1. Einleitung

Der von der Bundesregierung beschlossene Umbau der Energieversorgung in Deutschland von fossiler zu regenerativer Stromversorgung stellt eine gesamtgesellschaftliche Aufgabe dar. Eine Schlüsselrolle spielen hierbei die Möglichkeiten dezentraler Stromerzeugung. Die von der Bundesregierung eingesetzte Ethik-Kommission "Sichere Energieversorgung" weist in diesem Zusammenhang darauf hin, dass die Akzeptanz der Bürger für die Energiewende steigen könnte, wenn diese selbst dezentral Energie erzeugen können [57] und auf diese Weise aktiv an diesem Vorhaben beteiligt werden.

Da der Großteil der Stromerzeugung aus regenerativen Energien durch Windenergie und solare Einstrahlung (Photovoltaik) erfolgt, stimmen Stromproduktion und Strombedarf selten überein. Daher sind Speicher nötig. Dies kann z. B. durch Wasserelektrolyse und anschließende Umwandlung von Wasserstoff und CO_2 in Methan im Sabatier-Prozeß [61] geschehen, wodurch das bestehende Erdgassystem als Speicher genutzt werden kann (Power to Gas). Für die Wiederverstromung bietet die SOFC einen hohen Wirkungsgrad, ein hohes Abgastemperaturniveau (ausreichend für die Reformierung) und die Möglichkeit der einfachen Abtrennung von CO_2 durch die Kondensation des Wasserdampf, sofern Anoden- und Kathodenabgas nicht vermischt werden.

Im Bereich der Hausenergie-Versorgung ist vor allem die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC attraktiv, weil sie neben elektrischem Strom auch Wärme erzeugt, die z.B. zu Heizzwecken eingesetzt werden kann. Brennstoffzellen-Heizgeräte (BZH) sind grundsätzlich bereits kommerziell verfügbar ([12],[49]) und werden seit 2010 im Rahmen des Callux-Projekts in Privathaushalten erprobt [11].

SOFC-Systeme sind heute zwar technisch beherrschbar, können aber dennoch durch Forschung und Entwicklung weiter verbessert werden. Ein Beispiel hierfür ist der Einsatz der Anodenabgas-Rückführung für die Reformierung von gasförmigen oder flüssigen Brennstoffen. Hierdurch kann Wärme, die normalerweise über das Abgas verlorenginge, im System zurückgehalten und die Effizienz der Systeme gesteigert werden. Außerdem kann bei Anwendung dieser Betriebsweise auf einen Verdampfer verzichtet werden, was die Kosten senkt. Nachteilig an der Methode ist die komplexe Betriebsführung, da es sich um ein rückgekoppeltes System handelt. Die Machbarkeit der Anodenabgasrückführung wurde in den beiden Forschungsprojekten "Weiterentwicklung der partiellen Anodenabgas-Rückführung (AAGR) für propanbetriebene SOFC-Brennstoffzellensysteme (AiF-Vorhaben 16638 N/1-4) [69]"(1 kW-System) und "Niedersächsischer Forschungsverbund: Autarkes, thermisch hoch integriertes SOFC-System kleiner Leistung auf Propanbasis (EFRE-Vorhaben Nr. W2-80111881)"(500 W-System) demonstriert. Die wesentlichen Ergebnisse beider Vorhaben werden in dieser Arbeit erläutert und die beiden Systeme unter technologischen Aspekten verglichen. Wichtige Ergebnisse der Forschungsvorhaben wurden auf internationalen Konferenzen in Okinawa (Japan) ([9],[67]) und Luzern (Schweiz) ([78], [70]) publiziert.

Im 1 kW-System wurde die AAGR mittels eines Heißgas-Injektors durchgeführt und im 500 W-System durch einen eigens entwickelten Kolbenverdichter realisiert (siehe Kapitel 5).

Die vorliegende Arbeit ist in einen konstruktiven und einen theoretischen Teil gegliedert. Der konstruktive Teil beschäftigt sich im Wesentlichen mit der Entwicklung von Apparaten und Maschinen zur Anodenabgasrezirkulation und Vorwärmung der Luft mit Abwärme. Das Thema in Kapitel 4 ist die Entwicklung eines Platten-Wärmeübertragers der im 500 W-System zur Vorwärmung der Kathodenluft Verwendung findet. In Kapitel 5 wird die Neu-Entwicklung eines Heissgas-Verdichters beschrieben, der ebenfalls im 500 W-System zur Förderung von Anodenabgas eingesetzt wird.

