



Shaofei Chen (Autor)
**Simulation eines SOFC-Brennstoffzellensystems mit
Anodenabgasrückführung**

Schriftenreihe des Energie-Forschungszentrums Niedersachsen

efzn
Energie-Forschungszentrum
Niedersachsen



**Simulation eines SOFC-
Brennstoffzellensystems
mit Anodenabgasrückführung**

Shaofei Chen
Promotion an der Technischen Universität Braunschweig

Band 19



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6697>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



1 Einleitung

Die Brennstoffzelle ist eine strategische Technologie der Energiewandlung, die mit höheren Wirkungsgraden und geringeren Emissionen als herkömmliche Technologien elektrischen Strom erzeugt. Vor dem Hintergrund der Ressourcenknappheit und der CO₂-Problematik hat diese Technologie immer mehr an Bedeutung gewonnen. Die Materialentwicklung dieser Technologie hat enorme Fortschritte in den letzten Jahren erzielt. Der Einstieg in die Massenmärkte (z.B. APU, BHKW) verzögert sich jedoch wegen der noch zu hohen Kosten. Marktlücken werden zunächst in Nischenanwendungen, z.B. als Stromerzeuger für den Camping-Bereich, sowie für Segelboote und Yachten erkannt. Über den deutlich höheren Wirkungsgrad hinaus zeigt die Brennstoffzelle gegenüber den konventionellen preiswerteren Stromerzeugern wie z.B. Diesel-Generatoren auch Vorteile bezüglich Verschleiß, Lärmbelästigung und Wartungsaufwand. Die Etablierung dieser Technologie erfordert aufgrund der fehlenden Wasserstoffinfrastruktur die Entwicklung hochintegrierter Brennstoffzellensysteme, die eine Nutzung von handelsüblichen Kohlenwasserstoffen als Energieträger zulassen und trotzdem einen hohen elektrischen Wirkungsgrad versprechen.

Auf Grundlage dieser Anforderungen wurde im Rahmen eines Forschungsvorhabens ein neuartiges Konzept für ein propanbetriebenes SOFC-Brennstoffzellensystem mit ca. 350 W elektrischer Nennleistung entwickelt. Dieses Konzept verfolgt einen integrativen Ansatz, wobei gleichzeitig der elektrische Wirkungsgrad verbessert und die Systemkomplexität verringert werden sollen. Die Zielsetzung wird durch partielle Rückführung des Anodenabgases (abgekürzt als „AAGR“) auf den Reformer und den Einsatz eines innovativen Reformer-Nachbrenner-Reaktors erreicht (siehe Abbildung 4). Das rezirkulierte Anodenabgas verfügt nicht nur über Wärme bei einer hohen Temperatur (ca. 850 °C), sondern auch über Wasserdampf und CO₂, die effizient für die Wasserdampf- bzw. Trocken-Reformierung von Propan eingesetzt und zu den mit der Brennstoffzelle verstrombaren Brenngasen (H₂ und CO) umgewandelt werden können. Die Rezirkulation und Nutzung der im Anodenabgas enthaltenen unverbrauchten Brenngase führt zusätzlich zu einer Steigerung des gesamten Brenngasnutzungsgrads. Eine weitere Wirkungsgradsteigerung erfolgt durch die Verbrennung des restlichen Anodenabgases im Nachbrenner und die Integration der entstehenden Abwärme direkt in den Reformierungsprozess. Das mit diesen Wärme- bzw. Stoffintegrationsmaßnahmen aufgerüstete SOFC-System besitzt einen Brutto-Systemwirkungsgrad von ca. 52% [AIF-Bericht 2010]. Dieser übertrifft den Wirkungsgrad eines Vergleichssystems mit partieller Oxidation (POX) ähnlicher Leistung um ca. 20 Prozentpunkte [AIF-Bericht 2010]. Zum Starten des SOFC-Systems kann der Reformer im POX-Modus mit Luft und Propan betrieben werden, um über die elektrochemische Oxidation das benötigte Reformierungsmittel (Wasserdampf und CO₂) für die Rezirkulation zu erzeugen. Mit einer anschließenden sukzessiven Umschaltung vom POX- auf den AAGR-Betrieb kann der gewünschte Normalzustand (AAGR-Betrieb) erreicht werden. Eine optimale Betriebsführung ermöglicht den Verzicht auf externe Wasserdampf- und Wärmeversorgung und führt zu einer Senkung der Systemkomplexität.

