der Literatur herangezogen. Im mehrdimensionalen Modell wird dieses Temperaturprofil abgebildet und der Wärmeaustausch im Stack mittels Konvektion und Wärmeleitung berücksichtigt. Das mehrdimensionale Modell ermöglicht das Betrachten verschiedener Strömungskonfigurationen wie Gleich-, Gegen- und Kreuzstrom. Strömungskonfiguration, geometrische Daten des Brennstoffzellen-Stacks, elektrische Leistung sowie von außen zu- und abgeführte Wärmen müssen vor der Berechnung in einer komponentenspezifischen Maske definiert werden. Eingangsparameter können im Fall einer Systemberechnung von der davorgehaltenen Komponente übergeben werden oder optional bei reinem Stack-Betrieb auch manuell eingegeben werden.

Neben den Ausgangsparametern Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung der Anoden- und Kathodenseite wird ebenso die Summe der Reaktionsenthalpie ausgegeben. Um den Betriebspunkt bewerten zu können, werden neben Kennzahlen wie Wirkungsgrad, Brennstoffausnutzung und Luftausnutzung auch die Zellspannung und der Stack-Strom ausgegeben. Die chronologische Abfolge der Berechnung und die dafür angewandten Methoden wurden in Abbildung 3-8 schematisch zusammengefasst.

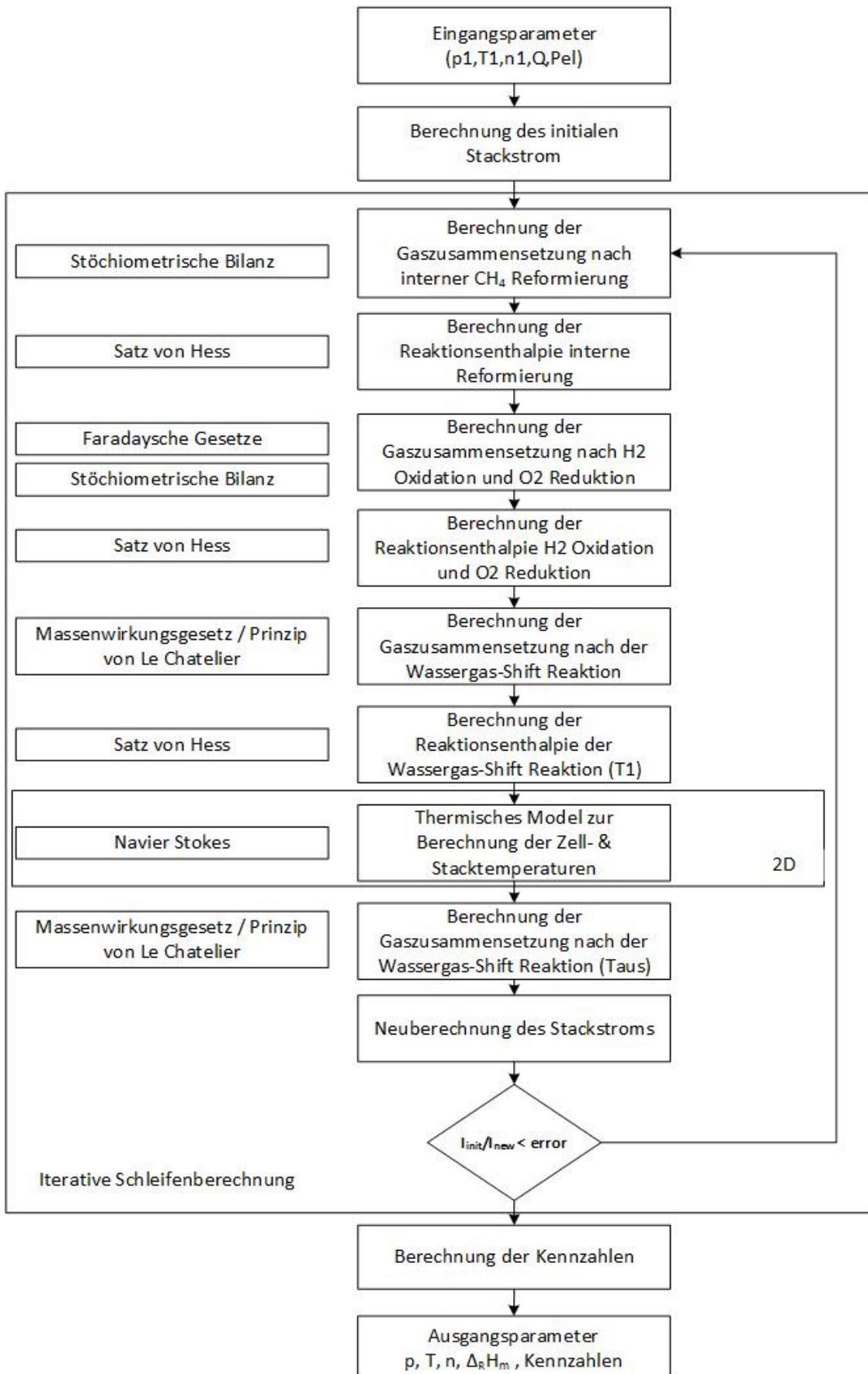


Abbildung 3-8: Modellschema zur Berechnung der Stack-Ausgangsgrößen

[In Anlehnung an [16] [6]]

3.2.4.1 Berechnung des initialen Stack-Stroms

Für eine Berechnung der Parameter am Stack-Ausgang ist eine iterative Berechnung des Stack-Stroms nötig, um die Umwandlungsrate von Brennstoff und Sauerstoff in der ersten Iterationsschleife zu bestimmen. Nachdem die Berechnung mit einem initialen Stack-Strom gestartet wird, kann der Strom wiederholt über die durchschnittlichen Stack-Parameter bis zur Konvergenz bestimmt werden. Der initiale Stack-Strom wird durch die Nernstspannung und die vorgegebene Stack-Leistung berechnet. Um die Nernstspannung 3-48 zu bestimmen, muss vorab die freie Enthalpie 3-47 der an der Zelle ablaufenden Reaktion 3-46 bestimmt werden.



$$\Delta_R G_m(T_{fi}) = G_{m,H_2O}(T_{fi}) - G_{m,H_2}(T_{fi}) - 0,5G_{m,O_2}(T_{fi}) \quad (3-47)$$

$$E_N = -\frac{\Delta_R G_m(T_{fi})}{2 * F} - \frac{R_m * T_{fi}}{2 * F} * \ln\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} * p_{O_2}^{0,5}}\right) \quad (3-48)$$

Der initiale Stack-Strom wird mit der berechneten Nernstspannung und dem Polarisationswiderstand bestimmt. Dieser errechnet sich aus dem bekannten flächenspezifischen Widerstand und der aktiven Fläche.

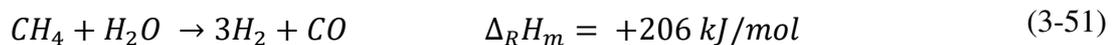
$$P_R = \frac{ASR}{A_Z} \quad (3-49)$$

$$I = \frac{E_N}{2 * P_R} \quad (3-50)$$

3.2.4.2 Berechnung der Gaszusammensetzung

Die Gaszusammensetzung an den Elektroden ändert sich infolge von chemischen und elektrochemischen Reaktionen. In der Berechnung werden die interne Reformierung, die Oxidation von Wasserstoff, die Reduktion von Sauerstoff sowie die Wassergas-Shift-Reaktion behandelt.

Je nach Betriebstemperatur der Vorreformierung variiert der Methan-Gehalt im Synthesegas, das für die Anode aufbereitet wird. Methan wird durch weitere SR an der Zelle intern zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgewandelt. Bei der Berechnung der Gaszusammensetzung nach interner SR wird von vollständiger Umsetzung ausgegangen. Die Reaktion ist stark endotherm. [6][8][9]



Mithilfe der stöchiometrischen Bilanzierung wird die Gaszusammensetzung nach der Methan-SR folgendermaßen berechnet. Der Eingangsvektor wird in der Systemberechnung von der vorgeschalteten Komponente übergeben.

$$\dot{n}CO_{ref} = \dot{n}CO_e + \dot{n}CH_{4e} \quad (3-52)$$

$$\dot{n}CO_{2ref} = \dot{n}CO_{2e} \quad (3-53)$$

$$\dot{n}H_2O_{ref} = \dot{n}H_2O_e - \dot{n}CH_{4e} \quad (3-54)$$

$$\dot{n}H_{2ref} = \dot{n}H_{2e} + 3\dot{n}CH_{4e} \quad (3-55)$$

$$\dot{n}CH_{4ref} = \dot{n}CH_{4e} - \dot{n}CH_{4e} \quad (3-56)$$

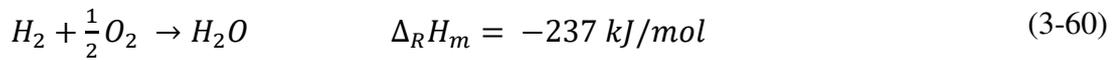
Nachdem die Zusammensetzung vor und nach der internen Reformierung bekannt ist, kann mittels Satz von Hess die Reaktionsenthalpie bei bekannter Einlasstemperatur berechnet werden.

$$\dot{H}_{ref,Ed}(T_e) = \dot{n}CH_{4e} * H_{m,CH_4}(T_e) + \dot{n}H_{2Oe} * H_{m,H_2O}(T_e) \quad (3-57)$$

$$\dot{H}_{ref,Prod}(T_e) = \dot{n}H_{2ref} * H_{m,H_2}(T_e) + \dot{n}CO_{ref} * H_{m,CO}(T_e) \quad (3-58)$$

$$\Delta_R \dot{H}_{ref}(T_e) = \dot{H}_{ref,Prod}(T_e) - \dot{H}_{ref,Ed}(T_e) \quad (3-59)$$

Im nächsten Schritt wird die Gaszusammensetzung nach der elektrochemischen Reaktion bestimmt. Wasserstoff wird hierbei oxidiert, Sauerstoff reduziert.



Den Zusammenhang zwischen dem elektrochemischen, globalen Gasumsatz $\Delta \dot{n}_i$ an den Elektroden und dem Zellstrom wird durch das Faradaysche Gesetz in 3-61 beschrieben. Um den Umsatz auf dem gesamten Stack zu beschreiben, müssen der Stack-Strom sowie die Anzahl der Zellen berücksichtigt werden. [6]

$$\Delta \dot{n}_i = \frac{I}{z * F} * n_z \quad (3-61)$$

Für den Sauerstoffverbrauch erhält man aus dem Stack-Strom bei einem Austausch von 4 Elektronen pro Sauerstoffmolekül den Zusammenhang in 3-62.

$$\Delta \dot{n}_{O_2} = \frac{I}{4F} * n_z \quad (3-62)$$

Entsprechend ergibt sich der elektrochemische Umsatz von Wasserstoff in 3-63.

$$\Delta \dot{n}_{H_2} = \frac{I}{2F} * n_z \quad (3-63)$$

Wenn der elektrochemische Umsatz bekannt ist, kann die Gaszusammensetzung nach den elektrochemischen Reaktionen mit stöchiometrischer Bilanz berechnet werden.

$$\dot{n}CO_{elchem} = \dot{n}CO_{ref} \quad (3-64)$$

$$\dot{n}CO_{2elchem} = \dot{n}CO_{2ref} \quad (3-65)$$

$$\dot{n}H_2O_{elchem} = \dot{n}H_2O_{ref} + \Delta \dot{n}_{H_2} \quad (3-66)$$

$$\dot{n}H_{2elchem} = \dot{n}H_{2ref} - \Delta \dot{n}_{H_2} \quad (3-67)$$

$$\dot{n}O_{2elchem} = \dot{n}O_{2in} - \Delta \dot{n}_{O_2} \quad (3-68)$$

Analog zur internen Reformierung von Methan kann auch hier die Reaktionsenthalpie mittels Satz von Hess bestimmt werden.

$$\dot{H}_{\text{elchem,Ed}}(T_e) = \Delta \dot{n}_{\text{H}_2} * H_{\text{m,H}_2}(T_e) + \Delta \dot{n}_{\text{O}_2} * H_{\text{m,O}_2}(T_e) \quad (3-69)$$

$$\dot{H}_{\text{elchem,Prod}}(T_e) = \Delta \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} * H_{\text{m,H}_2\text{O}}(T_e) \quad (3-70)$$

$$\Delta_R \dot{H}_{\text{elchem}}(T_e) = \dot{H}_{\text{elchem,Prod}}(T_e) - \dot{H}_{\text{elchem,Ed}}(T_e) \quad (3-71)$$

Die Wassergas-Shift-Reaktion führt zu einer weiteren Änderung der Gaszusammensetzung. Wie aus Abbildung 3-8 hervorgeht, wird diese Berechnung zweimal durchgeführt. Das erste Gleichgewicht wird - wie auch bei den bisherigen Reaktionen - bei Eintrittstemperatur berechnet. Nach der Betrachtung der Wärmebilanz über den Brennstoffzellen-Stack und der daraus resultierenden Gasaustrittstemperatur wird das Gleichgewicht ein weiteres Mal bei dieser Temperatur berechnet, um die Ausgangszusammensetzung zu bestimmen.

Die Berechnung des chemischen Gleichgewichts basiert auf dem Massenwirkungsgesetz und dem Prinzip von Chatelier. Dies wurde bereits in Abschnitt 2.3.3 mit den Gleichungen 2-39 – 2-40 erläutert. Da das Wassergasgleichgewicht auch eine wichtige Gleichgewichtsreaktion bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen oder, wie in diesem Fall, bei chemischen Prozessen ist, kann die Berechnung auch in der Literatur [15] gefunden werden. Die Atombilanz auf Basis 2-41 wird dabei auf Wasserstoff bezogen. Um die 4 unbekanntes Molenströme zu bestimmen, sind neben den beiden Atombilanzen noch zwei weitere Gleichungen nötig.

$$A_H^C = \frac{1}{2} = \frac{1 * \nu_{\text{CO}_2,\text{WGS}} + 1 * \nu_{\text{CO},\text{WGS}}}{2 * \nu_{\text{H}_2,\text{WGS}} + 2 * \nu_{\text{H}_2\text{O},\text{WGS}}} \quad (3-72)$$

$$A_H^O = \frac{2}{2} = \frac{2 * \nu_{\text{CO}_2,\text{WGS}} + 1 * \nu_{\text{CO},\text{WGS}} + 1 * \nu_{\text{H}_2\text{O},\text{WGS}}}{2 * \nu_{\text{H}_2,\text{WGS}} + 2 * \nu_{\text{H}_2\text{O},\text{WGS}}} \quad (3-73)$$

Neben Gleichung 2-42 wird 2-40 angewandt.

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_R G_{\text{m},0}(T_{\text{ein}},p^0)}{R_{\text{m}} * T_{\text{ein}}}} = \frac{\nu_{\text{CO},\text{WGS}} + \nu_{\text{H}_2\text{O},\text{WGS}}}{\nu_{\text{H}_2,\text{WGS}} + \nu_{\text{CO}_2,\text{WGS}}} \quad (3-74)$$

Aus den Atombilanzen 3-72 und 3-73 erhält man:

$$\nu_{\text{CO}_2,\text{WGS}} = \nu_{\text{H}_2,\text{WGS}} \quad (3-75)$$

$$\nu_{\text{CO},\text{WGS}} = \nu_{\text{H}_2\text{O},\text{WGS}} \quad (3-76)$$

Damit ergibt aus Gleichung 2-42:

$$\nu_{\text{CO}_2,\text{WGS}} = \frac{1}{2} - \nu_{\text{CO},\text{WGS}} \quad (3-77)$$

$$\nu_{\text{H}_2,\text{WGS}} = \frac{1}{2} - \nu_{\text{H}_2\text{O},\text{WGS}} \quad (3-78)$$

Durch das Einsetzen der Gleichungen 3-77 und 3-78 in 3-74 ergibt sich:

$$v_{CO_2,WGS} = v_{H_2,WGS} = \frac{-1 + \sqrt{K_p}}{2(K_p - 1)} \quad (3-79)$$

$$v_{CO,WGS} = v_{H_2O,WGS} = \frac{K_p - \sqrt{K_p}}{2(K_p - 1)} \quad (3-80)$$

Die Reaktionsenthalpie berechnet sich analog zu den davor berechneten Reaktionen.

$$\dot{H}_{WGS,Ed}(T_e) = \Delta \dot{n}_{H_2O} * H_{m,H_2O}(T_e) + \Delta \dot{n}_{CO} * H_{m,CO}(T_e) \quad (3-81)$$

$$\dot{H}_{WGS,Prod}(T_e) = \Delta \dot{n}_{H_2} * H_{m,H_2}(T_e) + \Delta \dot{n}_{CO_2} * H_{m,CO_2}(T_e) \quad (3-82)$$

$$\Delta_R \dot{H}_{WGS}(T_e) = \dot{H}_{WGS,Prod}(T_e) - \dot{H}_{WGS,Ed}(T_e) \quad (3-83)$$

3.2.4.3 Berechnung der Wärmebilanz im Stack

Nachdem die Reaktionsenthalpien aus den an der Zelle ablaufenden Reaktionen bekannt sind, kann die Wärmebilanz über den Brennstoffzellen-Stack aufgestellt werden, um die Ausgangsparameter zu berechnen. Durch die Annahme, dass der Brennstoffzellen-Stack adiabat sei, muss die Wärme, die im Stack generiert wird, durch die Enthalpieströme von Anoden- und Kathodengas abgeführt werden. In Abbildung 3-9 ist der stationäre Fließprozess des Brennstoffzellen-Stacks abgebildet.

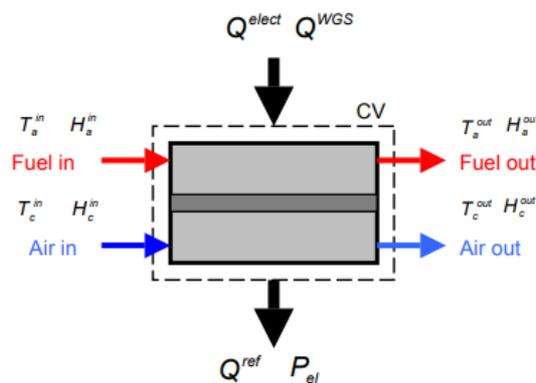


Abbildung 3-9: Stationärer Fließprozess am Brennstoffzellen-Stack [16]

Um die Ausgangsparameter der Gasströme zu bestimmen, ist es notwendig zu wissen, wie viel Wärme über die Anode und über die Kathode abgeführt wird. Für eine Bestimmung der Wärmeverteilung muss bekannt sein, wo die Wärme im Stack generiert wird. Dazu sind geometrische Daten der Zelle und des Stacks notwendig. Die Methan-Reformierung und die Wassergas-Shift-Reaktion finden hauptsächlich an der Anode der Zelle statt. Wärme, die durch die elektrochemischen Prozesse generiert wird, hängt von den Überspannungen an der Anode und der Kathode ab. Wie viel Wärme von Anodengas und Kathodenluft abgeführt wird, wird durch den Wärmetransport in der Zelle bestimmt. Betrachtet wird die Wärmeleitung in der Zelle über den Elektrolyten und die Konvektion, die Strahlung wird vernachlässigt. Einflussfaktoren auf den Wärmetransport im Stack sind Anströmung (Gleich-, Gegen-, Kreuzstrom), Stack und Zellgeometrie sowie die Materialien. Für die thermische Modellierung wurde daher ein multidimensionaler Ansatz gewählt. Für Gleich- bzw. Gegenstrom wäre eine 1-D-Betrachtung ausreichend; weil in der Praxis auch Kreuzstrom-Stacks zum Einsatz kommen, ist ein 2-D-Ansatz notwendig. Folgende Prozesse werden in der thermischen Modellierung abgebildet:

- Wärmeaustausch zwischen dem Gasstrom und den Festkörperkomponenten des Stacks,
- Konvektion in der Gasphase,
- Wärmeleitung im Festkörper.

Die Berechnung der Wärmeverteilung und damit der -übertragung erfolgt auf Zellebene. Abbildung 3-10 zeigt ein Zellsegment mit einer Kreuzstrom-Konfiguration. Eine planare Referenzzelle dient als Basis der Berechnung. Neben der Zelle bestehend aus den Elektroden, Anode und Kathode und dem von den Elektroden eingeschlossenen Elektrolyt, ist auch die bipolare Platte, welche die Brenngas- und Luftzufuhr beinhaltet, dargestellt.

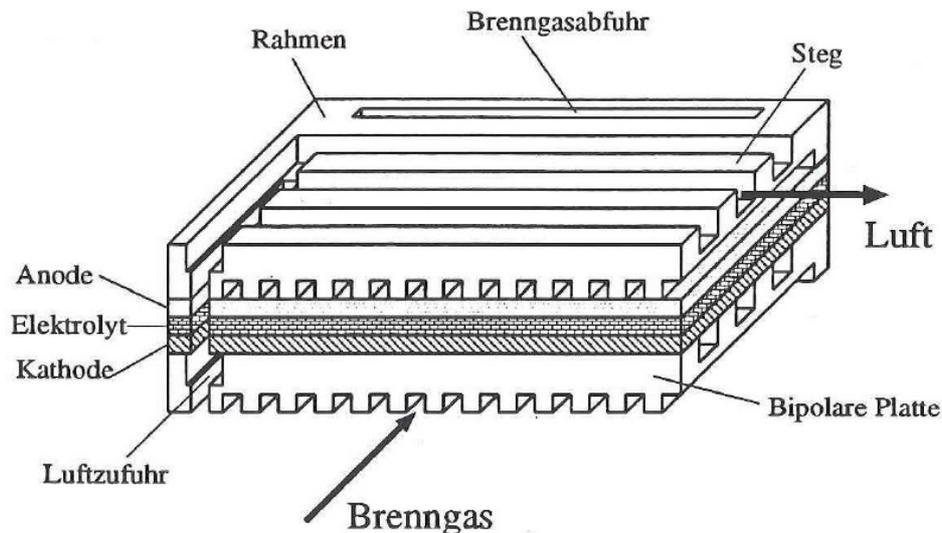


Abbildung 3-10: Zellsegment Kreuzstrom [6]

Die Energiebilanz über die Zelle wird in Knoten unterteilt, um die Wärmeverteilung zu berücksichtigen. Jeder Knoten wird definiert durch die Festkörpertemperaturen der Zelle T_S , die Anodengastemperatur T_{An} und die Kathodenlufttemperatur T_{Ka} . Innerhalb des Knotens wird eine homogene Temperaturverteilung angenommen.

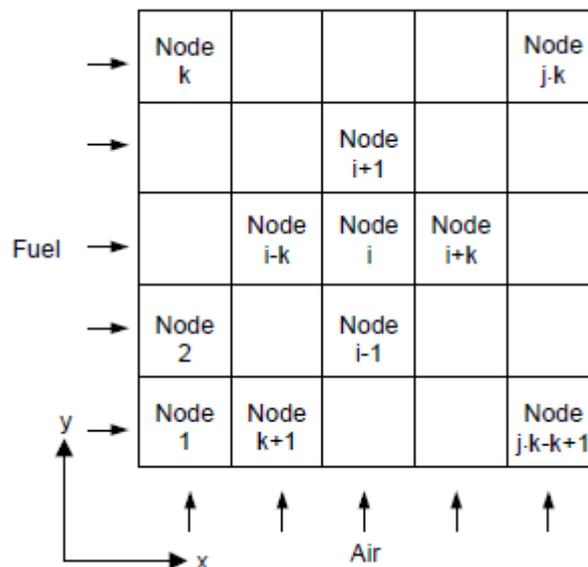


Abbildung 3-11: Exemplarische Knotenverteilung über die Zelle [16]

Die Energiebilanz für einen infinitesimalen Knoten für Gas und Festkörper lässt sich in der differentialen Gleichung ausdrücken.