Im theoretischen Teil werden Modellbildung, Simulation und die Validierung für beide Systeme behandelt. Um ein besseres Verständnis des Betriebsverhaltens der gefertigten SOFC-Systemen zu generieren wurden dynamische Modelle erstellt und deren Berechnungsergebnisse mit Messdaten verglichen. Diese Modelle können sowohl zur Inbetriebnahme-Planung als auch zur Ermittlung kritischer Betriebszustände eingesetzt werden. Die theoretischen Grundlagen für die Modellierung werden im Kapitel 3 ausführlich erläutert. Der Vergleich von Messdaten der Komponenten und Systeme mit der dynamischen Simulation wird in den Kapiteln 6 und 7durchgeführt.

In Kapitel 8 wird auf Basis der an Messungen angepassten Modelle ein optimales Anfahrkonzepte entwickelt. Die Optimierung konzentriert sich bei dem 1 kW-System darauf die Anfahrzeit zu verkürzen und bei dem 500 W-System Vorschläge zur Behebung noch vorhandener Schwachstellen zu erarbeiten.

2. Stand der Technik

2.1. SOFC-Stacks und -Systeme

Das Funktionsprinzip einer Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) beruht auf der Leitfähigkeit einer keramischen Membran für Sauerstoff-Ionen bei hohen Temperaturen (800 - 1000 °C) [13]. Die Membran ist dabei anoden- und kathodenseitig mit elektrochemisch aktiven Katalysatoren beschichtet. Auf der Anodenseite findet dabei die Oxidation von Wasserstoff (H₂) bzw. Kohlenmonoxid (CO) statt. Auf der Kathode werden durch elektrochemische Reduktion von Luftsauerstoff Sauerstoff-Ionen erzeugt.

$$H_2 + O^{2-} = H_2O + 2e^{-}$$
 (2.1)

$$CO + O^{2-} = CO_2 + 2 e^{-}$$
 (2.2)

$$O_2 + 4 e^- = 2 O^{2-}$$
 (2.3)

Die gebildeten Elektronen e⁻ werden über einen elektrischen Verbraucher geführt, wobei die erforderliche elektrische Spannung sich zwischen Anoden und Kathode einstellt. Die Leerlaufspannung einer SOFC beträgt etwa 1 V. Um technisch nutzbare Spannungen zu erhalten, werden mehrere Zellen in Reihe geschaltet und zu SOFC-Stacks gestapelt. Die elektrochemischen Reaktionen in der SOFC werden in einer Grafik von Achenbach [30] visualisiert.

Man unterscheidet dabei nach der Bauform zwischen tubularen (röhrenförmigen) und planaren Zellen und Stacks. Tubulare Stacks sind einfacher in der Abdichtung und Isolation, haben aber eine geringere Leistungsdichte als planare Stacks. Für kompakte Systeme bevorzugt man daher die planare Form. Die tubulare Form wurde in der Leistungsklasse von 100 kW bereits 1999 durch Siemens-Westinghouse erprobt [39]. Für die Markteinführung der Brennstoffzelle ist die Entwicklung von Brennstoffzellen-Systemen erforderlich. Da Wasserstoff noch nicht flächendeckend verfügbar ist, muss ein Brennstoffzellen-System mit einem Reformer ausgestattet sein, der zur Wasserstoffund Kohlenmonoxiderzeugung aus Kohlenwasserstoffen geeignet ist. Als mögliche



Abb. 2.1.: Skizze einer planaren SOFC nach Achenbach [30]