In der Dissertation werden die sichere Betriebsführung bzw. die Optimierungspotentiale dieses Konzepts untersucht und bewertet. Hierzu werden die folgenden zentralen Fragestellungen durch modellbasierte Untersuchungen behandelt:



- Wie kann dieses SOFC-Gesamtsystem ausreichend genau aber mit angemessener Rechenzeit simuliert werden?
- Wie verhält sich ein solches SOFC-Gesamtsystem dynamisch beim Anfahren bzw. bei der Umschaltung von POX- auf AAGR-Betrieb?
- Welche Betriebsstrategie ist geeignet, um die Rußbildung und Überhitzung während der Umschaltung von POX- auf AAGR-Betrieb zu vermeiden?
- Welche Verbesserungen stehen noch aus, um dieses System thermisch autark betreiben zu können?

Abbildung 1 zeigt die Gliederung der vorliegenden Dissertation.

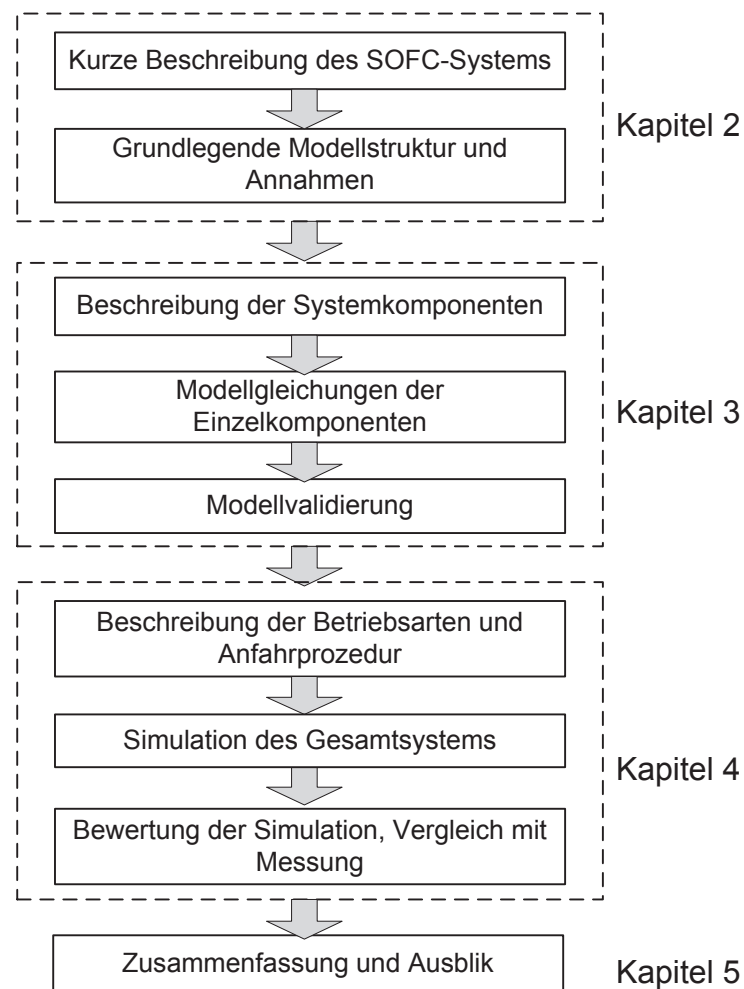


Abbildung 1: Gliederung der vorliegenden Dissertation

2 Stand der Technik

2.1 Klassifizierung der SOFC-Systeme

Eine Brennstoffzelle ist eine galvanische Zelle, die die chemische Energie eines kontinuierlich zugeführten Brennstoffes mittels eines ebenfalls kontinuierlich zugeführten Oxidationsmittels direkt in elektrische Energie und Verlustwärme umwandelt ([Kunze 2009]). Bisher gibt eine Vielzahl von Brennstoffzellentypen auf verschiedenen Anwendungsgebieten. Diese werden in der Regel nach der Art des verwendeten Elektrolyten klassifiziert [Heinzel 2006]. Ein Übersicht der bisherigen Brennstoffzellen inklusiv der wichtigsten Eigenschaften und Anwendungsgebiete ist in Tabelle 1 dargestellt. Abbildung 2 zeigt den prinzipiellen Aufbau der wesentlichen Brennstoffzellentypen.