Die durchschnittliche Gaszusammensetzung aus der Massenbilanz des gesamten

Brennstoffzellen-Stacks (0-D Ansatz) wird verwendet, um den Massenstrom an der Anode und der Kathode zu bestimmen. Für den durchschnittlichen Massenstrom wird vereinfacht der Mittelwert zwischen Eingangs- und Ausgangskonzentrationen verwendet. Für die Energiebilanz entlang der x-Achse an der Anode gilt: [16]

$$\dot{m}_{An} * cp_{An} \frac{\partial T_{An}}{\partial x} = \alpha_{An}(T_S - T_{An}) * U_{An} \quad (3-84)$$

$$\dot{m}_{An} = \sum_{i,An} \frac{\dot{n}_{i,An}^a + \dot{n}_{i,An}^e}{2} * M_{i,An} \quad (3-85)$$

$$U_{An} = B + 2H_{An} \quad (3-86)$$

Für die Energiebilanz entlang der y-Achse an der Kathode gilt:

$$\dot{m}_{Ka} * cp_{Ka} \frac{\partial T_{Ka}}{\partial y} = \alpha_{Ka}(T_S - T_{Ka}) * U_{Ka} \quad (3-87)$$

$$\dot{m}_{Ka} = \sum_{i,Ka} \frac{\dot{n}_{i,Ka}^a + \dot{n}_{i,Ka}^e}{2} * M_{i,Ka} \quad (3-88)$$

$$U_{Ka} = B + 2H_{Ka} \quad (3-89)$$

Für die Energiebilanz für den Festkörper gilt:

$$\begin{aligned} -A_x \lambda \frac{\partial^2 T_S}{\partial x^2} dx - A_y \lambda \frac{\partial^2 T_S}{\partial y^2} dy + \alpha_{An}(T_S + T_{An}) U_{An} dx + \alpha_{Ka}(T_S + T_{Ka}) U_{Ka} dy \\ = q_s(x, y) dx dy \end{aligned} \quad (3-90)$$

In den Gleichungen 3-84, 3-87 und 3-90 sind α_{An} und α_{Ka} die Wärmeübergangskoeffizienten zwischen der Gasphase und dem Festkörper. Für U_{An} und U_{Ka} werden die Umfänge der Gaskanäle eingesetzt bzw. mit der Höhe H_{An} und H_{Ka} sowie der Kanalbreite B bestimmt. Für die Wärmeleitung im Festkörper stehen λ für den Wärmeleitungskoeffizienten, A_x und A_y für die Wärmeleitungsfläche in x- und y-Richtung. $q_s(x, y)$ ist die Wärme pro Knoten, welche durch die chemischen und elektrochemischen Reaktionen an der Zelle generiert werden.

Zur Lösung der Differentialgleichungen 3-84, 3-87 und 3-90 wird das Finite-Differenzen-Verfahren angewandt. Die diskreten Knoten dazu sind bereits in Abbildung 3-11 gezeigt worden. Daraus folgt:

$$\dot{m}_{An} * cp_{An} \frac{T_{An}^{i-k} - T_{An}^i}{\Delta x} = \alpha_{An}(T_S^i - T_{An}^i) * U_{An} \quad (3-91)$$

$$\dot{m}_{Ka} * cp_{Ka} \frac{T_{Ka}^{i-1} - T_{Ka}^i}{\Delta y} = \alpha_{Ka}(T_S^i - T_{Ka}^i) * U_{Ka} \quad (3-92)$$

$$\begin{aligned} -A_x \lambda \frac{T_S^{i+k} + T_S^{i-k} - 2T_S^i}{\Delta x^2} \Delta x - A_y \lambda \frac{T_S^{i+1} + T_S^{i-1} - 2T_S^i}{\Delta y^2} \Delta y \\ + \alpha_{An}(T_S^i + T_{An}^i) U_{An} \Delta x + \alpha_{Ka}(T_S^i + T_{Ka}^i) U_{Ka} \Delta y \\ = q_s^i \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (3-93)$$

Um die Gleichungen zu lösen, ist es nötig, zu bestimmen, wie viel Wärme in welchem Knoten freigesetzt wird. Da alle Reaktionsenthalpien aus der 0-D-Berechnung bekannt sind, müssen diese über die Knoten verteilt werden. Abbildung 3-12 zeigt ein exemplarisches Temperaturprofil in einem SOFC-Stack. Es ist ersichtlich, dass die Wärmeverteilung über die Zelle inhomogen ist. Die experimentelle Bestimmung der Wärmeverteilung über die Zelle würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen, daher wurden Literaturwerte herangezogen.

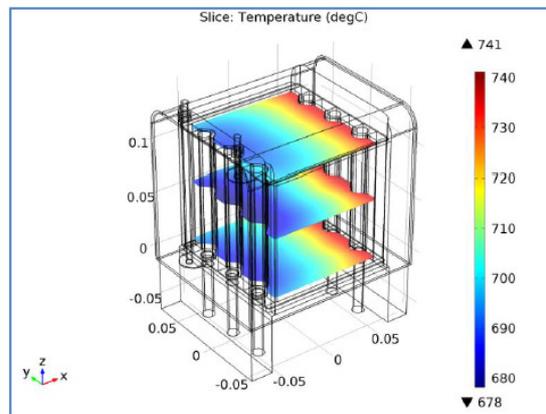


Abbildung 3-12: Exemplarisches Temperaturprofil der Zelle in einem SOFC-Stack [1]

Die Methan-Reformierung läuft bei hohen Temperaturen, wie sie am Brennstoffzellen-Stack auftreten, sehr schnell ab und läuft dadurch hauptsächlich am Anodeneintritt ab. Durch die endotherme Reaktion findet eine Abkühlung im ersten Abschnitt der Zelle statt. Abbildung 3-13 zeigt die Methan-Verteilung über die Zelle.

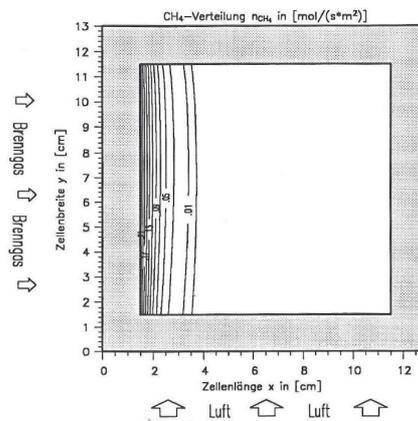


Abbildung 3-13: Methan Verteilung über die Zelle [6]

Die lokale Wärmeverteilung durch die elektrochemischen Reaktionen korreliert direkt mit der lokalen Stromdichte über die Zelle. Abbildung 3-14 zeigt die Temperatur-Verteilung bei verschiedenen Anströmungskonfigurationen. Von unten nach oben sind die Anströmungen Gleichstrom, Kreuzstrom und Gegenstrom dargestellt.

Bei Gleich- und Gegenstromanströmung wird Methan ebenfalls direkt am Brenngaseintritt trotz differierender Temperaturen reformiert. Damit gibt es in diesem Bereich auch einen hohen Anteil an H_2 und CO für die elektrochemische Umsetzung, so dass sich die Konzentrationsverteilung im Vergleich zur Kreuzstromführung nicht grundsätzlich voneinander unterscheiden. Die Temperaturverteilung wird jedoch wesentlich von der Gasstromführung beeinflusst.

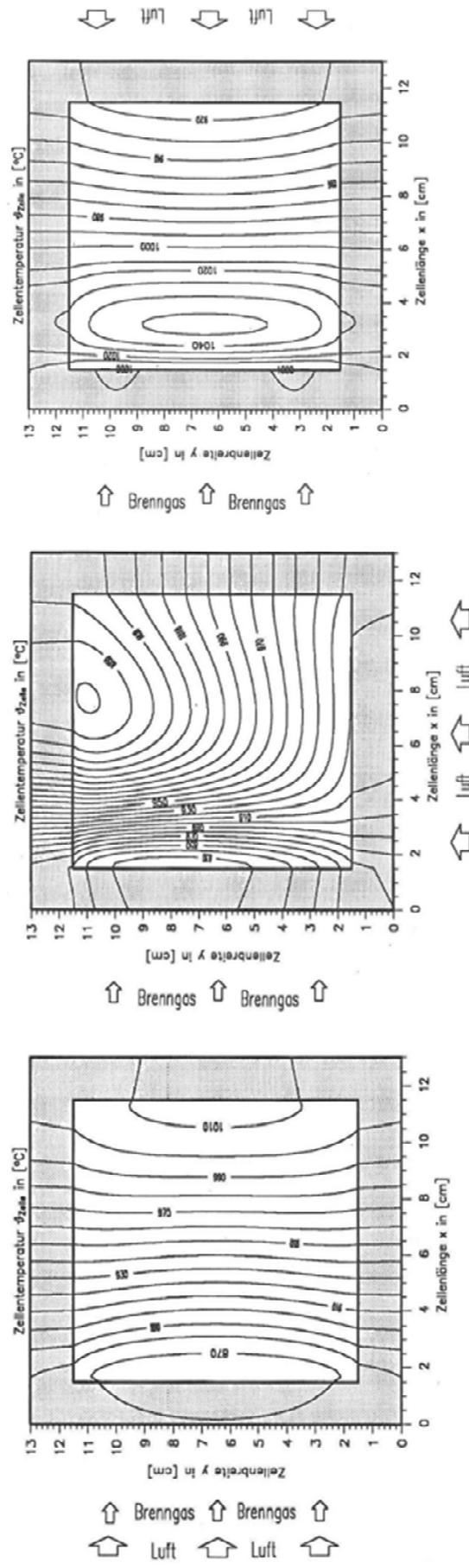


Abbildung 3-14: Stromdichte Verteilung bei verschiedenen Anströmungen [6]

Die Verteilung der Wärme durch die Wassergas-Shift-Reaktion wird analog zu den elektrochemischen Reaktionen angenommen. Wie bereits erwähnt, wird die Verteilung der Wärme auf Basis von *Rechenauer et. al* angenommen. Der Wärmeeintrag wird dabei prozentual über die Knoten der Zelle verteilt, womit die Energiebilanz der einzelnen Knoten gelöst werden kann.

Nachdem die Auslasstemperaturen der Gase an der Anode $T_{An,a}$ und an der Kathode $T_{Ka,a}$ sowie die Festkörpertemperatur T_S der ersten, iterativen Berechnungsschleife bekannt sind, kann die Gaszusammensetzung am Ausgang mithilfe der Wassergas-Shift-Reaktion berechnet werden. Diesmal wird nicht die Einlasstemperatur, sondern die Auslasstemperatur gewählt. Die Berechnung erfolgt analog zu 3-80.

Zur iterativen Berechnung kann in der zweiten Berechnungsschleife der Stack-Strom mit der gemittelten Gaszusammensetzung und der Festkörpertemperatur erneut berechnet werden. Die Mittelung erfolgt vereinfacht zwischen der Einlass- und Auslasszusammensetzung. [16]

$$\dot{n}_{An,m} = \frac{(\dot{n}_{An,e} + \dot{n}_{An,a})}{2} \quad (3-94)$$

$$\dot{n}_{Ka,m} = \frac{(\dot{n}_{Ka,e} + \dot{n}_{Ka,a})}{2} \quad (3-95)$$

Die Berechnung der Nernstspannung erfolgt analog zur ersten Berechnungsschleife.

$$\Delta_R G_m(T_S) = G_{m,H_2O}(T_S) - G_{m,H_2}(T_S) - 0,5 G_{m,O_2}(T_S) \quad (3-96)$$

$$E_N = -\frac{\Delta_R G_m(T_S)}{2 * F} - \frac{R_m * T_S}{2 * F} * \ln\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} * p_{O_2}^{0,5}}\right) \quad (3-97)$$

Damit gilt für die Neuberechnung des Stack-Stroms:

$$I_{neu} = \frac{E_N}{2 * P_R} \quad (3-98)$$

Die Schleife wird abgebrochen, wenn folgendes Kriterium erfüllt ist:

$$\frac{I}{I_{neu}} < \varepsilon_{max} \quad (3-99)$$

3.2.4.4 Kennzahlen der Stack-Berechnung

Wenn der Iterationsprozess beendet ist, werden die Kennzahlen berechnet.

Zunächst werden die Einzelzellspannung über den endgültigen Stack-Strom, die vorgegebene elektrische Leistung und die Anzahl der Zellen berechnet.

$$U = \frac{P_{el}/I}{N_Z} \quad (3-100)$$

Die gesamte Wärme, die im Stack über die chemischen und elektrochemischen Reaktionen freigesetzt wird, lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$\Delta_R H = Q_S - Q_{ref} \quad (3-101)$$

Es folgt der Ausnutzungsgrad von Brennstoff und Luft.

$$U_B = 1 - \frac{2\dot{n}_{H_2,a} + 2\dot{n}_{CO,a} + 8\dot{n}_{CH_4,a}}{2\dot{n}_{H_2,ein} + 2\dot{n}_{CO,a} + 8\dot{n}_{CH_4,e}} \quad (3-102)$$

$$U_L = 1 - \frac{2\dot{n}_{O_2,a}}{2\dot{n}_{O_2,e}} \quad (3-103)$$

Schlussendlich wird der Wirkungsgrad des Prozesses bestimmt.

$$\eta = \frac{P_{el}}{\dot{n}_{CO,e}H_{u,CO} + \dot{n}_{H_2,e}H_{u,H_2} + \dot{n}_{CH_4,e}H_{u,CH_4}} \quad (3-104)$$

4 Experimentelle Untersuchungen

Im Rahmen des Forschungsprojekts ASYS II wurde der Reformer experimentell untersucht. Dabei wurden die Parameter Rezirkulationsrate, Massenstrom, S/C - und O/C -Verhältnis variiert. Diese experimentellen Untersuchungen erfolgten im Rahmen einer weiteren Masterarbeit, die parallel zu dieser entstanden ist. [13]

Im weiteren Verlauf des Projekts wurde ein Brennstoffzellen-Stack aufgebaut und getestet. Die Ergebnisse wurden in dieser Arbeit zur Verifikation und Validierung der Simulation herangezogen. An dieser Stelle sollen der Aufbau der Versuche, die Instrumentierung und die Versuchsplanung beschrieben werden. Alle beschriebenen Tests wurden im Brennstoffzellenlabor der AVL durchgeführt.

4.1 Experimentelle Untersuchung des Reformers

Der Komponententest eines Ethanol Reformers wurde im Rahmen der Masterarbeit *Machbarkeitsstudie eines Ethanol-betriebenen Hochtemperaturbrennstoffzellensystems als Range Extender* durchgeführt. Testprogramm, Auswertung und Vergleich der Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit durchgeführt. Der Testaufbau wird hier daher nur beschränkt beschrieben und es wird auf die Literaturstelle [13] verwiesen.

4.1.1 Aufbau und Instrumentierung des Reformers

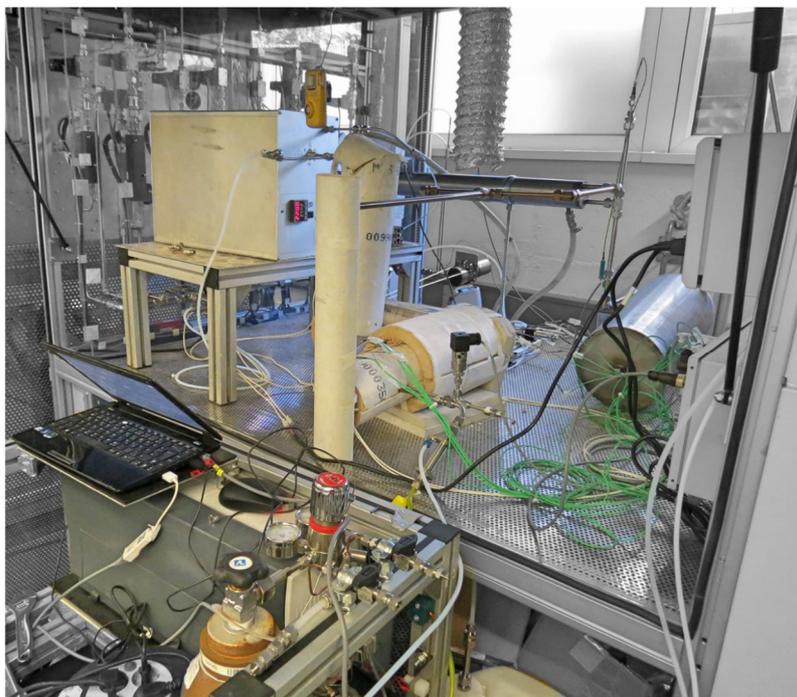


Abbildung 4-1: Versuchsaufbau Reformer [13]

Die Tests des Reformers wurden am Prüfstand FC TB 104 durchgeführt. Der Prüfstand eignet sich für Komponententests, weil neben Luft auch H_2 , CO_2 , N_2 , CH_4 und Arcal zur Verfügung stehen. Ein Wasserverdampfer sorgt für die Versorgung mit Wasserdampf und durch die Mischung mit weiteren Gasen ist eine Simulation der Anodenabgas-Rezirkulation möglich. Das Produkt - Reformat wird gekühlt, auskondensiert und von der Prüfstandsabsaugung verdünnt und entsorgt. Im Vordergrund von Abbildung 4-1 ist der Gaschromatograph mit Trägergasflasche, die Helium beinhaltet, zu sehen. Die Steuerung, Regelung und Überwachung übernimmt die CompactRio Plattform von National Instruments. Als kompatible Software wird LabView eingesetzt.

Der Reformer wurde aus 3 Rohrsegmenten, wie in Abbildung 4-2 dargestellt, verschweißt.

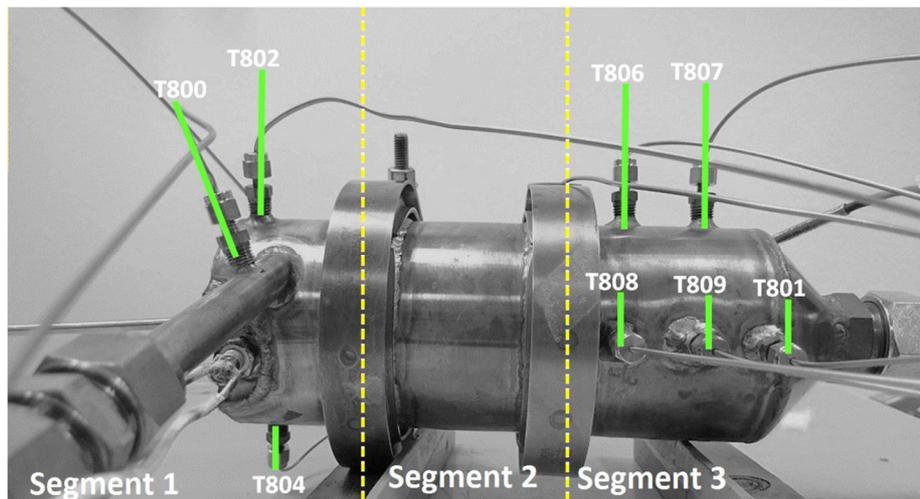


Abbildung 4-2: Rohrverbindung Reformer [13]

Im ersten Segment befindet sich, wie bereits in Abbildung 3-3 schematisch dargestellt, die Mischung von Brennstoff und Rezirkulationsgas. Am linken Rand des ersten Rohrsegments befindet sich die flüssige Brennstoffzufuhr zu dem im Rohr befestigten Verdampfervlies. Die Brennstoffzufuhr erfolgt axial über eine Kraftstoffpumpe. Im Vordergrund des ersten Segments befindet sich die Zuleitung des Rezirkulationsgases, welches radial einströmt. Segment 2 dient der Überhitzung der Brennstoff-Rezirkulationsgasmischung durch ein Heizband von außen, bevor es in Segment 3, in dem sich der Reformer befindet, strömt. In der darauffolgenden Schraubverbindung werden Proben zur Gasanalyse entnommen, die mittels Gaschromatograph erfolgt. Der Aufbau wird durch Temperatur- und Druckmessstellen überwacht. Um Wärme einzubringen, werden elektrische Heizbänder eingesetzt, die um die Rohre gewickelt werden. Der Wärmeverlust an die Umgebung soll durch Glaswolle und Halbschalen reduziert werden.

Im Rahmen der Untersuchungen sind über die Reformer Komponente 12 Temperaturmessstellen aufgezeichnet worden. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Positionierung der Temperaturelemente:

Tabelle 4-1: Übersicht der Temperaturmessstellen [In Anlehnung an [13]]

Bezeichnung am Prüfstand	Bereich	Position
T800	Zuleitung	Gaseintritt - Rezirkulation
T801	3. Segment 90°	Reformeraustritt
T802	1. Segment 0°	Verdampfer
T803	1. Segment 90°	Verdampfer
T804	1. Segment 180°	Verdampfer
T805	2. Segment 90°	Überhitzung
T806	3. Segment 0°	am Reformer
T807	3. Segment 0°	am Reformer
T808	3. Segment 90°	Reformereintritt
T809	3. Segment 90°	Reformermittte
T810	Abgasrohr	Komponentenaustritt
T811	Abgasrohr	nach Abgaskühler

Die Einbaulage der Temperaturelemente in Grad bezieht sich auf die Ansicht auf den Gasaustritt der Komponente beginnend von oben im Uhrzeigersinn. Abbildung 4-3 zeigt den schematischen Aufbau der Komponente in der Testumgebung.

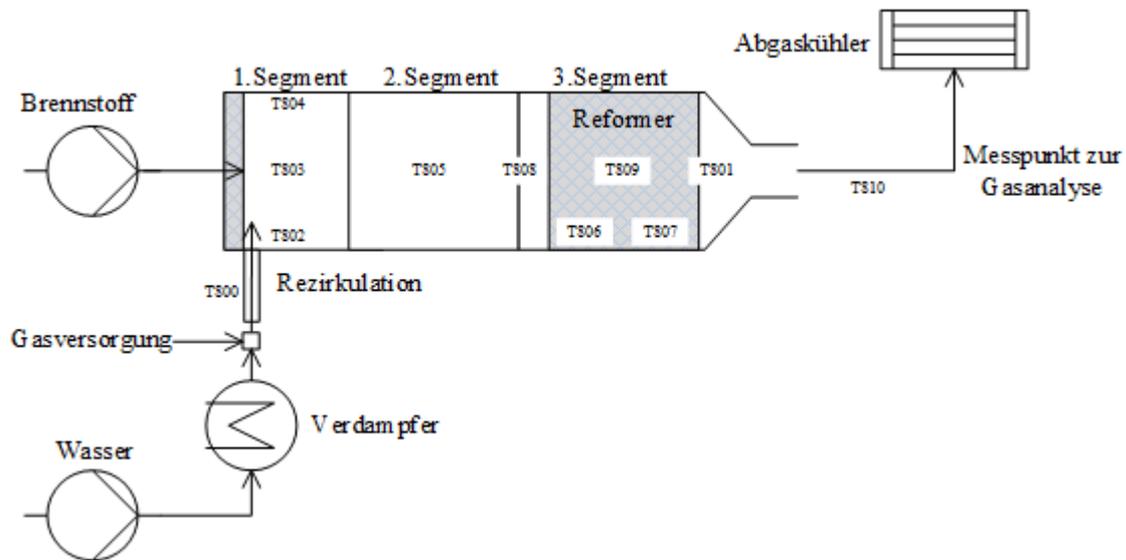


Abbildung 4-3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus [13]

4.1.2 Testprogramm Reformier

Die Versuchsplanung wurde für die Untersuchung des Reformierungsvorgangs erstellt. Die Versuche und Simulationen mit Ethanol und Ethanol-Wassermischung als Brennstoff wurden in die nachfolgenden Messreihen gegliedert:

- Messreihe 1: Reformierung von Ethanol unter Variation des Luftverhältnisses λ .
- Messreihe 2: Reformierung von Ethanol unter Variation der erzeugten, elektrischen Leistung durch Mengenregelung.
- Messreihe 3: Reformierung von Ethanol unter Variation der Rezirkulationsrate.
- Messreihe 4: Reformierung von Ethanol unter S/C und O/C Variation.

Die Zielleistung des Brennstoffzellen-Stacks beträgt 1 kW elektrische Leistung bei einem Gesamtwirkungsgrad $\eta = 0.35$. Der Umsetzungsgrad des Brennstoffs am Brennstoffzellen-Stack wird durch die Brenngasausnutzung bestimmt, diese wird aus dem Lieferantendatenblatt mit 70 % entnommen. Es wird von 40 % Rezirkulation des Anodengases ausgegangen. Das Luftverhältnis λ beträgt 0,35.