Anwendung für SOFC-Systeme wird z.B. die Hilfsstrom-Versorgung (APU) von Lastkraftwagen diskutiert. Für LKW benötigt man auch bei stehendem Fahrzeug Strom beispielsweise für Klimatisierung, Kühlschrank oder Fernseher. Aus umwelttechnischen Gründen (Lärmschutz, Emissionen) ist es nicht angebracht hierzu den 400 PS Dieselmotor dauerhaft zu betreiben. In Deutschland wurde zur Bearbeitung dieser Thematik das ENSA-Projekt durchgeführt [8], bei dem ein funktionsfähiger dieselbetriebener Demonstrator gebaut und betrieben wurde. Hierbei wurde ein System-Wirkungsgrad von 30 % angepeilt, was höher ist als eine Diesel-APU mit ca. 25 %. Auf europäischer Ebene ist das Projekt "Demonstration of 1st European SOFC Truck APU (DESTA)" bemerkenswert [33]. Hierbei werden das ENSA-System und ein System des Herstellers AVL [2] miteinander verglichen und ein optimiertes System entwickelt. Dieses soll dann in Kooperation mit dem LKW-Hersteller Volvo in ein Demonstrations-Fahrzeug eingebaut und getestet werden. In den USA arbeitete in den letzen Jahren vor allem die Fa. Delphi an einer APU für Trucks [18]. Dabei hat sich gezeigt, dass vor allem die Entschwefelung des heißen Diesel-Reformats ein Problem zu sein scheint. Schwefel führt bei den von Delphi verwendeten Zellen zu einer deutlichen Leistungsminderung. Dieses Problem dürfte in Europa weniger akut sein, da europäischer Diesel durch immer strengere Vorschriften nahezu schwefelfrei ist. Nach der gültigen europäischen Norm EN 590 [34] liegt der aktuell zulässige Schwefelgehalt nur noch bei 0,001 %. Außerdem sind die SOFC-Zellen der neuesten Generation in Europa praktisch schwefeltolerant [46].

Ein großer Vorteil der SOFC gegenüber Niedertemperatur-Brennstoffzellen sind die geringeren Anforderungen an die Reformatqualität und damit eine erhöhte Brennstoffflexibilität. Die SOFC ist z. B. auch in der Lage CO zu verstromen, welches bei der PEM als Katalysator-Gift wirkt und unbedingt entfernt werden muss. Die einzige Verunreinigung des Brenngases, die der SOFC ernsthaft schaden kann ist Ruß. Dieser kann sich unter ungünstigen Bedingungen direkt auf der Anode der SOFC bilden. Timmermann [47] konnte zeigen, dass eine Rußbildung unbedingt vermieden



werden muss, da dieser in Form von Whiskern wächst und so zu einer starken Schädigung der Anoden-Mikrostruktur führen kann.

Um die im Anodenabgas der SOFC enthaltenen brennbaren Restbestandteile (CO, unverbrauchte Kohlenwasserstoffe) unschädlich zu machen und gleichzeitig Wärme für die endotherme Reformierung bereitzustellen, werden in der Regel katalytische Nachbrenner eingesetzt. Wichtig beim Betrieb des Brenners ist ein angemessener Luftüberschuss um eine vollständige Verbrennung zur gewährleisten und die Einhaltung der zulässigen Betriebstemperatur um eine Schädigung des Katalysators zu vermeiden. Soll der Brenner als Zündbrenner eingesetzt werden um das System aufzuheizen ist außerdem eine geringe Zündtemperatur des Katalysators wichtig.

Das Rauchgas des Brenners enthält sehr viel Wärme, die genutzt werden muss, um einen effizienten Systembetrieb zu erreichen. Hierfür werden Wärmeübertrager eingesetzt mit denen die Kathoden-Zuluft vorgewärmt wird. Ein kommerzieller Anbieter von Wärmeübertragern für SOFC-Anwendungen ist die belgische Fa. Bosal [7]. Dieser Hersteller bietet Wärmeübertrager bis zu Einsatztemperaturen von 1000 °C, maximal 5 mbar Druckverlust und einer optionalen Korrosions-Schutzbeschichtung gegen Chrom-Verdampfung. Letztere ist wichtig, da gasförmige Chrom-Verbindungen für die SOFC-Kathode ein Katalysator-Gift darstellen [68]. Für SOFC-Anwendungen bietet daher die Fa. ThyssenKrupp unter der Bezeichnung Crofer 22 APU [87] einen Stahl mit besonders niedriger Chrom-Verdampfungsrate an.

Die letzte wesentliche Komponentengruppe, die in SOFC-Systemen eingesetzt wird, sind Pumpen und Verdichter. Wenn man kathodenseitig unabhängig von einer Druckluft-Versorgung sein möchte, benötigt man ein Kathodenluft-Gebläse. Da die Luft bei Normal-Temperatur zugeführt wird, gibt es hier eine Vielzahl kommerzieller Anbieter (siehe Abschnitt 3.2.5). Schwieriger ist die Situation im Anodenkreislauf, weil das Anodenabgas eine sehr hohe Austritts-Temperatur aufweist und aus Effizienzgründen so wenig wie möglich abgekühlt werden sollte. Der einzige Anbieter, der derzeit Anodenabgas-Verdichter bei einer Fördertemperatur von mehr als 600 °C einsetzt ist die österreichische Fa. AVL [2]. Der Hersteller bietet ein SOFC-APU System mit einer elektrischen Leistung von ca. 3 kW bei einem Netto-Wirkungsgrad von etwa 35 % an. Als Verdichter-Typ werden dabei ausschließlich radiale Turbo-Maschinen eingesetzt. Für das 500 W-System in dieser Arbeit sind Turbomaschinen allerdings nicht geeignet, da wegen der deutlich kleineren Leistungsklasse auch deutlich geringere Volumenströme zu fördern sind. Der Einsatz von Turbomaschinen wurde als Ergebnis einer Machbarkeitsstudie im Rahmen des Projekts daher ausgeschlossen. Insofern ist das AVL-Produkt für die in dieser Arbeit eingesetzten Systeme nicht einsetzbar.

