

Schlussbericht

der Forschungsstellen

- (1) CUTEC-Institut GmbH, (2) Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH,
(3) TU Clausthal, Institut für Elektrische Energietechnik und
(4) TU Braunschweig, Institut für Energie- und Systemverfahrenstechnik
(vormals Institut für Wärme- und Brennstofftechnik)

(gemeinsamer Schlussbericht aller beteiligten Forschungsstellen)

zu dem im Rahmen des Programms zur
Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)
vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages
geförderten Vorhaben **16638 N/1-4**
***Weiterentwicklung des Konzeptes der partiellen Anodenabgas-Rückführung
(AAGR) für propanbetriebene SOFC-Brennstoffzellensysteme***
(Bewilligungszeitraum: 1.7.2010 -31.1.2013)
der AiF-Forschungsvereinigung

DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.

Ort, Datum		Name des Projektleiters
Clausthal-Zellerfeld, 10.5.2013		Dr.-Ing. R.-U. Dietrich CUTEC-Institut GmbH

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung der Forschungsergebnisse	3
2	Gegenüberstellung der erzielten und der angestrebten Ergebnisse.....	5
3	Ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse	7
3.1	Arbeitspaket 1: Verfahrensentwicklung und –simulation.....	7
3.2	Arbeitspaket 2: Systemkomponenten	26
3.2.1	<i>Weiterentwicklung des Heißgasinjektors</i>	<i>26</i>
3.2.2	<i>Entwicklung eines modifizierten Reformer/Brenner-Reaktors.....</i>	<i>33</i>
3.2.3	<i>Charakterisierung des SOFC-Stacks unter Systembedingungen</i>	<i>49</i>
3.3	Arbeitspaket 3: Dynamisches Prozessmodell und Simulation	50
3.3.1	<i>Anpassung und Verfeinerung des bestehenden Prozessmodells in Abstimmung mit Arbeitspaket 2</i>	<i>50</i>
3.3.2	<i>Simulation & modellbasierte Optimierung des Gesamtsystems.....</i>	<i>56</i>
3.4	Arbeitspaket 4: Regelung und Steuerung	58
3.4.1	<i>Betriebsführung.....</i>	<i>58</i>
3.4.2	<i>Sicherheitskonzept</i>	<i>67</i>
3.5	Arbeitspaket 5: Aufbau und Betrieb des Gesamtsystems, Modellvalidierung	68
3.5.1	<i>BoP, Isolierung, Aufbau, MSR</i>	<i>68</i>
3.5.2	<i>Steuerungshardware.....</i>	<i>72</i>
3.5.3	<i>Systemtest</i>	<i>74</i>
3.5.4	<i>Bewertung des Gesamtsystembetriebs anhand der verfahrenstechnischen Simulation mit AspenPlus®</i>	<i>78</i>
3.5.5	<i>Modellvalidierung der dynamischen Simulation.....</i>	<i>81</i>
4	Wirtschaftliche Bedeutung für kleine und mittlere Unternehmen	88
4.1	Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungs-ergebnisse	89
4.2	Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der KMU	89
5	Ausblick	90
6	Veröffentlichung der Forschungsergebnisse	91
7	Durchführende Forschungsstellen	93
8	Förderhinweis.....	93
9	Literaturverzeichnis	94

1 Zusammenfassung der Forschungsergebnisse

Im Rahmen des IGF-Projektes 16638 N wurden folgende Ergebnisse bei der Entwicklung des Gesamtsystems, der Einzelkomponenten (Reformer/Brenner-Reaktor, Injektor), der Charakterisierung des eingesetzten Brennstoffzellenstacks, der Modellierung, statische und dynamische Simulation und der Regelung sowie der Kopplung der Einzelaggregate zu einem Gesamtsystem erreicht:

- Das Gesamtsystem wurde für den Betrieb eines Integrierten Stackmoduls (ISM) mit 1 kW Leistung der Firma sunfire GmbH dimensioniert.
- Zur Ermittlung von Stoff- und Wärmeströmen und der Bewertung unterschiedlicher Wärmeerschaltungsvarianten wurden verfahrenstechnische Simulationen mit AspenPlus® durchgeführt. Eine Wärmeerschaltungsvariante mit einem elektrischen Brutto-Wirkungsgradpotential von über 60 % wurde identifiziert. Die Simulation wurde im laufenden Projekt kontinuierlich auf Basis der Vermessung der Einzelkomponenten angepasst und der Gesamtsystembetrieb anhand der Simulation validiert.
- Das Zusammenwirken der kritischen Betriebsparameter Brennstoffnutzungsgrad in der SOFC, Injektor-Rezirkulationsverhältnis und Reformierungstemperatur wurde untersucht. Betriebsbedingungen für das Anfahren und den stationären Systembetrieb wurden daraus abgeleitet.
- Ein Mk200 Stack mit 30 ESC4-Zellen wurde in Ofenumgebung charakterisiert.
- Auf Basis der Simulation und der Katalysator-Screeninguntersuchungen wurde die Brenner-Reformer-Einheit konzipiert und aufgebaut. Dabei lag der Fokus der Auslegung bei niedrigen Druckverlusten in Verbindung mit einem ausreichend hohen Wärmeübergang, um Reformeraustrittstemperaturen von mehr als 725 °C zu gewährleisten. Die Brenner-Reformer-Einheit erzeugte Reformat mit einer Zusammensetzung entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht sowohl im POX- Betrieb als auch im AAGR-Betrieb. Ein Synthesegasanteil von bis zu 85 % wurde im AAGR-Betrieb bei einem O/C_{Ref}-Verhältnis von 1,6 erreicht bei Druckverlusten < 5 mbar und Reformeraustrittstemperaturen > 800 °C.
- Die Positionierung der Systemkomponenten und die Rohrleitungen wurden optimiert um möglichst geringe Druck- und Wärmeverluste zu erzielen.
- Der entwickelte Heißgasinjektor wurde stabil betrieben. Die erforderliche Rezirkulationsrate wurde sowohl im Einzeltest als auch im Systembetrieb erreicht.
- Das eingesetzte Stack-Modul verstromte das AAGR-Reformat bei einer Brennstoffnutzung $F_{U,SOFC}$ von bis zu 88 % mit einer elektrischen Leistung P_{el} bis zu 870 Watt. Dies entspricht einem Bruttosystemwirkungsgrad (P_{el} bezogen auf den Heizwert von 1l_N/min Propan) von bis zu 56 %.
- Mit dem dynamischen Systemmodell wurden kritische Betriebszustände identifiziert und Betriebsstrategien für das An- und Abfahren bzw. die Umschaltung ermittelt.
- Die Simulation verschiedener Reglerstrukturen mit dem dynamischen Systemmodell zeigt, dass die unterschiedlichen Betriebszustände stabil regelbar sind und die überprüften Strukturen für das System geeignet sind.
- Unterschiedliche Teile der Betriebsführung, wie zum Beispiel die Kanalbelegung der Messstellen, wurden mit Hilfe eines dafür entwickelten Software-in-the-Loop Konzeptes validiert.
- Für die Steuerung und Regelung des Gesamtsystems wurden verschiedene Betriebsarten entwickelt und implementiert. Es wurde ein automatisierter Betrieb während des Aufheizens unter Verwendung bestimmter Regelgrößen und Stellgrößen realisiert und im Betrieb verwendet.

- Die Funktionsfähigkeit des Gesamtsystems wurde in den folgenden Betriebsmodi nachgewiesen: Start im Wasserstoff-Betrieb, stationärer Wasserstoff-Betrieb, Umschalten in den AAGR- Betrieb, stationärer AAGR-Betrieb. In allen Betriebsmodi erzielte der Injektor ausschließlich mit Hilfe der Injektorpropandosierung die erforderliche Anodenabgasrezirkulation.

Ein stabiler Systembetrieb mit Anodenabgasrückführung mit folgenden Ergebnissen wurde nachgewiesen:

- Brennstoffnutzung FU_{SOFC} von bis zu 88 %,
- elektrische Leistung P_{el} bis zu 870 Watt,
- Nettowirkungsgrad (P_{el} bezogen auf die chemische Energie des Brennstoffs bei einem Propanfluss von $1l_N/min$) von bis zu 56 %.

Damit wurde das Ziel des Vorhabens erreicht.

Mit leistungstärkeren ESC4-Zellen kann die Systemleistung auf über $1 kW_{el}$ gesteigert werden. Dies geht aus den Versuchen zur Stack-Charakterisierung in Ofenumgebung hervor (siehe Kapitel 3.2.3). Im Laufe des Projekts kam es zu Lieferschwierigkeiten seitens des Zellenherstellers, sodass im fertigen System ESC2-Zellen mit geringerer Leistung verbaut wurden. Dies erklärt die geringere elektrische Leistung des Systems als zu Beginn des Projekts angenommen.

2 Gegenüberstellung der erzielten und der angestrebten Ergebnisse

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Forschungsantrags erfolgt in Tabelle 2-1.

Tabelle 2-1: Ergebnisse und Zielsetzungen

Zielsetzungen laut Antrag	Ergebnisse des Vorhabens
1. Verfahrensentwicklung und -simulation (Arbeitspaket 1)	AP 1; ZBT: Eine stationäre verfahrenstechnische Simulation des Gesamtsystems mit einer Nennleistung von 1 kW _{el} wurde erstellt. Unterschiedliche Verschaltungsvarianten wurden erarbeitet und anhand der möglichen elektrischen Wirkungsgrade bewertet. Die Auswirkungen der Systemparameter auf den Gesamtsystembetrieb wurden analysiert. Stoff- und Wärmestromlisten sowie die kritischen Systemparameter wurden für die nachfolgenden Arbeitspakete abgeleitet. Im Verlauf des Projektes wurde die Simulation auf Basis realer Messdaten der einzelnen Komponenten weiter optimiert und die Systemparameter angepasst.
2. Systemkomponenten (Arbeitspaket 2)	<p>AP 2.1; CUTEC: Es wurde ein Heißgasinjektor, ausgehend von den Ergebnissen des Vorgängerprojekts, weiterentwickelt. Die Injektordimensionierung wurde an die erhöhte Systemleistung angepasst. Durch die angepasste Auslegung und Fertigung einer Laval-Düse kann der Treibstrahl auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt und so der Treibstrahlimpuls erhöht werden. Die Injektorgeometrie wurde mit Hilfe eines CAD-Programms optimiert um die Injektorleistung zu verbessern. Der Injektor wurde in Einzeltests experimentell charakterisiert. Dabei wurde auch die Propanzersetzung im Injektor untersucht.</p> <p>AP 2.2; ZBT: Katalysatoren für den katalytischen Brenner und den katalytischen Reformer wurden ausgewählt und mittels Screening und Dauerversuchen charakterisiert. Die Kohlenstoffabscheidung während der Reformierung und der partiellen Oxidation wurde bestimmt und eine Strategie zur Regeneration des Reformerkatalysators entwickelt und getestet. Die Auslegung des Brenner- und des Reformerreaktors wurde anhand von CFD-Simulationen und den Ergebnissen der Screeningversuche durchgeführt. Die Konstruktion der Reaktoren erfolgte mit Pro/Engineer unter Berücksichtigung der wärmetechnischen Verschaltung der Einheiten und des Anfahrvorgangs des katalytischen Brenners mit einem im Gesamtsystem vorgesehenen elektrischen Luftheritzer. Gemeinsam mit den Projektpartnern wurde ein Isolationskonzept für die Reaktoren und den Gesamtsystemaufbau erarbeitet. Die Reaktoren wurden aufgebaut, in Betrieb genommen und bei unterschiedlichen Betriebsparametern charakterisiert. Ebenso wurde eine geeignete Anfahrstrategie ermittelt.</p> <p>AP 2.3; CUTEC: Der Stack Mk200 mit ESC4-Zellen wurde im Ofenprüfstand charakterisiert um geeignete Betriebsfenster für den Systembetrieb zu ermitteln. Hierbei wurde insbesondere die Anodenabgaszusammensetzung bei verschiedenen Brennstoffausnutzungen und elektrischen Leistungen untersucht. Die erwartete Zusammensetzung des Anodeneingangsgases wurde vom ZBT durch entsprechende Simulationen des Reformers ermittelt und am Prüfstand durch Flaschengase nachgestellt. Die gemessenen Anodenausgangszusammensetzungen wurden daraufhin vom ZBT in die Simulation aufgenommen und erneute Versuche im Ofenprüfstand wurden durchgeführt. Mit diesem iterativen Prozess wurden die Systembedingungen für den späteren Betrieb ermittelt.</p>

<p>3. Dynamisches Prozessmodell und Simulation (Arbeitspaket 3)</p>	<p>AP 3.1; InES: Die Komponenten-Modelle von Brenner- und Reformer wurden an die neuen Geometrien angepasst. Bei beiden Modellen wurden Wärmeverlustterme implementiert, um den Bedingungen in einer isolierten Einhausung Rechnung zu tragen. Die Geometrie der Einhausung wurde mit Hilfe von Formfaktoren berücksichtigt. Für den Injektor wurde eine Kennlinie hinterlegt, da sich diese Vorgehensweise im Vorprojekt als zweckmäßig erwiesen hat.</p> <p>AP 3.2; InES: Anfahr- und Umschaltvorgänge (vor allem von POX-auf AAGR-Betrieb) wurden simuliert. Eine zusätzliche Propanzugabe auf den Brenner ist unter Umständen erforderlich, um die notwendigen Reformertemperaturen zu erreichen. Das Anfahren ist im POX-Betrieb möglich.</p>
<p>4. Regelung und Steuerung (Arbeitspaket 4)</p>	<p>AP 4; IEE: Die MSR-Technik des Messplatzes wurde beschafft und in die Steuereinheit implementiert. Verschiedene Sicherheitsmaßnahmen für eine bestmögliche Sicherheit am Teststand wurden identifiziert und in Hard- und Software der speicherprogrammierbaren Steuerung umgesetzt. Konzepte zur Regelung des Systems wurden anhand eines eigens dafür im IEE entwickelten Modells hinsichtlich ihrer Robustheit getestet und bewertet.</p>
<p>5. Aufbau und Betrieb des Gesamtsystems, Modellvalidierung (Arbeitspaket 5)</p>	<p>AP 5.1; CUTEC: Das Gesamtsystem samt Isolations- und Einhausungskonzept wurde mittels CAD-Programm entworfen, konstruiert und im Technikum der CUTEC aufgebaut. Es enthält Anlagengestell, Gasdosierung, Isolierung sowie Gasanalytik. Die Steuerung und Messwerterfassung wurde gemeinsam mit dem IEE in den Prüfstand eingebunden.</p> <p>ZBT: Gemeinsamer Entwurf der Konstruktion und Einhausung des Gasprozesses mit CUTEC. Im Zuge des Gesamtsystemaufbaus wurden die Komponenten des Gasprozesses und der Injektor im ZBT zusammengesetzt und verschweißt.</p> <p>AP 5.2; ZBT: Reale Messwerte des Gesamtsystems wurden mit der stationären Verfahrenssimulation verglichen und die Gesamtsystemperformance anhand der Simulation bewertet bzw. die Simulation validiert.</p> <p>CUTEC: Das System wurde in Betrieb genommen und hinsichtlich der Mess- und Regeltechnik kontinuierlich verbessert. Regelungsautomatismen wurden im Laufe des Anlagenbetriebs in das System integriert.</p> <p>AP 5.3; InES: Das dynamische Modell des Gesamtsystems wurde in 2 Teilstudien validiert. Im ersten Teil wurde eine Aufheiz-Simulation durchgeführt, bei der gemessene Ein- und Austrittstemperaturen der Kernkomponenten mit der Simulation verglichen wurden. Neben den Kernkomponenten sind auch Hilfskomponenten wie Rohrleitungen und keramische Stützelemente für das Aufheizverhalten zu berücksichtigen.</p> <p>Die zweite Studie untersuchte das Anfahren mit Wasserstoff und die Umschaltung auf Propanbetrieb. Abweichungen zwischen Modell und Messung zeigten sich vor allem in der Brennertemperatur. Diese Abweichungen und deren Konsequenzen wurden diskutiert und Erklärungsansätze gefunden. Insgesamt konnte eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Modell und Messung gezeigt werden.</p>

3 Ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse

Ziel des Projektes war die technische Umsetzung des AAGR-Konzeptes für ein propanbetriebenes SOFC-System in der Leistungsklasse 1 kW_{el} dahingehend, dass die Erhöhung des Systemwirkungsgrades gegenüber dem POX-Konzept unter realen Bedingungen inklusive seiner regelungstechnischen Beherrschbarkeit nachgewiesen wird. Dies beinhaltet den weitgehend selbständigen Systembetrieb und den Verzicht auf externe Wärmezufuhr im stationären Betrieb. Die Forschungsziele betrafen dabei im Einzelnen:

- Ein weitgehend ausgereiftes Gesamtkonzept bezüglich Verfahren und Konstruktion,
- optimierte und aufeinander abgestimmte Systemkomponenten, insbesondere Injektor, Reformer/Brenner-Reaktor, Stack, thermische Isolierung,
- optimierte Betriebsführung für Start, POX-Betrieb, stationären AAGR-Betrieb und Abfahren des Systems,
- robuste und optimierte Steuerung und Regelung einschließlich der benötigten Messstellen und Sicherheitseinrichtungen bzw. -schaltungen bei Störfällen, die auch für zukünftige, verbesserte Stacks verwendet werden kann,
- erfolgreicher Betrieb des Gesamtsystems zum Nachweis der genannten Ziele.

Dazu wurden von den beteiligten Forschungsstellen die folgenden Arbeitspakete (AP) bearbeitet:

- AP 1: Verfahrensentwicklung und –simulation (ZBT)
- AP 2: Systemkomponenten (CUTEC, ZBT)
- AP 3: Dynamisches Prozessmodell und Simulation (InES)
- AP 4: Regelung und Steuerung (IEE)
- AP 5: Aufbau und Betrieb des Gesamtsystems, Modellvalidierung (CUTEC, ZBT, IEE, InES)

Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete im Detail erläutert.

3.1 Arbeitspaket 1: Verfahrensentwicklung und –simulation

Abbildung 3.1-1 zeigt das vereinfachte Fließbild des Gesamtsystems mit den Hauptkomponenten Injektor, Brenner-Reformer-Einheit und SOFC entsprechend dem Projektantrag. Im Injektor wird durch einen Treibstrahl aus Propan ein Teil des Anodenabgases der SOFC ansaugt und somit rezirkuliert. Das Gemisch aus Propan und Anodenabgas wird dem Reformer zugeführt. Wasserdampf und Kohlendioxid des Anodenabgases reagieren mit Propan zu Synthesegas zur Verstromung in der SOFC. Die elektrochemische Oxidation in der SOFC erfolgt mit dem Sauerstoff der zugeführten Kathodenluft unter Abgabe von elektrischer Leistung und Wärme. Ein Teil des Anodenabgases der SOFC wird zum Reformer rezirkuliert. Der andere Teil wird auf den Brenner geleitet zur Verbrennung der restlichen brennbaren Anteile des Anodenabgases mit Kathodenabluft der SOFC. Dadurch wird Verbrennungswärme für die endotherme Reformierungsreaktion bereitgestellt. Eine optimierte Wärmeerschaltung mit möglichst hohem elektrischen Systemwirkungsgrad wurde aus einer verfahrenstechnischen Simulation mit AspenPlus[®] abgeleitet.

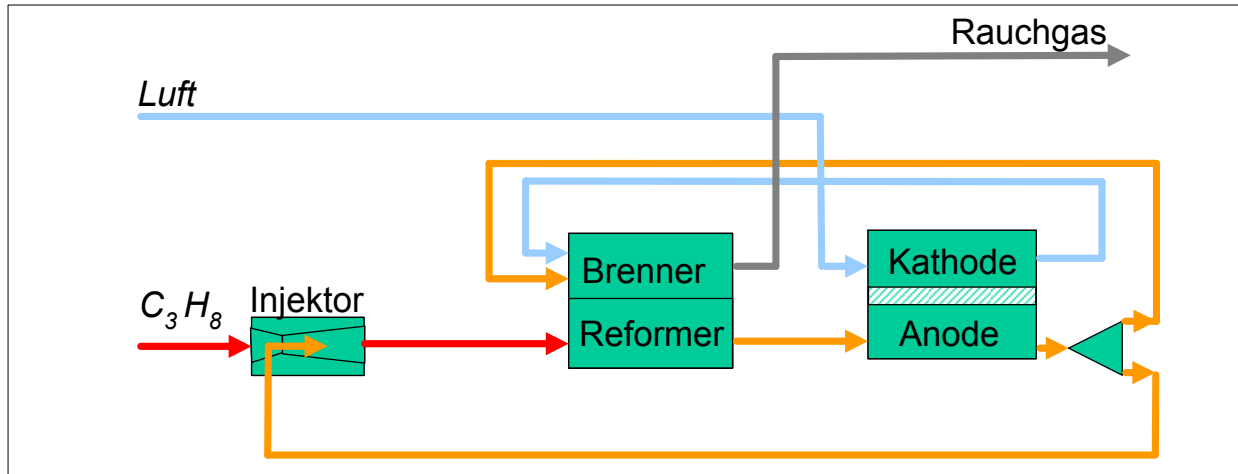


Abbildung 3.1-1: Vereinfachtes Fließbild des AAGR-Konzeptes [1]

Die Hauptkomponenten des Gesamtsystems waren Entwicklungsaufgabe im Projekt (Injektor => CUTEC; Brenner-Reformer-Einheit => ZBT) bzw. kommerziell erhältlich (Integrated Stack Module (ISM) der sunfire GmbH, ehemals staxera GmbH).

- Konzept zur Wärmeintegration (Wärmeverschaltungsvarianten)
Ausgehend vom vereinfachten Fließbild wurden geeignete Wärmeverschaltungsvarianten für einen stationären Betriebspunkt anhand der folgenden Randbedingungen untersucht:

1. Die Edukte (Propan und Luft) werden dem System bei Umgebungstemperatur zugeführt.
2. Die Injektortemperatur stellt sich durch die Vermischung des kalten Propan-Stoffstromes mit dem heißen Anodenabgas-Stoffstrom ein. Es ist weder eine Vorwärmung des Propans noch eine Abkühlung des Anodenabgases notwendig.
3. Eine Wärmeauskopplung aus dem Anodenabgas zwischen ISM und Brenner wird vermieden.
4. Die Wärme, die im Reformer für die endotherme Reformierungsreaktion benötigt wird, wird durch den Brenner bzw. durch den Wärmeinhalt der Brennerabgase bereitgestellt, so dass am Austritt des Reformers mindestens eine Temperatur von 650 °C erreicht wird (entspricht der Temperatur laut Datenblatt des ISM am Anodeneintritt [2]).
5. Ein geeigneter Wärmeübertrager ist zur Vorwärmung der Kathodenluft auf mindestens 650 °C entsprechend [2] vorzusehen. Im Gesamtsystem können als Wärmequellen die Kathodenabluft oder das Rauchgas des Brenners genutzt werden, so dass sich zwei Systemarchitekturen zur Wärmeverschaltung (siehe Abbildung 3.1-2 und Abbildung 3.1-3) ableiten lassen.