Mit den entsprechenden Stoffdaten für Ethanol und Luft kann die nötige Brennstoffmenge für die Zielleistung P_{el} errechnet werden.

$$\dot{m}_B \left[\frac{g}{h} \right] = \frac{P_{el} * 3600}{\eta * H_{eth}} \quad (4-1)$$

$H_{eth} = 26,8$ MJ/kg ist hier der Heizwert von reinem Ethanol. Aus der Gleichung ergibt sich die dazu nötige Luftmasse.[2]

$$\dot{m}_L \left[\frac{g}{h} \right] = \dot{m}_B * \lambda * L_{st} \quad (4-2)$$

Die Stickstoffmenge errechnet sich als die Summe des Stickstoffanteils aus der Luft und des Anteils aus der Rezirkulation.

$$\dot{m}_{N_2} \left[\frac{g}{h} \right] = (\dot{m}_L * 0,79) * (1 + RR) \quad (4-3)$$

Die erforderliche Wassermasse wird nur über die Rezirkulation eingebracht und errechnet sich daher wie folgt:

$$\dot{m}_{H_2O} \left[\frac{g}{h} \right] = \dot{m}_B * \frac{3 * U_B * RR * 18}{M_{eth}} \quad (4-4)$$

Analog dazu lässt sich die erforderliche Wasserstoffmasse berechnen.

$$\dot{m}_{H_2} \left[\frac{NI}{h} \right] = \dot{m}_B * \frac{3 * (1 - U_B) * RR * 22,414}{M_{eth}} \quad (4-5)$$

4.1.2.1 Messreihe 1: Variation des Luftverhältnisses

Das Luftverhältnis λ bezeichnet das Verhältnis der für eine vollständige Verbrennung benötigten Luftmasse und der tatsächlich zur Verfügung stehenden Luftmasse. Für den Bereich der katalytischen, partiellen Oxidation wird das Luftverhältnis λ zwischen 0,2 bis 0,4 variiert. Das entspricht einem O/C Verhältnis von 0,6 – 1,29. Durch die vorgegebene Temperaturobergrenze des Katalysators bei etwa 950 °C ist das Luftverhältnis nach oben begrenzt. Durch das Überschreiten der Temperaturobergrenze würde der Katalysator zerstört werden. Eine Erhöhung des S/C wäre in Folge nötig. In Tabelle 4-2 sind die zu untersuchenden Betriebspunkte angegeben.

Tabelle 4-2: Versuchsplanung – Messreihe 1 [In Anlehnung an [13]]

Input Variation von Lambda λ								
Bezeichnung	Variation	C_2H_6O [NI/h]	O_2 [NI/h]	N_2 [NI/h]	H_2O [NI/h]	S/C [-]	S/E [-]	O/C [-]
$\lambda 7$	0.43	187	241	1407	216	0.58	1.16	1.29
$\lambda 6$	0.4	187	224	1182	157	0.42	0.84	1.20
$\lambda 5$	0.38	187	213	1123	157	0.42	0.84	1.14
$\lambda 1$	0.35	187	196	1034	157	0.42	0.84	1.05
$\lambda 2$	0.3	187	168	886	157	0.42	0.84	0.90

4.1.2.2 Messreihe 2: Variation der Leistung

Als nächsten Schritt soll die Leistung variiert werden. Dies geschieht über die Mengenregelung. Wie zuvor berechnet, wird für eine elektrische Leistung am Brennstoffzellen-Stack von 1 kW eine Ethanol Menge von 384 g/h benötigt. Um die Leistung im Bereich von 0,7 bis 1,6 kW zu verändern, werden der eingebrachte Brennstoff und die dazugehörigen Werte von Sauerstoff, Stickstoff und Wasser geändert. In der Tabelle 4-2 werden die dafür benötigten Werte dargestellt.

Tabelle 4-3: Versuchsplanung – Messreihe 2 [In Anlehnung an [13]]

Input Variation der Leistung P_{el}								
Bezeichnung	Variation	C_2H_6O [NI/h]	O_2 [NI/h]	N_2 [NI/h]	H_2O [NI/h]	S/C [-]	S/E [-]	O/C [-]
P_{el1}	0.7	131	137	724	110	0.42	0.84	1.05
P_{el2}	0.8	149	157	827	125	0.42	0.84	1.05
P_{el3}	0.9	168	177	931	141	0.42	0.84	1.05
P_{el4}	1	187	196	1034	157	0.42	0.84	1.05
P_{el5}	1.2	224	236	1241	188	0.42	0.84	1.05
P_{el6}	1.4	261	275	1448	220	0.42	0.84	1.05
P_{el7}	1.6	299	314	1655	251	0.42	0.84	1.05

4.1.2.3 Messreihe 3: Variation der Rezirkulationsrate

Als Rezirkulationsrate bezeichnet man den Anteil an Gas, welches nach der Anode zurück in den Reformier gebracht wird. Dieser Anteil ist ausschlaggebend für die Temperatur und Gaszusammensetzung des Reformierungsprozesses. Wie aus Tabelle 4-3 ersichtlich, hat die Rezirkulationsrate unter anderem einen großen Einfluss auf die eingebrachte Stickstoffmasse, die auch als Trägergas wirken kann und zur Stabilität des Versuchs beiträgt. Ein weiterer Grund für die Erhöhung der Rezirkulationsrate ist der benötigte Wasserdampf zur Maximierung der Wasserstoffausbeute nach der Reformierung und der Vermeidung von Rußbildung.

Tabelle 4-4: Versuchsplanung – Messreihe 3 [In Anlehnung an [13]]

Input Variation der Rezirkulationsrate RR								
Bezeichnung	Variation	C_2H_6O [NI/h]	O_2 [NI/h]	N_2 [NI/h]	H_2O [NI/h]	S/C [-]	S/E [-]	O/C [-]
$RR 1$	0.6	186.72	196.35	1181.84	235.27	0.63	1.26	1.05
$RR 2$	0.55	186.72	196.35	1144.91	215.67	0.58	1.16	1.05
$RR 3$	0.5	186.72	196.35	1107.98	196.06	0.53	1.05	1.05
$RR 4$	0.45	186.72	196.35	1071.04	176.45	0.47	0.95	1.05
$RR 5$	0.4	186.72	196.35	1034.11	156.85	0.42	0.84	1.05
$RR 6$	0.35	186.72	196.35	997.18	137.24	0.37	0.74	1.05
$RR 7$	0.3	186.72	196.35	960.25	117.64	0.32	0.63	1.05
$RR 8$	0.25	186.72	196.35	923.31	98.03	0.26	0.53	1.05
$RR 8-2$	0.25	186.72	196.35	923.31	98.03	0.26	0.53	1.05

Ausgehend von den Erfahrungswerten von früheren Generationen von SOFC-Systemen, wird eine Rezirkulationsrate von 40 % als Startwert angenommen. Der obere Grenzwert wird bei 60 % gesetzt, weil darüber Verluste durch einen hohen Anteil von Wasserdampf und Inertgasen generiert werden. Nach unten ist die Mindestgasmenge bei 25 % erreicht. Die Rezirkulation

wird am Prüfstand durch eine genau dosierte, eingebrachte Gasmenge simuliert. So können die Masse und auch die Temperatur ausreichend genau vorbestimmt werden.

4.1.2.4 Messreihe 4: Variation von S/C und O/C

Bei den Messreihen 1-3 wurde reines Ethanol eingesetzt. Um einige Referenzwerte für die Ethanol-Wassermischung zu erhalten, wurden einige Reformierungsversuche mit dem Beimischen von Wasser durchgeführt. Dadurch soll das Verhalten bei steigendem Wasseranteil untersucht werden. Wie in Tabelle 4-4 zu sehen ist, wurde dabei die Mischung mit 40, 50 und 60 vol-% Wasser (flüssig) eingesetzt.

Tabelle 4-5: Versuchsplanung – Messreihe 4 [In Anlehnung an [13]]

Input Variation des Wassergehalts S/E								
Bezeichnung	Variation	C_2H_6O [NI/h]	O_2 [NI/h]	N_2 [NI/h]	H_2O [NI/h]	S/C [-]	S/E [-]	O/C [-]
S/E 4030	40	187.00	168.30	633.13	404.03	1.08	2.16	0.90
S/E 4035	40	187.00	196.35	738.65	404.03	1.08	2.16	1.05
S/E 4038	40	187.00	213.18	801.96	404.03	1.08	2.16	1.14
S/E 5030	50	187.00	168.30	633.13	606.04	1.62	3.24	0.90
S/E 5035	50	187.00	196.35	738.65	606.04	1.62	3.24	1.05
S/E 5040	50	187.00	224.40	844.17	606.04	1.62	3.24	1.20
S/E 6030	60	187.00	168.30	633.13	909.06	2.43	4.86	0.90
S/E 6035	60	187.00	196.35	738.65	909.06	2.43	4.86	1.05
S/E 6040	60	187.00	224.40	844.17	909.06	2.43	4.86	1.20

4.2 Experimentelle Untersuchung des Brennstoffzellen-Stacks

Um die Modellierung des Brennstoffzellen-Stacks zu validieren, wurde eine experimentelle Untersuchung aus einem parallelen Projekt herangezogen. Ziel der Untersuchungen war es, den eingesetzten Brennstoffzellen-Stack zu charakterisieren. Variiert wurden die Eingangsgaszusammensetzung am Anodeneinlass mittels Synthesegases vom Prüfstand, die Brennstoffausnutzung am Stack sowie der Kathodenluftmassenstrom, der den Änderungen auf der Anodenseite des Stack angepasst werden muss, um die Betriebstemperatur konstant im zulässigen Bereich zu halten. Die Untersuchungen fokussierten sich auf die erzielte Zell- und Stackspannung und dem sich daraus ergebenden flächenspezifischen Widerstand – Area specific resistance (ASR).

4.2.1 Aufbau und Instrumentierung des Brennstoffzellen-Stacks

Die Tests wurden wie die Reformer Komponententest ebenfalls am Prüfstand TB104, wegen seiner hohen Flexibilität zum Betrieb mit Synthesegas, durchgeführt. Das Synthesegas, bestehend aus H₂, H₂O, CO, CO₂, CH₄ und in Betriebspunkten in denen ein $O/C > 0$ vorliegt auch N₂, wird prüfstandsseitig gemischt und mit mehreren Wärmequellen in Form von Heizbändern über die Rohrstrecke bis zum Stack-Eintritt konditioniert. Die Verdampfung des Wassers erfolgt dabei elektrisch extern. Die Luft für die Kathode wird über einen elektrischen Heizer auf Stack-Temperatur gebracht. Nach der Verstromung des Reformats am Stack wird das Abgas (Anodenabgas & Kathodenluft) über einen Oxidationskatalysator nachverbrannt, abgekühlt und abgeführt. Vor der Abgasnachbehandlung werden auf der Anodenseite des Abgases noch Proben entnommen, um die Zusammensetzung nach der Verstromung zu bestimmen. Zur Gasmessung wurde der ABB AO2000 zur kontinuierlichen Probenentnahme verwendet. Die Messung der Zusammensetzung erfolgt am trockenen Gas, das Wasser wird zuvor auskondensiert und abgeschieden. Als Stromsenke am Stack dient eine elektronische Last. Der schematische Aufbau von Prüfstand und Prüfling ist in Abbildung 4-4, der tatsächliche Aufbau in Abbildung 4-5 illustriert.

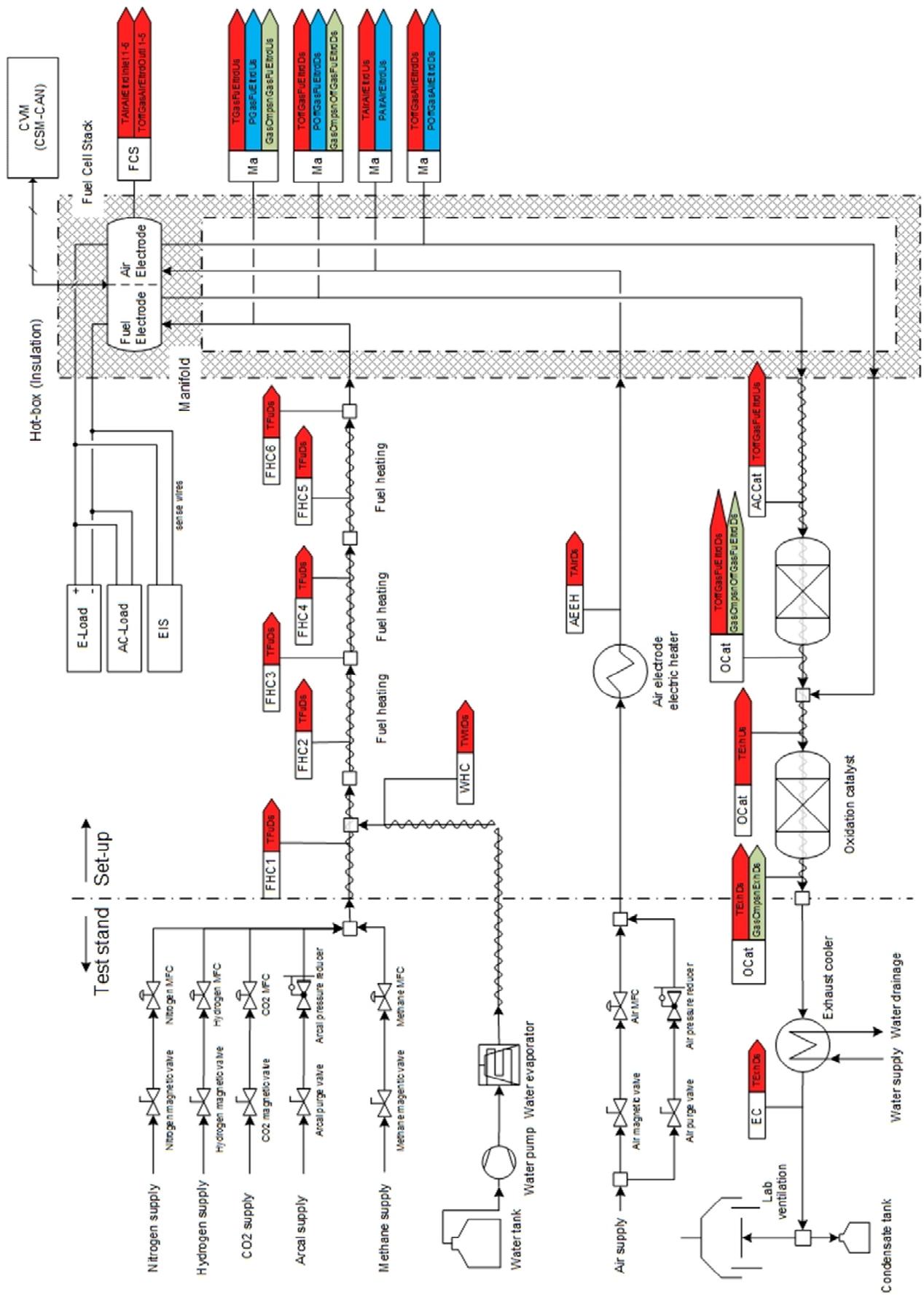


Abbildung 4-4: Schematischer Aufbau Brennstoffzellen Test

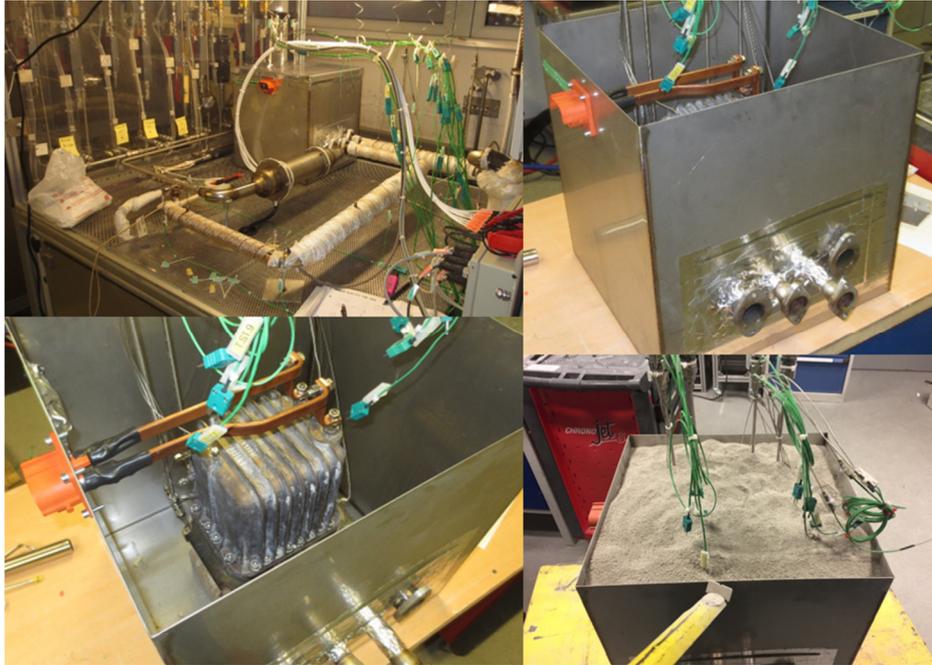


Abbildung 4-5: Versuchsaufbau des Brennstoffzellen-Stacks

Der Brennstoffzellen-Stack als Prüfling wurde in einer „Hot Box“ verpackt, welche mit Granulat zur Wärmeisolation gefüllt wurde, um Wärmeverluste bestmöglich zu vermeiden. Testprogramm Brennstoffzellen-Stack.

Das Testprogramm der experimentellen Brennstoffzellen-Stack Untersuchung umfasst den Aufheizvorgang bis zur Betriebstemperatur, Referenzpunktbetrieb mit einer Wasserstoff-, Stickstoffmischung, um Degradationen zu erfassen, die im Fokus stehenden Betriebspunkte mit Reformat sowie Standby und Abkühlbetrieb. Tabelle 4-6 zeigt das gesamte Stack-Testprogramm.

Tabelle 4-6: Testprogramm Brennstoffzellen-Stack

Test Programm Brennstoffzellen-Stack							
Test Bezeichnung	Anodeneingangs-zusammensetzung	Stackstrom [A]	Brennstoff-ausnutzung Stack [%]	Anodeneingangs-zusammensetzung [NI/h]	Stackeingangstemperatur [°C]	Stackbetriebs-temperatur [°C]	Kathodenluft [NI/h]
St2.Heatup1	protect	0	0,00	240,00	670	750	
St2.H2.1	H2/N2	25	0,70	1866,74	670	750	18000
St2.Sby.1	protect	0	0,00	240,00	670	750	
St2.Ref1.1	Ref1	25	0,70	1197,42	670	750	16000
St2.Ref1.2	Ref1	25	0,75	1117,59	670	750	16000
St2.Ref1.3	Ref1	25	0,80	1047,74	670	750	
St2.Ref1.4	Ref1	25	0,85	986,11	670	750	
St2.H2.3	H2/N2	25	0,70	1866,74	670	750	21000
St2.Ref2.1	Ref2.75	25	0,45	2681,56	670	750	13500
St2.Ref2.2	Ref2.80	25	0,57	2039,42	670	750	16000
St2.Ref2.3	Ref2.85	25	0,68	1653,61	670	750	17500
St2.Ref2.4	Ref2.90	25	0,79	1403,41	670	750	
St2.Ref2.5	Ref2.95	25	0,90	1210,74	670	750	
St2.H2.4	H2/N2	25	0,70	1866,74	670	750	21000
St2.Ref3.1	Ref3.75	25	0,45	2501,28	670	750	11000
St2.Sby.2	protect	0	0,00	240,00	670	750	
St2.Cooldown1	protect	0	0,00	240,00	670	750	
St2.Heatup2	protect	0	0,00	240,00	670	750	
St2.H2.5	H2/N2	25	0,70	1866,74	670	750	21500
St2.Ref3.1.2	Ref3.75	25	0,45	2501,28	670	750	7000
S2.Sby.3	protect	0	0,00	240,00	670	750	
St2.H2.6	H2/N2	25	0,70	1866,74	670	750	22500
St2.Ref3.2	Ref3.80	25	0,57	1897,91	670	750	10200
St2.Ref3.3	Ref3.85	25	0,68	1536,19	670	750	14000
St2.Ref3.4	Ref3.90	25	0,79	1296,99	670	750	17200
St2.Ref3.5	Ref3.95	25	0,90	1101,01	670	750	
St2.H2.7	H2/N2	25	0,70	1866,74	670	750	23500
St2.Cooldown2	protect	0	0,00	240,00	670	750	

Da für die Validierung nur die Betriebspunkte mit Reformate als Anodeneingangszusammensetzung ausschlaggebend sind, werden auch nur diese weiter erläutert. Die Reformategaszusammensetzungen für das Testprogramm ergeben sich aus den Systemuntersuchungen aus einem parallelen Projekt mit Erdgasbetrieb. Für die Validierung der Modelle hat dies allerdings keinen nachteiligen Einfluss. Konkret wurden drei Zusammensetzungen untersucht. Bei konstantem Stack-Strom und Temperatur wurden für diese Zusammensetzungen die Brennstoffausnutzung variiert. Das für die Validierung relevante Testprogramm ist in Tabelle 4-7 dargestellt.

Tabelle 4-7: Relevante Betriebspunkte zur Brennstoffzellen-Stack Validierung

Test Programm Brennstoffzellen-Stack												
Test Bezeichnung	Anodeneingangs-zusammensetzung	H ₂ [mol-%]	CH ₄ [mol-%]	CO [mol-%]	CO ₂ [mol-%]	H ₂ O [mol-%]	Stackstrom [A]	Brennstoff-ausnutzung Stack [%]	Anodeneingangs-zusammensetzung [NI/h]	Stackeingangstemperatur [°C]	Stackbetriebs-temperatur [°C]	Kathodenluft [NI/h]
St2.Ref1.1	Ref1	52,9%	8,5%	6,8%	8,1%	23,7%	25	0,70	1197,42	670	750	16000
St2.Ref1.2	Ref1	52,9%	8,5%	6,8%	8,1%	23,7%	25	0,75	1117,59	670	750	16000
St2.Ref2.1	Ref2.75	31,0%	8,7%	6,9%	23,5%	29,9%	25	0,45	2681,56	670	750	13500
St2.Ref2.2	Ref2.80	31,2%	9,1%	7,0%	23,3%	29,4%	25	0,57	2039,42	670	750	16000
St2.Ref2.3	Ref2.85	31,6%	9,4%	6,9%	22,7%	29,3%	25	0,68	1653,61	670	750	17500
St2.Ref3.2	Ref3.80	37,3%	4,2%	11,2%	20,8%	26,6%	25	0,57	1897,91	670	750	10200
St2.Ref3.3	Ref3.85	37,7%	4,6%	11,4%	20,4%	25,9%	25	0,68	1536,19	670	750	14000
St2.Ref3.4	Ref3.90	38,1%	4,9%	11,6%	20,1%	25,3%	25	0,79	1296,99	670	750	17200

5 Ergebnisse

In Kapitel 5 wird im ersten Schritt das Berechnungsmodell mit einem anderen Simulationsprogramm verglichen. Im Anschluss werden die Ergebnisse aus den experimentellen Untersuchungen mit den berechneten Werten aus der Simulation verglichen, um das Berechnungsmodell zu validieren.

Im zweiten Schritt wird das validierte Modell zur erweiterten thermodynamischen Analyse der Prozesse unter Veränderungen der Prozessparameter herangezogen. Es folgt eine Bewertung der Untersuchungen auf Komponentenebene.

Im dritten Schritt werden die Komponenten und dementsprechend deren Modelle gekoppelt, um verschiedene System Architekturen zu analysieren und für den Einsatz als Range Extender zu bewerten.

5.1 Reformer

5.1.1 Vergleich der Reformer Berechnung mit „HSC Chemistry“

Als Eingangsgrößen der Simulationsüberprüfung wurden die Werte der ersten, erfolgreichen Ethanol-Reformierung, die am Prüfstand durchgeführt wurde, verwendet. In Tabelle 5-1 sind die Eingabewerte mithilfe von MS Excel aufbereitet.