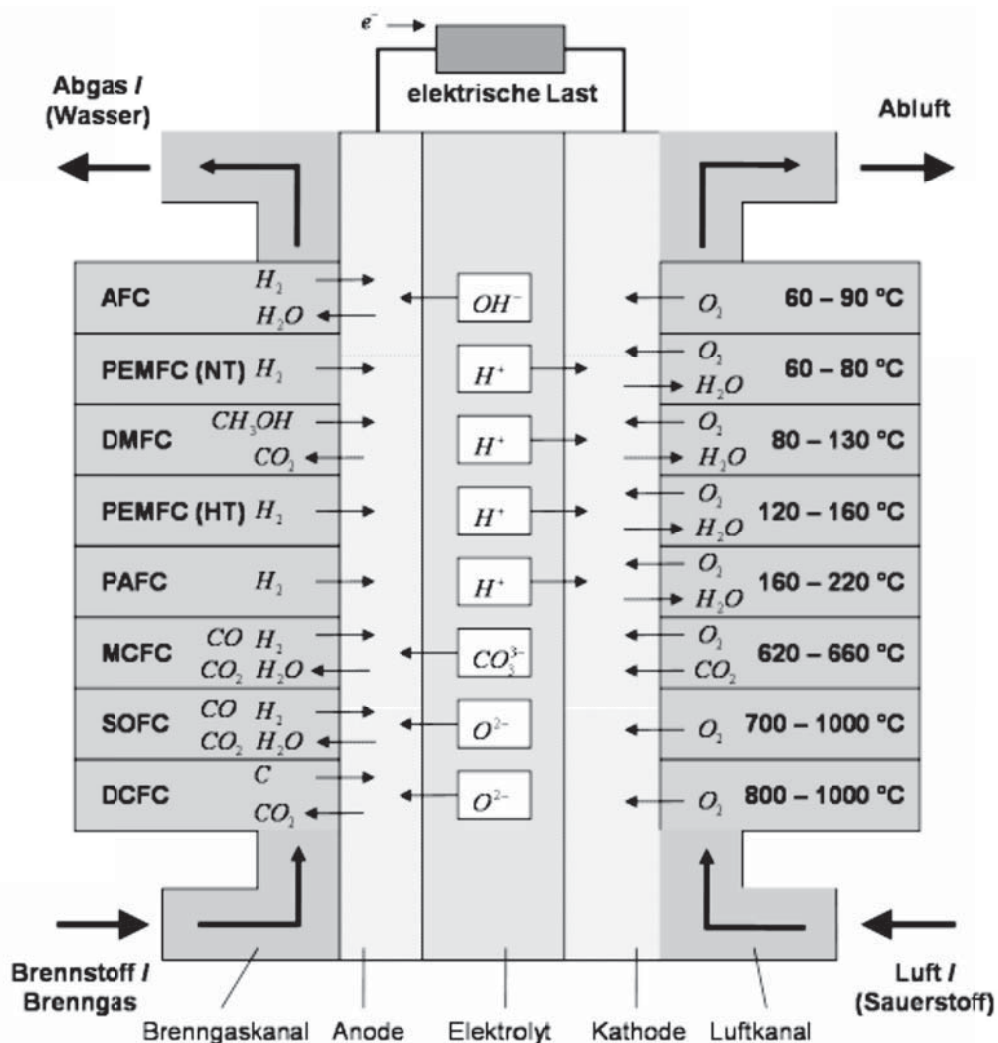


Abbildung 2: Prinzipieller Aufbau verschiedener Brennstoffzellentypen [Schlitzberger 2012]

Trotz unterschiedlicher Betriebsbedingungen und Brennstoffarten haben die Brennstoffzellen ein ähnliches Funktionsprinzip. Durch Brenngas- und Luftkanäle werden die Edukte kontinuierlich an der jeweiligen Elektrode vorbei geführt. In der Anode-Elektrolyt- und Kathode-Elektrolyt-Grenzschicht laufen jeweils eine elektrochemische Oxidation des Brennstoffes und Reduktion



des Oxidationsmittels ab. Durch einen externen Stromkreis werden die Elektronen von der Anode zur Kathode über einen elektrischen Verbraucher durchgeleitet, wodurch die elektrische Arbeit verrichtet wird. Der Elektrolyt ist ionenleitfähig. Der Brennstoff und das Oxidationsmittel sind aber dadurch räumlich abgetrennt. Treibende Kraft für die elektrochemische Umsetzung ist das chemische Potential der Verbrennungsreaktion. Der Elektronenfluss erfolgt durch die Differenz des kathoden- und anodenseitigen elektrischen Potentials. Die thermodynamischen und elektrochemischen Grundlagen sind in der Literatur [Kulikovsky 2010], [O'Hayre 2009], [Bard 2008], [Vielstich 2003], [Winkler 2002] etc. ausführlich beschrieben.