Das Anodenabgas-Recycling als Maßnahme zur Steigerung des Wirkungsgrads von SOFC-Systemen wird seit längerer Zeit diskutiert. Dietrich ([23],[22]) konnte in einem Demonstrations-System zeigen, dass eine Wirkungsgradverbesserung von 23 % im POX-Betrieb auf 41 % im AAGR-Betrieb möglich ist. Abbildung 2.2 zeigt die von Schlitzberger [75] berechneten theoretischen Wirkungsgrade für SOFC-Systeme mit Anodenabgasrecycling und optionaler CO₂-Abscheidung. Dabei wird deutlich,

dass ohne CO₂-Abscheidung Spitzenwerte von über 65 % theoretisch erreichbar sind. Das Potential des Anodenabgas-Recycling ist daher mit dem gemessenen Wirkungsgrad von 41 % noch längst nicht ausgereizt, weshalb weiterführende Forschungsarbeiten durchgeführt werden. Die Abbildung zeigt auch, dass der System-Wirkungsgrad deutlich höher ist, als der ohnehin schon hohe Wirkungsgrad der SOFC alleine. Die Rückführung von Anodenabgas wirkt dabei wie eine chemische Wärmepumpe, weil die im Abgas enthaltende Wärme für die endothermen Reformierungsreaktionen verwendet und der enthaltende Wasserdampf, bzw. CO₂ als Reaktionspartner für die Reformierung von Kohlenwasserstoffen (z. B. Propan) genutzt wird.



Abb. 2.2.: Theoretische Wirkungsgrade SOFC-Systeme nach Schlitzberger [75]

Anzumerken zu den hohen Wirkungsgraden ist, dass es sich dabei um theoretische Werte unter optimalen Bedingungen handelt. Die in Abbildung 2.2 dargestellten Wirkungsgrade werden mit den in dieser Arbeit vorliegenden Systemen nicht erreicht werden. Die Gründe hierfür sind:

1. Es wird von einer direkten internen Reformierung ausgegangen, mit der eine sehr hohe Wärmeintegration möglich ist. Dies setzt jedoch voraus, dass der Anoden-Katalysator der SOFC dafür geeignet ist. Die eingesetzten Stacks der Fa. staxera GmbH [83] können dies derzeit noch nicht leisten. Es gibt aber bereits kommerzielle Produkte, wie z.B. das SOFC-System Blue-Gen der Fa. CF-CL [12], die in der Lage sind die direkte interne Reformierung darzustellen. Wissenschaftliche Grundlagenuntersuchungen zu diesem Thema finden sich in der Arbeit von Leinfelder [72].



2. In der Betrachtung von Schlitzberger [75] wird die Verwendung von anodengestützen Zellen vorgeschlagen. Diese weisen eine höhere Leistungsdichte, aber geringere Stabilität als elektrolytgestützte Zellen auf. ASC-Zellen sind bereits kommerziell verfügbar [45], allerdings werden in den verwendeten Stacks von Staxera bis heute die leistungsschwächeren ESC-Zellen eingesetzt, wodurch die höheren Wirkungsgrade der ASC-Zellen nicht erreicht können.

2.2. Modellierung und Simulation

2.2.1. 0D-Simulation

Die 0D-Simulation ist dadurch gekennzeichnet, dass bei den verwendeten Komponenten-Modellen keine räumliche Diskretisierung erfolgt. Zur Beschreibung der Komponenten werden lediglich die Stoff- und Energiebilanzen der gesamten Komponente verwendet. Man unterscheidet bei dieser Art der Modellierung zwischen stationärer und dynamischer Simulation.