Tabelle 5-1: Berechnung der Eingabewerte für die ersten Reformierungsversuche [13]

Werte zum Eingeben (Eingabefeld)		Variable	Ausgabevariablen			Variable
Zielleistung	1 kWh	Pziel	Brennstoffmenge	384 g/h		fuelmass
Fuel utilization	0.7	fuelut	Air Anode	935 NI/h		airmass
Rezirkulationsrate	0.4	rezirate	N2	295 NI/h		N2mass
Lambda	0.35	Lambda	H2O	126 g/h		H2Omass
Gesamtwirkungsgrad	35 %	ETA	H2	67 NI/h		H2mass
Heizwert Ethanol	26.8 MJ/kg	HW				
Ethanolluftbedarf	9 kg/kg	Luftratio	Umrechnung in für Simulation verwendbare Daten			
Molmasse Brennstoff	46.07 g/mol	Mmasse	Brennstoffmenge	187 NI/h		fuelmol
Luftdichte bei 0°C	1.293 kg/m ³	rho	O2	196 NI/h		O2mol
			N2	1034 NI/h		N2mol
Eingabewert			H2O	157 NI/h		H2Omol
Ausgabewert			H2	67 NI/h		H2mol
Variablenname						

Die Eingangstemperatur wurde aus der Temperaturmessung am Prüfstand mit 400 °C bei einem Druck von 1.33 bar übernommen. Die Eingabe- und Ausgabewerte wurden in Abbildung 5-2 in einer Ausgabemaske zusammengefasst und grafisch dargestellt. Nach einem Vergleich der Ergebnisse durch die gleichgewichtsberechnende Software „HSC Chemistry“ kann von einer korrekten Arbeitsweise ausgegangen werden, da die Zusammensetzung des Gases am Austritt übereinstimmte. In der Abbildung 5-2 wurde „HSC Chemistry“ mit dem Matlab Berechnungsmodell verglichen. Die Gleichgewichtsberechnung aus „HSC Chemistry“ stimmt mit den Reformerausgangsbedingungen der ersten Reformierungssimulation überein.

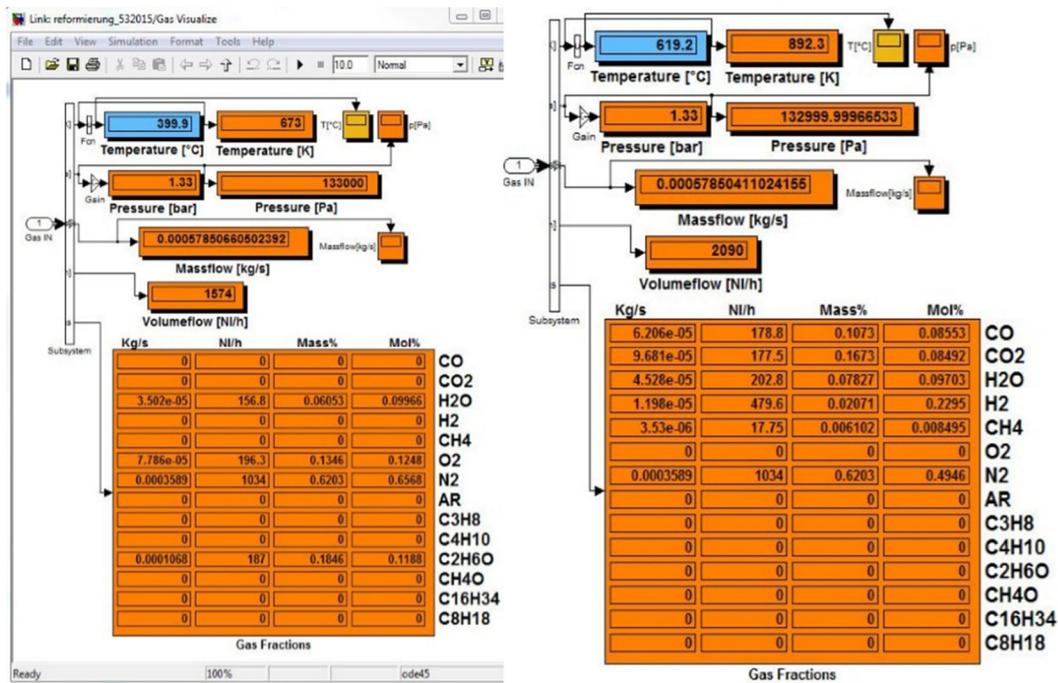


Abbildung 5-1: Eingangs- und Ausgangsparameter der ersten Simulation des Reformierungsprozesses

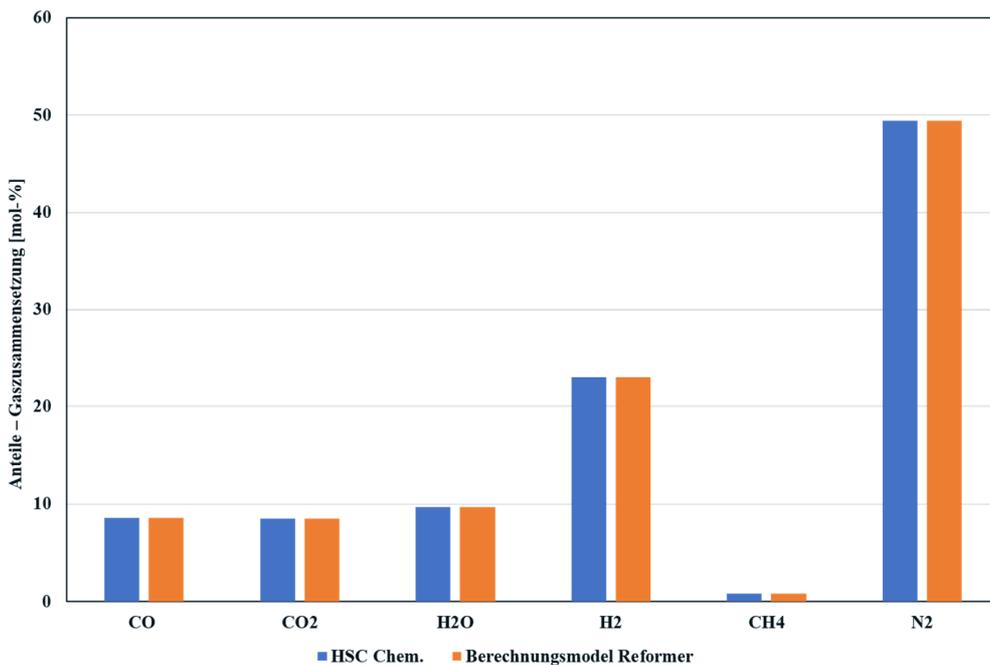


Abbildung 5-2: Vergleich der Berechnungen des Reformer Modells mit „HSC Chemistry“

5.1.2 Auswertung und Vergleich der Reformer Messreihen

Nachdem die korrekte Arbeitsweise des Reformer-Simulationsblocks nachgewiesen wurde, werden weitere Simulationen durchgeführt. Die ausgewählten Eingangsbedingungen der Simulationen sind zuvor in 4.1.2 *Versuchsplanung* festgelegt worden, um die Berechnung mit dem Prüfstand abzustimmen. Die Gasmessung am Prüfstand erfolgt über einen Gaschromatographen. Die dabei gemessene Produktgaszusammensetzung wird trocken gemessen, weil das Wasser zuvor auskondensiert wird, während die Simulation einen Wasserdampfgehalt im Produktgas aufweist. Daher wurden die Simulationenwerte auf trockenes Produktgas umgerechnet.

5.1.2.1 Messreihe 1: Variation des Luftverhältnisses

Wie bereits in 4.1.2.1 erläutert, wurde bei der Messreihe 1 bei 1000 W und einer Rezirkulationsrate von 40 % das Luftverhältnis λ bzw. das O/C Verhältnis variiert. Bei den folgenden Darstellungen werden die Versuchsergebnisse mit durchgehender Linie dargestellt und die Berechnungsergebnisse strichliert. In Abbildung 5-3 ist dabei der Vergleich der Ergebnisse zu betrachten, wobei der Verlauf der Wasserstoffausbeute errechnet werden muss, da die H_2 – Konzentration über 25 % (gepunktete Linie) mit dem vorhandenen Trägergas im Gaschromatographen schlecht messbar sind. Diese Restgasberechnung wird mit H_{2R} bezeichnet und nähert sich dem Verlauf der Simulation an. Bei einem Luftverhältnis von 0,43 wurde die maximale Temperatur von 950 °C bereits erreicht. Auf eine Darstellung von Stickstoff (ca. 60 %) wurde aufgrund der besseren Darstellung verzichtet. Der Wasserstoffgehalt im Produktgas sinkt mit steigendem Luftverhältnis λ bzw. steigendem O/C Verhältnis. Der höchste Wasserstoffgewinn von 28 mol-% im Betrachtungsraum ist bei $\lambda = 0,3$ bzw. einem O/C Verhältnis von 0,9 bei konstantem S/C Verhältnis von 0,42. Dies entspricht einem ATR Betriebspunkt bei Betriebstemperaturen zwischen 700 – 950 °C.

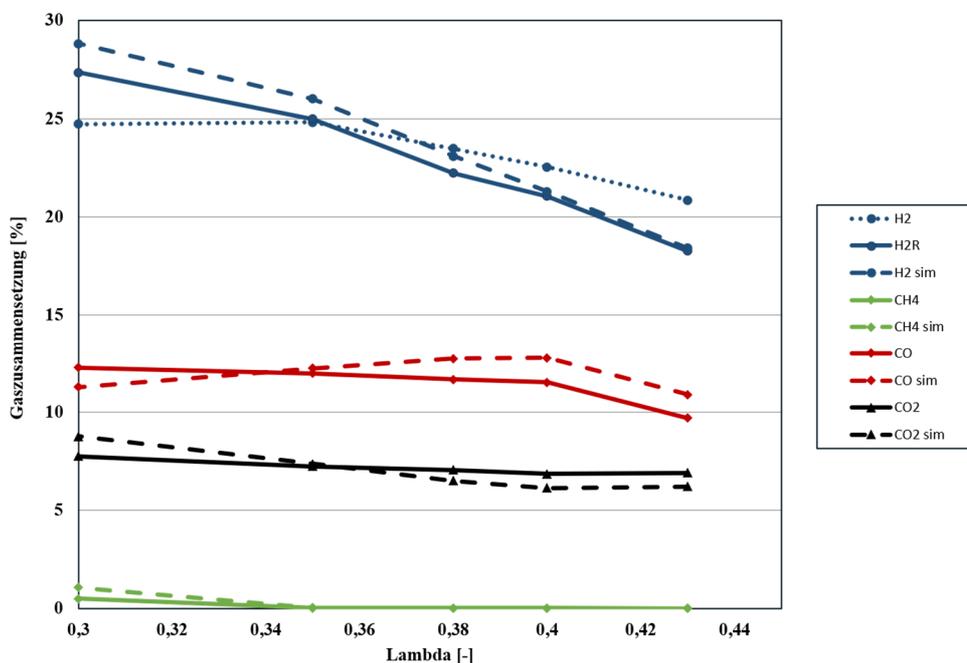


Abbildung 5-3: Ethanol-Reformierung bei Lambdavariation

5.1.2.2 Messreihe 2: Variation der Leistung

Zur Variation der Leistung wurden die absoluten Massenströme variiert. Das Verhältnis von O/C und S/C ändert sich nicht. Eine Änderung von Kohlenmonoxid sowie Kohlendioxid ist dennoch zu betrachten. Der Massenstrom durch den Reformier wird durch Steigerung der Leistung erhöht und somit ändern sich die Strömungsgeschwindigkeit sowie die Raumgeschwindigkeit. Es folgt eine kürzere Verweilzeit der Gase im Katalysator des Reformers und somit eine Änderung der Produktgaszusammensetzung. Auf die 0-D Simulation sollte dies keinen Einfluss haben, allerdings ändert sich der Wärmebedarf im Reaktor und damit die Temperatur. Somit sinkt die Reaktorausgangstemperatur mit steigendem Massenstrom. Die Auswertung der Leistungsvariation ist in Abbildung 5-4 dargestellt.

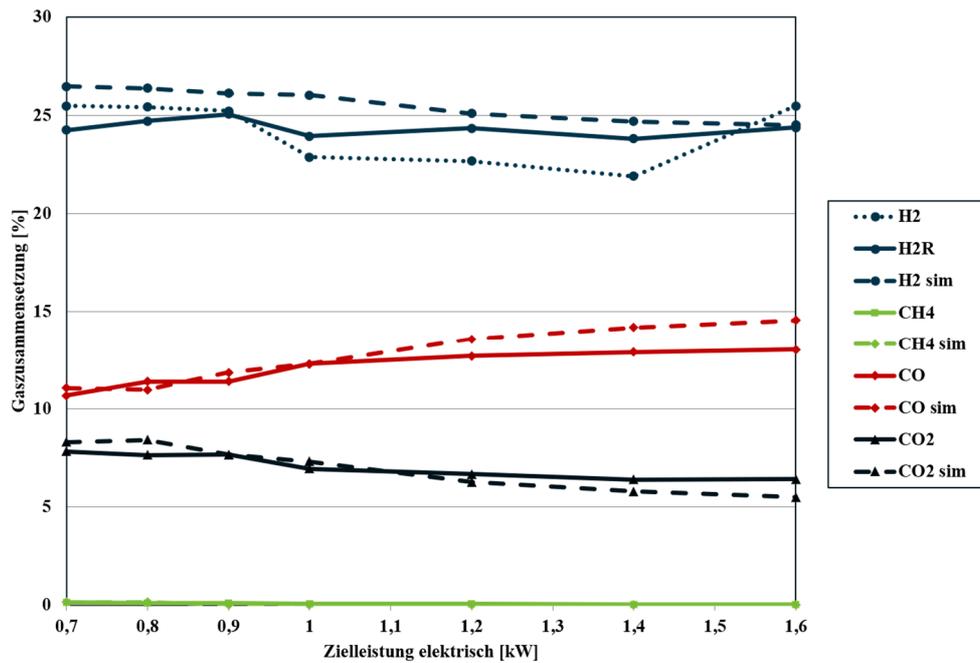


Abbildung 5-4: Ethanol-Reformierung bei Leistungsvariation

5.1.2.3 Messreihe 3: Variation der Rezirkulationsrate

In Messreihe 3 wird mit einer konstanten Leistung von 1000 W und konstantem Luftverhältnis $\lambda = 0,35$ bzw. einem O/C von 1,05 die Rezirkulationsrate und damit das S/C Verhältnis verändert. Wie in Abbildung 5-5 ersichtlich, sinkt die Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Ausbeute bei steigender Rezirkulationsrate. Das ist hauptsächlich dadurch zu begründen, da auch der inerte Stickstoffanteil steigt.

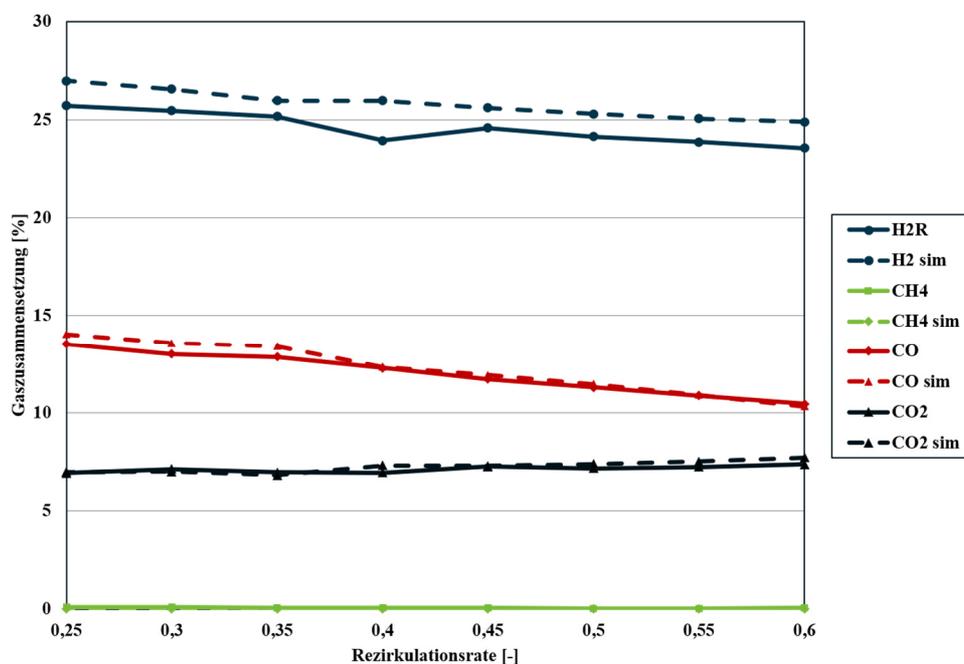


Abbildung 5-5: Ethanol-Reformierung bei Rezirkulationsvariation

5.1.2.4 Messreihe 4: Variation des Luftverhältnisses unter Zugabe von Wasser

Nach den Versuchen mit reinem Ethanol wurde dem Brennstoff schrittweise Wasser beigemischt und somit das S/C Verhältnis gesteigert. In Abbildung 5-6 liegt der Wasseranteil im Brennstoff bei 50 vol-% flüssig. Das entspricht einem konstantem S/C Verhältnis von 1,62. Zusätzlich wurde das O/C Verhältnis von 0,9 bis auf 1,2 gesteigert. Die Temperaturen steigen dabei von 670 auf 810 °C.

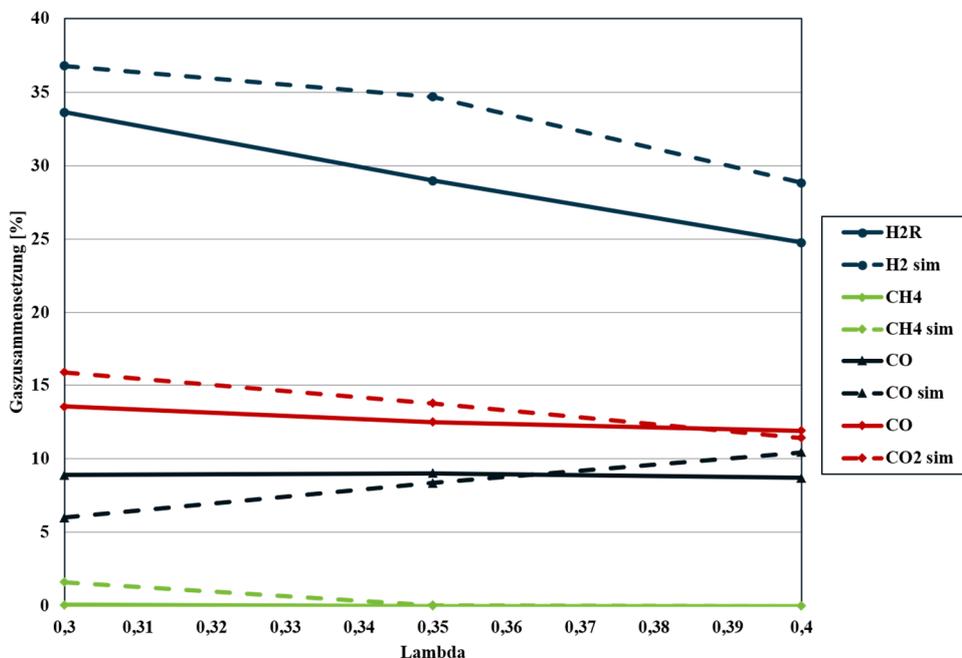


Abbildung 5-6: Ethanol-Reformierung unter Lambdavarisation bei S/C 1,62

Vergleicht man Abbildung 5-6 mit Abbildung 5-3 (S/C 0,42) wird sichtbar, dass bei selber O/C Variation Abbildung 5-6 einen deutlichen höheren Wasserstoffgehalt von 33 mol-% gemessen und 36,5 mol-% bei idealen Bedingungen in der Berechnung zeigt. Auch hier führt eine Erhöhung des O/C zu einer Reduktion des H2 Gewinns.

Das Verhalten des Reformierprozesses am Prüfstand deckt sich in nahezu allen gemessenen Punkten mit der Berechnung. Die weitere Analyse erfolgt daher simulativ.

5.1.3 Thermodynamische Analyse und Bewertung des Reformier Prozesses

In weiterer Folge wurde der Reformierungsprozess breiter analysiert, weil die experimentellen Untersuchungen nur in eingeschränktem Umfang möglich waren. Die Analyse umfasst eine Parameter Studie, welche ein S/C Verhältnis von 0 – 4,5 und ein O/C Verhältnis von 0 – 0,25 berücksichtigt. Untersucht wurden die Reformierungsarten SR, ATR und POX sowie der Einfluss von eingebrachter Wärme und dementsprechender Variation der Temperatur am Ausgang des Reformierprozesses.

Abbildung 5-7 zeigt die Berechnung der Produktgaszusammensetzung von SR bei trockener Zusammensetzung. In den Reformier wurden Ethanol, Wasser und Wärme eingebracht, das S/C Verhältnis wurde mit 1,5 und 4,5 gewählt. Mit steigender Temperatur am Reformier Ausgang steigt auch der Wasserstoffgewinn, bis das Maximum von 72,8 mol-% bei 650 °C bei S/C 4,5 und 69,2 mol-% bei 750 °C bei S/C von 1,5 erreicht wird. Dabei wird auch das Minimum von CH_4 erreicht. Vergleicht man die beiden Eingangszusammensetzungen, führt ein höherer Wassergehalt zu höherer Wasserstoffproduktion. Vor allem bei Temperaturen unter 700 °C ist ein signifikanter Unterschied beim Wasserstoffgewinn sichtbar. Die weitere Erhöhung der Temperatur dient zur Reduktion von CO_2 und Steigerung des CO Gehalts, was zu einer weiteren Erhöhung des unteren Heizwerts des Produktgases führt.

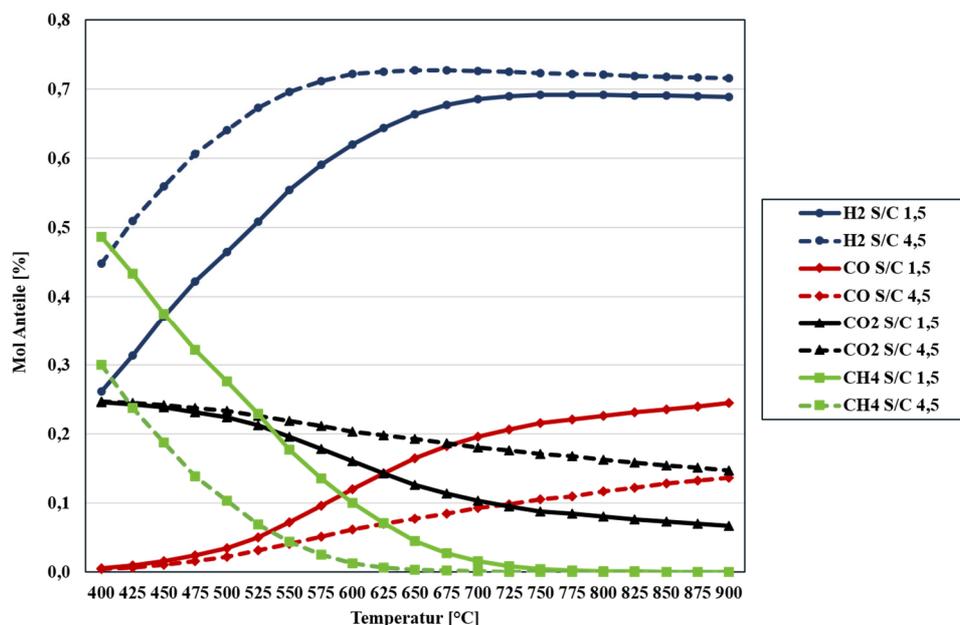


Abbildung 5-7: Berechnung der Produktgaszusammensetzung trocken bei SR von S/C 1,5 und 4,5 unter Temperaturvariation

Für die SOFC-Brennstoffzelle sind H_2 und CO Brennstoffe, die an den elektrochemischen Reaktionen teilnehmen und damit zur Stromproduktion dienen. Ein möglichst hoher Anteil dieser Komponenten im Produktgas ist aus diesem Standpunkt anzustreben. Das Optimum aus Sicht des Reformierungsprozesses scheint daher bei einem hohem S/C Verhältnis und hohen Temperaturen zu liegen. Zur Bewertung wurde der untere Heizwert – Lower Heating Value (LHV) Gewinn durch die Reformierung gewählt. Der Verlauf wurde in Abbildung 5-8 illustriert. LHV relevant im Produktgas ist H_2 , CO und CH_4 .