Von der herkömmlichen Batterie unterscheidet sich die Brennstoffzelle vor allem dadurch, dass sie als Energiewandler und nicht als Energiespeicher angesehen wird. Die Elektroden und der Elektrolyt bleiben idealerweise während der Reaktionen unverändert. Aufgrund der direkten Umwandlung der chemischen Energie in die elektrische Energie wird der elektrochemische Prozess nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad der thermodynamischen Kreisprozesse begrenzt [Heinzel 2006]. Deshalb ermöglichen die Brennstoffzellen einen deutlich höheren Wirkungsgrad als die konventionellen Stromerzeugungsanlagen durch Verbrennungsprozesse.

Die praktisch erreichbaren Zellwirkungsgrade der einzelnen Brennstoffzellentypen unterscheiden sich bei ähnlichen Anwendungen nur wenig [Winkler 2008]. Aufgrund der hochgradigen Brennstoffflexibilität und der hohen Temperatur der Abwärme ermöglicht die SOFC eine weitere Wirkungsgradsteigerung über den Zellwirkungsgrad hinaus. Dies gelingt vor allem durch Kombination der SOFC mit einer Wärmekraftmaschine oder die Kopplung der SOFC mit der endothermen Reformierung. Letztere wird beschrieben durch das Prinzip der chemischen Wärmepumpe [Leithner 2004, 2005a, 2005b, 2006a, 2006b, 2007, 2008], [Schlitzberger 2012]. Für die Kombination der SOFC mit der Reformierung sprechen unter anderen die folgenden Fakten [Schlitzberger 2012]:

- Die SOFC und der Reformer arbeiten bei ähnlich hohen Temperaturen (500 °C-1000 °C), so dass die Abwärme der SOFC nach dem Prinzip der chemischen Wärmepumpe für einen endothermen Reformierungsvorgang genutzt werden kann.
- Der im Anodenabgas enthaltenen Wasserdampf und Kohlendioxid können als Reformierungsmittel verwendet werden.
- Für die SOFC ist CO kein Katalysatorgift, sondern ein elektrochemisch umsetzbares Brenngas. Dadurch reduziert sich der Reformierungsaufwand um die Schritte der Wasserdampf-Shift-Reaktion und CO-Reinigung (siehe Abbildung 3).
- Methan und höhere Kohlenwasserstoffe können in einem gewissen Umfang direkt an der Anode der SOFC reformiert werden, so dass die Anforderung an die Reinheit der Brennstoffe weiter reduziert wird.



Tabelle 1: Brennstoffzellentypen und Anwendungen [Heinzel 2006]

Brennstoffzellentyp	Elektrolyt	Betriebs-temperatur	Elektrischer Wirkungsgrad	Brenngas; Oxidant	Anwendung
AFC Alkalische Brennstoffzelle	Kalilauge mit ca. 30 Gew-% KOH	60 °C bis 80 °C	Zelle: 60-70% System bei H ₂ -Betrieb: ca. 60%	Reiner Wasserstoff; Sauerstoff, Luft	Raumfahrt, Militär
PEMFC Membran-Brennstoffzelle	Protonenleitende Membran (z.B. Nafion)	80 °C	Zelle: 50-68% System bei Erdgasbetrieb: 43-50% (Reformer, Luftverdichter)	Wasserstoff; Sauerstoff, Luft	Elektroantriebe, BHKW, Batterieersatz, Raumfahrt, Militär
DMFC Direkt-Methanol-Brennstoffzelle	Protonenleitende Membran (z.B. Nafion)	80 °C bis 130 °C	Zelle: 20-30%	Methanol; Sauerstoff, Luft	Elektroantriebe, Batterieersatz, portable Stromerzeuger
PAFC Phosphorsäure-Brennstoffzelle	Konzentrierte Phosphorsäure (H ₃ PO ₄)	200 °C	Zelle: 55% System bei Erdgasbetrieb: 40-42%	Wasserstoff; Sauerstoff, Luft	BHKW
MCFC Karbonat-schmelzen-Brennstoffzelle	Alkalikarbonat-schmelzen Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	650 °C	Zelle: 65% System bei Erdgasbetrieb: 45-50% (int. Reform.) Kombination mit Dampfturbinen zur reinen Stromerzeugung: 60%	Wasserstoff, Kohlenmonoxid; Sauerstoff, Luft, CO ₂	BHKW
SOFC Oxidkeramische Brennstoffzelle	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (ZrO ₂ /Y ₂ O ₃)	800 °C bis 1000 °C	Zelle: 60-65% System bei Erdgasbetrieb: 45-50% (int. Reformer) Kombination mit Gasturbinen zur reinen Stromerzeugung: 60%	Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Erdgas, Kohlengas, Biogas; Sauerstoff, Luft	BHKW