Die stationäre Simulation dient vor allem der Identifikation geeigneter Verschaltungen, der in Brennstoffzellen-Systemen verwendeten Komponenten. Ziel ist dabei immer einen möglichst hohen System-Wirkungsgrad zu erreichen ohne dass eine der Komponenten Schaden nimmt. Um den Wirkungsgrad der SOFC zu steigern, gibt es verschiedene Ansätze, die SOFC mit anderen Technologien der Energiewandlung zu verschalten. Einer der ersten Ansätze war die Nutzung der heißen SOFC-Abgase in einer Gasturbine, um zusätzlichen Strom zu erzeugen. Zu diesem Ansatz gibt es eine Vielzahl durchgeführter Studien. Im Beitrag von Panne [88] wird beispielsweise die Kopplung einer tubularen Siemens-Brennstoffzelle mit einer kommerziellen Mikro-Gasturbine (Turbec T100) untersucht. Hierbei wurde eine atmosphärische und eine druckaufgeladene Variante des Kreislaufs betrachtet, wobei sich zeigt, dass der Betrieb mit druckaufgeladener SOFC vorteilhafter ist. Die Gründe hierfür liegen darin, dass sich bei erhöhtem Druck die Nernst-Spannung der SOFC verbessert und die Leistung der Gasturbine erhöht wird. Außerdem sinken die Anforderungen an den Wärmeübertrager, der zur Vorwärmung der Verbrennungsluft erforderlich ist. Die einzige je betriebene SOFC-GT Anlage stammt von Siemens-Westinghouse und erreichte für mehr als 2000 h einen Wirkungsgrad von 53 % [84]. Im Jahr 2008 erfolgte allerdings der Ausstieg von Siemens aus der SOFC-Technologie aufgrund nicht erreichbarer Marktziele [60]. Eine Variante des SOFC-GT Konzepts ist die Verwendung von reinem Sauerstoff zur Verbrennung in der Gasturbine (Oxyfuel-Verbrennung). Der Vorteil hierbei ist, dass im Abgas der Gasturbine nur noch Wasserdampf und CO₂ enthalten sind und der Wasserdampf einfach durch Kondensation abgetrennt werden kann. Der SOFC-GT Kreislauf kann dadurch sogar CO₂ emissionsfrei gemacht werden. Duan [58] hat ermittelt, dass der Wirkungsgrad-Verlust hierbei nur 3-4 % beträgt. Nachteilig an dieser Betriebsweise ist, dass man zur Bereitstellung des Sauerstoffs eine

Luft-Zerlegungsanlage benötigt. Besser wäre es daher die Luft-Zerlegungsfunktion der SOFC zu nutzen, deren Membran selektiv leitfähig für Sauerstoff-Ionen ist. Schlitzberger [75] untersuchte in seiner Arbeit die Reformierung und Vergasung von Kohlenwasserstoffen in SOFC-Systemen und beschäftigte sich auch mit nachgeschalteter CO₂-Abscheidung, wie sie für mobile Systeme interessant ist. Er verwendete dabei die vom Institut für Energie-und Systemverfahrenstechnik (früher: Institut für Wärme- und Brennstofftechnik) entwickelte Software ENBIPRO (Energie-Bilanz-Programm) [4]. Wichtige Ergebnisse dieser Arbeit wurden bereits an Abbildung 2.2 diskutiert.

In der dynamischen 0D-Simulation geht es darum optimale Anfahr-, Umschalt- und Abfahr-Strategien für SOFC-Systeme zu entwickeln. Die dynamische Simulation ermöglicht das Erkennen von unzulässigen Temperatur-Spitzen und die Entwicklung von Strategien zu deren Vermeidung. Validierte dynamische Modelle können unter der Voraussetzung das sie echtzeitfähig sind als Hardware in the Loop-Funktionen in SPS-Steuerungen eingesetzt und zur Überwachung von Brennstoffzellen-Systemen verwendet werden [93]. Ein gutes Beispiel für die Anwendung der dynamischen Simulation zur Entwicklung des Anfahr-Vorgangs eines SOFC-Systems mit Anodenabgas-Rückführung ist bei Dietrich [23] dargestellt. Die ausführliche Beschreibung dieses Systems findet sich in der Arbeit von Chen [79].



Fig. 6. Temperature response of startup simulation. (a) Furnace temperature up to 650 °C, (b) furnace temperature up to 850 °C.