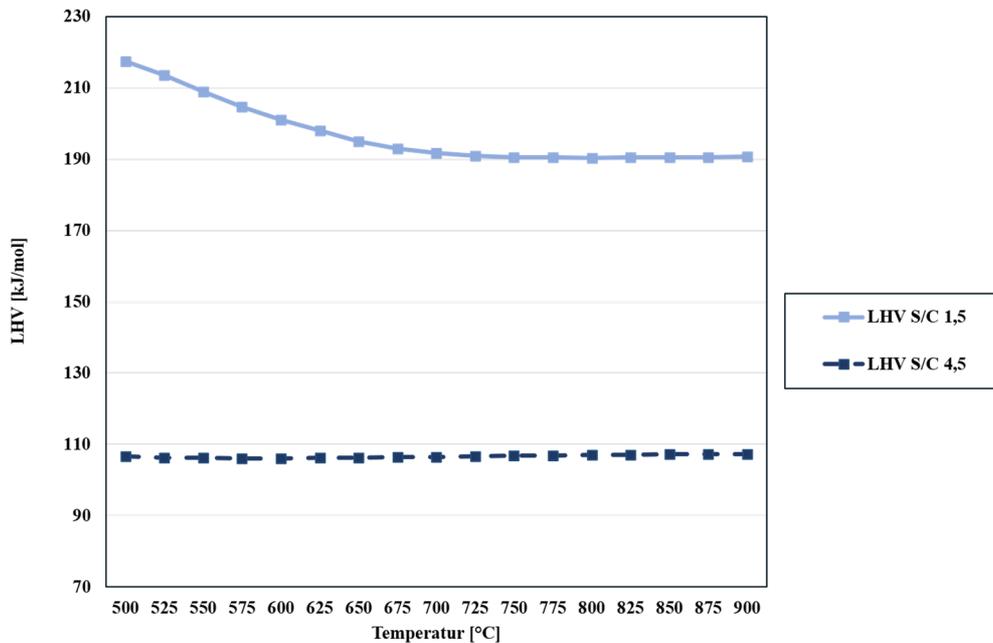


Abbildung 5-8: Berechnung des LHV [kJ/mol] der Produktgaszusammensetzung bei SR von S/C 1,5 und 4,5 unter Temperaturvariation

Bei dieser Betrachtung wird der maximale LHV mit 217,3 kJ/mol bei 500 °C mit S/C 1,5 erreicht. Bei S/C 4,5 liegt der maximale LHV bei 107,3 kJ/mol bei 900 °C. Aus dieser Darstellung wird bereits sichtbar, dass der hohe Wassergehalt im Produktgas einen hohen, negativen Einfluss auf den LHV hat, obwohl bei der trockenen Betrachtung ein höherer Wasserstoffgewinn verzeichnet wurde. Ein Reformierungsprozess mit hohem Wasseranteil und damit hohem Wasserstoffgewinn kann also angestrebt werden, wenn das Produktgas zur weiteren Verwendung zuvor auskondensiert wird.

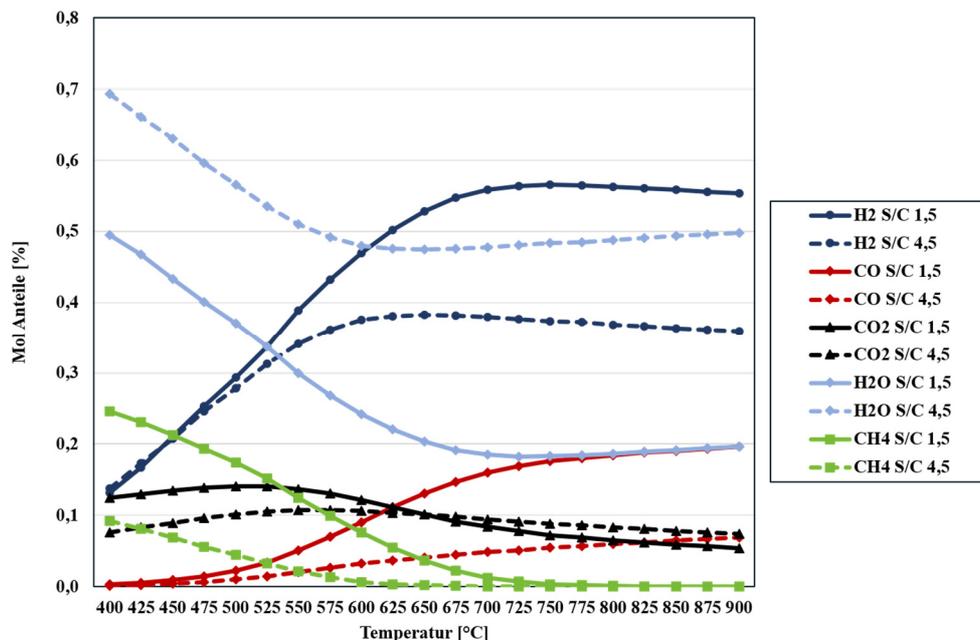


Abbildung 5-9: Berechnung der Produktgaszusammensetzung feucht bei SR von S/C 1,5 und 4,5 unter Temperaturvariation

In Abbildung 5-9 wurde der Wasseranteil im Produktgas mitaufgenommen. Durch den hohen Wasseranteil bei S/C sinkt der absolute Wasserstoffanteil auf 38,2 mol-% bei S/C 4,5 bei 650 °C und 56,5 mol-% bei S/C 1,5 bei 750 °C.

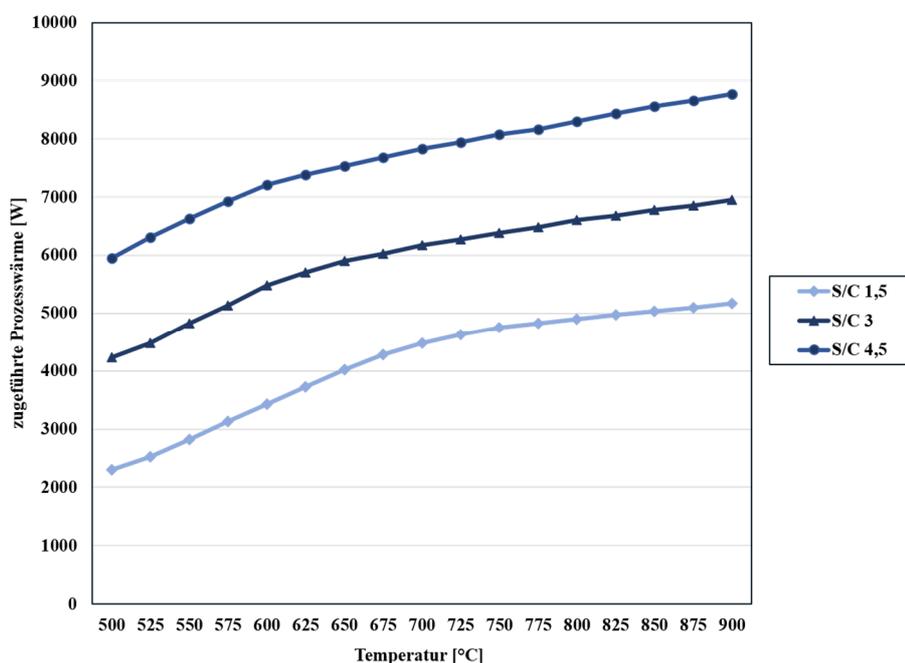


Abbildung 5-10: Berechnung des Wärmebedarfs bei SR von S/C 1,5, 3 und 4,5 unter Temperaturvariation

Abbildung 5-10 zeigt den Wärmebedarf bei S/C 1,5, 3 und 4,5 für den Reformierungsprozess für eine elektrische Systemleistung von 5 kW. Der Wärmebedarf berücksichtigt die Verdampfung des Ethanol- und Wasser-Massenstroms, die Überhitzung sowie die Reaktionsenthalpie der SR. Dieser steigt mit steigendem Wassergehalt. Dementsprechend ist die Wahl des optimalen Betriebspunktes im System sehr stark abhängig von der im System zur Verfügung stehenden Abwärme des SOFC-Brennstoffzellen Stacks.

Ist nicht ausreichend Wärme im System vorhanden, kann durch Zugabe von Sauerstoff bzw. Luft Abhilfe geschaffen werden. Der Einfluss wird in Abbildung 5-11 dargestellt, die ATR ist in Grün, die POX in Rot dargestellt.

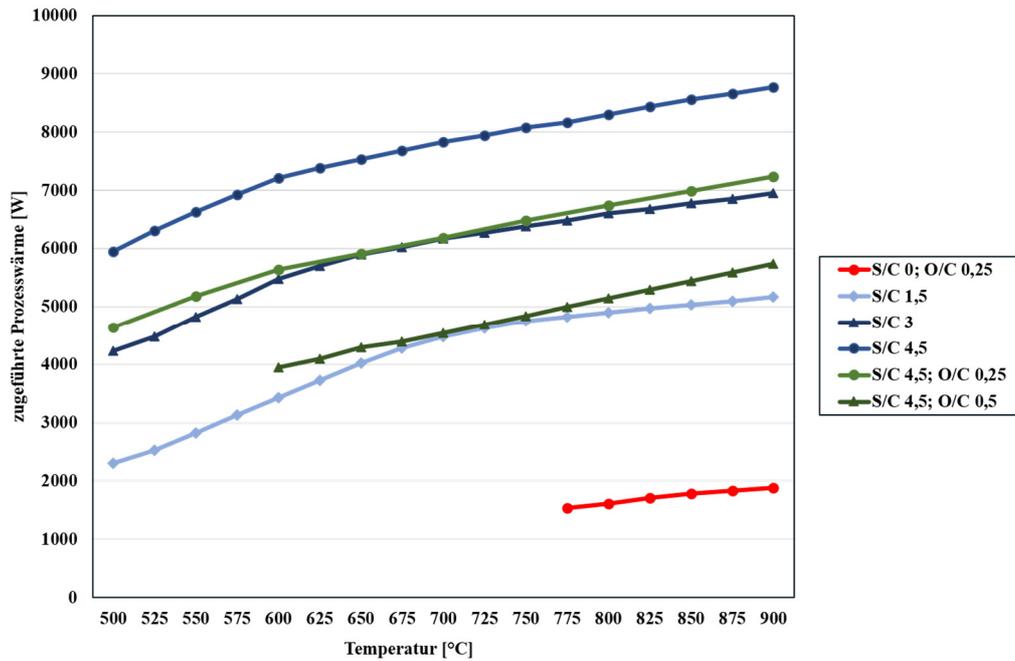


Abbildung 5-11: Berechnung des Wärmebedarfs von SR, ATR und POX im Vergleich unter Temperaturvariation

Die Zugabe senkt allerdings auch den Wasserstoffgewinn und bringt zusätzlich inerten Stickstoff und Argon ein, was eine weitere Verdünnung des Reformates bedeutet. Die Produktgaszusammensetzung ist in Abbildung 5-12 trocken ohne Stickstoff und in Abbildung 5-13 feucht mit Stickstoff dargestellt. Argon wurde aufgrund des geringen Anteils vernachlässigt.

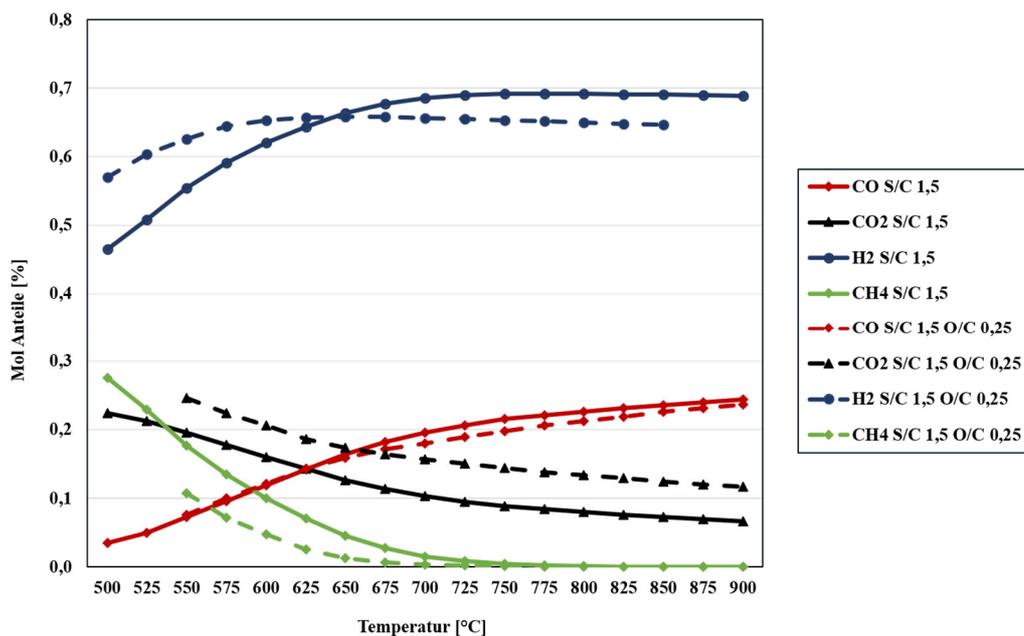


Abbildung 5-12: Berechnung der Produktgaszusammensetzung im Vergleich. SR bei S/C 1,5 trocken und ATR von S/C 1,5 und O/C 0,25 trocken ohne Berücksichtigung von Stickstoff unter Temperaturvariation

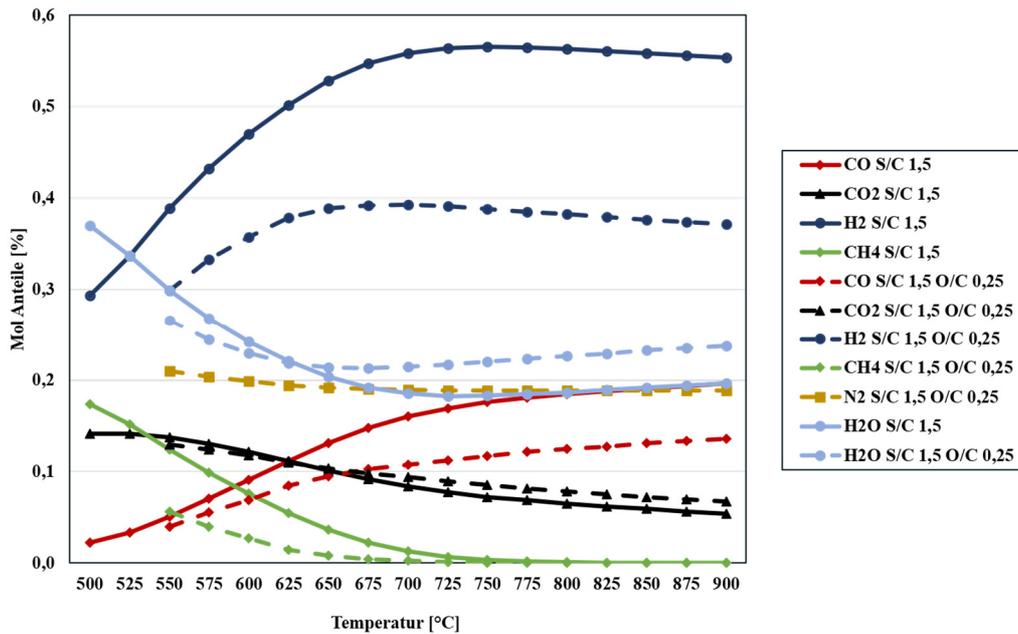


Abbildung 5-13: Berechnung der Produktgaszusammensetzung im Vergleich. SR bei S/C 1,5 feucht und ATR von S/C 1,5 und O/C 0,25 feucht unter Berücksichtigung von Stickstoff unter Temperaturvariation

Abbildung 5-14 und Abbildung 5-15 zeigen dieselben Berechnungen mit einem S/C von 4,5.

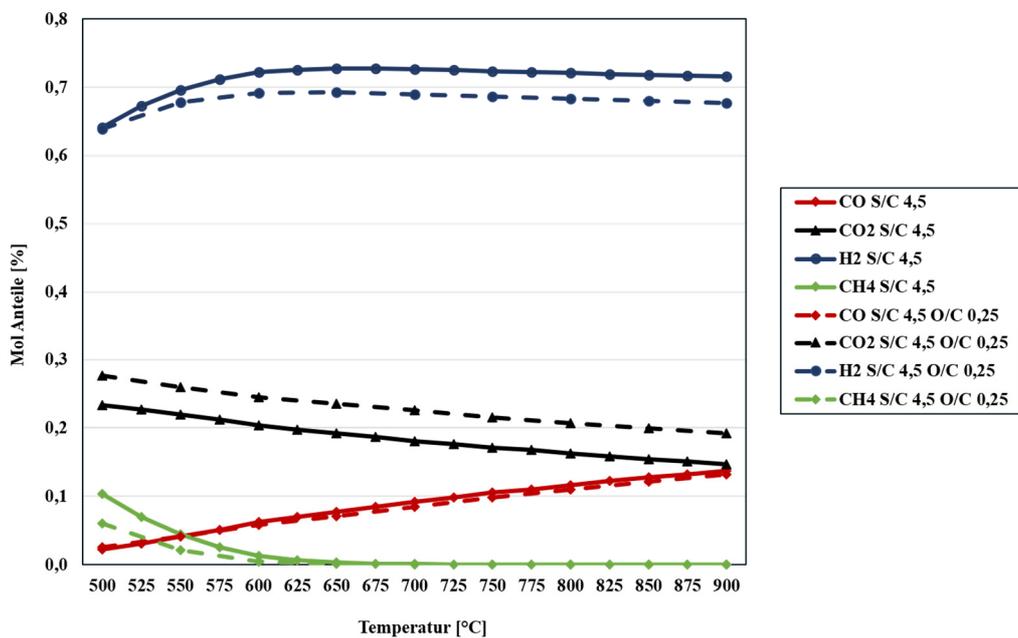


Abbildung 5-14: Berechnung der Produktgaszusammensetzung im Vergleich. SR bei S/C 4,5 trocken und ATR von S/C 4,5 und O/C 0,25 trocken ohne Berücksichtigung von Stickstoff unter Temperaturvariation

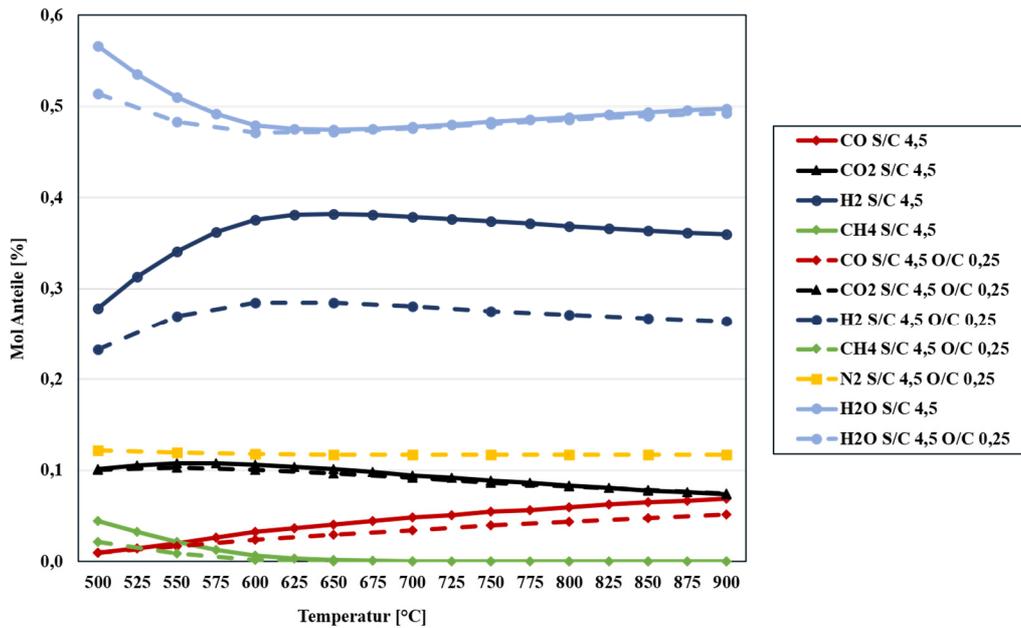


Abbildung 5-15: Berechnung der Produktgaszusammensetzung im Vergleich. SR bei S/C 1,5 feucht und ATR von S/C 1,5 und O/C 0,25 feucht unter Berücksichtigung von Stickstoff unter Temperaturvariation

Durch die Zugabe von Luft sinkt der Wasserstoffgewinn, während der CO_2 Anteil steigt. Die Auswirkung auf den LHV ist in Abbildung 5-16 dargestellt.

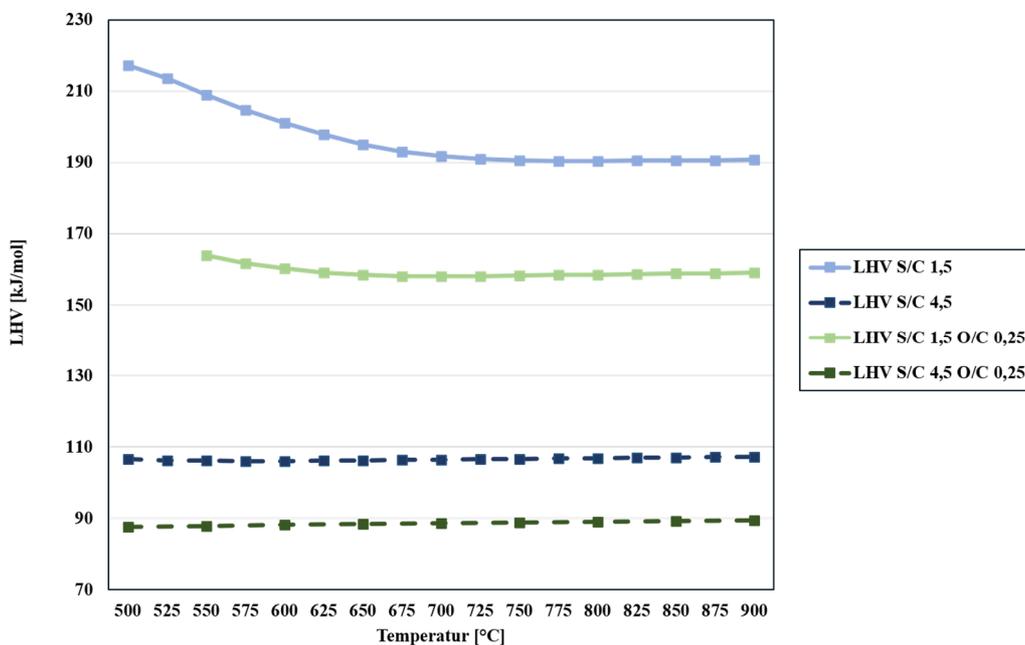


Abbildung 5-16: Berechnung des LHV [kJ/mol] der Produktgaszusammensetzung bei SR mit S/C 1,5 und 4,5 sowie bei ATR mit S/C 1,5 und 4,5 und O/C 0,25 unter Temperaturvariation

Ein Beimengen von Wasser und Sauerstoff bzw. Luft führt zwar zur Reduktion des LHV im Produktgas, reduziert allerdings auch den LHV Wert des eingebrachten Brennstoffs. Durch eine Erhöhung des Wassergehalts im Ethanol, sinkt der Ethanol Anteil und damit der Heizwert. Zur Analyse wurde der Reformierwirkungsgrad herangezogen und in Abbildung 5-18 dargestellt.