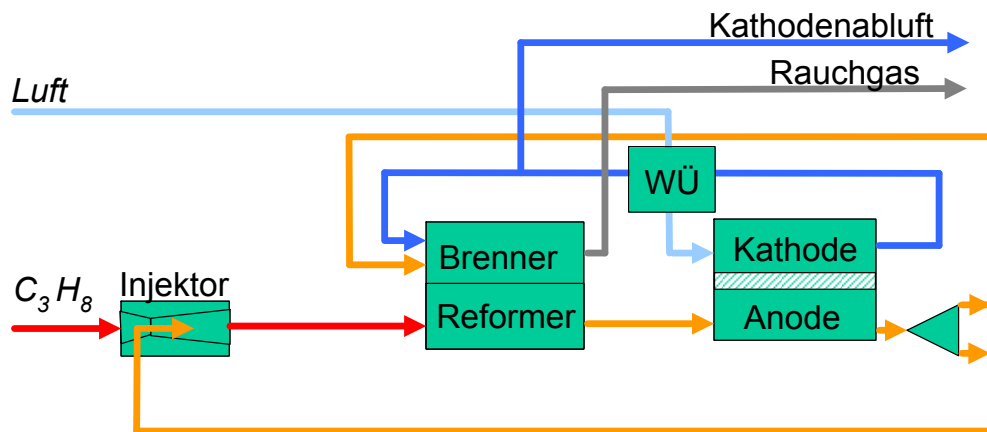


Abbildung 3.1-2: Systemarchitektur 1

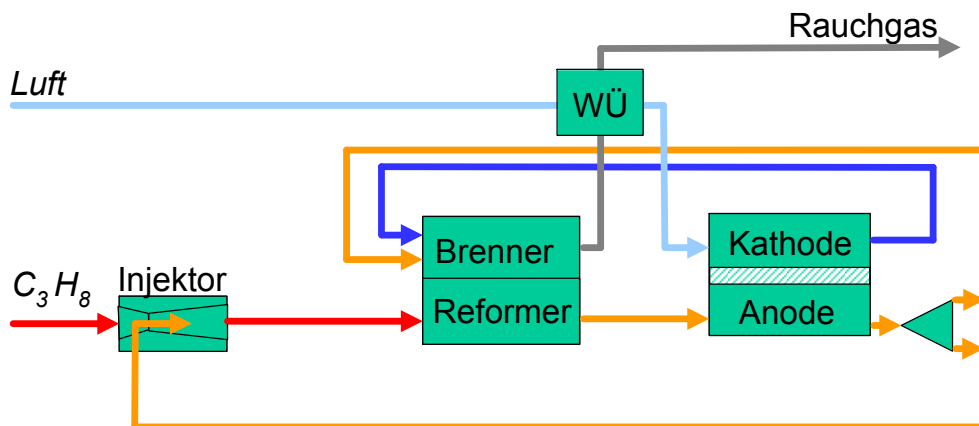


Abbildung 3.1-3: Systemarchitektur 2

In Systemarchitektur 1 wird die Kathodenluft (hellblaue Pfeillinie) durch die Kathodenabluft (dunkelblaue Pfeillinie) vorgewärmt, daraus resultiert ein deutlich abgesenktes Temperaturniveau der Kathodenabluft nach dem Wärmeübertrager. Auf den Brenner wird ein Teilstrom der abgekühlten Kathodenabluft geführt. Vorteile dieser Variante sind, dass das Verbrennungsluftverhältnis über den Volumenstrom des Teilstromes im Brenner angepasst werden kann und geringere Volumenströme, die über den Brenner geführt werden, als bei Systemarchitektur 2. Nachteil dieser Variante ist die niedrige Eintrittstemperatur der Kathodenabluft in den Brenner im Vergleich zu Systemarchitektur 2.

In Systemarchitektur 2 wird die Kathodenabluft (dunkelblaue Pfeillinie) vollständig auf den Brenner geführt und die Kathodenluft (hellblaue Pfeillinie) durch das Rauchgas vorgewärmt. Hier gilt es zu bewerten, ob das Temperaturniveau und der Wärmeinhalt des Rauchgases für die Kathodenluftvorwärmung ausreichen. Vorteil dieser Variante ist, dass die Kathodenabluft vollständig dem Brenner zugeführt wird und kein Teilstrom abgezweigt werden muss. Nachteil dieser Variante ist, dass der Volumenstrom, der dem Brenner zugeführt wird, deutlich größer ist als bei Systemarchitektur 1.

Der Vergleich der beiden Systemarchitekturen wurde anhand einer verfahrenstechnischen Simulation mit AspenPlus[®] durchgeführt. Dabei wurden folgende globalen Parameter für beide Systeme konstant gehalten:

- Alle Edukte werden mit Umgebungstemperatur ($T_U = 25 \text{ °C}$) zugeführt.
- Alle Reaktoren werden bei einem bar Absolutdruck simuliert.
- Der Kathodenluft-Volumenstrom beträgt $150 \text{ l}_N/\text{min}$.
- Die Kathodenluft wird vor Eintritt in die SOFC auf 650 °C vorgewärmt.
- Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen für den Reformier wurden mit der Möglichkeit der Kohlenstoffabscheidung durchgeführt.
- Die chemische Leistung (P_{chem}) am Eingang der SOFC wird konstant gehalten.
- Die Betriebstemperatur der SOFC beträgt 850 °C .
- In der SOFC wird die interne Reformierung von CH_4 berücksichtigt.
- In der SOFC ist der Brennstoffumsatzgrad für Wasserstoff und Kohlenmonoxid identisch.
- Methan wird in der SOFC zu 100 % umgesetzt, so dass im Anodenabgas kein Methan mehr enthalten ist.
- Der elektrochemische Wirkungsgrad der SOFC beträgt $\eta_{\text{el}} = 50 \text{ %}$.
- Die zur Reformierung benötigte Wärme wird direkt vom Brennerabgas an den Reformier abgegeben.
- Wenn nötig, wird Propan auf den Brenner dosiert, damit die Brenneraustrittstemperatur 800 °C nicht unterschreitet und eine ausreichende Temperaturdifferenz zum Reformier gewährleistet ist.
- Wärmeverluste oder periphere Verbraucher werden nicht berücksichtigt.

Variiert wurden folgende Parameter:

- Das Rezirkulationsverhältnis (R) zwischen 0 und ca. 30
- Die Reformieraustrittstemperatur (T_{Ref}) bis 900 °C
- Der Brennstoffumsatzgrad in der SOFC (FU) zwischen 60 und 90 %

Die Wärmeerschaltung hat keinen Einfluss auf die folgenden Sachverhalte, es gilt für beide Systeme gleichermaßen:

- Die sich einstellende Injektortemperatur und Kohlenstoffabscheidung unterscheiden sich nicht für die beiden Systeme.
- Die Injektortemperatur hängt nur vom Rezirkulationsverhältnis ab. Änderungen in der Stoffstromzusammensetzung bei gleichem Rezirkulationsverhältnis beeinflussen die Temperatur nicht maßgeblich. Ab einem Rezirkulationsverhältnis von ca. $R = 7$ steigt die Injektortemperatur auf über 600 °C . Bei Rezirkulationsverhältnissen von $R = 11 - 13$ beträgt die Injektortemperatur $670 - 700 \text{ °C}$. Laut Vorläuferprojekt beginnt in diesem Bereich das Propancracken. Aus diesem Grund sind höhere Rezirkulationsverhältnisse ohne Kühlung des Injektors als kritisch anzusehen.
- Die Kohlenstoffabscheidung wird maßgeblich durch die Reformierungstemperatur beeinflusst. Niedrige Reformierungstemperaturen erfordern höhere Rezirkulationsverhältnisse zur Unterdrückung der Kohlenstoffbildung im Reformier. Bei gleicher Reformierungstemperatur hat auch der Brennstoffumsatzgrad der SOFC einen Einfluss auf die Kohlenstoffbildung, allerdings nicht so massiv wie der Einfluss der Reformierungstemperatur. Ein höherer Brennstoffumsatzgrad bedeutet aufgrund des höheren Wasserdampfanteils im AOG eine geringere Neigung zur Kohlenstoffabscheidung bei gleichem Rezirkulationsverhältnis (siehe Abbildung 3.1-4).

- SOFC-Versuche am CUTEC ergaben bei konstanter chemischer Eingangsleistung an der SOFC von $P_{\text{chem}} = 2460 \text{ W}$ einen Brennstoffumsatzgrad zwischen $FU = 66$ und 70% (Mittelwert $FU = 68 \%$) für eine elektrische Leistung von $950 - 1000 \text{ W}$. Rezirkulationsverhältnisse zur Vermeidung der Kohlenstoffabscheidung liegen zwischen $6,0$ und $8,5$, bei einer Reformierungstemperatur von $T_{\text{Ref}} = 700 - 800 \text{ °C}$.
- Die Propandosierung auf den Reformer für eine konstante chemische Eingangsleistung der SOFC ist für die beiden Systeme gleich.
- Da bei einer Kohlenstoffabscheidung im Reformer der Heizwert des Kohlenstoffs nicht zur Verfügung steht (siehe Punkt 5, globale Parameter), beeinflusst dies bei konstanter chemischer Eingangsleistung an der SOFC die Propandosierung für den Reformer.
- Ohne Kohlenstoffabscheidung sind die Einflüsse der Reformierungstemperatur und des Brennstoffumsatzgrades auf den benötigten Propanvolumenstrom gering. Die Kurven verlaufen annähernd deckungsgleich.

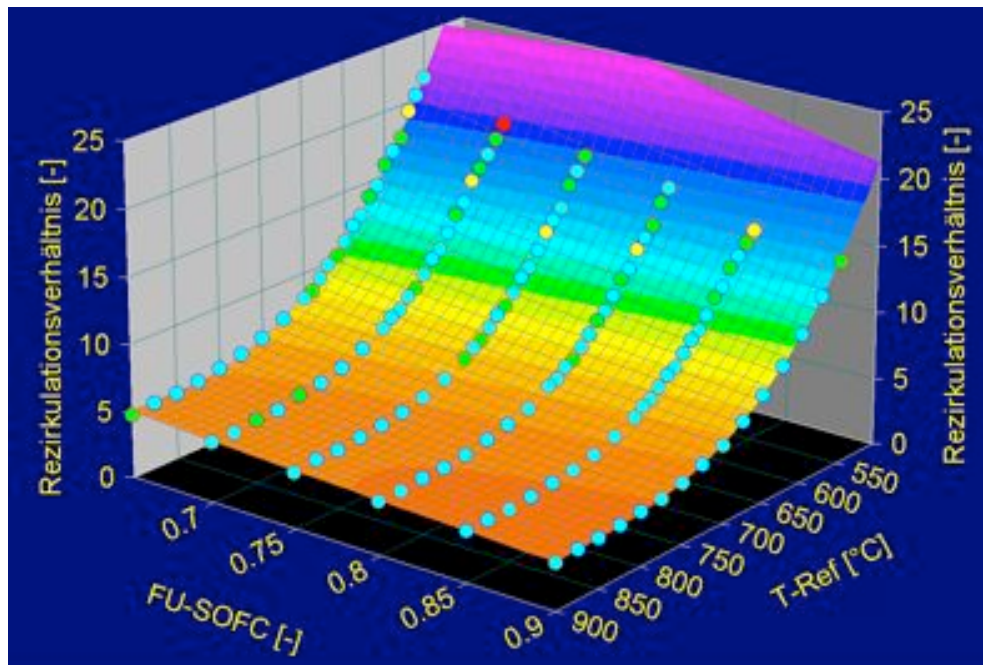


Abbildung 3.1-4: Grenzfläche der Kohlenstoffabscheidung als Funktion der Reformierungstemperatur (T_{Ref}), des Brennstoffnutzungsgrades (FU) und des Rezirkulationsverhältnisses.

Die Systemarchitektur hat keinen Einfluss auf die zuvor ausgewerteten Parameter, da die Reformerstrecke und die SOFC nur über die Wärmezufuhr des Brenners an den Reformer und die Vorwärmung der Kathodenluft beeinflusst werden. Dies kann in beiden Systemen gewährleistet werden. Unterschiede in den Systemen werden bei der Betrachtung der Brennerstemperatur und des Systemwirkungsgrades deutlich.

Der Brenner arbeitet im System I mit dem Anodenabgas und einem Teil der Kathodenluft. Im System II werden die gesamte Kathodenluft und das Anodenabgas auf den Brenner geführt. In beiden Systemen beträgt die minimale Austrittstemperatur des Brenners 800 °C , diese Temperatur wird über ein Design-Spec in AspenPlus® gewährleistet.

In Abbildung 3.1-5 und Abbildung 3.1-6 sind die Brenneraustrittstemperaturen der beiden Systemarchitekturen mit den entsprechenden Propanvolumenströmen auf den Brenner dargestellt. Für System I wird zusätzliches Propan für den Brenner benötigt –

System II benötigt kein zusätzliches Propan, um Brenneraustrittstemperaturen von mehr als 800 °C zu gewährleisten.

System II gewährleistet bei den relevanten Rezirkulationsverhältnissen höhere Austrittstemperaturen ohne zusätzliches Propan bei gleichzeitig geringeren maximalen Temperaturen. Auch die möglichen adiabaten Verbrennungstemperaturen sind bei System II geringer – diese sind allerdings nicht dargestellt.

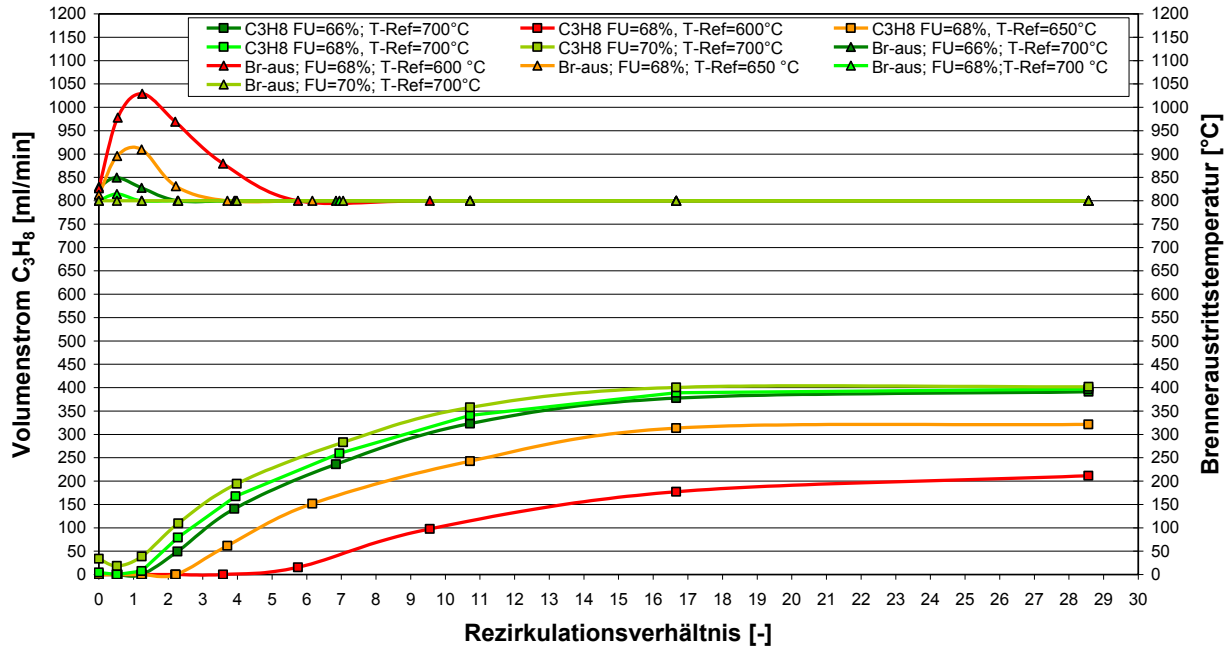


Abbildung 3.1-5: Propanvolumenstrom auf Brenner (Quadrate) und Brenneraustrittstemperaturen (Dreiecke) in Abhängigkeit des Rezirkulationsverhältnisses für FU-Variation @ T_{Ref}-Variation @ P_{chem}=2460 W (Systemarchitektur 1)

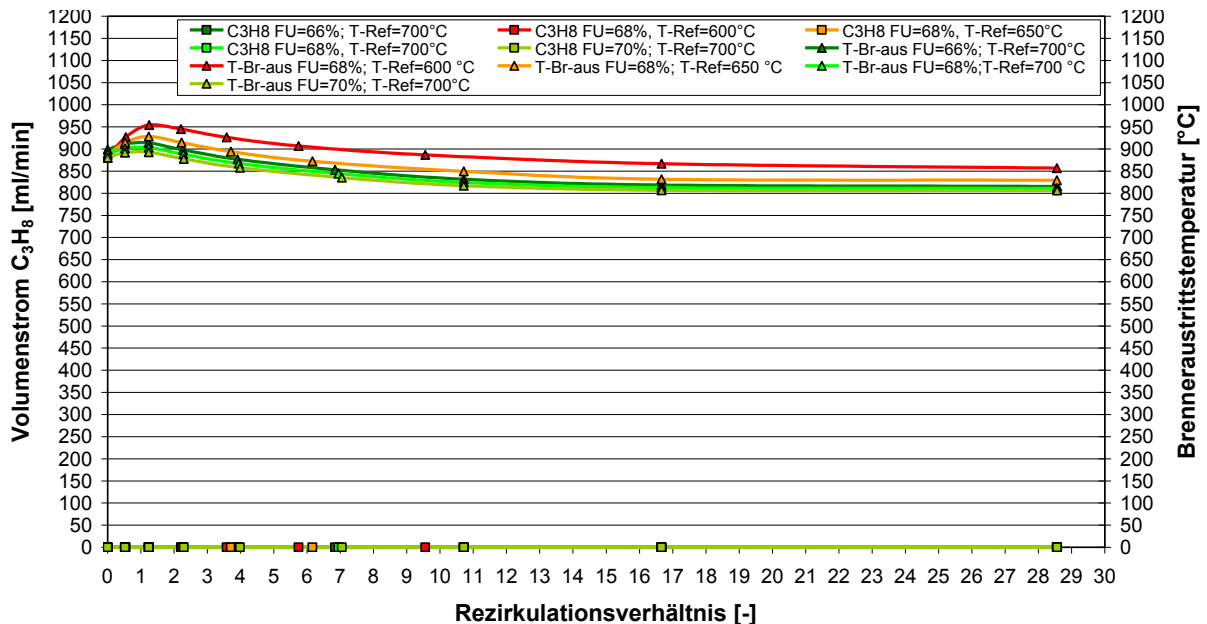


Abbildung 3.1-6: Propanvolumenstrom auf Brenner (Quadrate) und Brenneraustrittstemperaturen (Dreiecke) in Abhängigkeit des Rezirkulationsverhältnisses für FU-Variation @ T_{Ref}-Variation @ P_{chem}=2460 W (Systemarchitektur 2)

Die Vorwärmung der Kathodenluft auf 650 °C in einem Gegenstrom-Wärmeübertrager geschieht in System 1 mit der Kathodenabluft, die mit 850 °C die SOFC verlässt. In System 2 wird die Kathodenluftvorwärmung über das Rauchgas realisiert, das den Brenner mit einer Mindesttemperatur von 800 °C verlässt. Die Simulation zeigt, dass in beiden Systemen die Kathodenluftvorwärmung mit den zur Verfügung stehenden Stoff- und Wärmeströmen möglich ist. Die resultierenden Abgastemperaturniveaus sind in den Abbildungen 3.1-7 und 3.1-8 dargestellt. In System II sind die Abgastemperaturen nach dem Wärmeübertrager höher bzw. genauso hoch wie in System I, somit wäre die Vorwärmung der Kathodenluft einfacher zu realisieren als in System I.

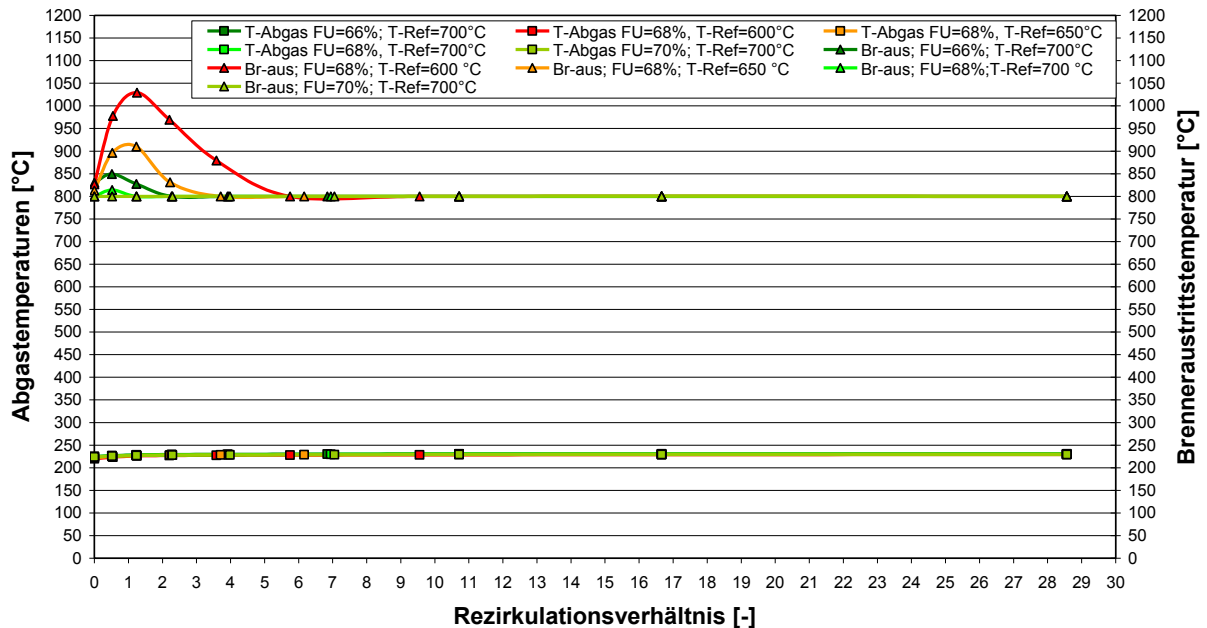


Abbildung 3.1-7: Abgastemperaturen (Quadrate) und Brenneraustrittstemperaturen (Dreiecke) in Abhängigkeit des Rezirkulationsverhältnisses für FU-Variation @ T_{Ref} -Variation @ $P_{chem}=2460$ W (Systemarchitektur 1)

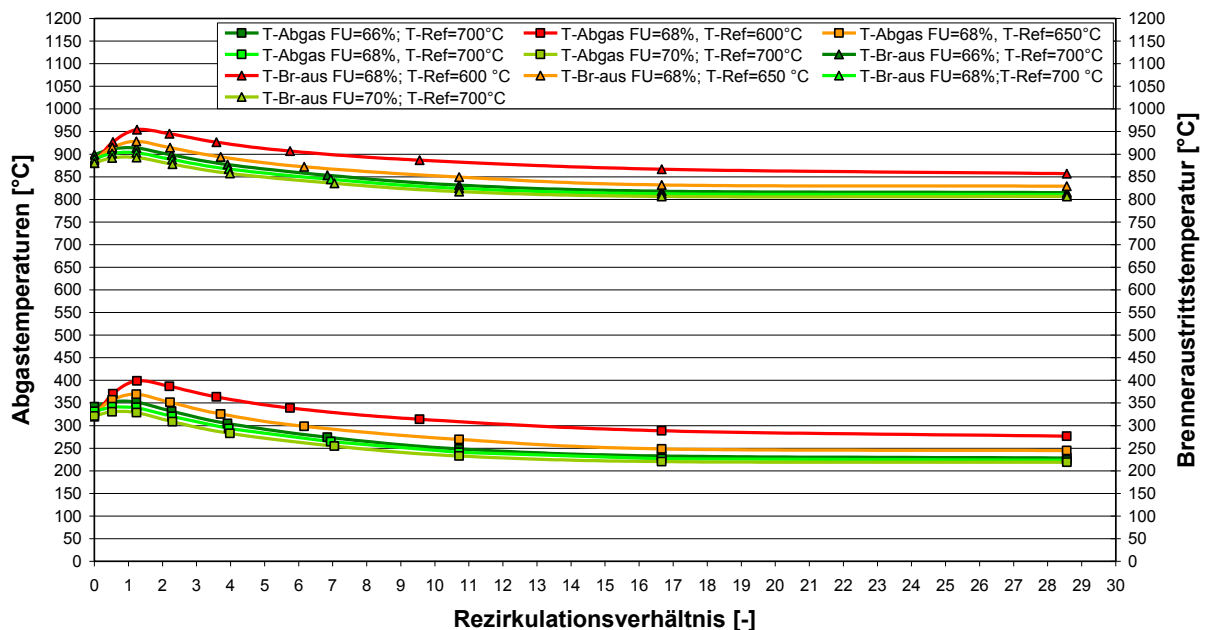


Abbildung 3.1-8: Abgastemperaturen (Quadrate) und Brenneraustrittstemperaturen (Dreiecke) in Abhängigkeit des Rezirkulationsverhältnisses für FU-Variation @ T_{Ref} -Variation @ $P_{chem}=2460$ W (Systemarchitektur 2)

Der elektrische Gesamtwirkungsgrad für die beiden Systemarchitekturen ist in den Abbildungen 3.1-9 und 3.1-10 dargestellt. In System I liegt der Wirkungsgrad zwischen 40 und 50 % - mit System II ist ein Wirkungsgrad von annähernd 60 % möglich.