Abb. 2.3.: Anfahr-Vorgang AAGR-System nach Dietrich [23]

Das System wurde in einer Ofenumgebung aufgebaut und elektrisch aufgeheizt. Für die Erzeugung des ersten Wasserdampfs wurde der Reformer nach der Methode der Partiellen Oxidation (POX) betrieben. Anschließend erfolgte die Umschaltung in den AAGR-Betrieb. In der linken Abbildung wurde die Ofentemperatur zu 650 °C eingestellt und es zeigt sich, dass beim Umschalten in den AAGR-Betrieb eine potentielle Überhitzung im Brenner droht. Der Grund dafür ist, dass bei dieser niedrigen Temperatur noch keine hohen Umsatzgrade in der SOFC eingestellt werden können und



die unverbrauchten Brenngase im Anodenabgas im Brenner landen. Bei einer Ofentemperatur von 850 °C tritt das Problem nicht auf (rechte Abbildung). Dieses Beispiel zeigt gut, wie die dynamische Simulation genutzt werden kann, um schädliche Temperaturspitzen bei komplexen Umschaltvorgängen zu vermeiden.

2.2.2. 3D-Simulation

Die 3D-Simulation von Einzelzellen wird zur Verbesserung des Verständnisses der stark gekoppelten Prozesse an den elektrokatalytisch aktiven Oberflächen in SOFCs durchgeführt. Eine gute Übersicht der zahlreichen Arbeiten zur numerischen Simulation von SOFCs lieferte Kakac [74]. Wichtige Erkenntnisse, die durch 3D-Simulationen gewonnen wurden sind zum Beispiel:

- Costamagna [63] konnte zeigen, dass die Einstellung der Elektrodendicke von Anode und Kathode ein Optimierungsproblem ist. Der Grund dafür ist, dass bei zu dünner Elektrode zu wenig katalytisch aktive Oberfläche zur Verfügung steht und bei zu dicker Elektrode die ohmschen Verluste zu groß werden.
- Chan und Xia [73] untersuchten den Einfluss der Partikelgröße in der Anode auf Polarisationsverluste. Es konnte gezeigt werden, dass die Polarisationsverluste bei einer bestimmten Partikelgröße ein Minimum erreichen. Sie erkannten, dass es einen starken Zusammenhang zwischen der Anodendicke und der Partikelgröße gibt. Je größer die Partikelgröße ist, desto dicker sollte Anode sein, um ausreichend katalytisch aktive Zentren bereitzustellen.

Die 3D-Simulation kann neben der Untersuchung von SOFC's auf atomarer und Partikelebene auch dazu eingesetzt werden einzelne Zellen oder sogar ganze SOFC-Stacks zu berechnen. Bei der Betrachtung von Zellen und Stacks ist das Ziel Konstruktion und Betriebsbedingungen so zu wählen, das die thermomechanischen Belastungen möglichst gering sind. Um dieses Ziel zu erreichen müssen für den Bau von SOFC's Materialien mit ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten gewählt werden. Außerdem sollte die Strömungsverteilung über die Zellen und die Stack-Ebenen möglichst gleichmäßig sein. Lin et al. [14] hat in einer Studie die thermomechanische Spannungsverteilung eines 3-Zellen Stacks bei verschiedenen Betriebszuständen untersucht. Als kritischste Komponente wurden dabei die keramischen Glaslotdichtungen identifiziert, weil diese sich im Betrieb plastisch verformen können. Die Glaslotdichtungen müssen neben ausreichender Haftung, elektrischer Isolation, chemischer Beständigkeit auch eine ausreichende mechanische Stabilität im Betrieb aufweisen. Die 3D-Simulation kann dazu beitragen, diese Belastungen durch geeignete konstruktive Maßnahmen möglichst gering zu halten.

Ein anderes Beispiel für die Anwendung der 3D-Simulation liefert Huang ([51], [52]). Diese Studie beschäftigt sich damit eine möglichst gute Gasverteilung über die Anode zu erreichen. Hierzu wurden vier verschiedene Strömungs-Designs in Bezug auf die Strömungsverteilung analysiert und experimentell validiert. Eine schlechte Gas-Verteilung auf der Anode kann zu einem lokalen Wasserstoffmangel führen. Dadurch kann der Nickel-Katalysator teilweise durch die Sauerstoff-Ionen der Membran zu Nickeloxid oxidieren. Nickeloxid hat ein größeres Volumen als Nickel. Diese Volumenausdehnung kann zu Spannungen und zum Bruch der keramischen Membran führen. Die Gasverteilung auf der Anode ist daher von elementarer Bedeutung für die Zelle. Das vorgeschlagene Design wurde auch in dieser Arbeit zur Entwicklung des Luft-Wärmeübertragers verwendet (siehe Abbildung 4.4).