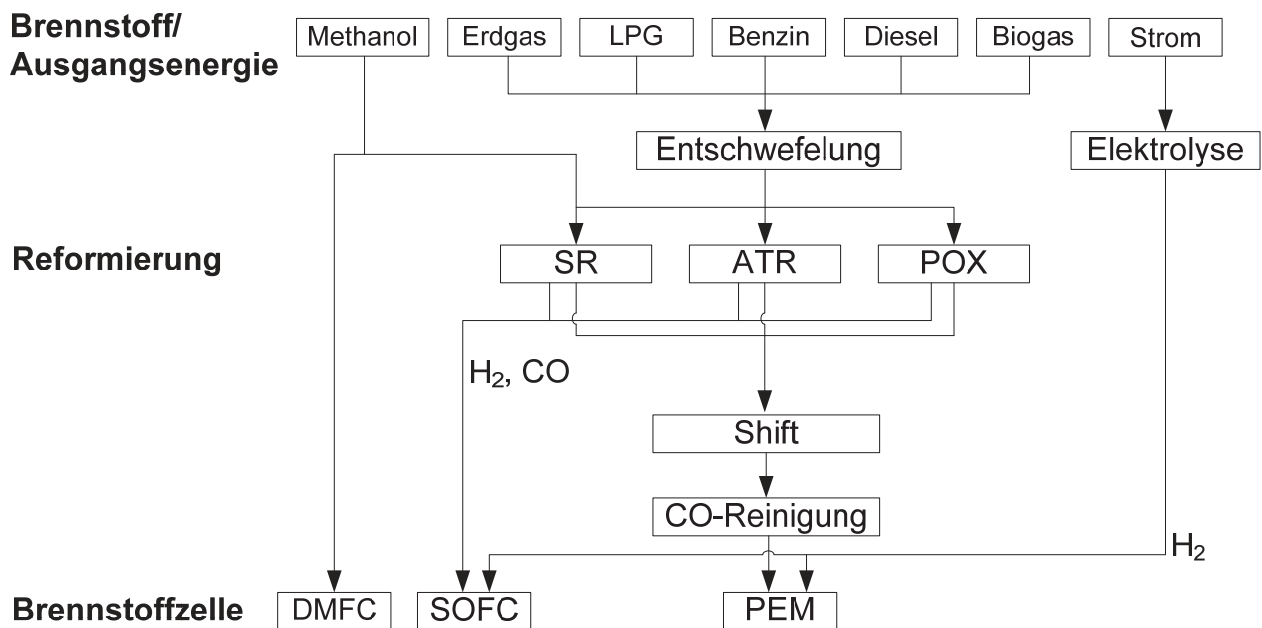


Abbildung 3: Wasserstofferzeugung für die Brennstoffzellen [Heinzel 2006]

Diese Vorteile ermöglichen nicht nur die Anwendung handelsüblicher Kohlenwasserstoffe als Energieträger in einem SOFC-Brennstoffzellensystem, sondern auch einen relativ einfachen Systemaufbau zur Integration der Reformierung. Für die Integration der Reformierung befinden sich in der aktuellen Entwicklung vor allem die folgenden typischen Systemvarianten, die in Tabelle 2 aufgelistet sind.

In der Reihenfolge der Aufzählung sind auch der erzielbare Systemwirkungsgrad und der Integrationsaufwand einzuordnen. Von der Variante POX/ATR bis zu DIR (Direkte Interne Reformierung) nimmt der theoretisch erreichbare Systemwirkungsgrad immer weiter zu, entsprechend steigen aber auch der Fertigungsaufwand und die Komplexität des Systemverhaltens. Als modernste Systemvariante wird das DIR-Konzept (Direkte Interne Reformierung) mit dem höchsten Wirkungsgrad und gleichzeitig den kompaktesten Systemaufbau derzeit gehandelt. Dieses Konzept wird erst durch den Einsatz neuerer SOFC-Zellengenerationen ermöglicht. Dazu gehören unter anderen die Anoden- oder Metallisch-Gestützte-Zellen (ASC, MSC). Im Vergleich zur Elektrolyt-Gestützten-Zelle (ESC) lässt die ASC-Zelle einen besonders hohen Brenngasnutzungsgrad (80% - 90%) bzw. eine relative niedrige Betriebstemperatur (500 °C – 800 °C) zu. Durch den hohen Nutzungsgrad wird der größte Teil der Abwärme in der SOFC freigesetzt, anstatt in einem Nachbrenner, damit der Wärmebedarf für die interne Reformierung gedeckt wird. Durch die verbesserte Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten bei tieferen Arbeitstemperaturen halten sich die ohmschen Verluste auch bei relativ starkem Temperaturgradienten in Grenzen. Aufgrund der Rußbildungsgefahr wird gegebenenfalls eine Vorreformierung vor dem SOFC-Eintritt benötigt. Die Anwendung beschränkt sich bisher auf niedrige Kohlenwasserstoffe, z.B. erdgasähnliche Brenngasmischungen.