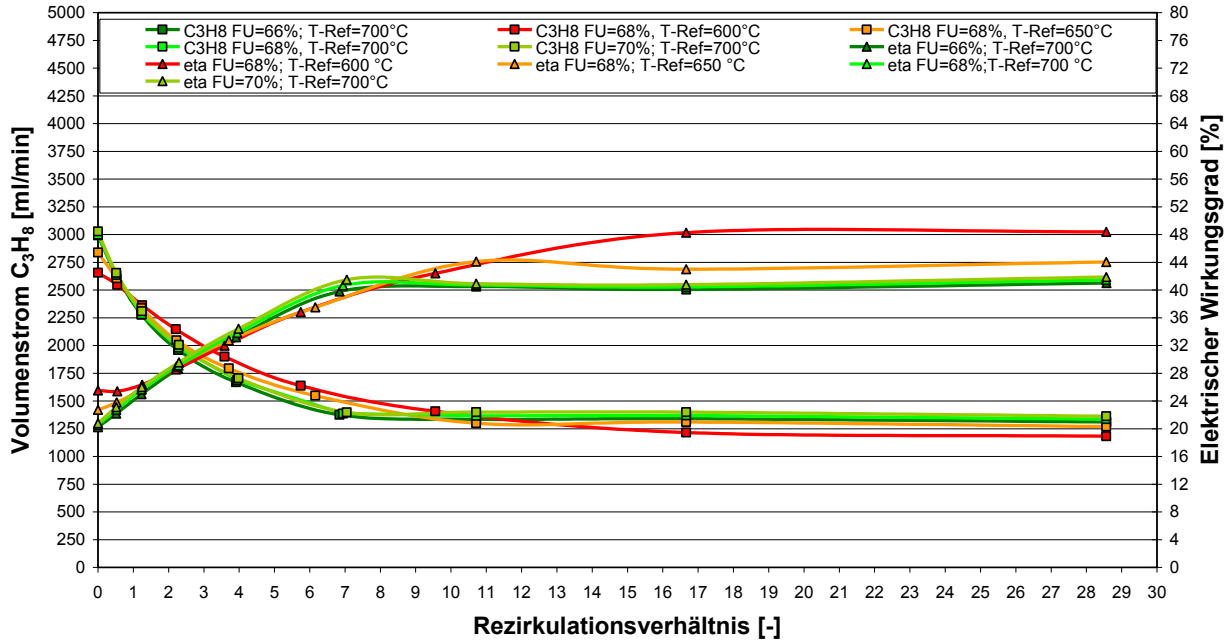


Abbildung 3.1-9: Gesamter Propanvolumenstrom (Quadrate) und elektrischer Gesamtwirkungsgrad (Dreiecke) in Abhängigkeit des Rezirkulationsverhältnisses für FU-Variation @ T_{Ref} -Variation @ P_{chem} =2460 W @ η_{SOFC} =50 % (Systemarchitektur 1)

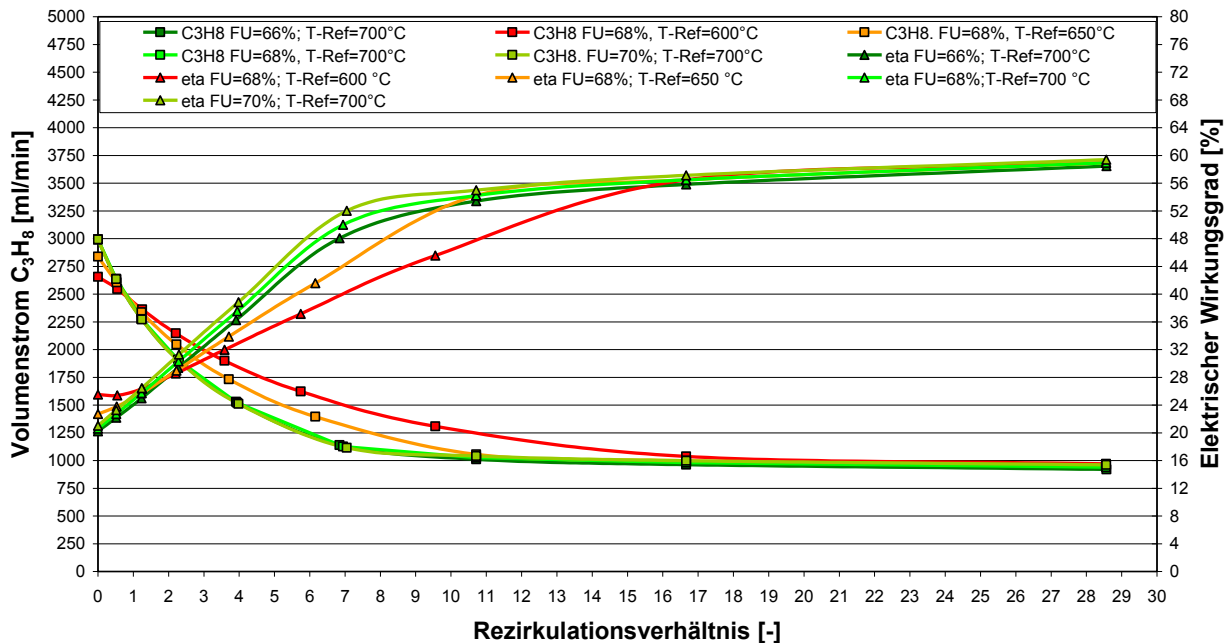


Abbildung 3.1-10: Gesamter Propanvolumenstrom (Quadrate) und elektrischer Gesamtwirkungsgrad (Dreiecke) in Abhängigkeit des Rezirkulationsverhältnisses für FU-Variation @ T_{Ref} -Variation @ P_{chem} =2460 W @ η_{SOFC} =50 % (Systemarchitektur 2)

Auf Basis der Ergebnisse des Systemvergleichs wurde die Wärmeerschaltung von System 2 gewählt, da dort die höchsten elektrischen Wirkungsgrade erwartet werden können. Des Weiteren hat System 2 den Vorteil, dass im Vergleich zu System 1 keine Aufteilung des Kathodenluftvolumenstromes notwendig ist und nur ein Abgasstrom das System verlässt. Somit kann auch der Aufbau dieser Wärmeerschaltungsvariante mit weniger Komponenten/Bauteilen und Rohrleitungen realisiert werden. Nachteilig sind die großen Volumenströme ($> 150 \text{ l}_N/\text{min}$ gegenüber $22 - 35 \text{ l}_N/\text{min}$ in System 1 für ein Verbrennungsluftverhältnis λ von $\lambda = 1,5$) zu bewerten, die über den Brenner geleitet werden. Hier muss bei der Auslegung und Konstruktion der Brenner-Reformer-Einheit für diese Volumenströme ein ausreichender Wärmeübergang bei geringen Druckverlusten gewährleistet werden. Da in System 2 aufgrund der Betriebsweise des Brenners eine Verbrennungsluftverhältnis von $\lambda > 10$ nicht auszuschließen ist, muss ein katalytischer Brenner eingesetzt werden. Des Weiteren können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Aufgrund der Problematik der Kohlenstoffabscheidung als Funktion des Rezirkulationsverhältnisses, der Reformierungstemperatur und des Brennstoffumsatzgrades sind möglichst hohe Rezirkulationsverhältnisse, Reformierungstemperaturen und Brennstoffumsatzgrade anzustreben (siehe Abbildung 3.1-11).
- Bei einem Rezirkulationsverhältnis von $R = 10$ stellt sich eine Injektortemperatur von ca. $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ein. Es gilt zu klären, wann das Propancracken beginnt und ob der Injektor vielleicht gekühlt werden muss.
- Der elektrische Wirkungsgrad des Gesamtsystems ist ebenfalls vom Rezirkulationsverhältnis, der Reformierungstemperatur und natürlich den Leistungsdaten des SOFC-Stacks (Brennstoffumsatzgrad und elektrochemischer Wirkungsgrad) abhängig. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 3.1-11 für einen Brennstoffumsatzgrad von $FU = 80 \%$ und einen elektrochemischen Wirkungsgrad der SOFC von $\eta_{ec} = 50 \%$ dargestellt. Die abgebildete Fläche kann sich bei höheren Umsatzgraden und/oder höheren elektrochemischen Wirkungsgraden der SOFC noch zu höheren Gesamtsystemwirkungsgraden verschieben. Die prinzipiellen Abhängigkeiten vom Rezirkulationsverhältnis und der Reformierungstemperatur bleiben für veränderte Leistungsdaten der SOFC erhalten.

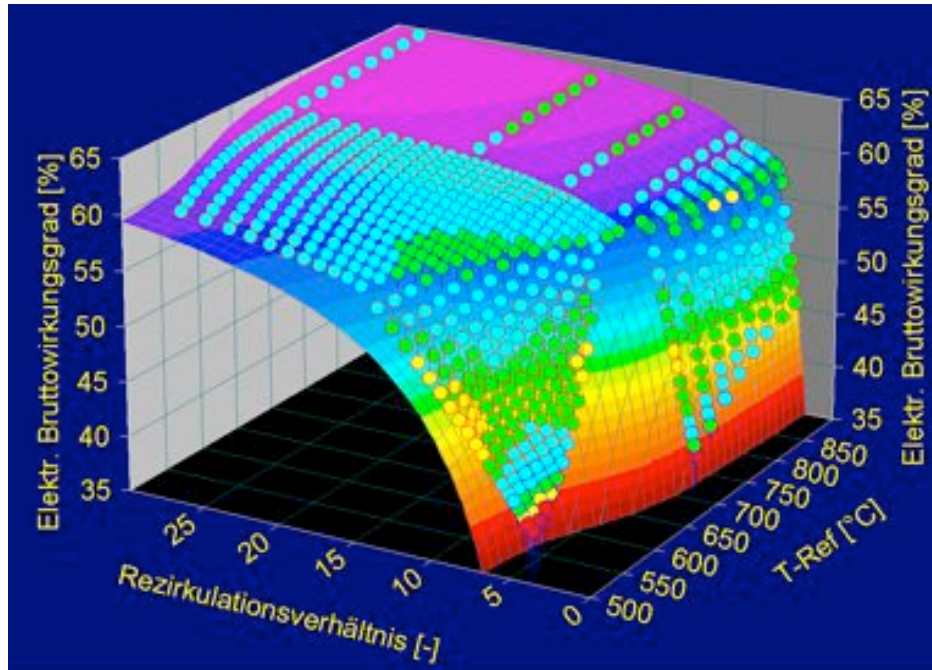


Abbildung 3.1-11: Elektrischer Gesamtsystemwirkungsgrad als Funktion der Reformierungstemperatur und des Rezirkulationsverhältnisse für einen Brennstoffumsatzgrad von $FU = 80\%$ und einen elektrochemischen Wirkungsgrad der SOFC von $\eta_{ec} = 50\%$.

Mit der Simulation wurden die Systemparameter sowie die Stoff-/Wärmestromlisten für die folgenden Arbeitspakete abgeleitet. Die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete wurden dann wiederum in die Simulation eingepflegt, so dass die einzelnen Systemparameter immer genauer definiert werden konnten. Von einer Darstellung der einzelnen Iterationsschleifen wird an dieser Stelle abgesehen. Es werden lediglich die wichtigsten Ergebnisse bzw. Arbeiten der einzelnen Arbeitspakete dargestellt, die Basis für die Validierung der Simulation und die Ableitung der Systemparameter bzw. des stationären Betriebspunktes von Bedeutung waren.

Mit allen Projektpartnern wurde gemeinsam das abschließende Gesamtkonzept mit lediglich zwei Eingangsströmen (Luft und Propan) sowie einem Abgasstrom entwickelt: Luft wird als Sauerstoffträger für die Kathode und den Brenner verwendet und dient gleichzeitig als Kühlmedium für den Brennstoffzellen-Stack. Treibgas für den Injektor ist das Brenngas Propan mit entsprechendem Flaschenvordruck. Zusätzliches Propan, während des Hochfahrens des Systems direkt auf den Brenner dosiert, verkürzt die Aufheizzeit. Während des stationären Systembetriebs wird Propan nur über den Injektor zugegeben. Der einzige Abgasstrom ist das Abgas des Brenners. Abbildung 3.1-12 zeigt das Fließbild des SOFC-Systems:

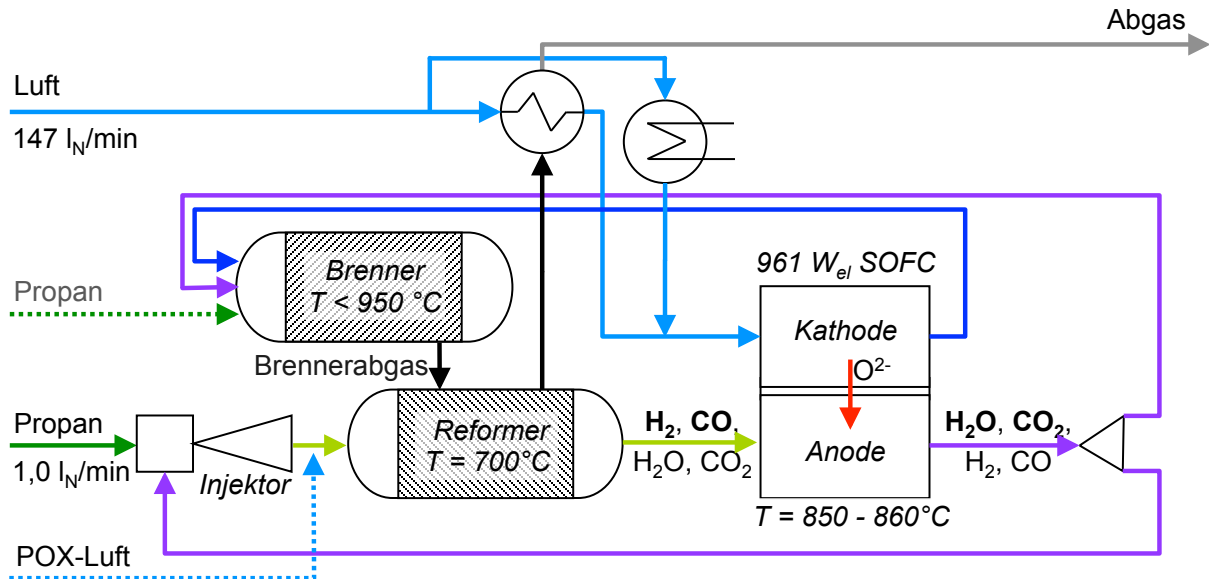


Abbildung 3.1-12: Fließbild des SOFC-Systems mit Anodenabgasrecycling

In der Treibdüse erzeugt der Propanstrom einen Unterdruck, der das Anodenabgas in den Injektor saugt, wo es mit dem Propan vermischt wird. Die Mischung strömt in den Reformer. Propan wird mit Hilfe des im angesaugten Anodenabgas enthaltenen Wasserdampfes und Kohlendioxids zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid reformiert. Das Reformatgas gelangt in den SOFC-Stack und wird an der Anode elektrochemisch oxidiert. Nicht zurückgeführtes Anodenabgas wird im Brenner zusammen mit der Kathodenluft als Oxidationsmittel verbrannt. So wird Energie für die endotherme Reformierung im Reformer und zum Vorheizen der Kathodenluft im Kathodenluftvorwärmer bereitgestellt.

Zur Minimierung der Wärmeverluste sind Injektor, Reformer und Brenner möglichst kompakt angeordnet und in einer gemeinsamen Isolierung untergebracht. Möglichst kurze Rohrleitungen halten den Strömungsverlust klein. Die Umhausung des Gasprozesses schließt direkt an die des ISMs an. Balgkompensatoren zwischen den Gasprozess- und ISM-Anschlüssen gleichen Wärmeausdehnungen aus. Der Kathodenluftwärmetauscher ist separat isoliert, um die thermischen Einflüsse des restlichen Systems zu unterbinden. Abbildung 3.1-13 zeigt eine 3D-Zeichnung des Systems.

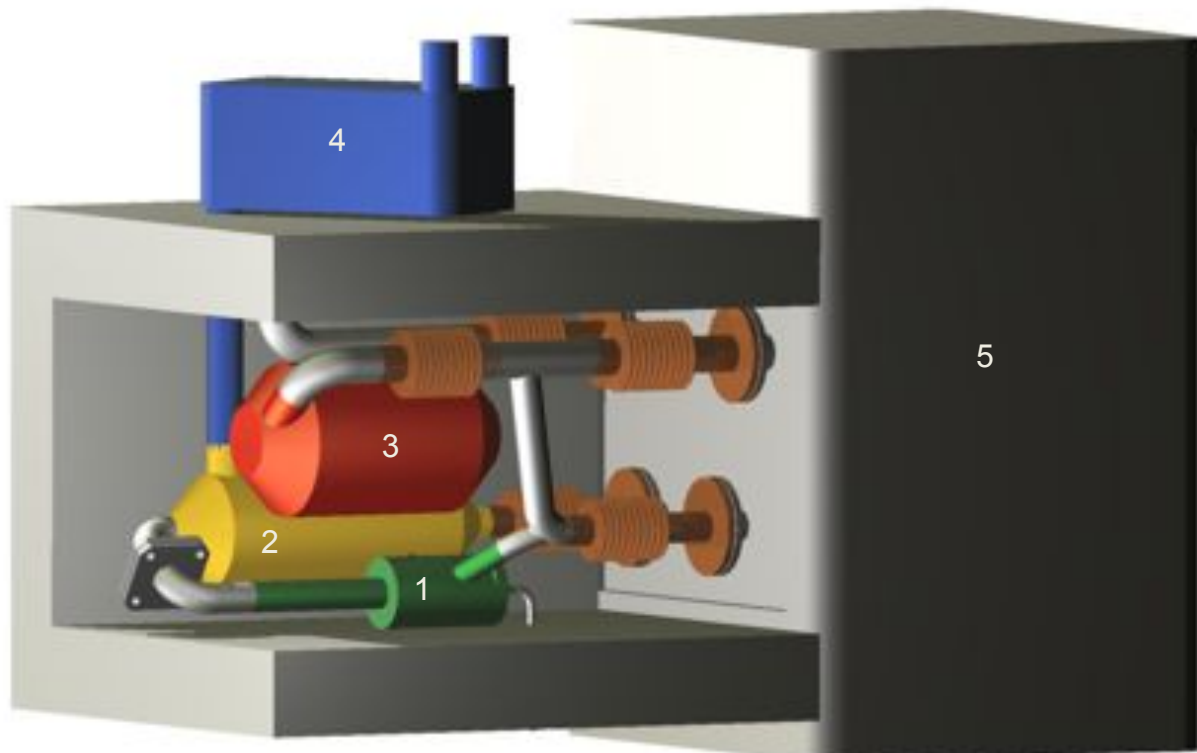


Abbildung 3.1-13: 3D-Zeichnung des SOFC-systems: Injektor (1), Reformer (2), Brenner (3), Wärmetauscher (4), Integriertes Stack Modul (5)

- Validierung der Simulation mit realen SOFC-Daten
Die Validierung der Simulation mit realen SOFC-Daten wurde durchgeführt, da für die Ableitung der Wärmeversorgungsvariante mit höchsten Wirkungsgraden die SOFC mit einem konstanten Kathodenluft-Volumenstrom versorgt wurde. Dies ist aber für die Auslegung des Systems und die eindeutige Bestimmung der relevanten Systemparameter nicht ausreichend, da die Betriebstemperatur der SOFC von 850 °C im System durch den Kathodenluft-Volumenstrom eingeregelt wird. Höhere elektrische Leistungsabgabe der SOFC erfordert z.B. mehr Kathodenluft als bei geringer Leistungsabgabe.
Die automatische Berechnung der Kathodenluft wurde in Abhängigkeit des Betriebspunktes mittels Messdaten der sunfire GmbH in die Simulation integriert. Diese Messdaten beinhalteten für unterschiedliche Betriebspunkte mit unterschiedlicher Leistungsabgabe den Kathodenluftvolumenstrom als Funktion der Wärmeverluste (220 W bis 300 W) in der SOFC. Nach Modifikation der Simulation konnten die Messdaten sehr gut reproduziert werden (siehe Abbildung 3.1-14). Für alle weiteren Simulationen wurde der Kathodenluft-Volumenstrom nachfolgend automatisch in Abhängigkeit des Betriebspunktes berechnet.