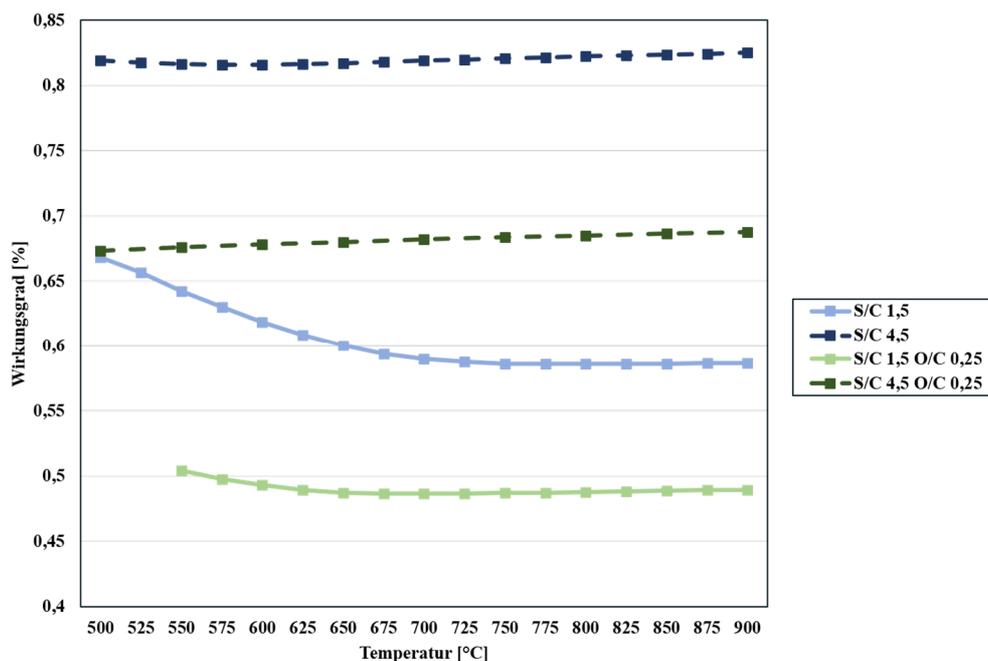


Abbildung 5-17: Berechnung des Reformers Wirkungsgrades LHV [kJ/mol] der Produktgaszusammensetzung bei SR von S/C 1,5 und 4,5 sowie bei ATR von S/C 1,5 und 4,5 und O/C 0,25 unter Temperaturvariation

Die Reformers-Wirkungsgrad-Analyse deutet darauf hin, einen hohen Wasseranteil in das System einzubringen. Dieser berücksichtigt jedoch nicht die Wärme, welche zum Erreichen der Betriebspunkte nötig ist. Der Betriebspunkt des Reformers und auch die Menge an Wasser, die ins System eingebracht werden können, sind daher stark davon abhängig, wieviel Wärme im System vorhanden ist. Daher muss im nächsten Schritt die Abwärme des SOFC-Brennstoffzellen-Stacks bestimmt werden.

5.2 SOFC-Brennstoffzellen-Stack

5.2.1 Auswertung und Vergleich der Brennstoffzellen-Stack Messungen

Analog dem Reformer Modell, wurde auch das Brennstoffzellen-Stack-Modell auf seine Richtigkeit geprüft. Dazu wurde das Testprogramm aus 4.2.2 mit dem Simulationsmodell berechnet. Für jede der drei Reformatgaszusammensetzungen am Eingang der Anode des Brennstoffzellen-Stacks wurde die Brennstoffausnutzung variiert. Die resultierende Zellspannung wurde als Vergleichskriterium gewählt. Berechnungsrelevante Betriebsparameter werden in der Tabelle 5-2 dargestellt.

Tabelle 5-2: Parameter Set für die Brennstoffzellen-Stack Simulation

Aktive Zell Fläche	0,0144 m ²
Zellen pro Stack	75
Pre-exponentieller Faktor für ASR	1.7764E-05 Ohm cm ²
Aktivierungsenergie für ASR	1.0447E+04 J mol ⁻¹
Anoden Einlass Temperatur	670 °C
Anoden Auslass Temperatur	750 °C
Kathoden Einlass Temperatur	670 °C
Kathoden Auslass Temperatur	750 °C
Stack Brennstoffausnutzung	44 bis 80%
Stack elektrische Leistung	1550 bis 1605 W

Abbildung 5-18 zeigt die Untersuchung von Ref1, einer Reformatgas Zusammensetzung aus der Dampfreformierung von Methan bei 600 °C Reformertemperatur unter Variation der Brennstoffausnutzung. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen sind als durchgängige-, die berechneten Werte als gepunktete Linie dargestellt.

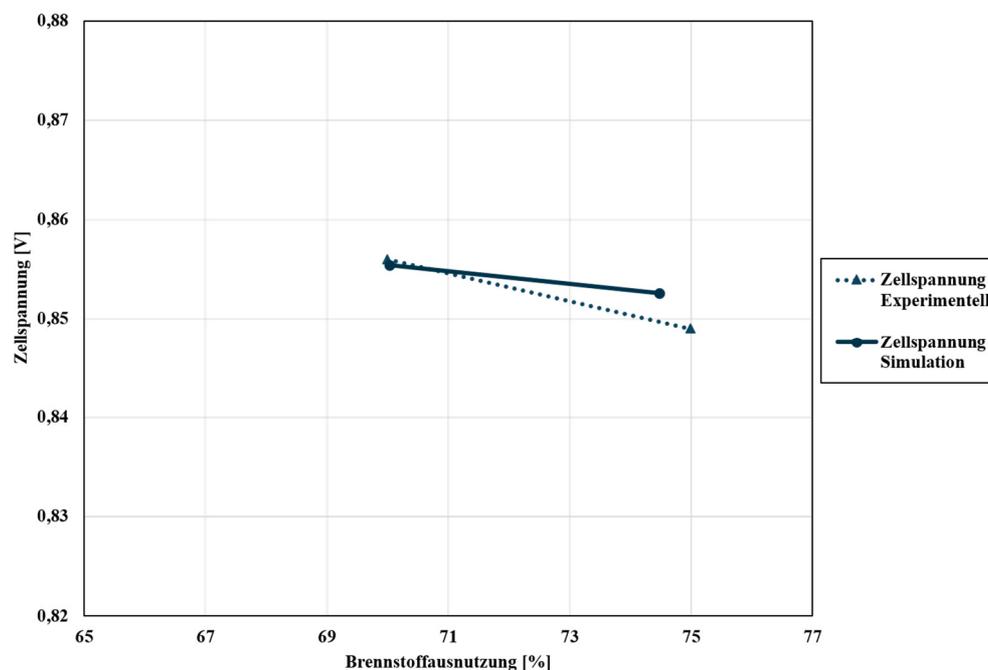


Abbildung 5-18: Brennstoffzellen-Stack Betrieb unter Variation der Brennstoffausnutzung für die Anodeneingangszusammensetzung Ref1

Bei einer Brennstoffausnutzung von 70 % zeigt die Messung und die Simulation jeweils eine Spannung von 0,855 V an der Zelle. Mit steigender Brennstoffausnutzung sinkt die

Zellspannung, da die durchschnittliche Wasserstoffkonzentration an der Zelle sinkt, während die Wasserdampfkonzentration steigt. Damit sinken die Nernstspannung und dementsprechend auch die Zellspannung. Das Verhalten zeigt sich einheitlich, unabhängig von den untersuchten Eingangszusammensetzungen. Der Verlauf für Ref2 und Ref3 wird in Abbildung 5-19 und 5-20 gezeigt.

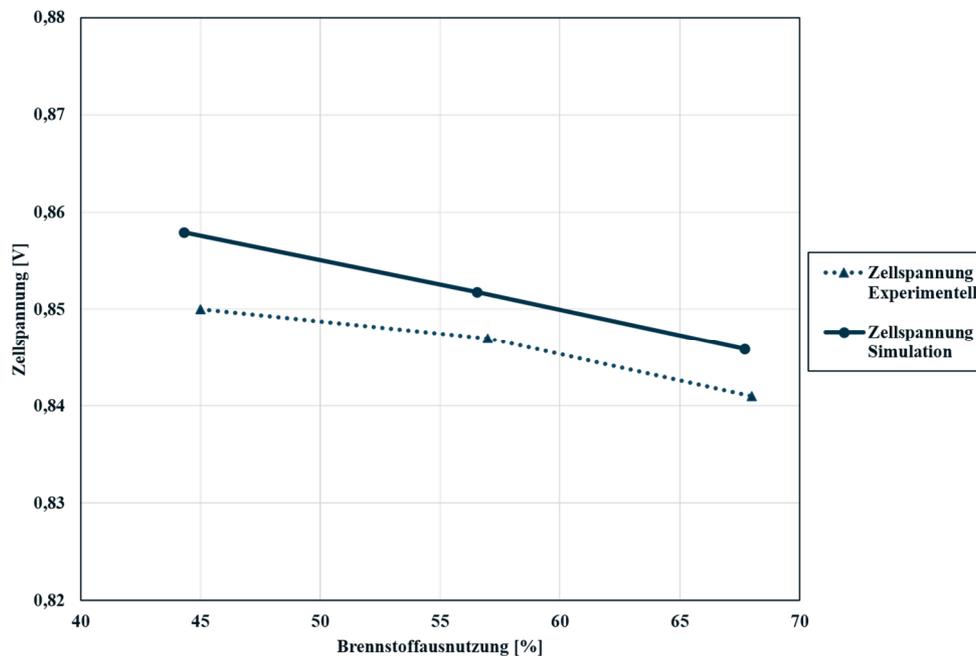


Abbildung 5-19: Brennstoffzellen-Stack Betrieb unter Variation der Brennstoffausnutzung für die Anodeneingangszusammensetzung Ref2

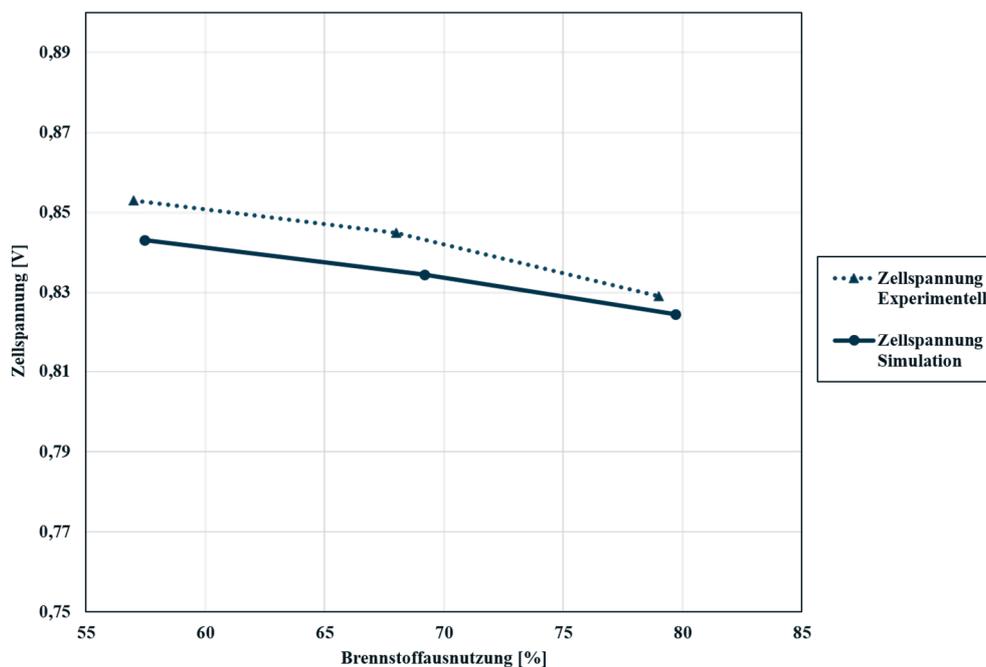


Abbildung 5-20: Brennstoffzellen-Stack Betrieb unter Variation der Brennstoffausnutzung für die Anodeneingangszusammensetzung Ref3

5.3 SOFC System

5.3.1 Single Path Architektur

Der große Vorteil der, als Basis System betrachteten, Single Path Architektur (siehe Abb. 2-10), ist der simpel gehaltene Aufbau, in dem nur unverzichtbare Komponenten und Prozesse angewandt werden. Mit dieser Architektur können die Einflüsse der Betriebsparameter erklärt werden. Zusätzlich werden die Ergebnisse als Benchmark für weitere Architekturen mit höherem Komplexitätsgrad, wie die mit Anodenabgasrezirkulation, herangezogen. Diese wird in 5.3.2 analysiert und bewertet.

Tabelle 5-3: Parameter Set Brennstoffzellen-System Simulation für die *Single Path* Architektur

Zielleistung	5 kW
Anzahl der Stacks im System	4
Stack Einlass Temperatur	670 °C
Stack Auslass Temperatur	775 °C
Reformer	Dampfreformierung
Reformer Temperatur	550 - 750 °C
S/C Verhältnis	1,5 - 4,5
Stack Brennstoffausnutzung	60 - 80 %

Wie bereits zuvor erläutert, ist die Systemeffizienz hauptsächlich durch die Zellspannung, die Brennstoffausnutzung und die Gebläseleistung beeinflusst. Die Simulation der *Single Path* Architektur wurde mit den Parametern in Tabelle 5-3 durchgeführt. In den Abbildung 5-21 bis 5-25 werden die Ergebnisse dargestellt.

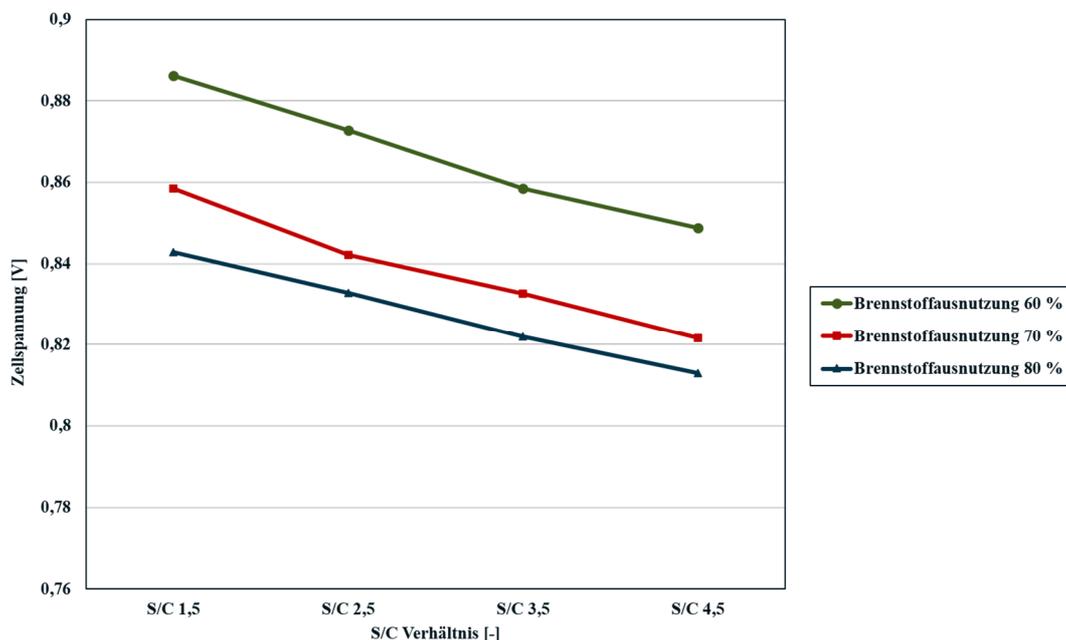


Abbildung 5-21: Zellspannungsverlauf in Abhängigkeit des S/C Verhältnisses am Reformer bei verschiedenen Brennstoffausnutzungen

Analog zur Brennstoffausnutzung beeinflusst das S/C Verhältnis die Nernst- und damit die Zellspannung. Bei einer Steigerung des S/C Verhältnisses und der dementsprechenden Steigerung des Wassergehalts sinkt die Zellspannung aufgrund des höheren Partialdrucks des Wassers. Abbildung 5-21 zeigt den Zellspannungsverlauf am Brennstoffzellen-Stack in Abhängigkeit des S/C Verhältnisses am Reformer bei einer Brennstoffausnutzung von 60 bis 80 %.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Austrittstemperatur am Reformier auf die Zellspannung untersucht. Diese Temperatur definiert die Reformiergas-Zusammensetzung. Wie Abbildung 5-7 bereits zeigte, steigt die Wasserstoffausbeute mit der Temperatur bis 750 °C am Reformier. Abbildung 5-22 zeigt, dass die Zellspannung mit steigender Reformierertemperatur aufgrund des höheren Wasserstoffanteils zunimmt.

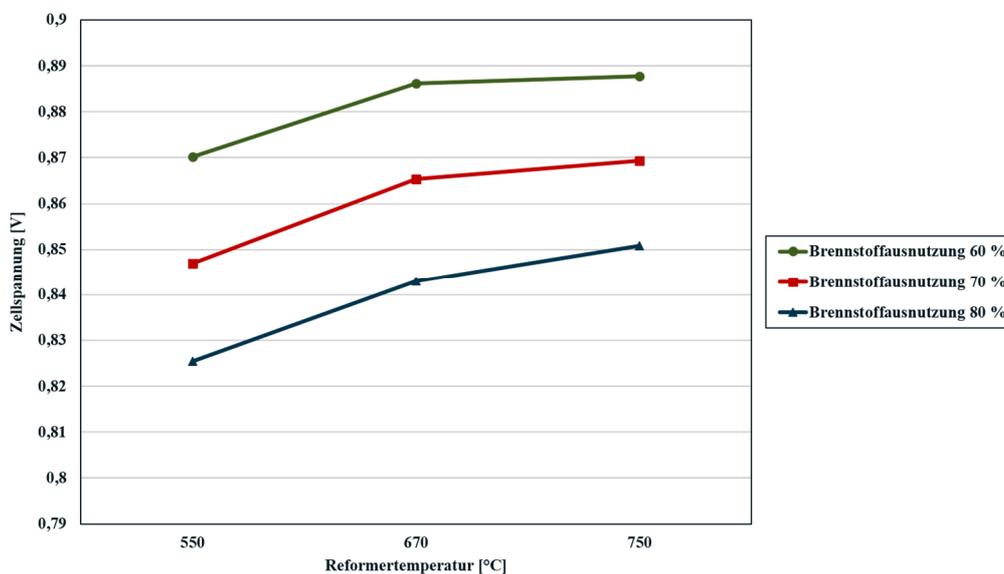


Abbildung 5-22: Zellspannungsverlauf in Abhängigkeit der Reformier Temperatur bei verschiedenen Brennstoffausnutzungen

Eine niedrige Temperatur am Reformier führt wie Abbildung 5-7 bereits zeigte, zu geringer Wasserstoffausbeute im Reformier. In diesem Bereich beinhaltet das Reformiergas zirka 15 mol-% Methan, welches bei Kontakt mit dem Katalysator auf der Anode des Brennstoffzellen-Stacks mit dem überschüssigen Wasser reagiert und intern dampfreformiert wird. Da die Reaktion endotherm ist wird der Stack gekühlt und die Gebläse Leistung des Systems kann reduziert werden. Das Verhalten der Gebläseleistung bei verschiedenen Reformierertemperaturen und Brennstoffausnutzungen wird in Abbildung 5-23 dargestellt.

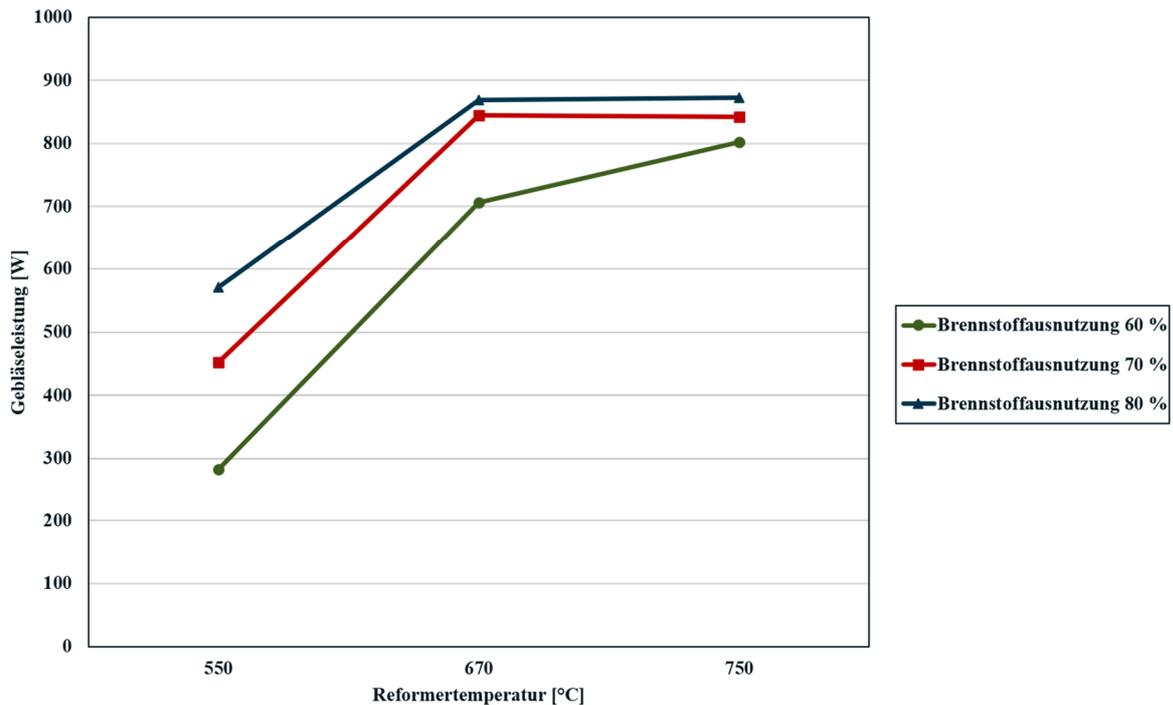


Abbildung 5-23: Gebläseleistung über Reformertemperatur für verschiedene Brennstoffausnutzungen.

Die Gebläseleistung beeinflusst direkt den Systemwirkungsgrad. Bei Reformertemperaturen um die 550 °C können daher auch für eine *Single Path* Architektur hohe Wirkungsgrade erreicht werden. Bei steigender Temperatur am Stack sinkt somit die Systemeffizienz für alle Brennstoffausnutzungen. Bei einer Brennstoffausnutzung von 80 % kann ein Systemwirkungsgrad von 58 % erreicht werden. Abbildung 5-24 zeigt den Vergleich von Systemeffizienzen bei verschiedenen Reformertemperaturen und Brennstoffausnutzungen.

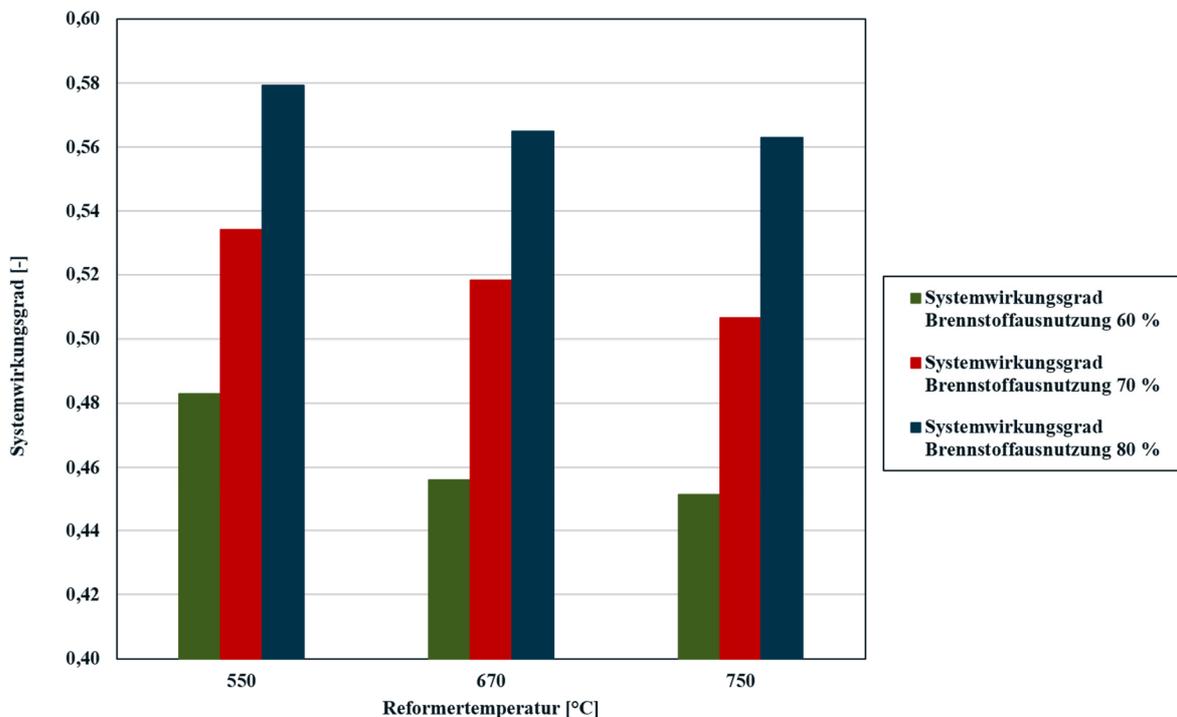


Abbildung 5-24: Systemwirkungsgrad der Single Path Architektur über der Reformertemperatur bei S/C 1,5

5.3.2 Architektur mit Anodenabgasrezirkulation

Nach der Analyse der *Single Path* Architektur, wird diese um ein Rezirkulationsgebläse erweitert. Die Betriebsparameter der Systemuntersuchungen sind in Tabelle 5-4 dargestellt.