2.3. Vergleich mit Energiewandlung-Systemen ähnlicher Leistungsklasse

2.3.1. Diesel- bzw. Benzin-Generator

Ein wesentlicher Vorteil von Brennstoffzellen-Systemen gegenüber handelsüblichen Diesel-Generatoren ist der deutlich geringere Geräuschpegel. Die Fa. Güde bietet z. B. den Benzin-Generator Typ GSE 950 mit einer elektrischen Dauer-Leistung von 650 W an, was in etwa der Leistungsklasse des 500 W-Systems in dieser Arbeit entspricht. Das Gerät erzeugt einen Schallpegel von 94 dB und hat bei **Halblast** einen Verbrauch von 0,5 l/h Benzin. Damit lässt sich der Wirkungsgrad des Geräts wie folgt abschätzen

$$\eta_G = \frac{0, 5 \cdot P_{el}}{\dot{V}_B H_u} = \frac{0, 5 \cdot 750 W}{0, 5\frac{l}{h} 0, 726 \frac{kg}{l} 43, 5\frac{MJ}{kg}} = 8,5\%$$
(2.4)

Heizwert und Dichte von Benzin in Gleichung 2.4 wurden von Bähr angegeben [43]. Der abgeschätzte Wirkungsgrad von 8,5 % ist sehr gering. Für das 500 W-System wird ein Netto-Wirkungsgrad von 35 % angestrebt. Sollte dieser erreicht werden, entspräche das einen deutlichen Kunden-Vorteil, der erforderlich ist um eine neue Technologie zu etablieren. Im Rahmen einer Wirtschaftlichkeits-Betrachtung wäre dann zu klären in welchem Zeitraum sich die höheren Investitionskosten gegenüber den eingesparten Brennstoffkosten amortisieren.

2.3.2. PEM-Brennstoffzellenheizgerät

Der Hersteller BAXI Innotech bietet bereits heute ein kommerzielles PEM-Brennstoffzellenheizgerät an [3], das mit Erdgas betrieben wird. Die Wasserstofferzeugung für die Brennstoffzelle erfolgt mit einem Dampf-Reformer, der mit einem Zusatzheizgerät auf Betriebstemperatur (ca. 600 °C) gebracht wird. Das Gerät ermöglicht eine



Kraft-Wärmekopplung (KWK), also die simultane Erzeugung von Strom und Wärme. Der elektrische Wirkungsgrad liegt bei 32 % und die elektrischen Nutzleistung beträgt 1 kW. Der Wirkungsgrad des Systems liegt deutlich über dem Wert des Dieselbzw. Benzin-Generators. Die Verwendung einer PEM-Brennstoffzelle führt jedoch zu einigen Nachteilen, gegenüber der SOFC. Diese sind:

- 1. PEM-Brennstoffzellen arbeiten mit Platin-Katalysatoren. Dies führt zu deutlich höheren Kosten, als bei den Nickel-Katalysatoren, wie sie für die SOFC eingesetzt werden.
- 2. Die Anforderungen an die Reformat-Qualität sind bei der PEM deutlich höher als bei der SOFC. Der CO-Gehalt muss auf sehr geringe Konzentrationen gesenkt werden um die Pt-Katalysatoren nicht zu vergiften.
- 3. Das hohe Temperatur-Niveau für die Reformierung wird für die PEM nicht genutzt. Dies führt zu einer sehr hohen Temperatur-Spreizung zwischen Reformer (600 °C) und Brennstoffzelle (80 °C). Es ist daher ein gut durchdachtes Wärmemanagement erforderlich um an jeder Stelle im System die passenden Temperaturen einzustellen und dennoch die Abwärme effizient zu nutzen.

Neben diesen Nachteilen wird für die PEM-Brennstoffzelle immer wieder der Vorteil angeführt, dass sie einen Entwicklungsvorsprung von ca. 5 Jahren gegenüber der SOFC habe, wodurch bei guter Betriebsführung hohe Standzeiten möglich sind. Im Jahr 2009 wurde für das BAXI-System eine Lebensdauer von 40.000 h angestrebt [32], erreicht hat es seitdem 5000 h. Allerdings wird in der gleichen Studie erwähnt, dass das SOFC-System Galileo [49] bereits eine Lebensdauer von 20.000 h erreicht. Ob das PEM- oder das SOFC-System sich letztendlich durchsetzen werden, wird unter anderem davon abhängen ob es der gelingt mit der PEM die hohen Lebensdauer-Ziele zu erreichen. Gegenwärtig sieht es eher so aus als ob die SOFC-Systeme mit der nachgewiesenen längeren Lebensdauer einen Entwicklungsvorsprung aufweisen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

3. Beschreibung der Versuchsanlagen und Komponenten-Modelle

3.1. Prozess-Beschreibung

3.1.1. 1 kW-System

In diesem Abschnitt soll die Funktionsweise des 1 kW-Systems erläutert werden. Der Aufbau der Anlage als Verfahrensfließbild ist in Abbildung 3.1 dargestellt.