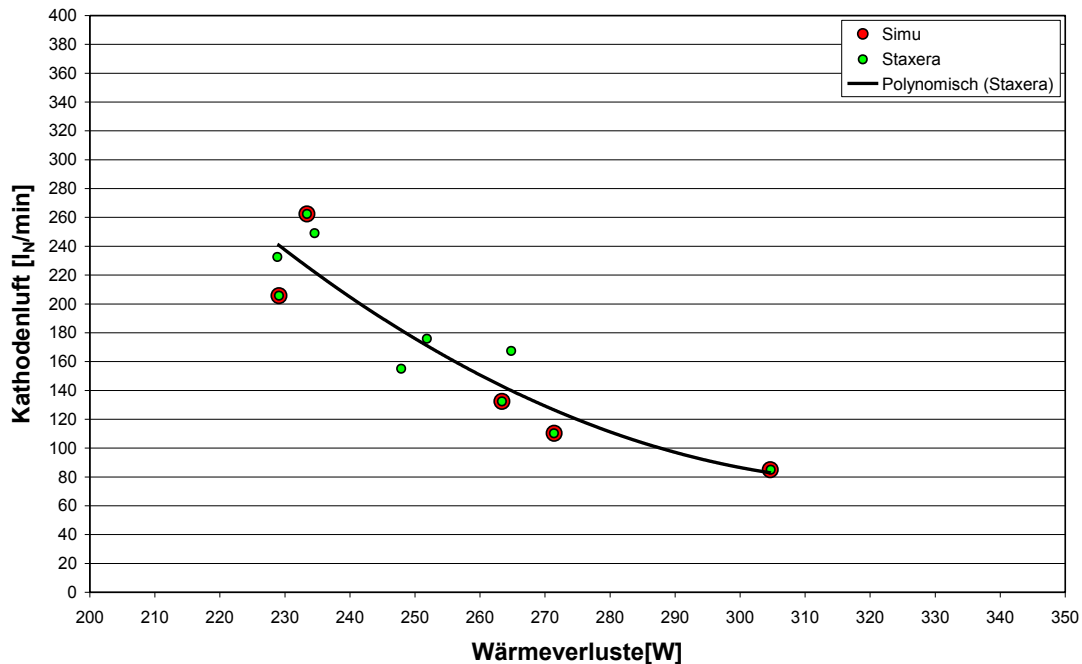


Abbildung 3.1-14: Kathodenluft-Volumenstrom in Abhängigkeit der Wärmeverluste für unterschiedliche Betriebspunkte der SOFC

- Ergebnisse Injektorentwicklung

Der erforderliche Propanvolumenstrom des Injektors und das daraus resultierende Rezirkulationsverhältnis als Funktion der Druckdifferenz zwischen Anodenabgasseite und der Injektoraustrittseite lagen nach den Arbeiten in Arbeitspaket 3.2.1 vor. Bei einer Druckdifferenz (d_p) von $d_p < 10$ mbar konnte bei einem Treibgasvolumenstrom von 997 ml/min C_3H_8 ein Rezirkulationsverhältnis zwischen $R = 6,68$ und $8,15$ experimentell ermittelt werden.

- Ergebnisse Brenner-Reformer-Einheit

Entsprechend der Katalysatoruntersuchungen im Arbeitspaket 3.2.2 setzt der Brennerkatalysator ab einer mittleren Temperatur von 150 °C bei einer Raumgeschwindigkeit von $GHSV = 40.000$ 1/h und einem Verbrennungsluftverhältnis $\lambda \leq 40$ die brennbaren Anteile im Anodenabgas vollständig um. Bei der gewählten Geometrie waren die Druckverluste über dem Katalysator kleiner als 5 mbar.

Der Reformerkatalysator setzt die Edukte ab einer Reformierungstemperatur von $T_{Ref} = 650\text{ °C}$ und einer Raumgeschwindigkeit von $GHSV < 1.500$ 1/h bis zum thermodynamischen Gleichgewicht um. Auch hier waren die Druckverluste bei der gewählten Geometrie kleiner als 5 mbar.

- Ergebnisse Stackvermessung

Bei Reformatgas-Zusammensetzungen entsprechend der Simulationsergebnisse wurde in der SOFC ein Brennstoffumsatzgrad von 80 bis 85 % bei einem mittleren elektrochemischen Wirkungsgrad von 53,3 % erreicht.

Auf Basis der zuvor dargestellten Ergebnisse wurde das Parameterfeld für die Simulation eingeschränkt und daraus ein stationärer Betriebspunkt abgeleitet. Die folgende Auflistung enthält die wichtigsten Parameter für die Simulation:

- Edukte (997 ml/min Propan, Luft) werden mit 25 °C zugeführt.
- Das Rezirkulationsverhältnis wird zwischen $R = 6,0$ bis $8,5$ variiert.
- Druckniveau 1 bar_{abs}

- Möglichkeit der Kohlenstoffabscheidung bei der Reformierung wurde beibehalten.
- Variation der Reformierungstemperatur zwischen $T_{\text{Ref}} = 600$ und 850 °C.
- Eintrittstemperatur der Kathodenluft in die SOFC $T_{\text{Kath,ein}} = 650$ °C.
- Eintrittstemperatur des Anodengases $T_{\text{An,ein}} = T_{\text{Ref}}$.
- Austrittstemperatur des Anodenabgases $T_{\text{An,aus}} = 805$ °C (vorher 850 °C).
- Austrittstemperatur der Kathodenabluft $T_{\text{Kath,aus}} = 805$ °C (vorher 850 °C).
- Betriebstemperatur der SOFC $T_{\text{SOFC}} = 850$ °C.
- Interne Reformierung des CH_4 in der SOFC bei 850 °C.
- Brennstoffumsatzgrad für H_2 und CO in der SOFC ist identisch.
- Brennstoffumsatzgrad für H_2 und CO zwischen $\text{FU} = 80$ und 85 %.
- Brennstoffumsatzgrad für CH_4 in der SOFC $\text{FU} = 100$ %.
- Elektrochemischer Wirkungsgrad $\eta_{\text{ec}} = 53,3$ % (vorher 50 %).
- Wärmeverluste in der SOFC zwischen $\text{WV}_{\text{SOFC}} = 220$ und 300 W (vorher 0 W).
- Automatische Berechnung der Kathodenluft als Regelgröße für SOFC (vorher konstant 150 l_N/min)
- Da die Wärmeverluste der anderen Komponenten zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschätzt werden konnten, wurden diese mit 0 W simuliert.

Die Auswertung zeigt, dass die maximale Injektortemperatur nur vom Rezirkulationsverhältnis abhängig ist. Alle anderen variierten Parameter haben keinen Einfluss und es stellen sich Mischtemperaturen zwischen 550 °C für $R = 6,0$ und 610 °C für $R = 8,5$ ein (siehe Abbildung 3.1-15). Eine Kühlung des Injektors ist also nicht notwendig, da durch Wärmeverluste im realen System die berechneten Temperaturen unterschritten werden und somit die Grenztemperatur (> 650 °C), bei der die thermische Zersetzung des Propans beginnt, nicht erreicht wird.

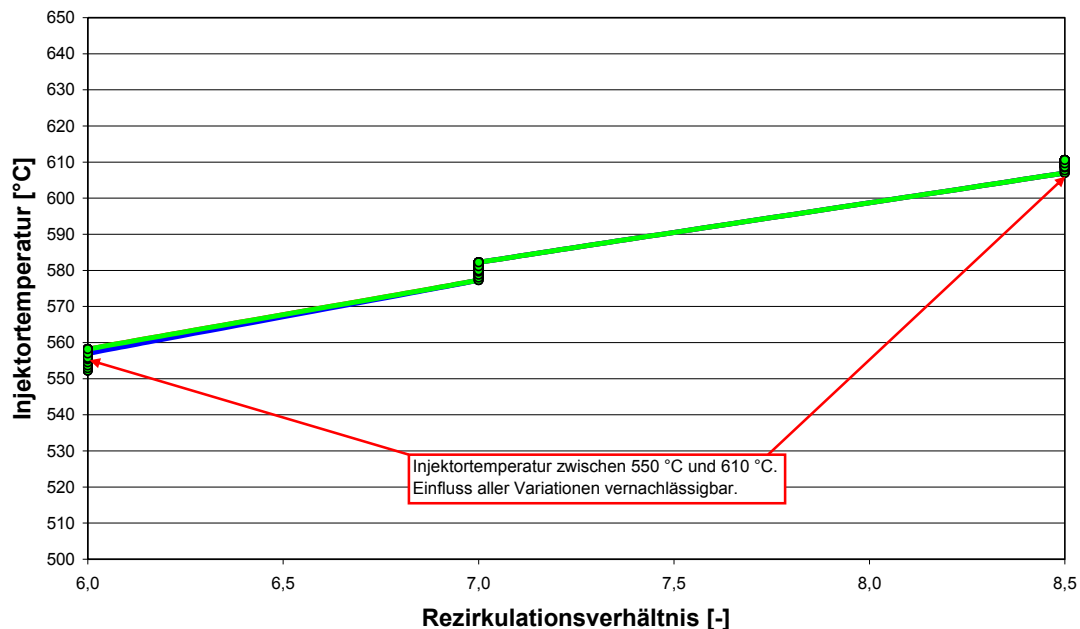


Abbildung 3.1-15: Injektortemperatur für Variation von Rezirkulationsverhältnis ($R = 6 - 8,5$), Reformeraustrittstemperatur ($T_{\text{Ref}} = 600 - 850$ °C), Wärmeverlust $\text{WV}_{\text{SOFC}} = 220 - 300$ W und Brennstoffnutzungsgrad $\text{FU} = 80 - 85$ %

Ausgehend von einer Reformereintrittstemperatur, die der Injektorausstrittstemperatur entspricht, sollten Reformierungstemperaturen von $T_{\text{Ref}} = 725 \text{ °C}$ nicht unterschritten werden. Unterhalb dieser Temperatur ist bei niedrigen Rezirkulationsverhältnissen mit Kohlenstoffabscheidung bei der Reformierung zu rechnen. Kohlenstoffabscheidung im Reformier führt zu einer Degradation des Katalysators und zu einer Blockierung der Strömungspfade, so dass der Reformierreaktor im stationären Betrieb verstopft. Die chemische Eingangsleistung P_{chem} an der SOFC, die bei Reformierungstemperaturen $T_{\text{Ref}} > 725 \text{ °C}$ bei ca. 2.100 W liegt, wird bei Kohlenstoffabscheidung um den Heizwert des abgelagerten Kohlenstoff verringert und sinkt in Abhängigkeit des Rezirkulationsverhältnisses auf 1.500 bis 1.700 W bei einer Reformierungstemperatur von $T_{\text{Ref}} = 600 \text{ °C}$ (siehe Abbildung 3.1-16). Da P_{chem} einen direkten Einfluss auf die abrufbare elektrische Leistung des Gesamtsystems hat, darf der Reformier nur in einem Betriebspunkt ohne Kohlenstoffabscheidung betrieben werden. Als Auslegungsgrundlage für die zu erreichende Reformierungstemperatur T_{Ref} muss also das niedrigste zu erwartende Rezirkulationsverhältnis ($R = 6,0$) gewählt werden.

Die elektrische Leistung in der SOFC und der elektrische Gesamtsystemwirkungsgrad sind direkt von der zugeführten chemischen Leistung abhängig (vergl. Kapitel 3.1). Kohlenstoffabscheidung bei geringer Reformierungstemperatur führt zu geringerer elektrischer Leistung und zu geringeren Gesamtsystemwirkungsgraden. Bei $T_{\text{Ref}} > 725 \text{ °C}$ ist die elektrische Leistung und somit auch der elektrische Gesamtsystemwirkungsgrad nur vom Rezirkulationsverhältnis abhängig. Für ein Rezirkulationsverhältnis von $R = 6,0$ kann laut Simulation eine elektrische Leistung von 927 W bei 60 % Gesamtwirkungsgrad erwartet werden. Bei einem Rezirkulationsverhältnis von $R = 8,5$ steigt die elektrische Leistung auf 975 W bei 64 % Gesamtwirkungsgrad (siehe Abbildung 3.1-17).

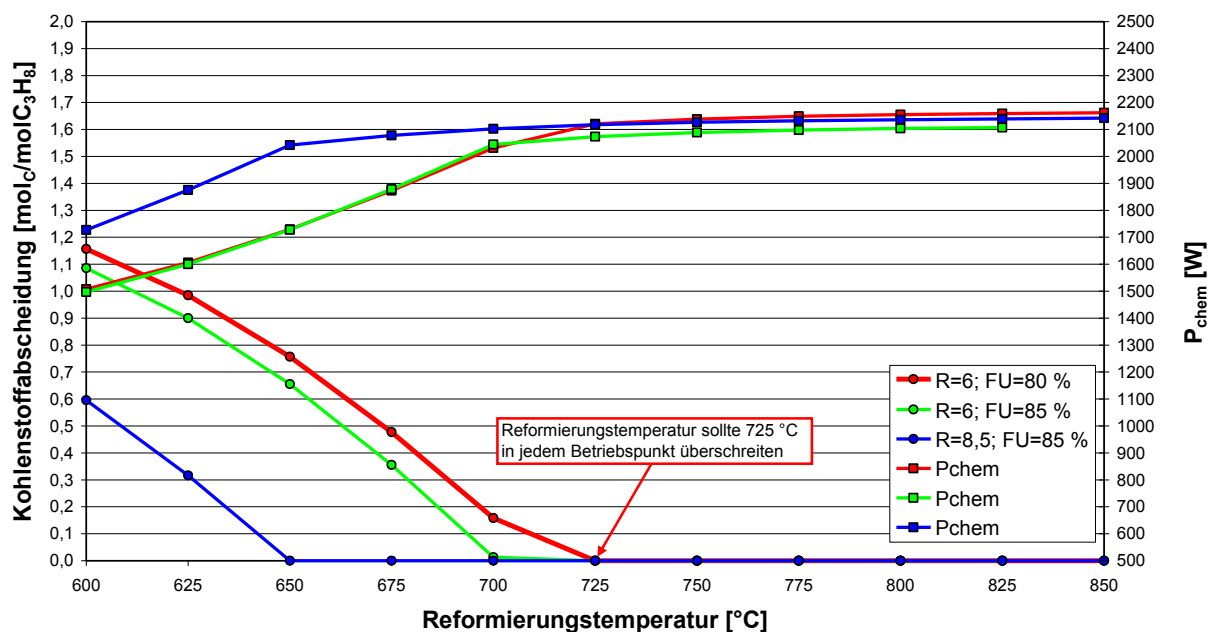


Abbildung 3.1-16: Kohlenstoffabscheidung im Reformier (Kreise) und P_{chem} am Eingang der SOFC (Quadrate) für Variation von Rezirkulationsverhältnis ($R = 6 - 8,5$), Reformeraustrittstemperatur ($T_{\text{Ref}} = 600 - 850 \text{ °C}$) und Brennstoffnutzungsgrad ($FU = 80 - 85 \%$)

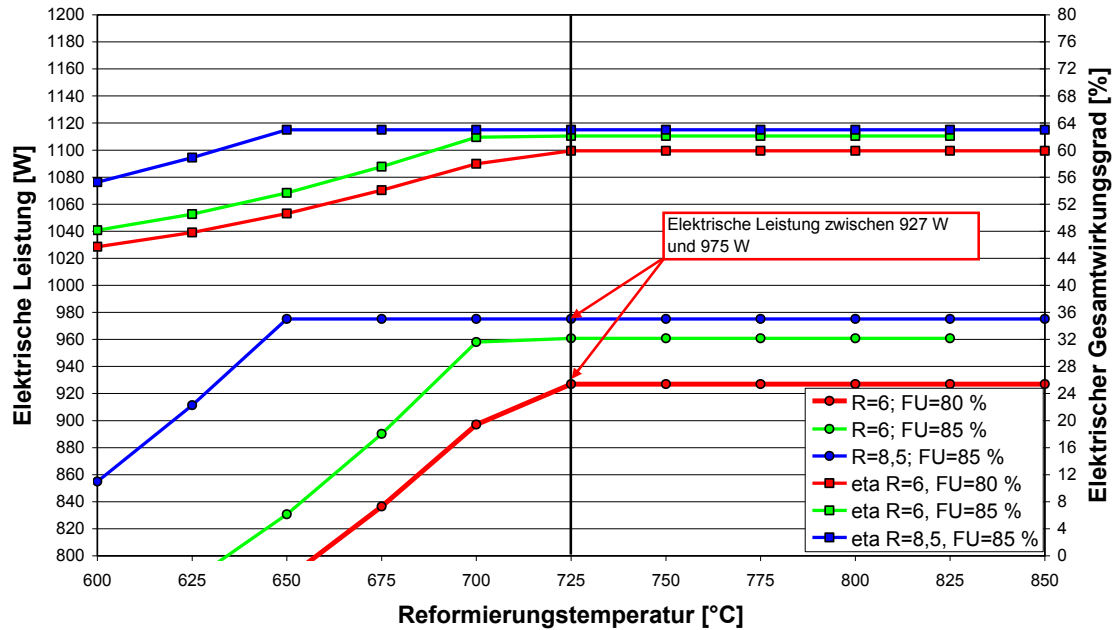


Abbildung 3.1-17: Elektrische Leistung (Kreise) und elektrischer Gesamtsystemwirkungsgrad (Quadrate) für Variation von Rezirkulationsverhältnis ($R = 6 - 8,5$), Reformeraustrittstemperatur ($T_{Ref} = 600 - 850 \text{ °C}$) und Brennstoffnutzungsgrad ($FU = 80 - 85 \%$)

Die Variation der Wärmeverluste der SOFC zwischen 220 und 300 W hat auf die bisher dargestellten Ergebnisse keinen Einfluss. Dieser Einfluss wird erst bei der Betrachtung der benötigten Kathodenluft-Volumenströme und der Brennertemperaturen deutlich. Abbildung 3.1-18 (für $R = 6,0$ und $FU = 80 \%$) und Abbildung 3.1-19 (für $R = 8,5$ und $FU = 85 \%$) zeigen die berechneten Kathodenluft-Volumenströme in Abhängigkeit der Reformierungstemperatur bei unterschiedlichen Wärmeverlusten (220 W, 250 W, 300 W) in der SOFC. Die zu erwartenden Volumenströme betragen 110 – 140 l_N/min bei einer Reformierungstemperatur von 725 °C bzw. 130 – 160 l_N/min bei einer Reformierungstemperatur von 850 °C. Aus der Simulation lässt sich abschätzen, dass eine Reduzierung der Wärmeverluste der SOFC um 50 W eine Erhöhung der Kathodenluft um ca. 12 l_N/min zur Folge hat. Bei Reformierungstemperaturen unterhalb von 725 °C fallen die Kathodenluft-Volumenströme entsprechend der reduzierten chemischen Eingangsleistung P_{chem} (Vergleich Abbildung 3.1-16) ab.

Da bei der gewählten Wärmeerschaltung die gesamte Kathodenabluft auf den Brenner geleitet wird, haben Veränderungen im Volumenstrom der Kathodenluft direkte Auswirkungen auf die adiabaten Brennertemperaturen (siehe Abbildung 3.1-18 und Abbildung 3.1-19), Rauchgastemperaturen nach Bereitstellung der Reformierungswärme und Rauchgastemperaturen nach dem Wärmeübertrager (siehe Abbildung 3.1-20 und Abbildung 3.1-21). Mit steigenden Kathodenluft-Volumenströmen fallen die adiabaten Brennertemperaturen, die die theoretisch maximal erreichbare Brennertemperatur darstellen. Ab einer Reformierungstemperatur $T_{Ref} > 725 \text{ °C}$ ist bei Wärmeverlusten zwischen 220 und 300 W in der SOFC nicht mit einer Überhitzung des Brenners zu rechnen, da die adiabaten Brennertemperaturen unterhalb von 900 °C und somit unterhalb der maximal zulässigen Katalysatortemperatur im Dauerbetrieb liegen (siehe Abbildung 3.1-18 und Abbildung 3.1-19). Die Rauchgastemperaturen nach dem Reformer (also nach der Wärmebereitstellung für die Reformierung durch das Rauchgas) und nach dem Wärmeübertrager fallen in gleichem Maße wie die adiabaten Brennertemperaturen bei höheren Kathodenluft-Volumenströmen. Für eine Reformierungstemperatur zwischen 725 und 850 °C sind nach dem Reformer 700 bis

750 °C und nach dem Wärmeübertrager 100 bis 160 °C Rauchgastemperatur zu erwarten.