Tabelle 2: Systemvariante zur Integration der Reformierung [Schlitzberger 2012]

<p>Direkte interne Reformierung (DIR)</p>		<p>2kW-KWK-Anlage „BlueGen®“ von CLCF GmbH mit 60% el. Wirkungsgrad [Föger 2009, Hauth 2010]; 20kW-KWK-Anlage von Forschungszentrum Jülich mit max. 54% el. Wirkungsgrad [Blum 2008];</p>
<p>Indirekte interne Reformierung (IIR)</p>		<p>5kW-KWK-Anlage von EMPA Schweiz [Kazempoor 2009]; 220kW-KWK-Anlage von Siemens Westinghouse [Nether 2005a];</p>
<p>Indirekte Reformierung (IR)</p>		<p>600kW-Anlage von Toyohashi University of Technology Japan [Araki 2007]; 500kW-Anlage von University of Genoa Italien [Santin 2010] zur dezentralen Energieversorgung</p>
<p>Externe Reformierung (ER)</p>		<p>1kW-KWK-Anlage von Institute of Nuclear Energy Research Taiwan [Hong 2011]</p>
<p>Partielle Oxidation (POX)/ Autotherme Reformierung (ATR)</p>		<p>Tragbares POX-SOFC-System „Revolution® 50H“ mit 50 W, 16% el. Wirkungsgrad von Nanodynamics Inc.; Tragbares POX-SOFC-System „eneramic®“ mit 100 W, 23% el. Wirkungsgrad von Fraunhofer IKTS [Reuber 2013]; 2kW-APU von Delphi [Shaffer 2007] und AVL List GmbH in [Prenninger 2008] mit el. Wirkungsgrad bis 38%;</p>



Die Kombination des POX/ATR-Prozesses mit der SOFC gewinnt neulich an Bedeutung vor allem auf dem Gebiet der tragbaren und mobilen Stromerzeugungsanlagen. Üblicherweise werden Propan oder höhere Kohlenwasserstoffe (z.B. Diesel) als Brennstoff verwendet. Die entsprechenden Leistungsklassen liegen häufig zwischen 50 W und 5 kW (elektrisch). Auf Kosten der Wirkungsgrade zeichnet sich dieses Konzept durch den geringsten Integrationsaufwand und einen relativ einfachen Anfahrvorgang aus. Kernkomponenten, z.B. SOFC-Stack und Reformer können als Standardprodukte erworben und ohne spezielle Ausführung integriert werden. Dadurch wird eine möglichst schnelle Markteinführung ermöglicht.

Ebenfalls abgezielt auf dieses Anwendungsgebiet wurde das vorliegende neuartige Systemkonzept im Rahmen des Forschungsvorhabens entwickelt (siehe Abbildung 4). Die System-schaltung im AAGR-Betrieb wird auf Basis der externen Reformierung (Tabelle 2) entwickelt. Mit den existierenden Systemen dieser Kategorie unterscheidet sich das vorliegende System vor allem darin:

- Der Reformer und der Nachbrenner sind direkt in einer Doppelrohr-Reaktoreinheit räumlich integriert. Daraus resultiert nicht nur eine verbesserte Wärmeübertragung, sondern auch ein möglichst homogenes Temperaturprofil mit geringerer Überhitzungsgefahr.
- Beim Anfahren wird der Reformer im Luft-POX-Betrieb gestartet. Mit dem erzeugten Synthesegas wird die SOFC elektrochemisch angefahren. Sobald im Anodenabgas ausreichendes Reformierungsmittel (Wasserdampf und CO₂) zur Verfügung steht, wird der POX-Betrieb durch sukzessiv reduzierte Luftzufuhr und schrittweise Inbetriebnahme des Injektors in den Normalbetrieb umgeschaltet.
- Das Reformierungsmittel ist die POX-Luft beim Anfahren oder das rezirkulierte Anodenabgas im Normalbetrieb, so dass kein zusätzlicher Wasserdampferzeuger und keine synthetischen Reformierungsmittel benötigt werden.