Tabelle 5-4: Parameter Set Brennstoffzellen-System Simulation für eine Architektur mit Anodenabgasrezirkulation

Zielleistung	5 kW
Anzahl der Stacks im System	4
Art der Reformierung	Dampfreformierung
Isentropischer Wirkungsgrad Rezirkulationsgebläse	60 %
Mechanischer Wirkungsgrad Rezirkulationsgebläse	50 %
Elektrischer Wirkungsgrad Rezirkulationsgebläse	90 %
Wärmeverlust	adiabat
Rezirkulationsrate	0,5 - 0,8
Stack Brennstoffausnutzung	60 - 80 %

Variiert wurde in der Simulation die Brennstoffausnutzung am Brennstoffzellen-Stack und die Rezirkulationsrate des Anodenabgases. Eine Mindestrezirkulation von 50 % ist nötig, um für die Reformierung genug Wasserdampf bereitzustellen um das S/C Verhältnis von 1,5 und somit einen rußfreien Betrieb zu gewährleisten. Die Auswirkungen von verschiedenen Rezirkulationsraten auf die Zellspannung, die Leistungsanforderungen des Rezirkulationsgebläses und auf den Systemwirkungsgrad wurden näher untersucht.

Abbildung 5-25 zeigt die Auswirkung der Rezirkulation auf die Zellspannung. Die steigende Rezirkulationsrate von 0,5 – 0,8 führt zu einem Absenken der Zellspannung um 6 mV. Durch eine erhöhte Rezirkulationsrate wird das Reformat am Eingang des Brennstoffzellen-Stacks zusätzlich mit Wasserdampf und Kohlendioxid angereichert und führt daher zu einer Verringerung der Nernstspannung und der Zellspannung.

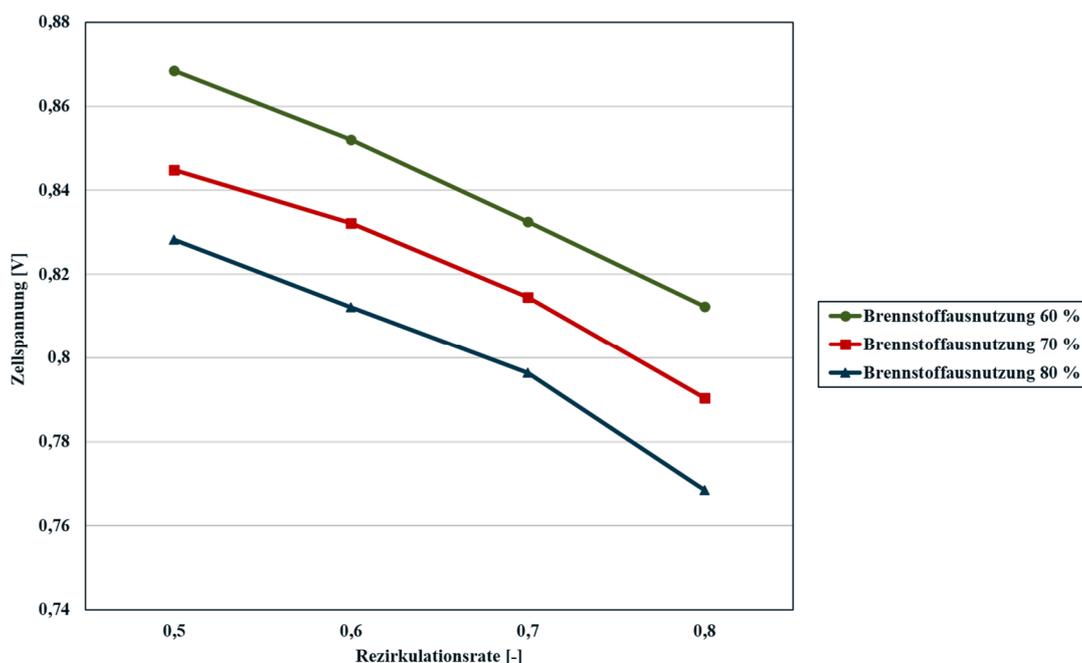


Abbildung 5-25: Zellspannungsverlauf in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate bei verschiedenen Brennstoffausnutzungen

In Abbildung 5-26 ist die Gebläseleistung des Rezirkulationsgebläses dargestellt. Die Gebläseleistung steigt mit der Erhöhung des Durchsatzes und dem resultierenden Druckverlust. Bei höherer Brennstoffausnutzung steigt der elektrochemische Umsatz im Brennstoffzellen-Stack und damit die freiwerdende Wärme. Um vorgegebenen Temperaturfenster zu bleiben, muss der zugeführte Luftmassenstrom erhöht werden.

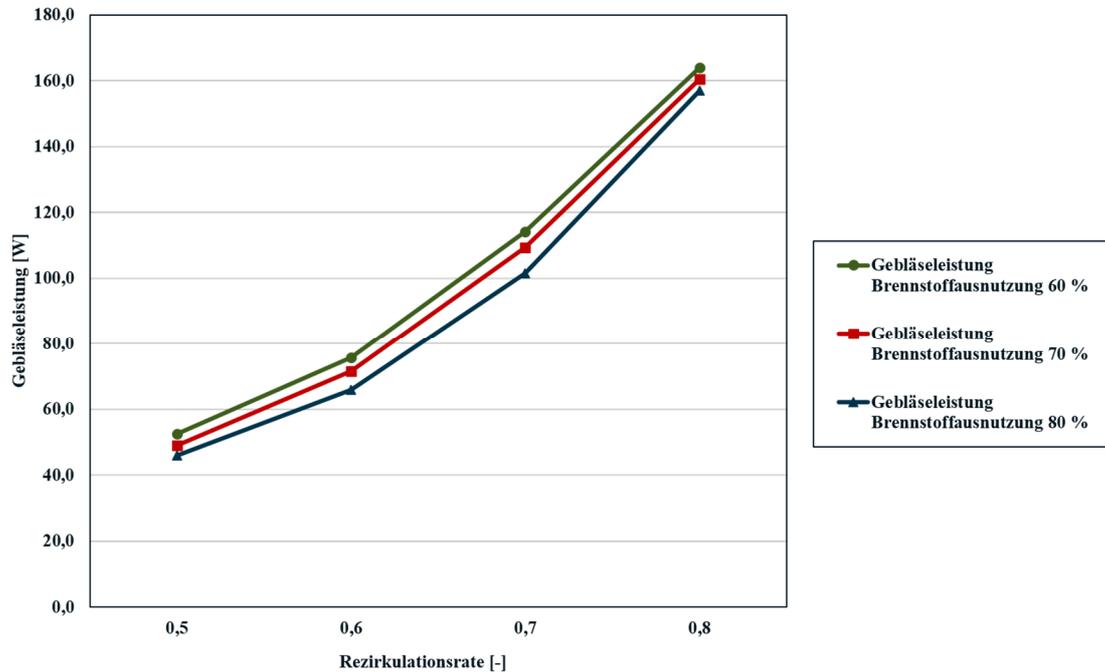


Abbildung 5-26: Verlauf der Gebläseleistung in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate bei verschiedenen Brennstoffausnutzungen

Obwohl durch die steigende Rezirkulationsrate, die Zellspannung sinkt und die Gebläseleistung steigt, kann der Systemwirkungsgrad durch eine Anodenabgasrezirkulation steigen.

Durch die Erhöhung der Rezirkulationsrate steigt die Brennstoffausnutzung im System, wodurch auch die Systemleistung bei gleichbleibendem Brennstoffverbrauch steigen kann. In Abbildung 5-27 sind die Systemwirkungsgrade für verschiedene Brennstoffausnutzungen am Brennstoffzellen-Stack über die Rezirkulationsrate dargestellt. Bei einer Brennstoffausnutzung von 60 % bei steigender Rezirkulationsrate kann ein Anstieg des Systemwirkungsgrades beobachtet werden. Im Kontrast dazu, steht ein abfallender Systemwirkungsgrad bei einer Brennstoffausnutzung von 80 % bei steigender Rezirkulationsrate. Um den Systemwirkungsgrad zu maximieren ist daher eine möglichst niedrige Rezirkulationsrate, limitiert durch den Wasserbedarf der Reformierung, bei möglichst hoher Brennstoffausnutzung im Brennstoffzellen-Stack anzustreben.

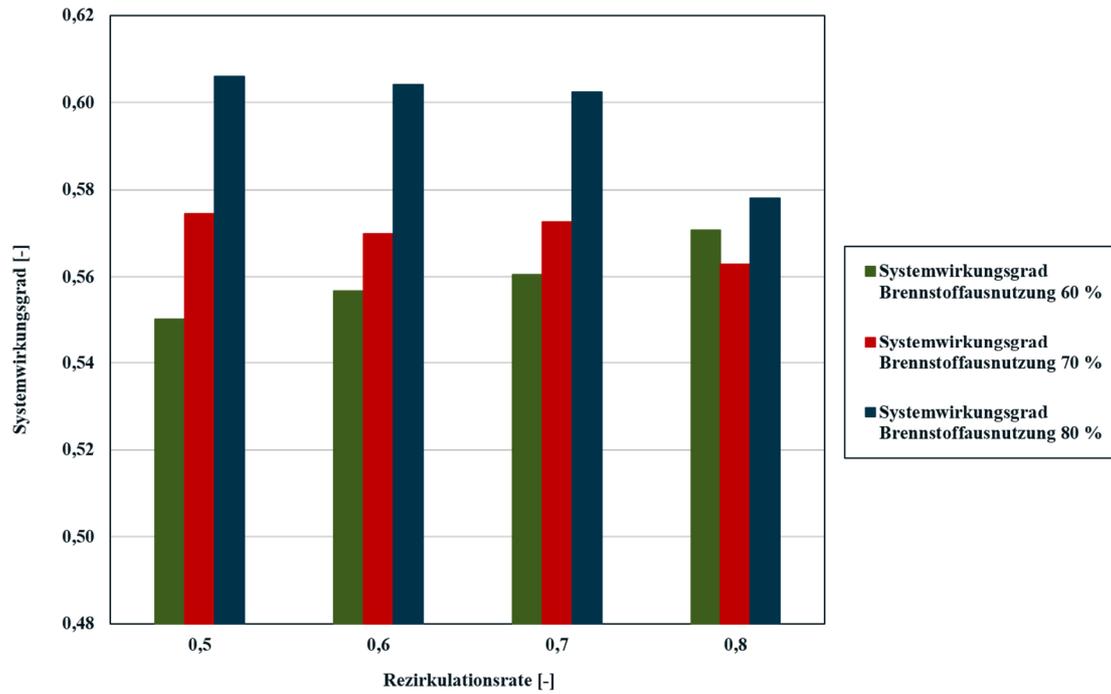


Abbildung 5-27: Systemwirkungsgrad der Architektur in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate bei verschiedenen Brennstoffausnutzungen

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die durchgeführten Untersuchungen liefern folgende Zusammenhänge:

- Mit einem Ethanol-betriebenen SOFC Range Extender ist es bereits mit vereinfachter *Single Path* Architektur technisch machbar, elektrische Wirkungsgrade 53 – 58 % unter folgenden Voraussetzungen zu erreichen:
 - Die Reformierung erfolgt als reine Dampfreformierung (SR)
 - Die Brennstoffausnutzung am Stack > 70 % ist
 - Die externe Reformierung erfolgt bei niedrigen Temperaturen, um eine höhere interne Reformierung im Brennstoffzellen-Stack zu ermöglichen. Damit wird die Wärme, die bei der elektrochemischen Reaktion entsteht direkt für die interne Dampfreformierung genutzt und Luftgebläseleistung für die Brennstoffzellen-Stack Kühlung reduziert
 - Die Abwärmen im System werden mittels Wärmetauscher Netzwerk vollständig ausgenutzt
 - Das System wird stationär betrieben
- Die simulativen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Wasserstoffausbeute bei SR mit steigendem Wasseranteil bis zu einem S/C von 4,5 steigt. Dies erweist sich allerdings am Brennstoffzellen-Stack als nachteilig, weil der dadurch erhöhte Wasserdampfanteil im Reformat zu hohen Partialdrücken des Wassers an der Zelle führt und dementsprechend die Zellspannung senkt. Ein S/C Verhältnis von 1,5 hat sich daher als optimaler Betriebspunkt im System erwiesen, weil damit die Rußbildung vermieden und die Zellspannung am Stack je nach Reformertemperatur zwischen 0,84 und 0,87 V hochgehalten werden kann.
- Die Brennstoffausnutzung am Brennstoffzellen-Stack hat großen Einfluss auf den elektrischen Wirkungsgrad. Der Maximalwert ist von Zell- und Stack Technologie und Hersteller unterschiedlich. Während den experimentellen Untersuchungen konnte eine Brennstoffausnutzung von 80 % nachgewiesen werden. Generell führt eine hohe Brennstoffausnutzung immer zu hohen Wirkungsgraden.
- Die komplexere Architektur mit Anodenabgasrezirkulation hat gezeigt, dass eine Rezirkulation zu höheren Systemeffizienzen gegenüber der *Single Path* Architektur führen kann. Die Rezirkulation führt zu einer Erhöhung der Brennstoffausnutzung im System, weil das im Brennstoffzellen-Stack nicht elektrochemisch umgewandelte Synthesegas wiederverwendet wird.
- Die höchsten Systemwirkungsgrade werden bei hoher Brennstoffausnutzung am Brennstoffzellen-Stack und niedrigen Rezirkulationsraten erreicht.
- Um eine rußfreie Ethanol-Dampf-Reformierung zu gewährleisten, muss bei einer Brennstoffausnutzung von 80 % zumindest eine Rezirkulationsrate von 50 % angestrebt werden.
- Die Architektur mit Anodenabgasrezirkulation erreicht einen elektrischen Wirkungsgrad von 60,6 % und liegt damit 2,6 % über der maximal möglichen elektrischen Systemeffizienz des *Single Path* Systems.
- Für aussagekräftige Angaben ist die Integration des Wärmemanagements unbedingt notwendig. Dabei sind vor allem zur Verbesserung der Simulation Untersuchungen an folgenden Stellen notwendig:

- Bestimmung und Berücksichtigung der Wärmeverluste
 - Wärmeübergang Oxidationskatalysator auf Reformier und Verdampfer
 - Temperatur und Druckdifferenz des Rezirkulationsgebläses ΔT , Δp
 - Wärmeübergänge zwischen Systemabgas und Kathodenluft
 - Wärmetauscher Anpassung Anodengas zu Kathodengas vor dem Eintritt in die Brennstoffzelle
 - Mögliche Trocknung von Synthesegas nach der Reformierung
 - Mögliche Kühlung und Trocknung des Anodenabgases vor dem Rezirkulationsgebläse
- Eine Durchführung des Wärmemanagements mittels automatisierter Pinch Analyse wäre wünschenswert, um das optimale Wärmetauscher Netzwerk zu definieren. Das könnte zu einer weiteren Wirkungsgradsteigerung führen.
 - Der Einsatz bzw. die technische Machbarkeit einer Strahlpumpe für den Ethanol Betrieb sollte untersucht werden. Der Einsatz würde die Stärken der untersuchten Architekturen vereinen und ein simples System mit hoher Brennstoffausnutzung und dementsprechend hohem Wirkungsgrad hervorbringen.

Aus der Evaluierung der Prüfstandmessungen mit den Simulationsergebnissen können folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

- Die Reformierung von reinem Ethanol ist problemlos möglich.
 - Eine bessere Aufbereitung des Brennstoffs vor der Reformierung kann zu einer höheren Wasserstoffausbeute führen, dabei müssen Parameter wie Kosten oder Bauraum berücksichtigt werden.
- Für eine erste Abschätzung der Temperaturen und Gaszusammensetzungen im System ist diese Simulation sehr zufriedenstellend. Der Großteil der Prüfstandergebnisse stimmt mit der Simulation überein.
- Für genauere Aussagen über das Temperaturverhalten und die damit verbundene Gaszusammensetzung ist ein numerisches Modell notwendig.
- Um die Wärmeübergänge genauer zu bestimmen, wäre eine CFD Simulation notwendig, um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die technische Machbarkeit eines Ethanol-betriebenes SOFC-Systems als Range Extender nachgewiesen wurde, aber weitere Versuche zur Charakterisierung zwingend notwendig sind. Das System hat aber zweifellos vor allem auf dem südamerikanischen Markt das Potenzial, die Reichweite eines Elektrofahrzeuges auf eine umweltschonende Weise zu verlängern. Das SOFC-System kann helfen, die derzeit flächendeckend nicht ausreichende Wasserstoff-Infrastruktur in Märkten außerhalb von Europa zu überbrücken.

Literatur

- [1] A. Christiansen, Niels; Hansen, J B.; Larsen, H H.; Linderoth, Søren; Larsen, Peter Halvor; Hendriksen, Peter Vang; Hagen, “Solid Oxide Fuel Cell Development at Topsoe Fuel Cell A/S and Risø National Laboratory,” *ECS Trans.*, 2007, doi: 10.1149/1.2729070.
- [2] A. Wimmer, “Thermodynamik der Verbrennungsmotoren. Vorlesungsskript.” Technische Universität Graz, 2013.
- [3] C. Hamann and W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [4] C. Heschl, E. Terkovics, M. Peinsipp, and F. Zach, “SOFC-Abwärmenutzung für Gebäude und Industrie. Berichte aus Energie- und Umweltforschung,” 2019. Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, Wien.
- [5] C. Kiesling, “Aufwärmprozess einer Brennstoffzelle. Diplomarbeit,” Technische Universität Graz, 2012.
- [6] C. Rechenauer and E. Achenbach, “Dreidimensionale mathematische Modellierung des stationären und instationären Verhaltens oxidkeramischer Hochtemperatur-Brennstoffzellen.” doi: ISSN 03.
- [7] F. Nagel, “Electricity from wood through the combination of gasification and solid oxide fuel cells Systems analysis and Proof-of-concept. Dissertation,” ETH Zürich, 2008.
- [8] G. Rabenstein and V. Hacker, “Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming , partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis,” vol. 185, pp. 1293–1304, 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.08.010.
- [9] H. Eichlseder and M. Klell, *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik, Erzeugung, Speicherung und Anwendung*, 3.Auflage. Vieweg+Teubner Verlag Wiesbaden, 2012.
- [10] H. Eichlseder, “Thermodynamik. Vorlesungsskript.” Technische Universität Graz, 2013.
- [11] J. T. Pukrushpan, “MODELING AND CONTROL OF FUEL CELL SYSTEMS AND FUEL PROCESSORS. Dissertation,” University of Michigan, 2003.
- [12] J. T. S. Irvine and Paul Connor, *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures*. Springer-Verlag London, 2013.
- [13] K. Lichtenberger, “Masterarbeit Machbarkeitsstudie eines Ethanol-betriebenen Hochtemperaturbrennstoffzellensystems als Range Extender. Masterarbeit,” Montanuniversität Leoben, 2015.
- [14] M. Bieber, “Messmethoden zur Untersuchung der Kohlenstoffablagerung an nickelhaltigen SOFC-Anoden beim Betrieb mit Methan. Dissertation,” Technische Universität München, 2010.

- [15] M. Klell and H. Eichlseder, "Höhere Thermodynamik. Vorlesungsskript." Technische Universität Graz, 2013.
- [16] M. Monsberger, "SOFC-APU FOR MOBILE APPLICATIONS," Graz, 2004.
- [17] P. Metzger, "Ortsaufgelöste Charakterisierung von von Festelektrolyt-Brennstoffzellen. Dissertation," Universität Stuttgart, 2010.
- [18] P. von Böckh and T. Wetzel, *Wärmeübertragung, Grundlagen und Praxis*, 6.Auflage. Karlsruhe: Springer Vieweg Berlin Heidelberg, 2015.
- [19] P. W. Atkins and J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 5.Auflage. Wiley-VCH, 2013.
- [20] R. Zahoransky, H.-J. Allelein, and E. Bollin, *Energietechnik, Systeme zur Energieumwandlung.*, 6.Auflage. Springer Vieweg, 2012.
- [21] S. Gordon and B. j. McBride, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications." Nasa - National Aeronautics and Space Administration, Ohio, pp. 1–28, 1994, [Online]. Available: <http://www.sfu.ca/person/lower/Chem1Text/equilibrium/>.
- [22] S. M. C. Ang, E. S. Fraga, N. P. Brandon, N. J. Samsatli, and D. J. L. Brett, "Fuel cell systems optimisation - Methods and strategies," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 22, pp. 14678–14703, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.08.053.
- [23] V. Lawlor, "Compass - Vehicle Simulation results," Graz, 2017.
- [24] W. Lautenschläger and K. Bibrack, *Taschenbuch der Chemie*, 4.Auflage. Carl Hanser Verlag, 1991.
- [25] W. Sawady, "Erzeugung eines Reformatgases aus flüssigen Kohlenwas- serstoffen für die Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC. Dissertation," Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), 2011.

Anhang

A Realisierung in MATLAB-Simulink

Die Berechnungen wurden als Signal Flussdiagramme im MATLAB Simulink zur Lösung der zuvor beschriebenen Gleichungssysteme integriert. Die erstellten Gleichungssysteme der einzelnen Komponenten und die dazugehörigen Stoffwerte werden dem Programm mittels einer MATLAB-Funktion übergeben. Die Funktion zur Berechnung der Ausgangsgrößen einer Komponente kann aus mehreren Unterfunktionen bestehen. So kann z.B. die Umrechnung der Einheiten, die Berechnung des Druckverlustes oder die Mischung von Gasen in verschiedenen Komponenten eingesetzt werden.

Die Eingangsgrößen jeder Funktion werden in einem MATLAB-Skript definiert, um den Überblick über die Systemberechnung zu erhalten und eine rasche Variation zu ermöglichen. Abbildung A-1 zeigt einen Auszug aus dem MATLAB-Skript, in dem die Eingangsgrößen der Komponenten und des Gesamtsystems definiert und im nächsten Schritt an den Workspace übergeben werden.

```
6      %% General values
7 -    standard_litres=22.414; %[NL/mol]
8 -    Molar_mass_fuel=46.06844; %[g/mol]--> Ethanol
9 -    Molar_mass_water=18; %[g/mol]
10 -   mass_fraction_ethanol_content_fuel=0.94; %[mass-%] if water blended
11 -   mass_fraction_water_content_fuel=1-mass_fraction_ethanol_content_fuel; %[mass-%]
12
13
14     %% Define Input Paramenters
15     %% Cathode Air IN
16 -   T_Cathode_Air_IN=273.15+60; %[K]
17 -   p_Cathode_Air_IN=1.33*10^5; %[Pa]
18 -   Vflow_Cathode_Air_IN=35000; %[NL/h]
19
20     %% Fuel IN
21 -   T_Fuel_IN=273.15+25; %[K]
22 -   p_Fuel_IN=1.33*10^5; %[Pa]
23 -   mflow_Fuel_IN=859; %[g/h]
24
25     %% Reformer Air
26 -   T_Reformer_Air_IN=273.15+60; %[K]
27 -   p_Reformer_Air_IN=1.33*10^5; %[Pa]
28 -   Vflow_Reformer_Air_IN=1000; %[NL/h]
```

Abbildung A-1

Damit sind alle Werte, die zur Berechnung benötigt werden, in das Programm eingespeist. Die Komponentenberechnung kann direkt in MATLAB ausgeführt und die Ausgangsgrößen der jeweiligen Komponente bestimmt werden. Um die Komponenten zu Subsystemen bzw. zu einem Gesamtsystem zu verschalten, wurde der Ansatz einer Simulink-Darstellung und -Verschaltung gewählt. Damit können bereits bestehende Komponentenberechnungen eingebunden werden. In Abbildung A-2 sind der Ablauf des Programms und die Beschreibung der Arbeitsschritte, die in der funktionalen MATLAB-Programmierung und die in der objektorientierten Simulink-Programmierung ablaufen, abgebildet.