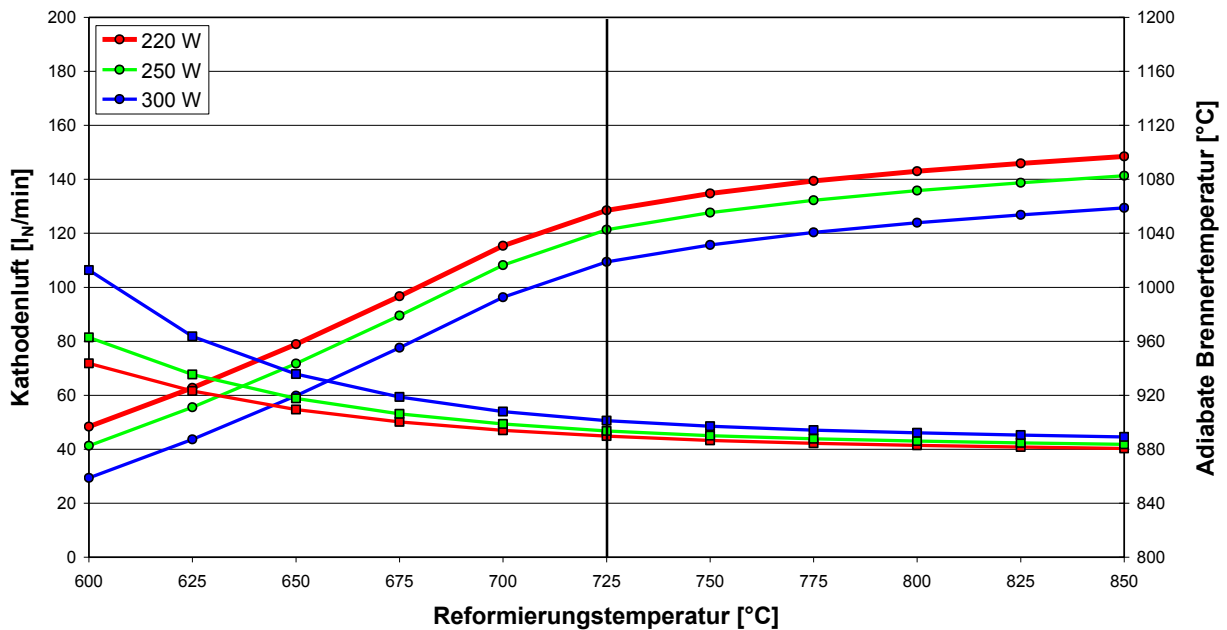


Abbildung 3.1-18: Kathodenluft-Volumenstrom (Kreise) und adiabate Brenntemperaturen (Quadrate) für ein Rezirkulationsverhältnis R = 6,0 und einen Brennstoffnutzungsgrad FU = 80 % bei Variation der Reformierungstemperatur für unterschiedliche Wärmeverluste der SOFC

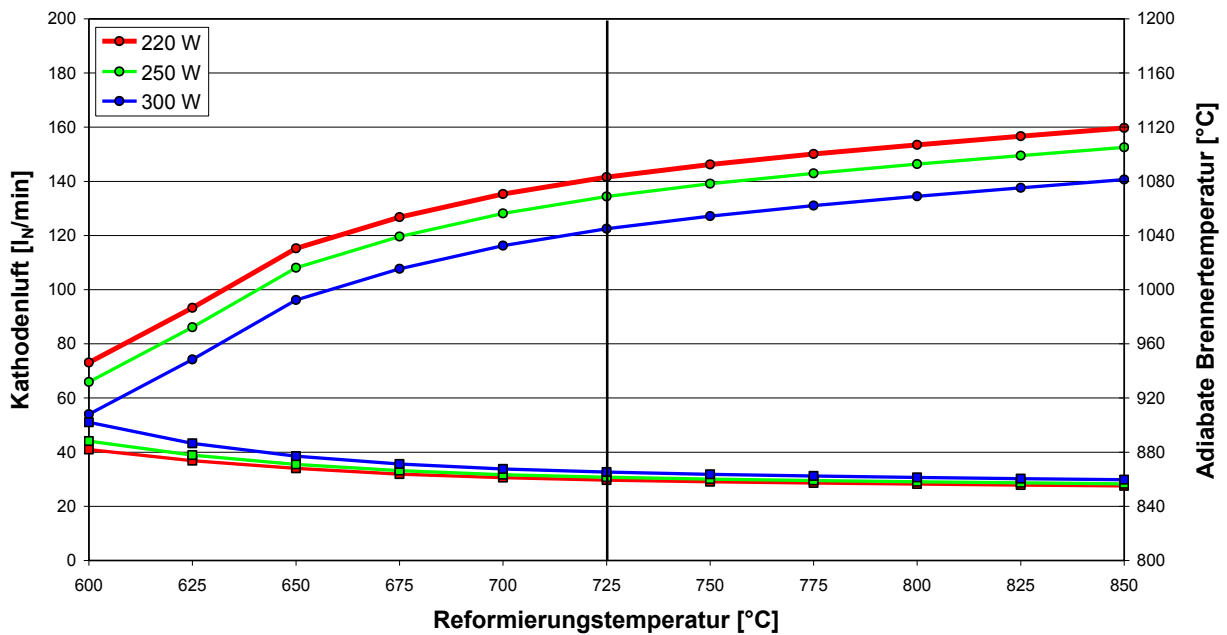


Abbildung 3.1-19: Kathodenluft-Volumenstrom (Kreise) und adiabate Brenntemperaturen (Quadrate) für ein Rezirkulationsverhältnis R = 8,5 und einen Brennstoffnutzungsgrad FU = 85 % bei Variation der Reformierungstemperatur für unterschiedliche Wärmeverluste der SOFC

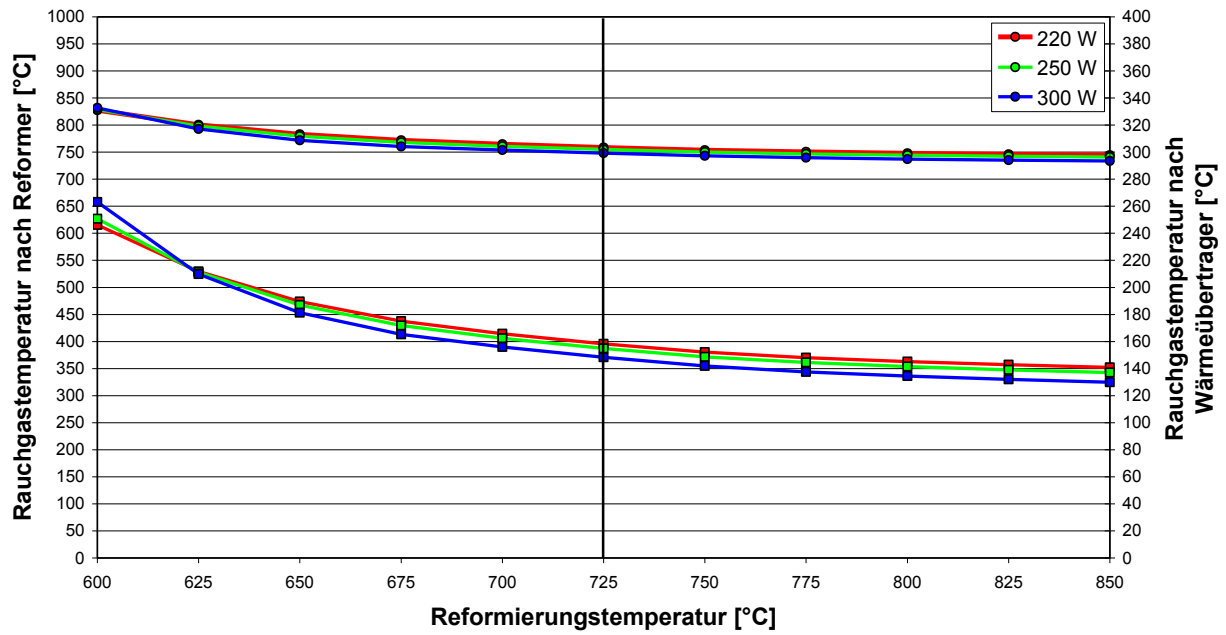


Abbildung 3.1-20: Rauchgastemperatur nach Reformer (Kreise) und Rauchgastemperatur nach Wärmeübertrager (Quadrate) für ein Rezirkulationsverhältnis $R = 6,0$ und einen Brennstoffnutzungsgrad $FU = 80 \%$ bei Variation der Reformierungstemperatur für unterschiedliche Wärmeverluste der SOFC

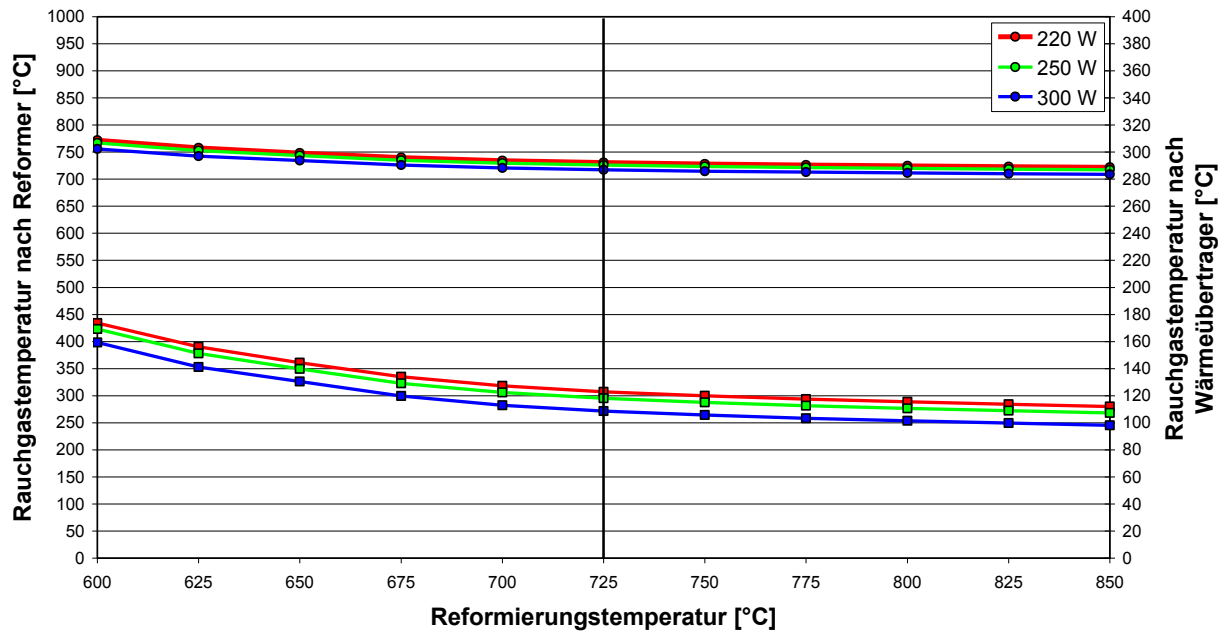


Abbildung 3.1-21: Rauchgastemperatur nach Reformer (Kreise) und Rauchgastemperatur nach Wärmeübertrager (Quadrate) für ein Rezirkulationsverhältnis $R = 8,5$ und einen Brennstoffnutzungsgrad $FU = 85 \%$ bei Variation der Reformierungstemperatur für unterschiedliche Wärmeverluste der SOFC

Auf Basis der hier dargestellten Simulationsergebnisse in Verbindung mit den experimentellen Ergebnissen aus den unterschiedlichen Arbeitspaketen wurde für den stationären Betrieb des Systems ein Nennbetriebspunkt mit folgender Spezifikationen definiert:

- Injektor: $C_3H_8 = 997 \text{ ml}_N/\text{min}$; $R = 7,0 \Rightarrow$ Edukte Reformier ca. $8 \text{ l}_N/\text{min}$
- Reformier: $T_{\text{Ref}} > 725 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow$ Produkte Reformier ca. $14 \text{ l}_N/\text{min}$ und $76,7 \%$ Synthesegas (H_2+CO) bei $T_{\text{Ref}} = 725 \text{ }^\circ\text{C}$
- SOFC: $FU = 85 \%$; $P_{\text{el.}} = 967 \text{ W}$; Kathodenluft = $147 \text{ l}_N/\text{min}$
- Brenner: Anodenabgas $7,1 \text{ l}_N/\text{min}$ ($P_{\text{chem}}=318 \text{ W}$)
- System: Elektrischer Bruttowirkungsgrad $\eta_{\text{el.}} = 62,5 \%$

Die Grenzen der Kohlenstoffabscheidung in Abhängigkeit der kritischen Systemparameter Rezirkulationsverhältnis, Brennstoffnutzungsgrad und Reformierungstemperatur wurden ermittelt und sind in Abbildung 3.1-22 dargestellt. Bei dem minimalen Rezirkulationsverhältnis $R = 5,0$, dass bei einem Gegendruck von 15 mbar mit dem Injektor nach der experimentellen Charakterisierung noch erreicht werden kann, sind Brennstoffnutzungsgrade $FU > 80 \%$ und Reformierungstemperaturen $T_{\text{Ref}} > 750 \text{ }^\circ\text{C}$ notwendig, damit laut Simulation eine Reformierung ohne Kohlenstoffabscheidung realisierbar ist.

Die gleichen Betrachtungen wurden für einen Anfahrbetrieb mit partieller Oxidation im Reformier durchgeführt. Bei Reformierungstemperaturen von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ sollte ein Verbrennungsluftverhältnis $\lambda = 0,5$ nicht unterschritten werden. Bei höheren Temperaturen im Reformier, kann das Verbrennungsluftverhältnis bis zu $\lambda = 0,35$ abgesenkt werden, um Kohlenstoffabscheidung zu vermeiden. Unterhalb von $\lambda = 0,35$ ist im gesamten Temperaturbereich mit Kohlenstoffabscheidung zu rechnen (siehe Abbildung 3.1-23).

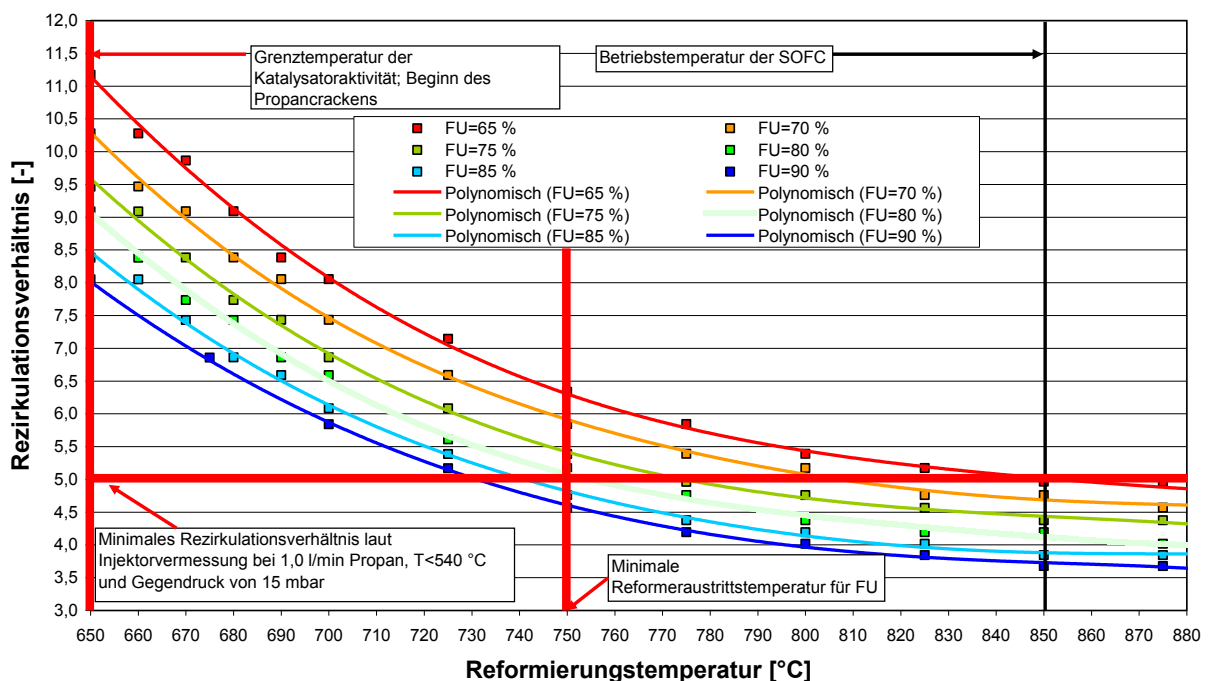


Abbildung 3.1-22: Grenzen der Kohlenstoffabscheidung für unterschiedliche Rezirkulationsverhältnisse und Brennstoffnutzungsgrade in Abhängigkeit der Reformierungstemperatur

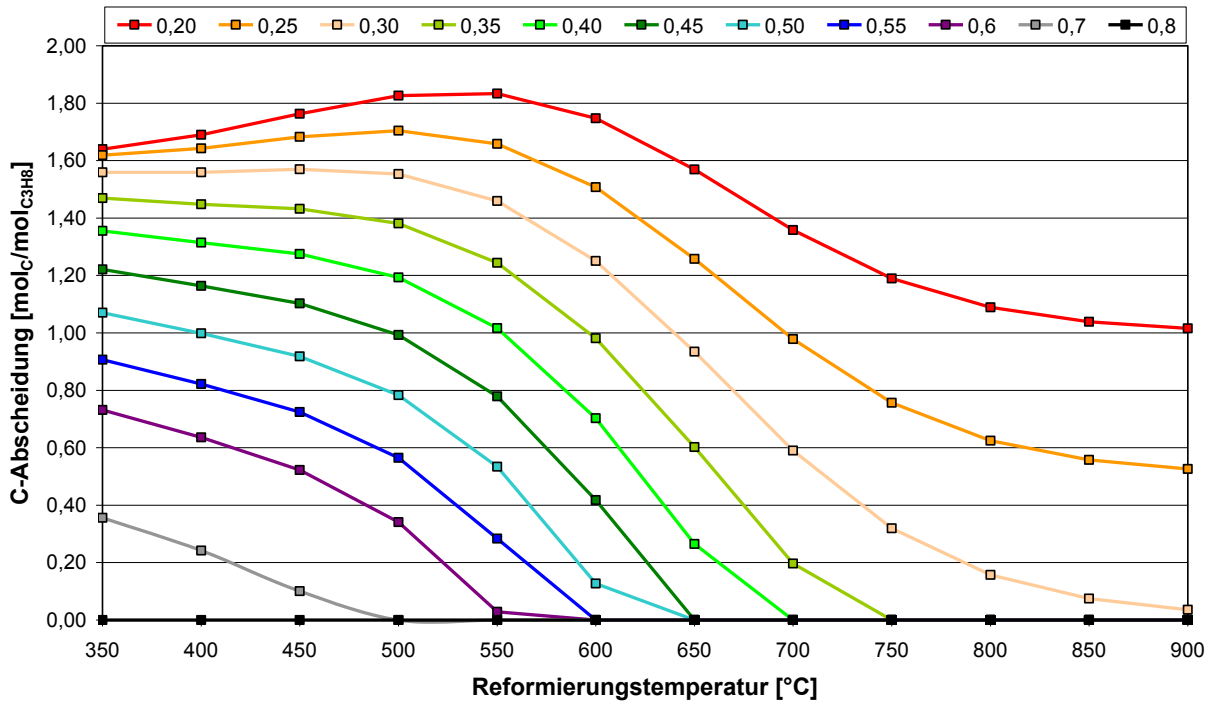


Abbildung 3.1-23: Grenzen der Kohlenstoffabscheidung für unterschiedliche Verbrennungsluftverhältnisse $\lambda = 0,2$ bis $0,8$ bei der partiellen Oxidation von Propan in Abhängigkeit der Reformierungstemperatur

3.2 Arbeitspaket 2: Systemkomponenten

3.2.1 Weiterentwicklung des Heißgasinjektors

- Treibdüse

Die Treibdüse wurde als Lavaldüse ausgelegt, um eine hohe Impulsenergie des Treibstrahls zu erzielen. Die charakteristische konvergent-divergente Form der Düse ermöglicht eine Beschleunigung des durchströmenden Gases auf Überschallgeschwindigkeit (Abbildung 3.2.1-1 [6]).

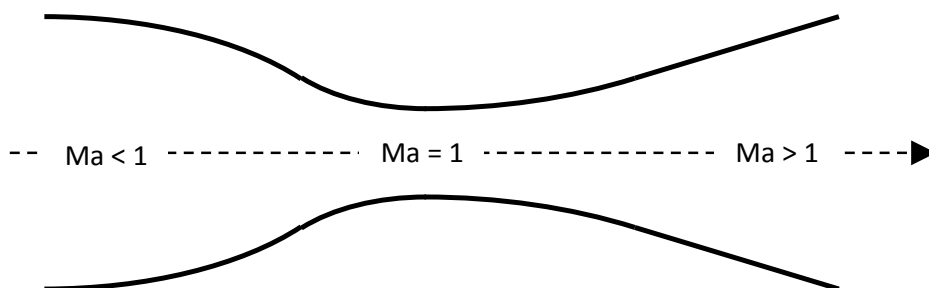


Abbildung 3.2.1-1: konvergent-divergente Form einer Lavaldüse

Der Zusammenhang zwischen dem Düsenquerschnitt und der x-Koordinate wird durch die folgende Formel (3.2.1-1 [6]) beschrieben:

$$\frac{dA}{dx} = \frac{1}{c} \frac{dc}{dx} \frac{Ma^2 - 1}{1} A \quad (3.2.1-1)$$

mit A als Querschnittsfläche, x als Koordinate entlang der Mittelachse der Düse, der Machzahl Ma und der Gasgeschwindigkeit c. Soll das Gas beschleunigt werden ($dc/dx > 1$) und ist $Ma < 1$, so ist der Term dA/dx negativ, das heißt die Düse verengt sich. Für $Ma > 1$ ist dA/dx positiv, der Düsenquerschnitt vergrößert sich also [6].

Für die experimentellen Untersuchungen am Injektor wurden Düsenprototypen im Laval-Design durch Funkenerodieren vom Projektpartner GFH hergestellt. Abbildung 3.2.1-2 zeigt einen Querschnitt des Abdrucks einer im Projekt gefertigten Laval-Düse. Der Querschnitt an der engsten Düsenstelle ergibt sich aus dem zu Grunde gelegten Propanfluss von 1 l_N/min bei einem Düsen Eintrittsdruck von 3,5 bar(abs) und einem Druck nach Düsenaustritt von 1,02 bar(abs).

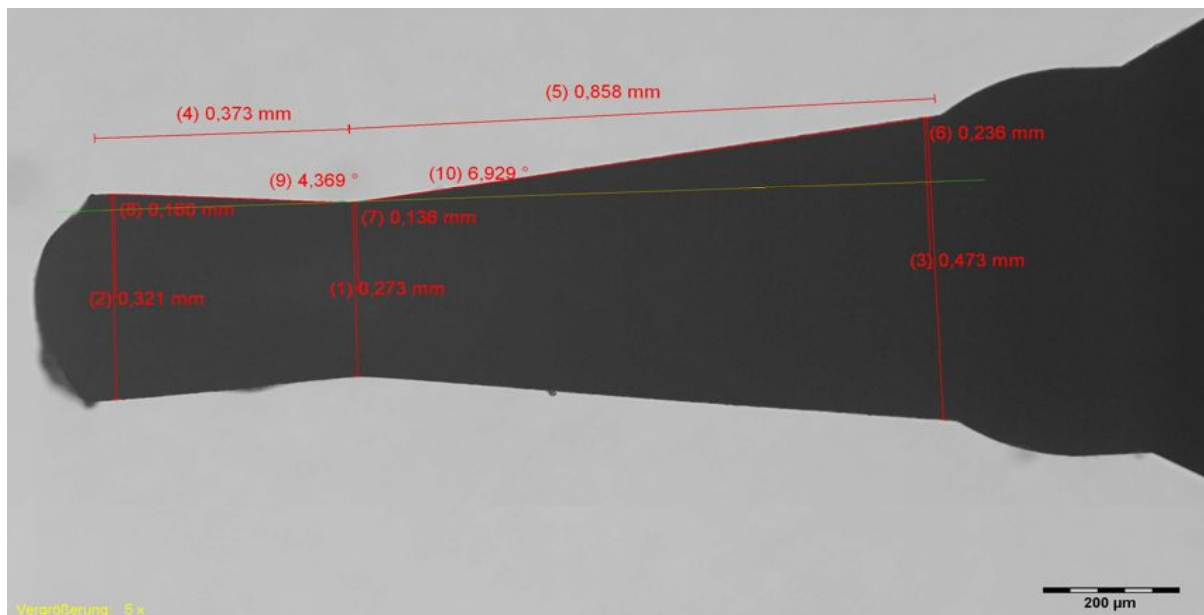


Abbildung 3.2.1-2: Querschnitt des Abdrucks einer der gefertigten Laval-Düsen, Gasfluss von rechts nach links

- Injektor

Bei der Konstruktion der Ansaugkammer des Injektors und hier insbesondere beim Übergang zum Mischkanal wurden scharfe Kanten vermieden, um Strömungsverluste zu minimieren. Das Ansaugrohr ist mit dem Injektor in einem möglichst flachen Winkel verbunden, um die Strömungsumlenkung des angesaugten Gases und die damit verbundenen Verluste gering zu halten. Der flachen Öffnungswinkel von nur 5° im Diffusor verhindert Strömungsabriss von der Wand. [7][8][9]

Um den optimalen Abstand zwischen Düsen spitze und Mischkanal experimentell zu ermitteln, wurden Abstandsringe zwischen Düse und Düsenaufnahme eingefügt. Abbildung 3.2.1-3 zeigt den Injektorquerschnitt. Hierbei ist die Düse in der Referenzposition ±0 mm eingebaut. Weitere Düsenabstände wurden ebenfalls untersucht: Die Positionen -2,5 mm und -5,0 mm wurden mit Hilfe der Abstandsringe eingestellt. Ein Versatz von +1,5 mm wurde durch Abdrehen der Düsen schulter erreicht.