Das neue Konzept verbindet somit die Vorteile der chemischen Wärmepumpe und des POX/ATR-Prozesses in einem System. Durch die Anwendung eines Heißgas-Injektors zur Anodenabgasrezirkulation wird die Problematik des Abgasgebläses bezüglich der hohen Abgastemperatur umgangen. Daraus folgt ein sehr einfacher Systemaufbau mit nur drei Kernkomponenten: SOFC-Stack, Reformer-Nachbrenner-Reaktor und Injektor. Die technischen Herausforderungen bestehen vor allem in:

- Entwicklung des Injektors mit hoher Rezirkulationsrate und des Reformers mit hohem Umsatzgrad und Wärmeübergang bzw. mit geringem Druckverlust
- Realisierung des thermisch autarken Anfahrvorgangs inklusiv Aufheizung und Umschaltung
- Möglichst kurze Anfahrzeit

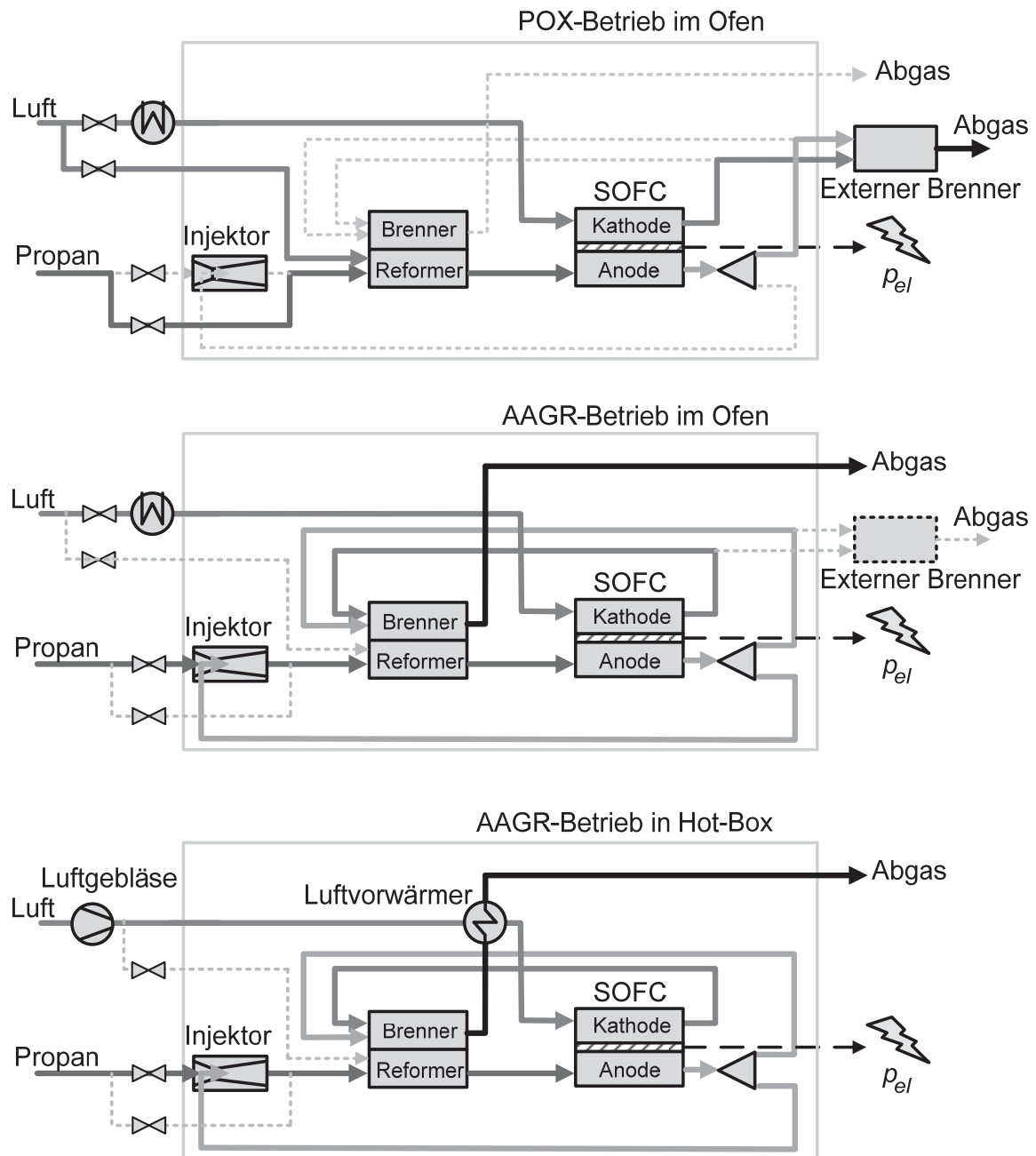


Abbildung 4: Systemschaltung des vorliegenden SOFC-Systems mit Anodenabgasrückführung