Abb. 3.1.: Verfahrensfließbild 1 kW-System [69]

Der Injektor enthält eine Treibdüse, die mit dem Propan als Treibstrahl einen Unterdruck erzeugt. Hierdurch wird ein Teil des Anodenabgases der Brennstoffzelle angesaugt. Das Gemisch aus Propan und Anodenabgas wird in den Reformer eingeleitet und zu einem wasserstoffreichen Brenngas umgesetzt, das in der Brennstoffzelle elektrochemisch verstromt wird. Der nicht angesaugte Anteil des Anodenabgas wird mit dem Kathodenabgas gemischt und im Brenner nachverbrannt. Das heiße Rauchgas des Brenners wird im Gegenstrom in den Mantelraum des Reformers (Rohrbündel-Reaktor) eingeleitet und stellt die erforderliche Reaktionswärme für den Reformer bereit. Die Restwärme des Brennerabgases nach dem Reformer wird genutzt um die Kathodenluft vorzuwärmen. Für den Fall, dass diese Vorwärmung nicht ausreicht kann zusätzliche Heißluft über einen elektrischen Lufterhitzer zugemischt werden. Der Lufterhitzer wird auch zum Aufheizen des Systems benötigt. Das abgekühlte Rauchgas verlässt anschließend den Wärmeübertrager in die Umgebung.

Für einen sicheren Betrieb des Systems ist es unbedingt erforderlich, dass alle Grenztemperaturen der Komponenten eingehalten werden. Brenner und Reformer sind daher jeweils mit einer optionalen Propan- bzw. Luftzufuhr zum Heizen oder Kühlen ausgestattet. Die Luftzufuhr beim Reformer ermöglicht die alternative Wasserstofferzeugung durch partielle Oxidation (POX) des Propan. Ein detailliertes Fließbild mit allen Messstellen ist im Anhang beigelegt (siehe Fließbild 1 kW-System). Der konstruktive Aufbau des Systems ist in Abbildung 3.2 dargestellt.



Abb. 3.2.: Aufbau 1 kW-System

Das Integrierte Stack-Modul (ISM) ist über vier Flansche an den Gasprozess angeschlossen. Der Gasprozess besteht aus dem Injektor (grün), dem Reformer (gelb), dem Brenner (rot) und dem Luft-Wärmeübertrager (blau). Brenner und Reformer sind dabei auf keramischen Stützelementen gelagert um das Eigengewicht der Konstruktion



aufzunehmen. An allen Schnittstellen wurden Kompensatoren eingesetzt um thermische Spannungen ausgleichen zu können. Der ausgeführte Aufbau des Systems ist in Abbildung 3.3 gezeigt.



Abb. 3.3.: Einbau Gasprozess [69]

Der Gasprozess wurde nach dem Einbau durch eine isolierende Hotbox eingehaust und die Hohlräume mit Schüttisolierung aufgefüllt.

3.1.2. 500 W-System

Das 500 W-System soll anhand eines eines Energiefluß-Diagramms beschrieben werden (siehe Abbildung 3.4). Hierbei soll durch die planare Bauweise aller Komponenten eine verbesserte Wärmeintegration erreicht werden. Dies gilt insbesondere für die in Sandwich-Bauweise ausgeführte Reformer-Brenner Konstruktion.

Dieses System soll ebenso wie das 1 kW-System mit Propan betrieben werden. Der Reformer wird mit Propan und Anodenabgas versorgt und direkt durch Wärmeleitung über den Brenner beheizt. Das wasserstoffreiche Brenngas wird anschließend in die Brennstoffzelle geleitet und dort elektrochemisch verstromt. Ein Teil des Anodenabgases wird mit dem Kathodenabgas gemischt und im Nachbrenner verbrannt. Die Nachbrenner-Abgas enthaltene Wärme wird genutzt um die Kathodenluft in einem Wärmeübertrager auf eine Eintrittstemperatur von mindestens 650 °C vorzuwärmen.