Verschiedene Hülsen dienten der Untersuchung des Mischkanaldurchmessers von 4,5 sowie 3,0 und 2,0 mm.

Alle Injektorbauteile wurden aus Hochtemperaturstahl (Werkstoff 1.4828) hergestellt. Mischkanal und Diffusor wurden vom Institut für Maschinenwesen (IMW) der TU-Clausthal funkenerodiert.

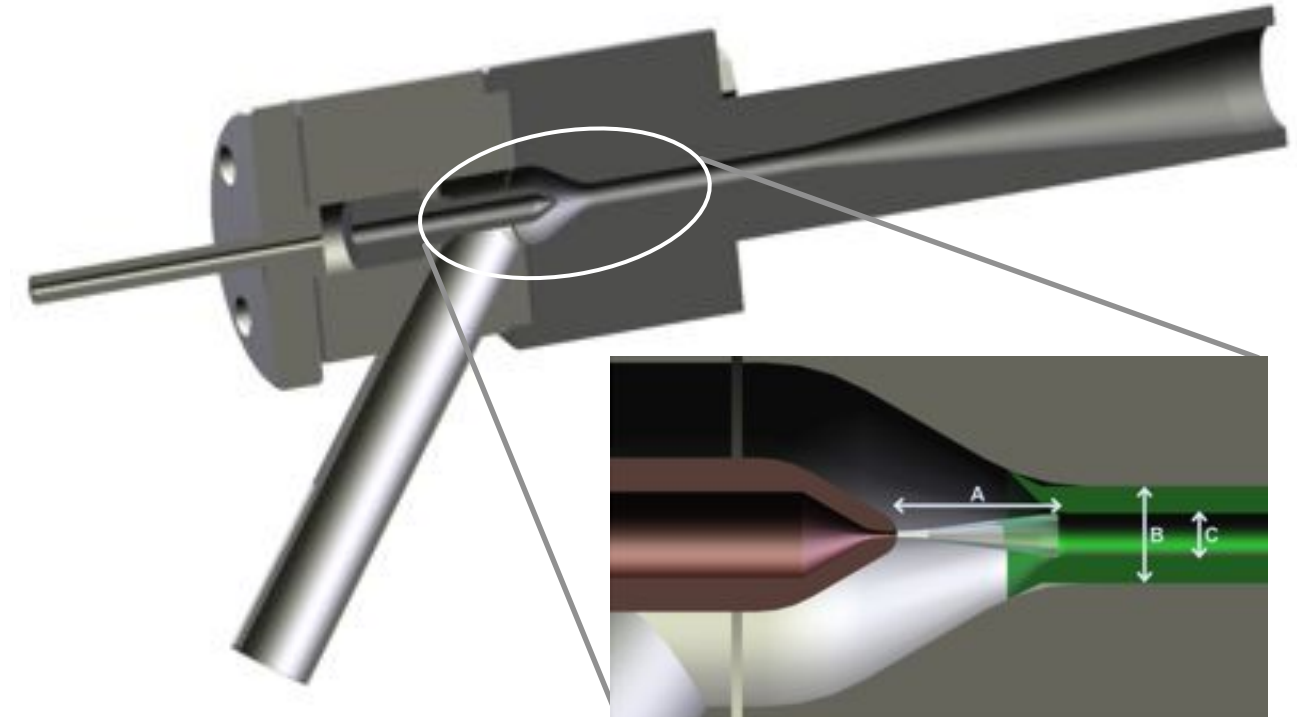


Abbildung 3.2.1-3: Querschnitt und Detailansicht des Injektors; A: Abstand zwischen Düsen Spitze und Mischkanaleintritt, B und C: verschiedenen Mischkanaldurchmesser

- Experimentelle Untersuchung des Injektors

Mit einem Nadelventil in der Injektorausgangsleitung des Versuchsaufbaus wurde der Druckverlust über Reformer und Stack simuliert und kontrolliert eingestellt. Als Sauggas wurde Stickstoff verwendet, da dieser eine dem erwarteten Anodenabgas vergleichbare Dichte hat. Um die Einflüsse der Injektorgeometrie zu untersuchen wurden Mischkanaldurchmesser zwischen 2,0 und 4,5 mm jeweils kombiniert mit vier verschiedenen Düsenpositionen getestet. Die gemessenen Rezirkulationsverhältnisse in Abhängigkeit vom eingestellten Injektorausgangsdruck sind in Abbildungen 3.2.1-4 dargestellt.

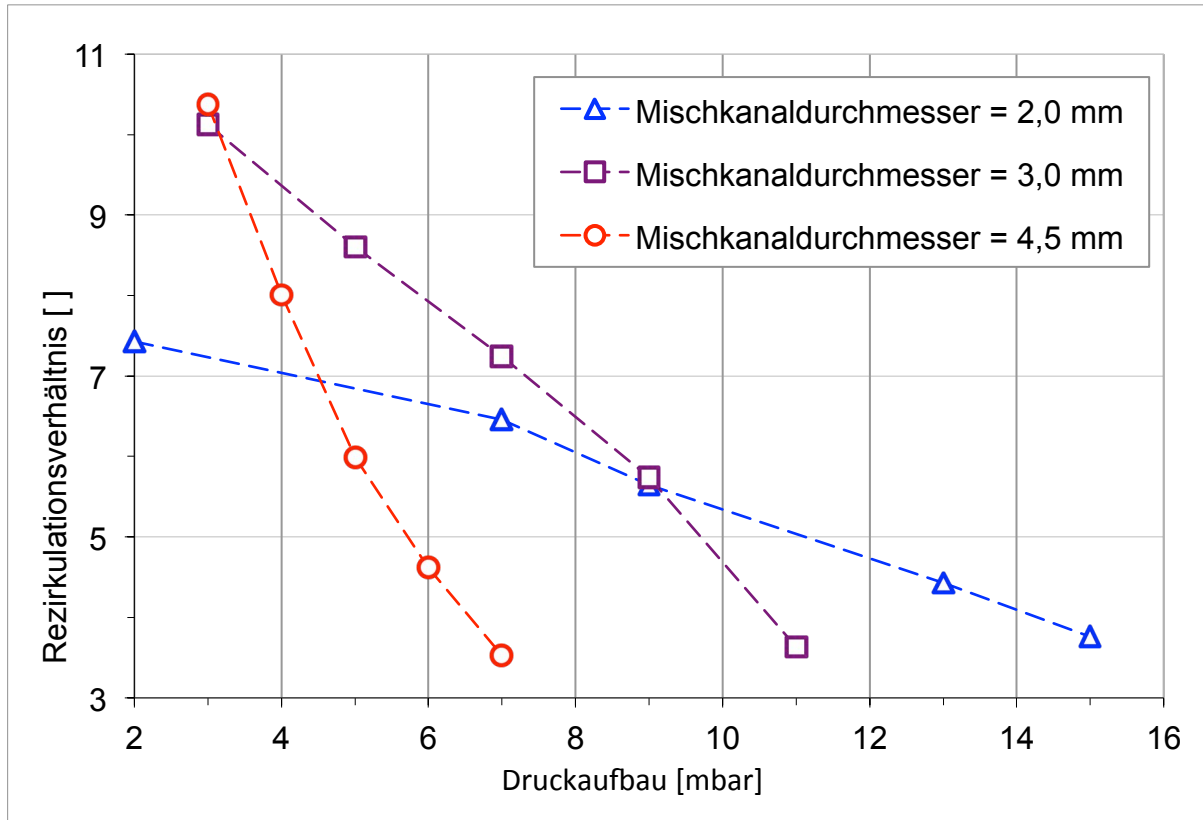


Abbildung 3.2.1-4: Rezirkulationsverhältnis als Funktion des Injektorausgangsdrucks für verschiedene Mischkanaldurchmesser, Düsenposition: ± 0.0 mm, Treibgasstrom $1.0 \text{ l}_N/\text{min C}_3\text{H}_8$

Das Rezirkulationsverhältnis sank bei allen Mischkanaldurchmessern mit steigendem Injektorausgangsdruck. Besonders stark ist hierbei der Abfall des Rezirkulationsverhältnisses beim größten Mischkanaldurchmesser, erklärbar durch Rückflüsse in dem zu großen Mischkanal. Der höchste Injektorausgangsdruck wurde mit dem Mischkanal mit 2,0 mm Durchmesser erreicht, allerdings waren hierbei die erreichten Rezirkulationsverhältnisse bei geringerem Injektorausgangsdruck kleiner als mit den Mischkanälen größeren Durchmessers. Der erwartete Druckverlust über Reformer und Stack, der durch den Injektor überwunden werden muss, ist 10 mbar. Für diesen Druck lieferte der Mischkanal mit 2,0 mm die besten Ergebnisse. Der Abfall des Rezirkulationsverhältnisses war für diesen Mischkanal am geringsten, was von Vorteil für den Systembetrieb ist, da Änderungen des Drucks einen kleineren Einfluss auf die Injektorleistung und damit auf die Systemstabilität haben.

In weiteren Versuchen wurde der Einfluss des Abstands zwischen Düsen Spitze und Mischkanaleintritt untersucht. Abbildung 3.2.1-5 zeigt, dass das Optimum der Düsenposition unabhängig vom eingestellten Injektorausgangsdruck ist. Die besten Ergebnisse wurden mit der Düse in Referenzposition (± 0.0 mm) erzielt. Für größere Abstände zwischen Düsen Spitze und Mischkanaleintritt trifft der konisch geformte Treibstrahl zu früh und damit in einem ungünstigen Winkel auf die Seitenwände des Mischkanaleintritts (siehe Abbildung 3.2.1-6), wodurch ein großer Teil der Treibstrahlenergie an den Seitenwänden abgebaut wird [8][9]. Für kleinere Abstände zwischen Düsen Spitze und Mischkanaleintritt verringert der Düsenkörper selbst den für das angesaugte Gas zur Verfügung stehenden Querschnitt (siehe Abbildung 3.2.1-7).

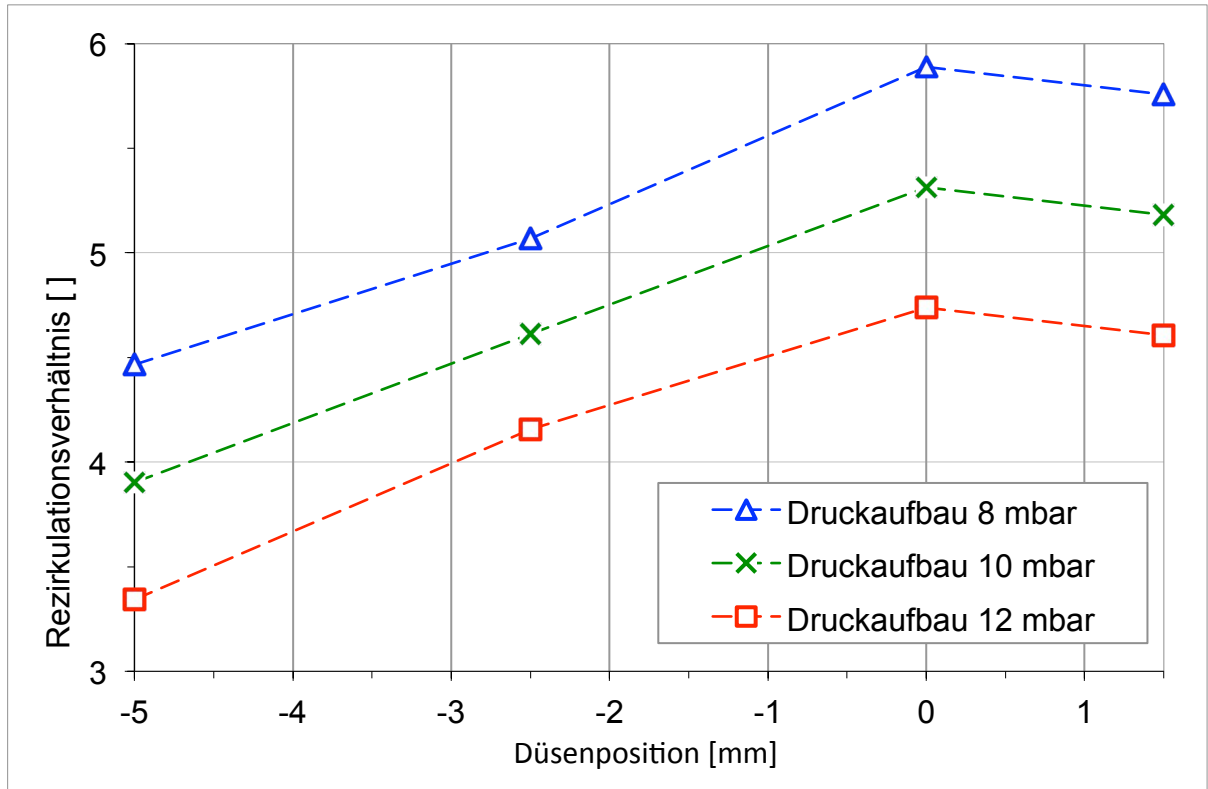


Abbildung 3.2.1-5: Rezirkulationsverhältnis als Funktion der Düsenposition für verschiedene Injektorausgangsdrücke; Mischkanaldurchmesser = 2,0 mm, Treibgasstrom 1.0 l_N/min C₃H₈

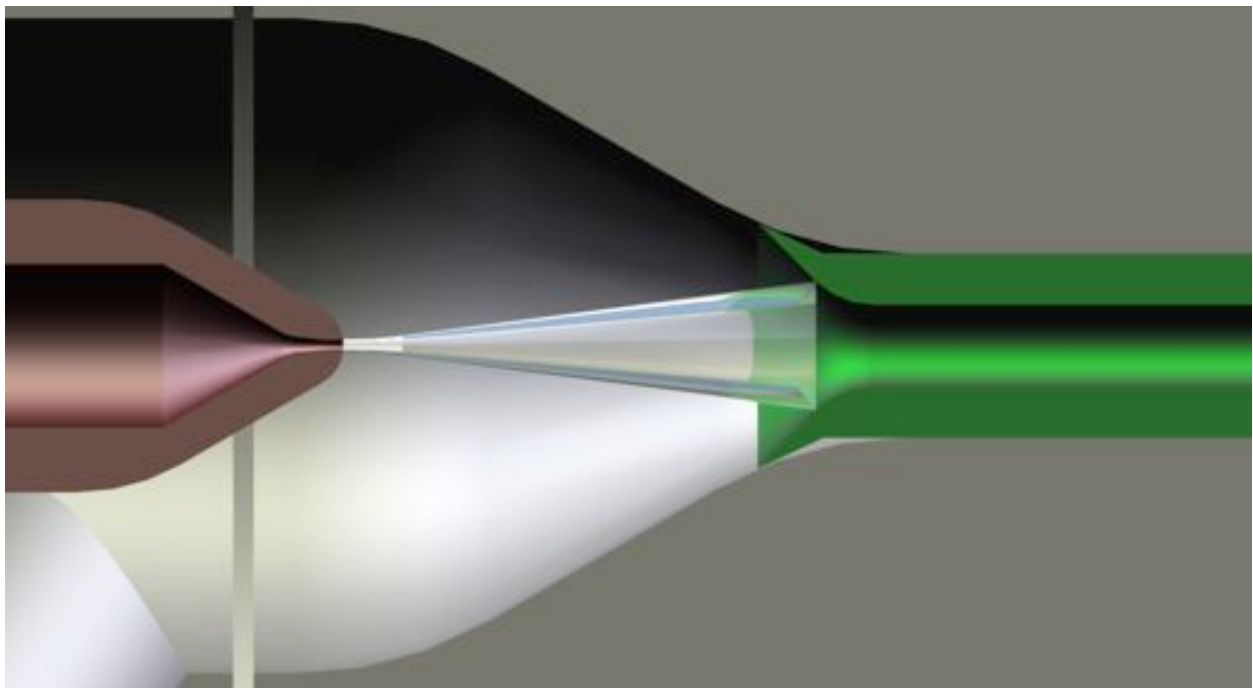


Abbildung 3.2.1-6: Auftreffen des Treibstrahl auf den Mischkanal; Düsenposition = -5,0 mm

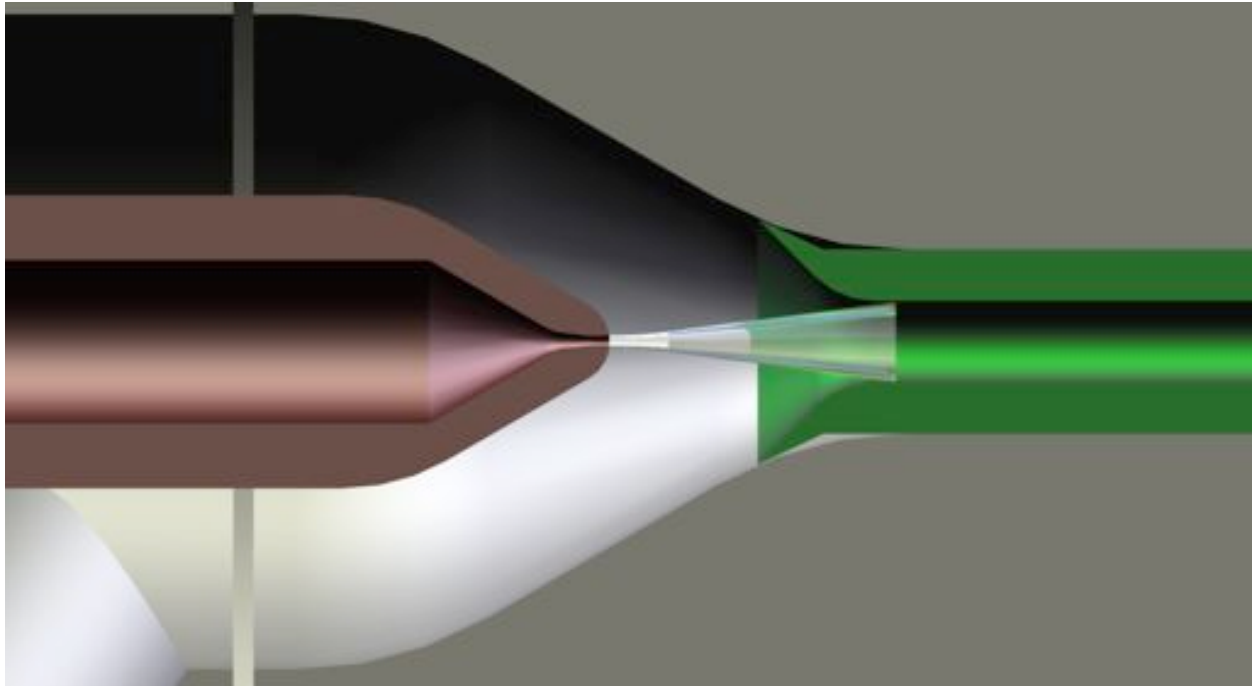


Abbildung 3.2.1-7: Verkleinerung des Querschnittsfläche für das angesaugte Gas durch den Düsenkörper; Düsenposition = +1,5 mm

In einer Ofenumgebung wurde der Temperatureinfluss auf die Injektorleistung untersucht. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.2.1-8 gezeigt.



Abbildung 3.2.1-8: Versuchsaufbau im Ofen

Das Sauggas wurde in einer Rohrschleife (in Abbildung 3.2.1-8 unten) bis auf Ofentemperatur aufgeheizt. Sauggastemperatur und Injektoraustrittstemperatur wurden mit Thermoelementen gemessen. Ein Thermoelement wurde durch die

Propanzuführung bis in die Düse geführt. In Abbildung 3.2.1-9 sind die Ergebnisse für Düseneintrittstemperaturen zwischen 23 °C und 693 °C dargestellt.

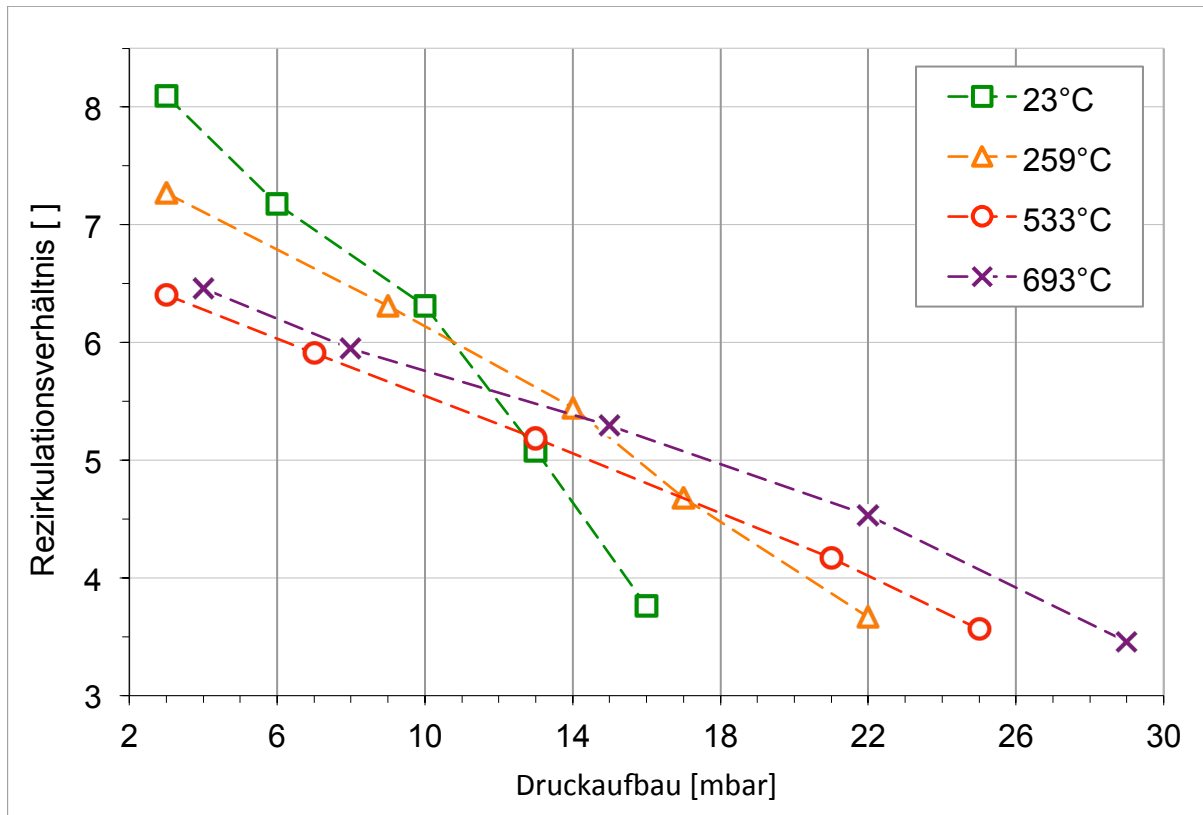


Abbildung 3.2.1-9: Rezirkulationsverhältnis als Funktion des Injektorausgangsdrucks für verschiedene Düseneintrittstemperaturen; Mischkanaldurchmesser 2,0 mm, Düsenposition: ± 0.0 mm, Treibgasstrom 1.0 l_N/min C₃H₈

Bei höheren Temperaturen war das Rezirkulationsverhältnis weniger stark abhängig vom Injektorausgangsdruck und es wurden insgesamt höhere Ausgangsdrücke erzielt. Das erforderliche Rezirkulationsverhältnis von 7 wurde nur für 6 mbar Injektorausgangsdruck erreicht. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Anodengasführung im Stack von der Firma sunfire GmbH verbessert, um die Druckverluste weiter zu verringern.