Die vorliegende Testanlage basiert auf einem kommerziellen SOFC-Stack, der als Standardprodukt von der Firma Staxera GmbH zur Verfügung gestellt wurde. Dieser Stack hat ein planares Design mit 30 ESC-Zellen, die elektrisch seriell verschaltet sind. Der Stack liefert laut Herstellerangabe eine Nennleistung von ca. 350 W (elektrisch) mit Diesel-POX-Reformat. Der zulässige Brenngasnutzungsgrad liegt zwischen 50% - 60%. Die Betriebstemperatur liegt bei 850 °C. Weitere technische Daten dieses Stacks kann der Tabelle 16 entnommen werden. Der Reformer-(Nach)Brenner-Reaktor und der Heißgas-Injektor benötigen spezielle Ausführungen, die vom Projektpartner ZBT GmbH und CUTEC-Institut GmbH jeweils entwickelt wurden. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Komponenten werden in dem jeweiligen Abschnitt der Modellierung näher beschrieben. Die Gesamtanlage wird im Ofen getestet. Als Brenngas wird reines Propan eingesetzt. Dies wird auch als Treibgas über den Injektor geleitet. Dort vermischt



sich das Propan mit dem angesaugten Anodenabgas. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf den Reformier geführt. Dort wird das Propan zu Synthesegas (H_2 und CO) reformiert. Im POX-Betrieb werden das Propan und die POX-Luft direkt auf den Reformier geführt. Die Propanreformierung im AAGR- und POX-Betrieb kann jeweils durch eine globale Reaktionsgleichung beschrieben werden [Dietrich 2008]:

- Wasserdampf- CO_2 -Reformierung des Propans (AAGR-Betrieb)



- Luft-POX-Reaktion des Propans (POX-Betrieb)



Das Synthesegas wird als Brenngas auf die Anode der SOFC geführt. Die Propan- bzw. anodenseitige Gasversorgung erfolgt durch eine Druckgasflasche. Die Kathodenluft wird in der Testanlage elektrisch vorgeheizt. Aus Sicherheitsgründen wird eine externe Abgasnachbehandlungsanlage (externer Brenner) zugeschaltet. Genauere Informationen können dem in Anhang 3 befindlichen Fließbild entnommen werden.

In der Arbeit wird auch ein Hot-Box-Betrieb des AAGR-Systems (unterste Systemschaltung in Abbildung 4) modellbasiert prognostiziert. Die Realisierung dieser Systemschaltung erfolgte erst im Rahmen eines Folgeprojektes. Diesbezüglich wird auf [Stenger 2014] verwiesen.

2.2 Modellierungsmethodik

Das wichtigste Ziel der vorliegenden Modellbildung stellt die Simulation von transienten Vorgängen z.B. beim An- und Abfahren, Lastwechsel und insbesondere bei der Umschaltung zwischen POX- auf AAGR-Betrieb. Die Ergebnisse werden benötigt, um optimale Betriebsstrategien abzuleiten und Regler-Strukturen zu erproben. Gleichzeitig soll mit dem Modell ein besseres Verständnis in das Systemverhalten und eine gewisse Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf ähnliche Systeme gewonnen werden. Um dieses Ziel zu erfüllen müssen die folgenden Anforderungen bei der Wahl der Modellansätze- und -annahmen berücksichtigt werden:

- Geringere Modellkomplexität für höhere Simulationsgeschwindigkeit (vergleichbar mit Echtzeitsimulation)
- Simulation unterschiedlicher Betriebsarten und deren Übergänge ohne Modellwechsel um Unstetigkeit zu vermeiden
- Vermeidung von möglichen Simulationsabbrüchen aufgrund von Singularitäten z.B. durch Null-Massenströme
- Übertragbarkeit auf ähnliche Systemvarianten
- Erweiterbarkeit um weitere Systemkomponenten

Ausgehend von diesen Anforderungen werden eine grundlegende Detaillierungstiefe und eine modulare Modellstruktur festgelegt, die im vorliegenden Modellsystem ohne besonderen Vermerk