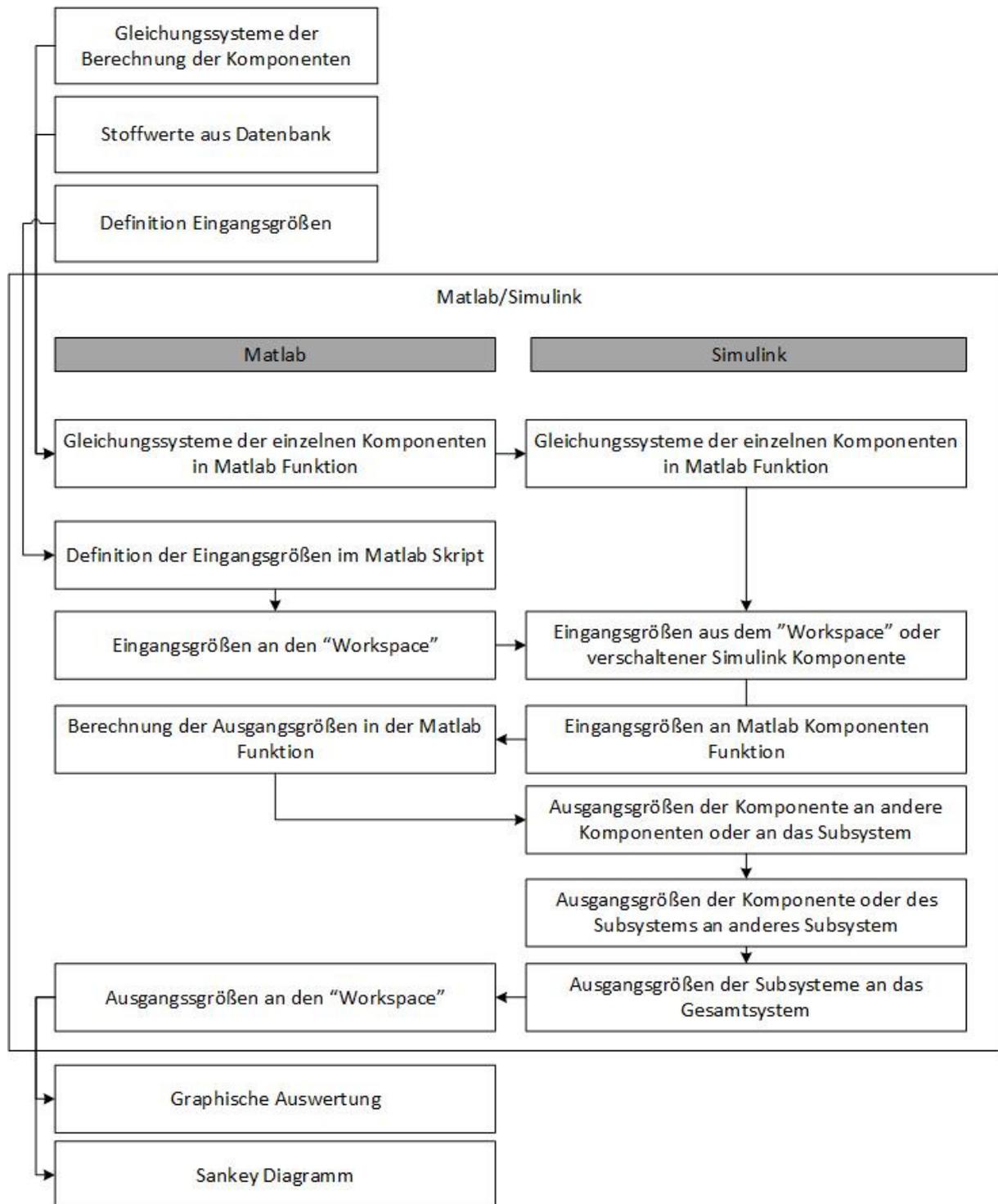


Abbildung A-2: Ablaufdiagramm der Berechnung des Gesamtsystems in MATLAB-Simulink

Die Übergabe der Berechnungsfunktion aus MATLAB in Simulink erfolgt anhand des Simulink-Blocks „Interpreted Matlab Function“ aus der Simulink-Bibliothek. Abbildung A-3 zeigt den Aufbau der Stack-Komponente und wie die Eingangsgrößen an die MATLAB-Funktion der Stack-Berechnung nach Simulink übertragen werden.

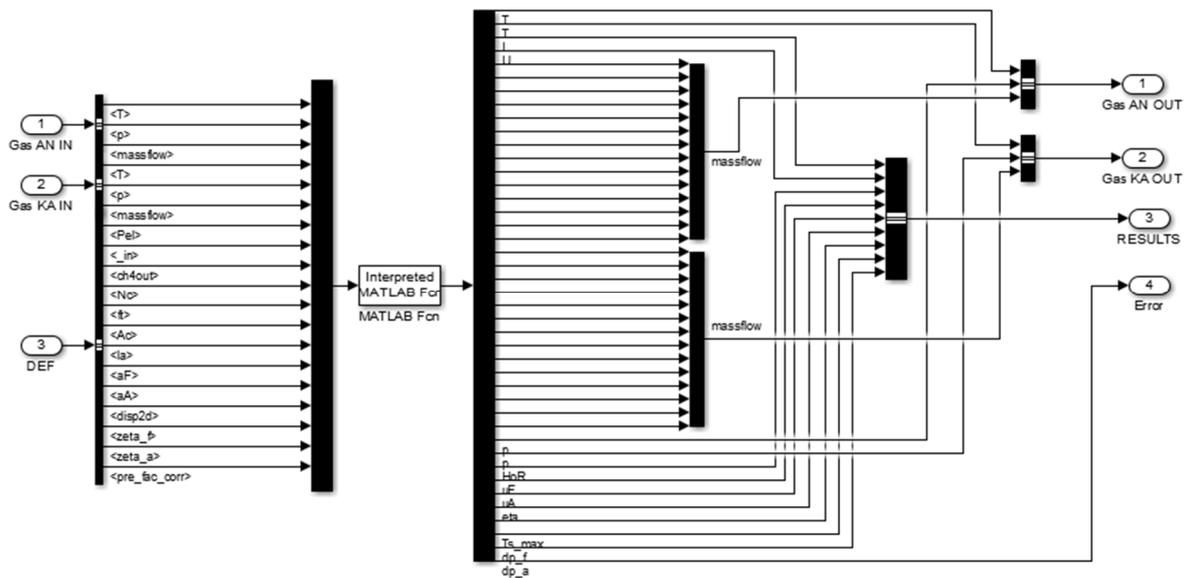


Abbildung A-3: Übergabe der MATLAB-Funktion in Simulink

Die Berechnung der Ausgangsgrößen erfolgt in MATLAB, nachdem die Eingangsgrößen in Simulink von anderen verschalteten Komponenten oder aus dem Workspace direkt an die MATLAB-Funktion übergeben wurden. Abbildung A-4 zeigt die Verbindung zwischen der MATLAB-Funktion und dem Simulink-Modellen.

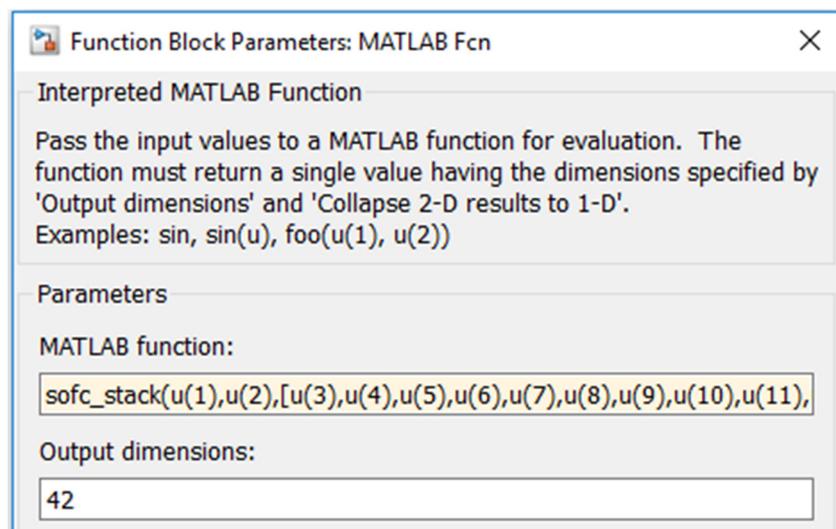


Abbildung A-4: Übergabe der Eingangsgrößen aus Simulink zur MATLAB-Funktion

In Simulink werden die Komponenten miteinander verschalten und eine Systemsimulation aufgebaut. Gleichzeitig werden die verschalteten Komponenten zu Subsystemen „geclustert“, um den Überblick zu behalten. Somit ist es möglich, die Simulation so darzustellen, dass das Flussdiagramm bzw. der mechanische Aufbau des Systems nachvollziehbar sind.

Abbildung A-5 zeigt die Gesamtsystems simulation auf der obersten Ebene. Sie besteht aus den Subsystemen der Medienversorgung, der Gasaufbereitung, des Stack-Moduls und den Verschaltungen durch die Rückführung des Stack-Abgases, das in der Gasaufbereitung zum Wärmeaustausch genutzt wird, sowie die teilweise Rezirkulation des Anodenabgases zur Gasaufbereitungseinheit.

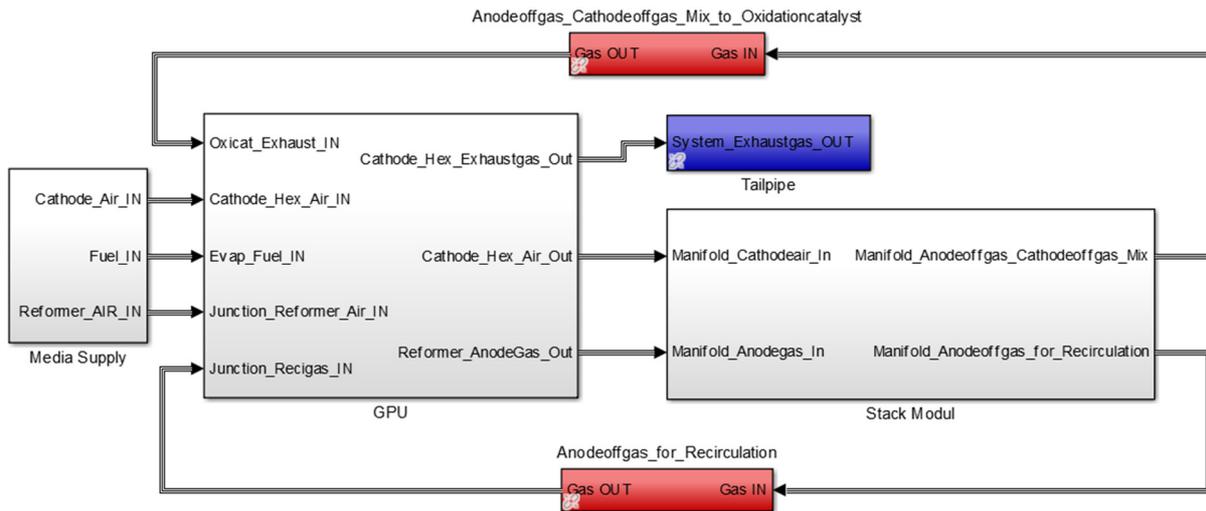


Abbildung A-5: Subsysteme zur Gesamtsystemsimulation verschalten

Das Subsystem der Gasaufbereitung besteht weiter aus den Subsystemen der Anoden-, Kathoden- sowie der Abgaslinie. In der Anodenlinie wird die Berechnung des Teilsystems Verdampfer und des Teilsystems Reformierung durchgeführt. In der Abgaslinie wird das überflüssige Anodenabgas durch Zugabe des Kathodenabgases vollständig nachverbrannt. In der Kathodenlinie wird der Wärmeaustausch zwischen frischer Kathodenluft und dem nachverbrannten Abgas betrachtet. Abbildung A-6 zeigt die Subsysteme der Gasaufbereitung.

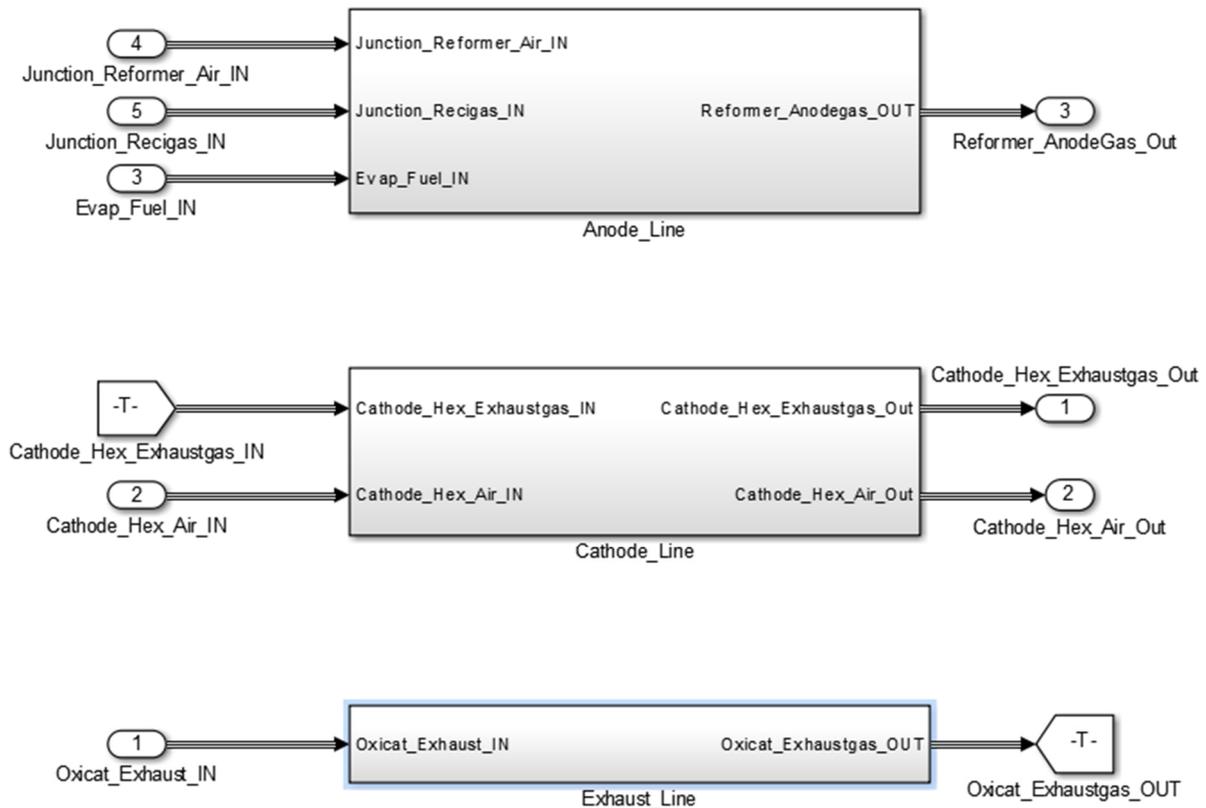


Abbildung A-6: Subsysteme der Gasaufbereitungseinheit

Die Berechnung des Teilsystems Brennstoffzellen-Stack findet im Subsystem Stack-Modul statt. Hier werden mehrere Stacks mit wärmeaustauschenden Verteilern verschalten. Der Aufbau des Stack-Moduls ist in Abbildung A-7 zu sehen.

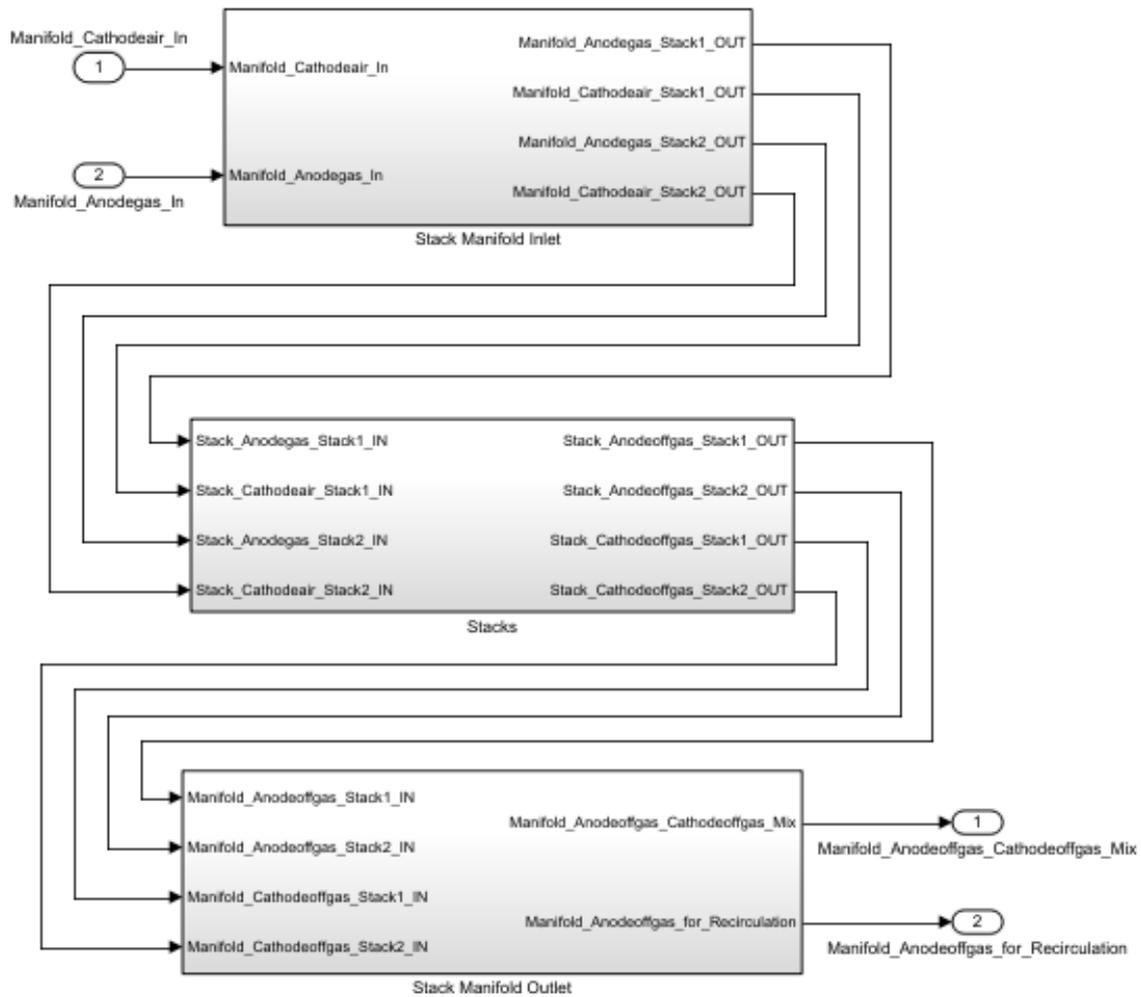


Abbildung A-7: Subsystem des Stack-Moduls

Nachdem die Schleifenberechnungen des Gesamtsystems abgeschlossen sind, werden die Ausgangsgrößen an den Workspace in MATLAB übergeben und zur weiteren Verarbeitung und Darstellung abgespeichert.

B Leistungsberechnung SOFC Range Extender System

Das SOFC Range Extender System erweitert die Reichweite eines batteriebetriebenen Lieferfahrzeuges. Um die Größe des SOFC-Systems zu bestimmen, wurde eine simulative Analyse des Zielfahrzeuges und des batterieelektrischen Antriebskonzepts mit Range Extender Unterstützung durchgeführt. Die geforderte Leistung des Range Extenders und dementsprechend des SOFC-Systems dient als Grundlage der weiteren Architektur Analysen. Zur Auslegung der Leistung und der durchschnittlich geforderten elektrischen Energie wurden zwei Fahrzyklen von Zustellfahrzeugen herangezogen. Tabelle B-1 beschreibt die Fahrzeug- und Antriebsstrang Spezifikationen des rein batterieelektrischen Fahrzeugs.

Tabelle B-1: Spezifikationen des Zielfahrzeuges und dessen batterieelektrischen Antriebsstrangs [23]

General	Vehicle	Nissa e-NV200	
	Model Year	2015	
	Vehicle Class	BEV Van	
	Engine Description	PM AC Synchronous	
	Transmission Description	Single ratio trans.	
	Drivetrain Description	FWD	
Vehicle Data	Total Length	4560	mm
	Total Width	2011	mm
	Total Height	1858	mm
	Wheelbase	2725	mm
	Curb Weight	1542	kg
	Gross Weight	2220	kg
	Weight distribution	0,93	FA / RA
Veh. Resistance Parameters	Frontal Area	2,73	m ²
	Drag coefficient	0,31	-
	Driving Resistan coef. A	177,3	N
	Driving Resistan coef. B	0,16	N/kmh
	Driving Resistan coef. C	0,0456	N/kmh ²
	Reference Vehicle Mass	1644,3	kg
PT & Wheels	Transmission Ratio	9,301	-
	Tire Size	185/65 R15	
	Dynamic Rolling Radius	302	mm
EM	EM Peak Power	80	kW
	EM Max Speed	10500	rpm
	EM Max Torque	254	Nm
Battery	Number of Cells	192	-
	Battery Idle Voltage	360	V
	Storage Capacity	24	kWh
	Max DC/DC Converter Power	50	kWh

Tabelle B-2: Gewichtsvariationen in Abhängigkeit der Antriebsstrangkonfiguration [23]

		Test weight [kg]	Comment
Battery alone	empty	1542	Curb weight
Battery alone	full	2220	Gross weight
Batt. + SOFC	empty	1682	Curb + 100kg SOFC + 40kg Fuel tank
Batt. + SOFC	full	2220	Gross weight

Tabelle B-2 zeigt die Gewichtsvariation basierend aus der Antriebsstrangkonfiguration für das besetzte und das leere Fahrzeug, als Kraftstoff wird unverdünntes Ethanol mit einem Heizwert von 26,8 MJ/kg eingesetzt. Abbildung B-1 zeigt den damit vollständig vorhandenen, elektrischen Energiespeicher des Fahrzeugs von 154 kWh mit einem 40 l Ethanol Tank unter der Annahme, dass das SOFC-System einen elektrischen Wirkungsgrad von 55 % erzielt.



Abbildung B-8: Zur Verfügung stehender elektrischer Energiespeicher [23]

Abbildung B-2 vergleicht verschiedene Fahrzyklen und deren durchschnittlich geforderte Leistung. Aus der Darstellung ist ersichtlich, dass bereits ein 5 kW SOFC Range Extender die durchschnittliche Leistung des Lieferfahrzeuges decken kann. Daher wird diese Leistung für die weiteren Untersuchungen aus SOFC-Systemebene als Zielleistung gewählt.

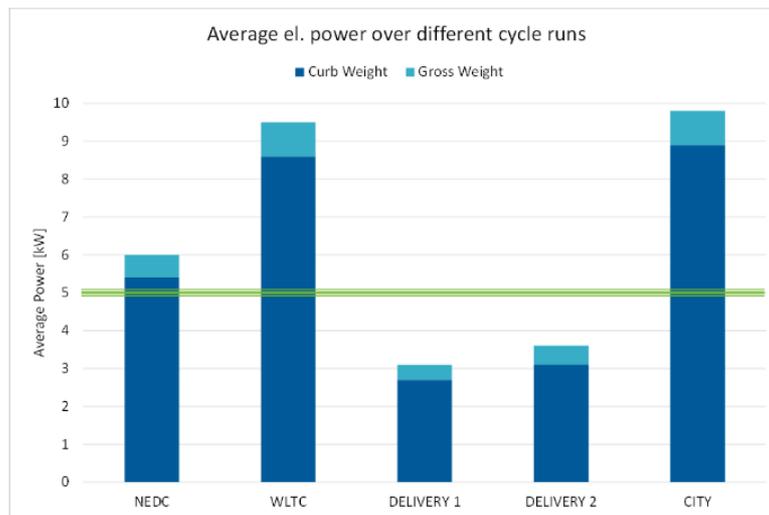


Abbildung B-9: Durchschnittlich benötigte Leistung des Zielfahrzeuges für verschiedene Fahrzyklen [23]