Die Thermische Zersetzung von Propan muss für einen stabilen Injektorbetrieb unbedingt verhindert werden, da gebildeter Ruß die sehr kleine Düse umgehend verstopfen würde und damit die Brennstoffzufuhr unterbräche. Es wurden Tests mit einem Propanfluss von 1 l_N/min durch die Düse bei verschiedenen Injektortemperaturen durchgeführt, um die Grenze der Propanstabilität zu ermitteln. Um eine Zersetzung des Propans festzustellen, wurde die Konzentration der Zersetzungsprodukte Wasserstoff und Methan im Injektorausgangsgas mit Hilfe eines Gaschromatographen gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 3.2.1-10 dargestellt.

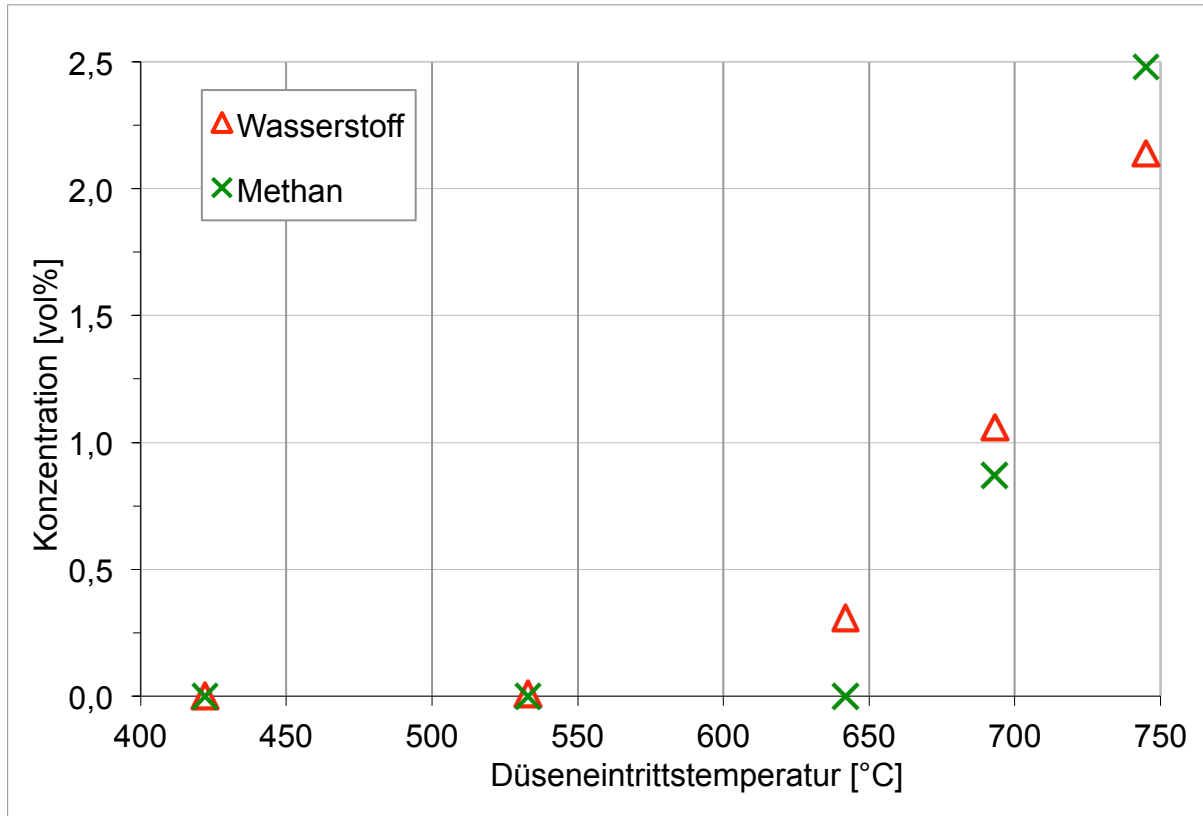


Abbildung 3.2.1-10: Konzentration von Wasserstoff und Methan als Produkte der Propanzersetzung für verschieden Düsen Eintrittstemperaturen.

Für Temperaturen bis 533 °C wurden weder Wasserstoff noch Methan im Injektorausgang festgestellt. Bei 642 °C wurde Wasserstoff (0,3 Vol%), jedoch kein Methan detektiert, was auf eine Bildung von Propen (C_3H_6) hindeutet. Bei 693 °C fanden sich sowohl Wasserstoff und Methan im Injektorausgangsgas. Gleichwohl arbeitete der Injektor bei dieser Temperatur über einen Zeitraum von 50 Minuten stabil, ohne, dass sich der Düsen vordruck erhöhte oder der Propanfluss durch die Düse verringerte. Bei einer Temperatur von 745 °C stieg der Düsen vordruck und innerhalb von fünf Minuten brach der Propanvolumenstrom aufgrund der Rußbildung und der damit verbundenen Verstopfung der Düse komplett zusammen. Der Injektor sollte also mit Propan nur bei Düsentemperaturen unter 650 °C betrieben werden.

Aufgrund der Ergebnisse der Versuche zum Propancracken wurde die Propanzuleitung im Systemaufbau so kurz wie möglich durch heiße Bereiche geführt, um eine möglichst geringe Düsentemperatur zu erreichen.

3.2.2 Entwicklung eines modifizierten Reformier/Brenner-Reaktors

Zu Beginn des Arbeitspaketes wurde anhand der Simulation eine Auslegung für die Brenner-Reformer-Einheit auf Basis der Katalysatordaten aus dem Vorläuferprojekt durchgeführt. Die dort verwendeten Katalysatoren stammten von der Umicore AG und sollten auch in diesem Projekt verwendet werden. Allerdings zog sich die Umicore AG aus den Reforming-Aktivitäten zurück, so dass die Katalysatoren nicht mehr verfügbar waren und ein anderer Katalysator-Hersteller gefunden werden musste. Katalysatoren wurden nach entsprechender Recherche und Kontakt zu unterschiedlichen Katalysatorherstellern von Clariant bezogen.

Durch den Anbieterwechsel war eine neue Auslegung notwendig, da sich die nun verwendeten Katalysatoren in ihren Leistungsdaten (siehe Tabelle 3.2.2-1) von den

alten Katalysatoren unterschieden. Die neuen Katalysatoren lagen nun als 3 x 3 mm Pellets (Reformerkatalysator) und als Raschig-Ringe mit einem Durchmesser von 5 mm oder auch als Cordierit-Wabe (Brennerkatalysator) vor. Die maximale Einsatztemperatur beträgt für den Reformerkatalysator 900 °C und für den Brennerkatalysator 950 °C. Im Dauerbetrieb wird aber auch für den Brennerkatalysator eine Temperatur von unter 900 °C empfohlen.

Tabelle 3.2.2-1: Darstellung der unterschiedlichen Performancedaten der Katalysatoren von der Umicore AG und der Firma Clariant

	Umicore AG	Clariant
Reformer: Anwendbare GHSV	10.000 – 15.000 1/h bei $T_{Ref} > 650\text{ °C}$	3.000 1/h bei $T_{Ref} = 650\text{ °C}$
Brenner: Anwendbare GHSV	120.000 1/h bei AOG-Verbrennung 40.000 1/h bei C_3H_8 -Verbrennung	30.000 – 40.000 1/h bei AOG-Verbrennung 15.000 - 20.000 1/h bei C_3H_8 -Verbrennung

Mit den nach Tabelle 3.2.2-1 zur Verfügung stehenden Daten wurden Auslegungsrechnungen für die Brenner-Reformer-Einheit durchgeführt. Da diese Rechnungen laut Projektplan zu einem frühen Zeitpunkt durchgeführt wurden, an dem die genauen Betriebsdaten der einzelnen Komponenten noch nicht bekannt waren, wurde die Auslegung anhand der Simulationsergebnisse und dem damaligen Stand der Untersuchungen für die folgenden Parameter bzw. Parameterbereiche durchgeführt:

- Injektorpropan-Volumenstrom 1385 ml_N/min
- Injektor-Rezirkulationsverhältnis R = 7 – 11
- Reformer-Eduktvolumenstrom 11 – 17 l_N/min
- Maximale Raumgeschwindigkeit im Reformer GHSV = 3.000 1/h
- Reformierungstemperatur $T_{Ref} \geq 650\text{ °C}$
- Brennstoffnutzungsgrad der SOFC FU $\geq 80\%$
- Kathodenluft-Volumenstrom 110 – 250 l_N/min
- Maximale Raumgeschwindigkeit im Brenner GHSV = 30.000 1/h für den AOG-Betrieb und GHSV = 15.000 1/h für den C_3H_8 -Betrieb
- Berücksichtigung ausreichender Reserven für veränderte Betriebsparameter aufgrund neuer experimenteller Daten

Für die Auslegung der Reaktoren wurde das benötigte Katalysatorvolumen auf Basis der Volumenströme und der anwendbaren Raumgeschwindigkeiten nach den Punkten 3, 4, 7 und 8 bestimmt. Für den Reformer ergab sich daraus ein Katalysatorvolumen von 340 ml und für den Brenner ein Katalysatorvolumen von 500 ml. Unter Berücksichtigung einer Degradationsreserve für beide Katalysatoren und einer Reserve aufgrund der Ungenauigkeit der wirklichen Betriebsparameter wurde das Katalysatorvolumen mit einem Faktor von ca. 1,5 multipliziert, so dass sich für den Reformer ein Katalysatorvolumen von 500 ml und für den Brenner ein Katalysatorvolumen von 750 ml ergab.

Mit diesen Katalysatorvolumina wurden Druckverlustabschätzungen nach dem VDI-Wärmeatlas [11] durchgeführt, unter der Voraussetzung, dass sowohl der Reformer als auch der Brenner Druckverluste von maximal 10 mbar (besser maximal 5 mbar) aufweisen dürfen. Des Weiteren sollte zunächst der Ansatz eines Ringspaltreaktors aus

dem Vorläuferprojekt aufrechterhalten werden. Um diesen Ringspaltreaktor aufzubauen, gibt es zwei Möglichkeiten der Strömungsführung:

1. Brennerreaktor innen / Reformierreaktor außen
2. Reformierreaktor innen / Brennerreaktor außen

Für beide Möglichkeiten wurden Auslegungsrechnungen unter Berücksichtigung von geometrischen Vorgaben zur Berechnung von Reaktoren mit Schüttungskatalysatoren bezüglich der Verhältnisse l/d (Reaktorlänge zu Reaktordurchmesser $l/d > 2$) und d_r/d_p (Reaktordurchmesser zu Partikeldurchmesser $d_r/d_p > 6$) durchgeführt.

Abbildung 3.2.2-1 zeigt den berechneten Druckverlust und das l/d -Verhältnis in Abhängigkeit des Innendurchmessers für den Brennerreaktor im Inneren des Ringspalts bei Annahme einer 750 ml Katalysatorschüttung aus Raschig-Ringen mit 5 mm Durchmesser. Diese Berechnung wurde anhand des Betriebspunktes mit einem Rezirkulationsverhältnis $R = 10,7$ bei einer Reformierungstemperatur $T_{\text{Ref}} = 650 \text{ °C}$ und einem Brennstoffnutzungsgrad in der SOFC $FU = 80 \%$ durchgeführt. Aufgrund des d_r/d_p – Verhältnisses muss der Durchmesser des Reaktorrohres größer als 30 mm sein, somit entfällt der rot schraffierte Bereich. Das l/d – Verhältnis muss größer als zwei sein, somit entfällt der gelb schraffierte Bereich. Der Brennerreaktor müsste also mit einem Durchmesser von 30 – 80 mm ausgelegt werden. Bei diesen Durchmessern betragen die Druckverluste aber in allen Punkten mehr als 40 mbar. Für andere Betriebspunkte ergeben sich ähnliche Zusammenhänge, so dass eine Ringspalt-Konstruktion mit dem Brenner im Innenrohr nicht umzusetzen ist.

Für den gleichen Betriebspunkt wurden Berechnungen mit dem Reformier im Innenrohr des Ringspaltes durchgeführt. Nach Abbildung 3.2.2-2 erfüllt ein Reformierreaktor mit einem Durchmesser zwischen 48 und 67 mm die Anforderungen bezüglich des Druckverlustes und des l/d -Verhältnisses. Allerdings muss der Reaktordurchmesser kleiner als 60 mm sein, damit die theoretisch benötigte Wärme für die Reformierung auch übertragen werden kann. Dies ist z.B. bei einem Durchmesser von 50 mm der Fall.

Ein Durchmesser des Innenrohres des Ringspaltes von 50 mm mit einer Wandstärke von 1 mm bedeutet einen Außendurchmesser des Innenrohres des Ringspaltes von 52 mm. Der Innendurchmesser des Außenrohres bei einem Schüttungskatalysator mit 5 mm Durchmesser muss also mindestens 62 mm betragen. Somit wurde für den Brennerreaktor der Druckverlust, die Schüttungshöhe und das l/d -Verhältnis für unterschiedliche Durchmesser ($> 62 \text{ mm}$) des Außenrohres des Ringspaltes berechnet (siehe Abbildung 3.2.2-3). Wiederum entfällt der gelb schraffierte Bereich (Durchmesser $> 108 \text{ mm}$), da dort das l/d -Verhältnis zu gering ist, und im Bereich mit ausreichendem l/d sind die Druckverluste zu hoch. Somit konnte mit den zur Verfügung stehenden Katalysatoren und den Systemvorgaben zum Druckverlust kein Ringspaltkonzept aufrechterhalten werden.

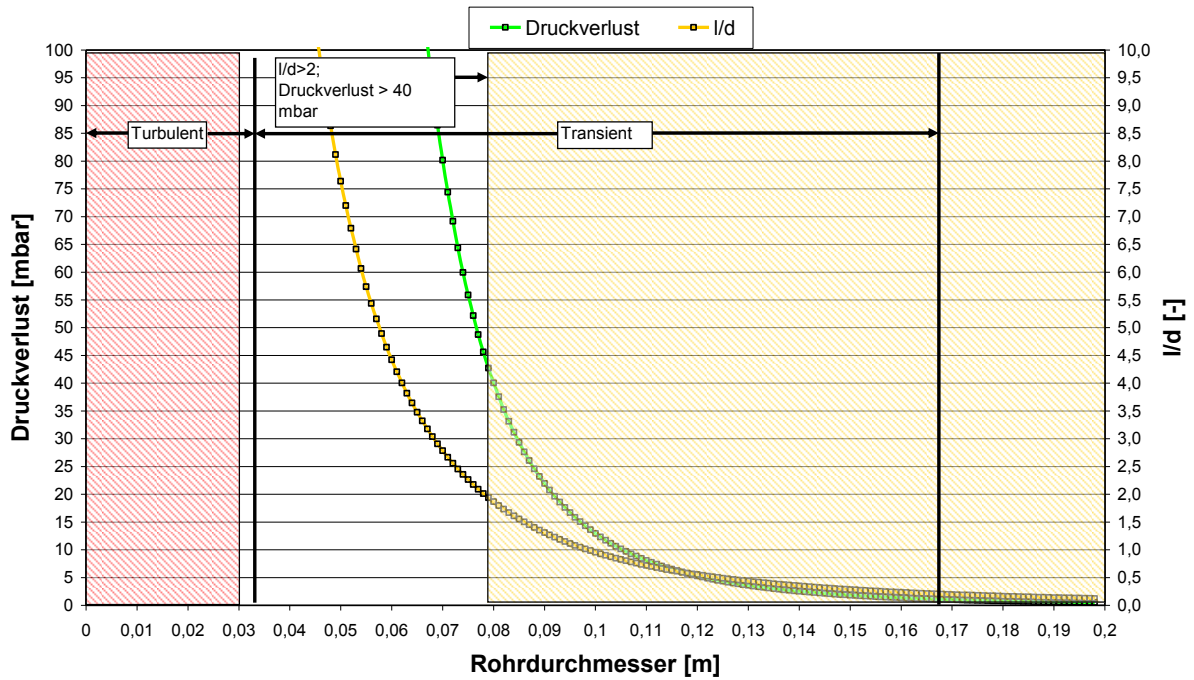


Abbildung 3.2.2-1: Berechnung des Druckverlustes und des l/d -Verhältnisses für den Brennerreaktor im Inneren des Ringspaltes bei 0,75 Liter Schüttungskatalysator

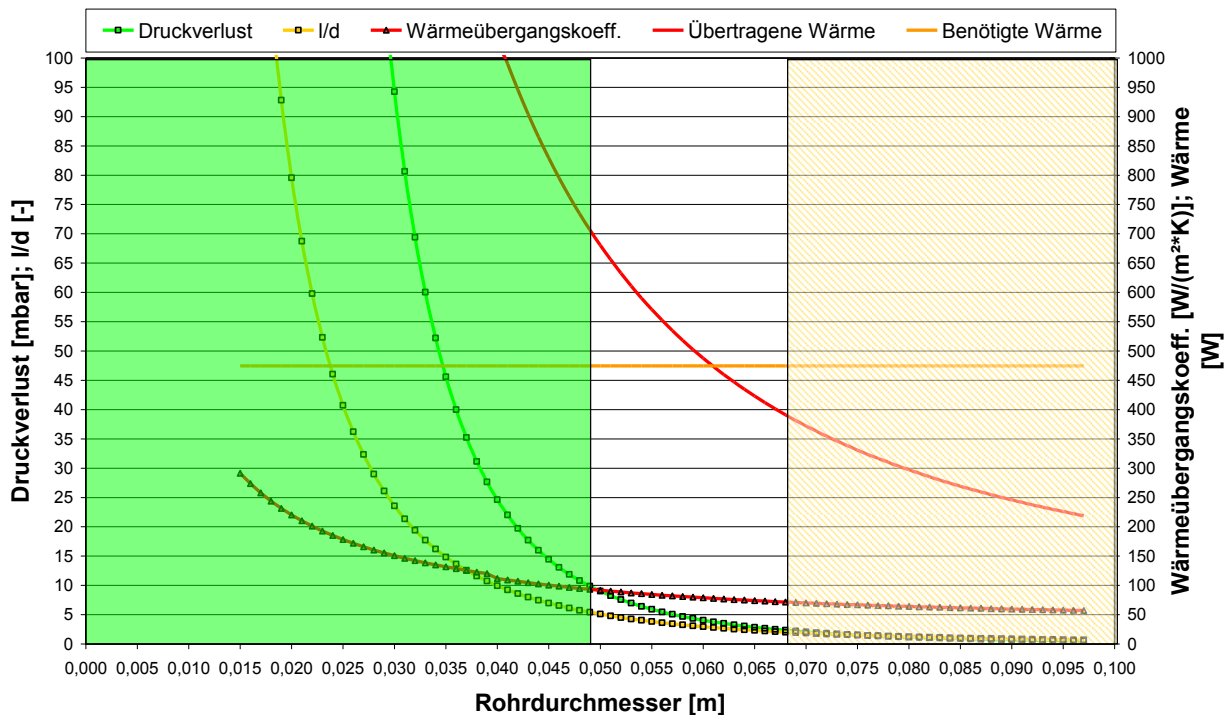


Abbildung 3.2.2-2: Berechnung des Druckverlustes, des l/d -Verhältnisses, des Wärmeübergangskoeffizienten, der benötigten Wärme und der übertragenen Wärme für den Reformierreaktor im Inneren des Ringspaltes bei 0,5 Liter Schüttungskatalysator bei $T_{Ref} = 650 \text{ °C}$

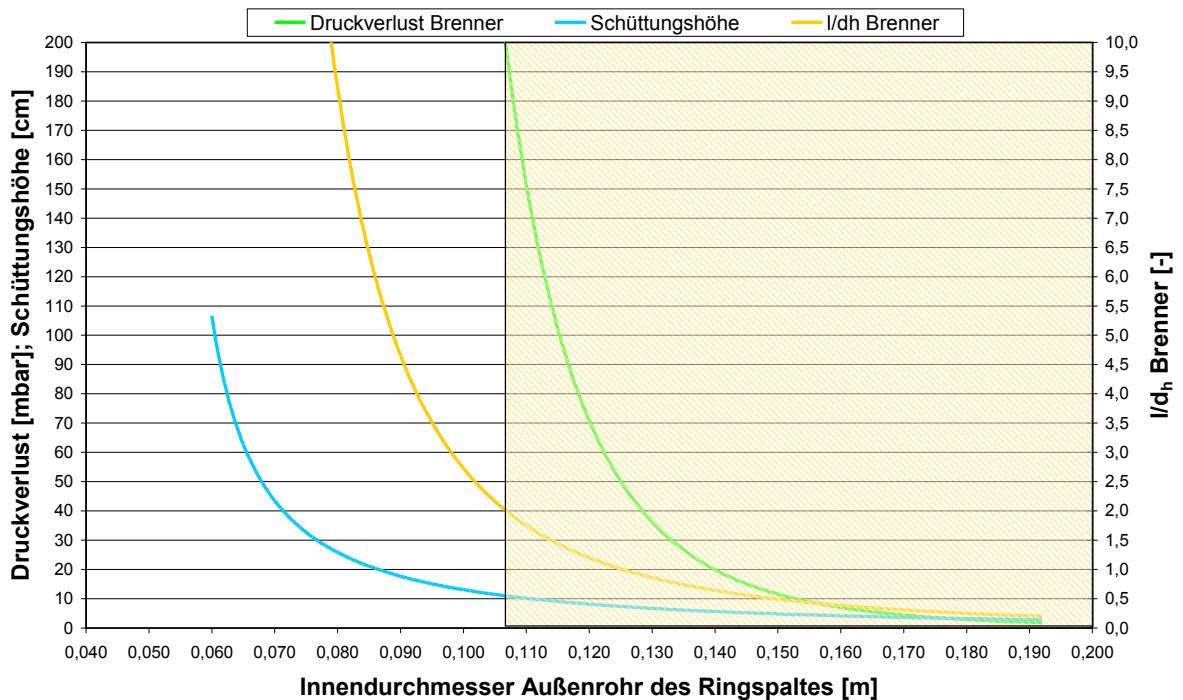


Abbildung 3.2.2-3: Berechnung des Druckverlustes, der Schüttungshöhe und des l/d-Verhältnisses für den Brennerreaktor im Äußeren des Ringspaltes bei 0,75 Liter Schüttungskatalysator

Um gleichzeitig das l/d-Verhältnis im Reaktor und die Druckverluste einzuhalten, kann die Katalysatorschüttung auf mehrere Einzelrohre aufgeteilt werden, somit entstehen mehrere Einzel-Ringspalte. Aufgrund des damit verbundenen konstruktiven und fertigungstechnischen Aufwandes wurde von diesem Konzept abgesehen und die Auslegung der Brenner-Reformer-Einheit mit getrennten Stufen durchgeführt (siehe Abbildung 3.2.2-4). Der Brenner arbeitet als adiabater Reaktor, in dem das Anodenabgas mit der Kathodenabluft verbrannt wird, das entstehende Rauchgas stellt die Wärme für die endotherme Reformierungsreaktion im Reformer zu Verfügung, der als Wärmeübertrager ausgelegt und im Gegenstrom betrieben wird. Vorteil dieser Auslegung ist neben den geringen Druckverlusten bei gleichzeitig ausreichenden Wärmeübergangskoeffizienten auch die Skalierbarkeit der Reaktoren auf größere Systeme.

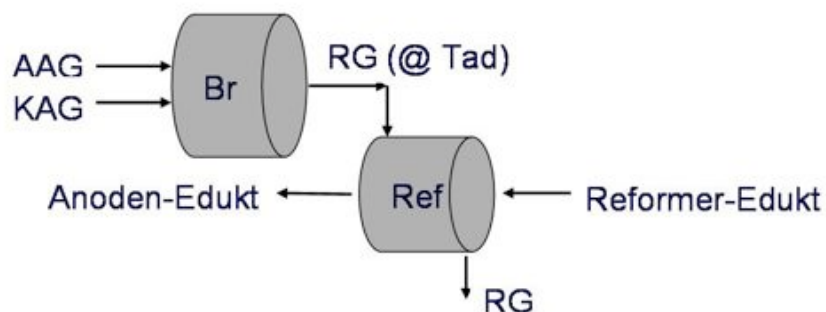


Abbildung 3.2.2-4: Neues Reaktorkonzept für das Gesamtsystem

Da bei dem neuen Reaktorkonzept der Brenner ein adiabater Reaktor ist, konnte bei diesem Konzept der Brennerkatalysator in Form einer Cordierit-Wabe gewählt werden. Eine Auslegung mit Schüttungskatalysator unter Einhaltung aller Restriktionen scheidet

nach Abbildung 3.2.2-1 aus. Eine kommerziell erhältliche Cordierit-Wabe mit den Standardmaßen 118 x 75 mm wurde von Clariant mit dem Brennerkatalysator beschichtet. Das resultierende Volumen des Brennerkatalysators beträgt 820 ml. Ein Vorteil von Cordierit-Waben gegenüber Schüttungskatalysatoren ist, dass das l/d -Verhältnis hier aufgrund der vielen Einzelkanäle kein Kriterium mehr für die Auslegung ist und, dass die Druckverluste bei gleichem Katalysatorvolumen geringer sind als bei Schüttungskatalysatoren. Für die Cordierit-Wabe wurde nach VDI-Wärmeatlas [11] ein Druckverlust von weniger als 5 mbar bei einem Normvolumenstrom von 250 l_N/min im gesamten Temperaturbereich von 0 bis 850 °C bestimmt.

Der Reformer-Reaktor wurde unter Einhaltung aller Restriktionen (vergl. Abbildung 3.2.2-2) als Einrohr-Reaktor ausgelegt. Die dort dargestellten Wärmeübergangskoeffizienten und Wärmeströme gelten für den Betriebspunkt mit einem Rezirkulationsverhältnis $R = 10,7$, einer Reformierungstemperatur $T_{Ref} = 650$ °C und einem Brennstoffnutzungsgrad in der SOFC $FU = 80$ %. Werte für eine um 100 °C erhöhte Reformierungstemperatur auf dann 750 °C bei gleich bleibendem Rezirkulationsverhältnis und Brennstoffnutzungsgrad finden sich in Abbildung 3.2.2-5. Mit geringerer Temperaturdifferenz zwischen Brenner und Reformer aufgrund der höheren Reformierungstemperatur wird die übertragene Wärme im Vergleich zu Abbildung 3.2.2-2 geringer. Gleichzeitig steigt aber die benötigte Reformierungswärme an, so dass der Reformerreaktor nicht als Einrohrreaktor sondern als Rohrbündelreaktor auszulegen ist.

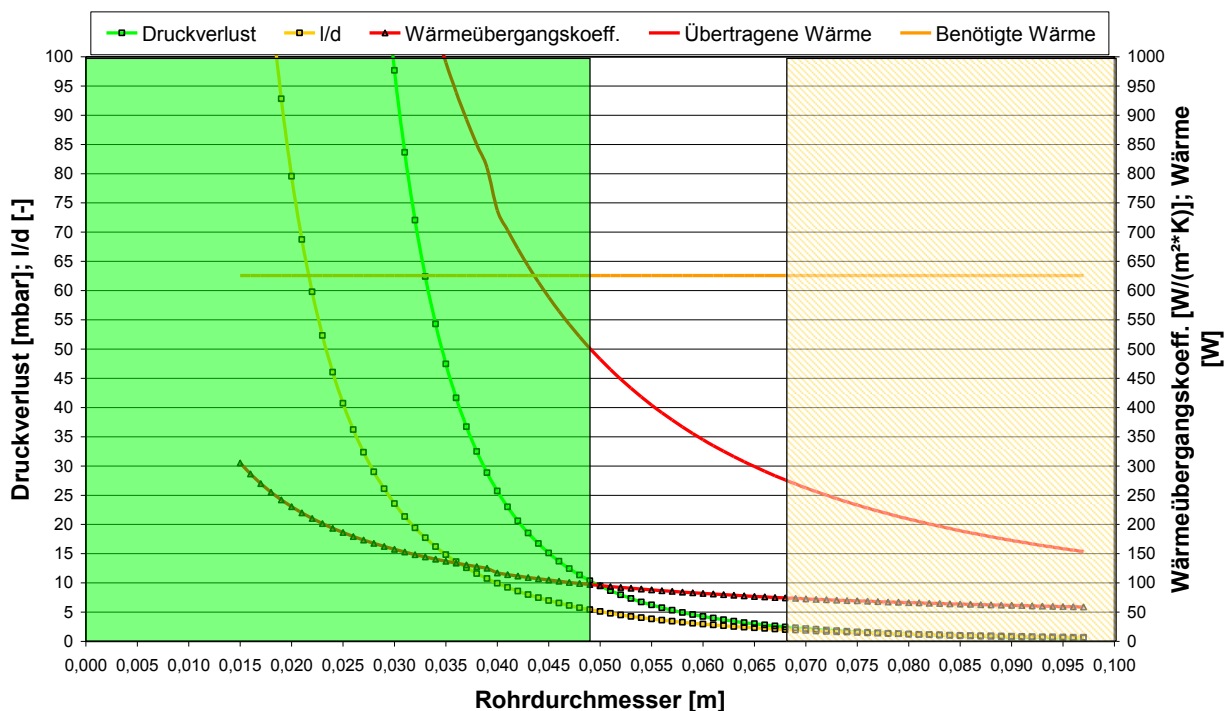


Abbildung 3.2.2-5: Berechnung des Druckverlustes, des l/d -Verhältnisses, des Wärmeübergangskoeffizienten, der benötigten Wärme und der übertragenen Wärme für den Reformerreaktor im Inneren des Ringspaltes bei 0,5 Liter Schüttungskatalysator bei $T_{Ref} = 750$ °C

Für die Auslegung des Reformerreaktors wurden sieben Rohre mit einem Innendurchmesser von 22 mm und einem Außendurchmesser von 25 mm ausgewählt. Die Schüttungshöhe für 550 ml Schüttungskatalysator beträgt ca. 200 mm. Die gewählte Rohrgeometrie erfüllt die Anforderungen bezüglich des d_r/d_p - Verhältnisses und des l/d - Verhältnisses. Bei einem Durchmesser von 90 mm des Rohrbündelreaktors wurden die in Abbildung 3.2.2-6 dargestellten Druckverluste,

Wärmedurchgangskoeffizienten und die benötigten und übertragene Wärmen für unterschiedliche Wärmeverluste (220 – 300 W) in der SOFC berechnet. Der Druckverlust auf der Rauchgasseite beträgt in allen Punkten weniger als 1,25 mbar, auf der Reformierseite ist er auch bei einem Rezirkulationsverhältnis von $R = 8,5$ unterhalb von 3 mbar. Bis zu einer Reformierungstemperatur von 780 °C ist bei den dargestellten Betriebspunkten gewährleistet, dass die vom Rauchgas an den Reformier übertragene Wärme höher als die benötigte Wärme ist.

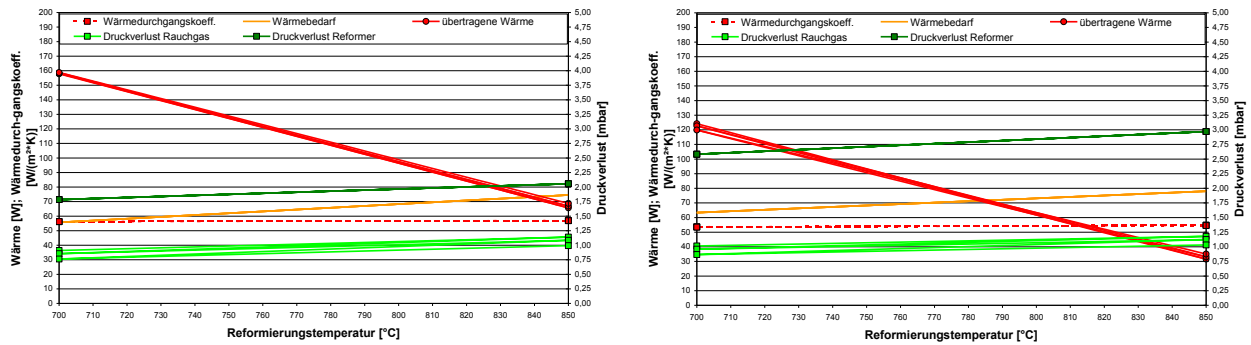


Abbildung 3.2.2-6: Berechnung des Druckverlustes, des Wärmeübergangskoeffizienten, der benötigten Wärme und der übertragenen Wärme für ein Rohr des Reformierreaktors im Temperaturbereich von 700 bis 850 °C für ein Rezirkulationsverhältnis $R = 6,0$ und einen Brennstoffnutzungsgrad $FU = 80\%$ (links) und für ein Rezirkulationsverhältnis $R = 8,5$ und einen Brennstoffnutzungsgrad $FU = 85\%$ (rechts)

Im Labor des ZBT wurde ein Teststand modifiziert, so dass die Katalysatoren dort mit den simulierten Betriebsparametern charakterisiert werden konnten.

Eine mit dem Katalysator beschichtete Cordierit-Wabe mit den Abmessungen 20 x 75 mm wurde als Brennerkatalysator vermessen. Bei dieser Geometrie stimmt die Höhe der Katalysatorprobe (75 mm) mit der Höhe der für den adiabaten Brenner gewählten Katalysatorwabe (118 x 75 mm) überein. Dadurch wurde die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf größere Waben gewährleistet. Untersucht wurden das Zündverhalten bei der Propan- und Anodenabgasverbrennung, der Umsatz bei der Propan- und Anodenabgasverbrennung und der Druckverlust.

Der Brennerkatalysator zündet Propan bei einer Raumgeschwindigkeit $GHSV = 10.000$ 1/h und einer Brennerstöchiometrie $\lambda = 1,5$ bei 300 °C und verbrennt das Propan ab einer mittleren Temperatur von 500 °C vollständig. Die Kohlenmonoxid-Konzentration beträgt bei vollständiger Verbrennung weniger als 2 ppm. Die maximale Brennertemperatur lässt sich durch die Erhöhung der Verbrennungsstöchiometrie bei konstanter Raumgeschwindigkeit auf maximal 900 °C begrenzen (siehe Abbildung 3.2.2-7).

Mit Anodenabgas zündet der Brennerkatalysator bei einer Raumgeschwindigkeit $GHSV = 40.000$ 1/h und einer Brennerstöchiometrie $\lambda \leq 40$ bei 130 °C. Vollständiger Umsatz konnte ab einer mittleren Temperatur von 150 °C durch die gemessene Kohlenmonoxid-Konzentration (unterhalb der Nachweisgrenze < 1 ppm) gezeigt werden (siehe Abbildung 3.2.2-8). Die gemessenen Druckverluste betragen dabei weniger als 5 mbar im gesamten Temperaturbereich und konnten durch die Druckverlustberechnung nach VDI-Wärmeatlas [11] bestätigt werden (siehe Abbildung 3.2.2-9).

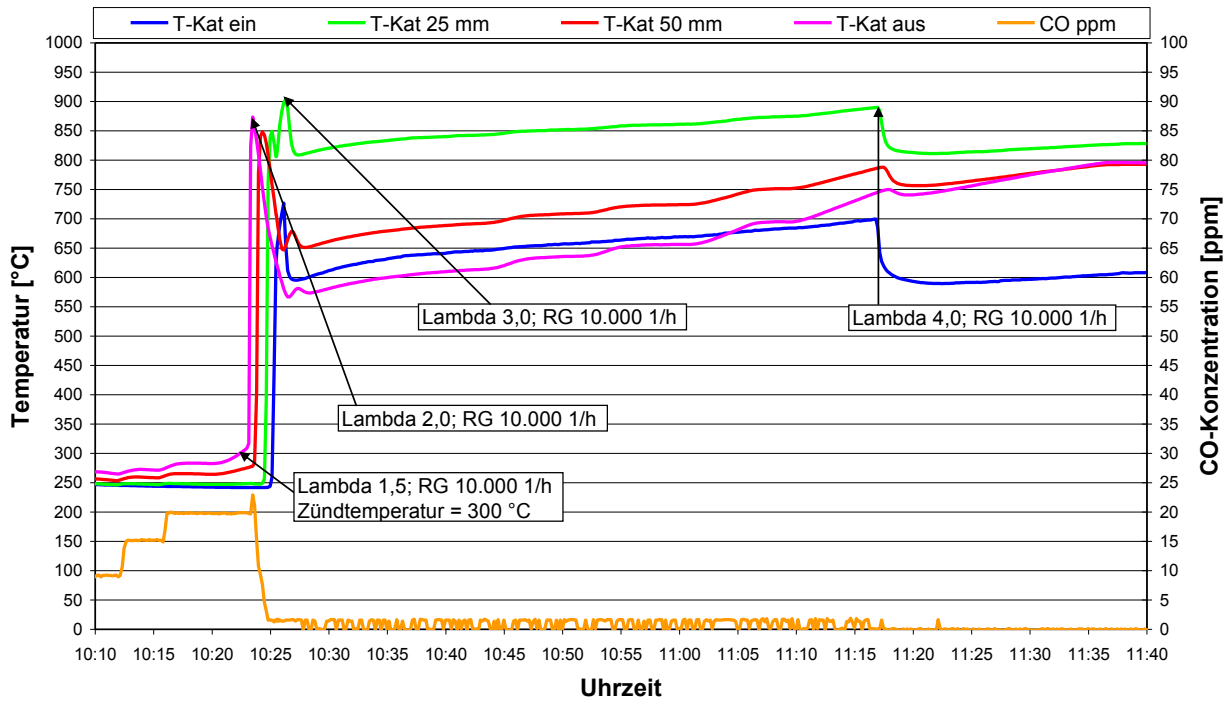


Abbildung 3.2.2-7: Zündverhalten und Betrieb des Brennerkatalysators bei der Propan-Verbrennung

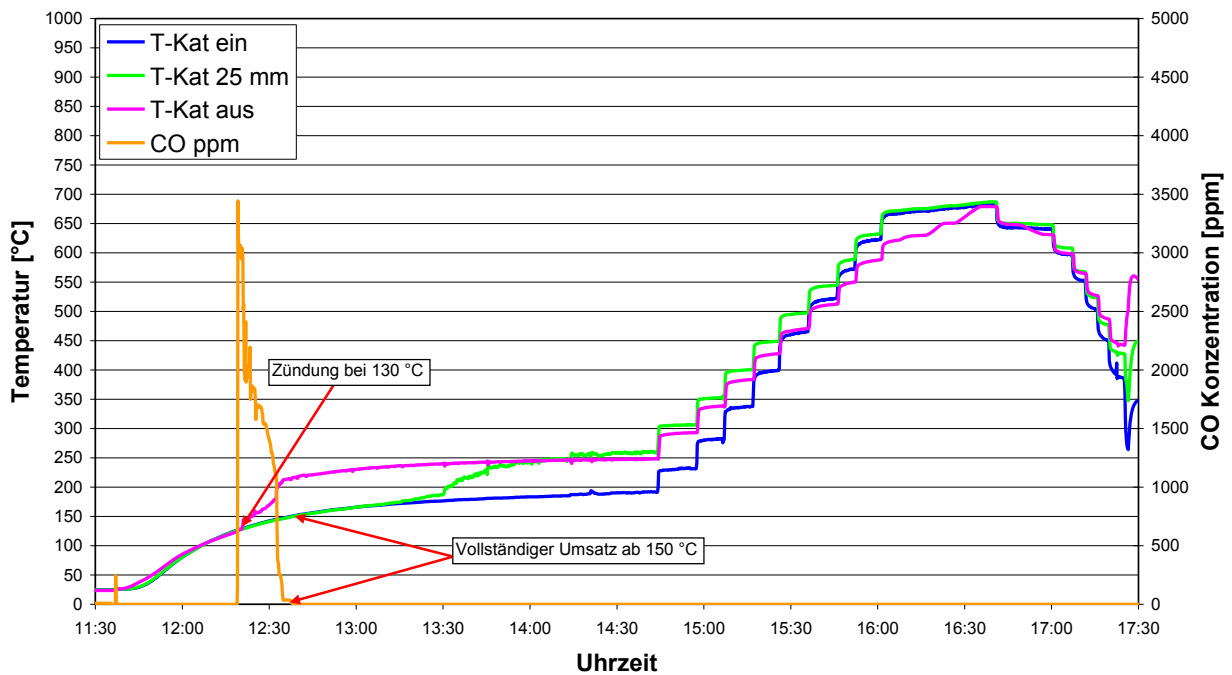


Abbildung 3.2.2-8: Zündverhalten und Betrieb des Brennerkatalysators bei der Anodenabgas-Verbrennung für ein Anodenabgas nach einem Betriebspunkt mit einem Rezirkulationsverhältnis $R = 6,0$ und einem Brennstoffnutzungsgrad $FU = 80 \%$

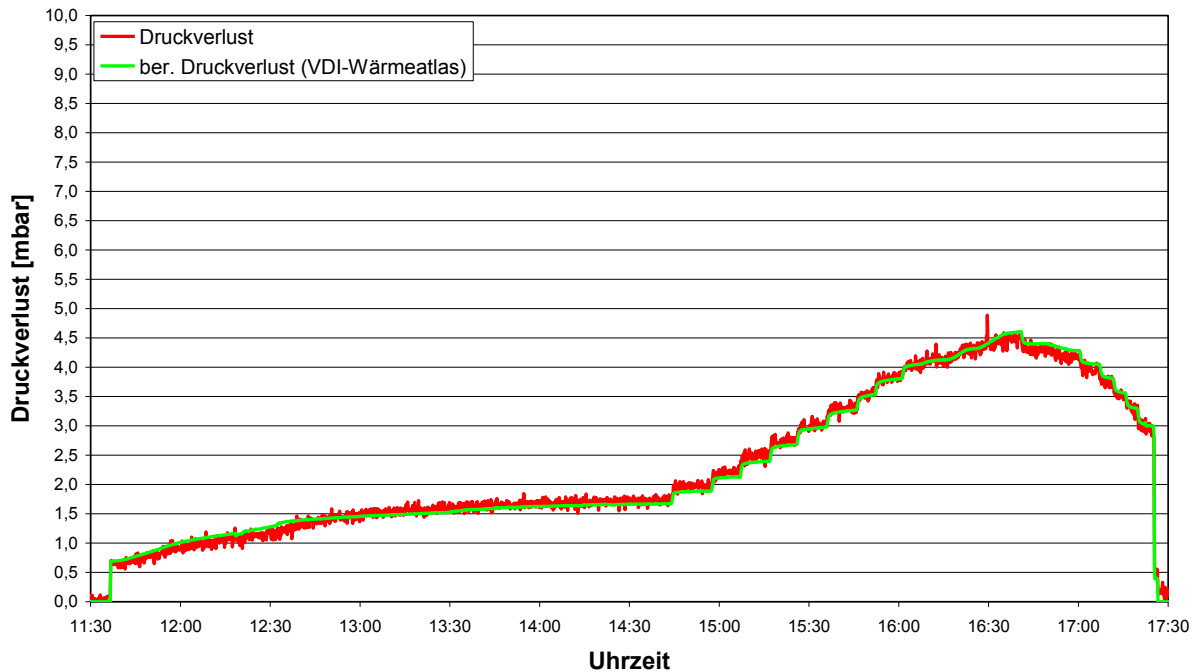


Abbildung 3.2.2-9: Gemessene und nach VDI-Wärmeatlas [11] berechnete Druckverluste bei der Anodenabgas-Verbrennung für ein Anodenabgas nach einem Betriebspunkt mit einem Rezirkulationsverhältnis $R = 6,0$ und einem Brennstoffnutzungsgrad $FU = 80 \%$

Der Reformerkatalysator wurde in einem Reaktorrohr charakterisiert, dass der Auslegungsgeometrie für die Rohre des Rohrbündelreaktors ($25 \times 1,5$; Länge > 200 mm) entsprach. Somit ist die direkte Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den geplanten Reaktor gegeben. Die Eintrittstemperatur der Edukte in den Reaktor betrug 550 bis 570 °C und entsprach den Eintrittstemperaturen laut Simulation. Die Raumgeschwindigkeiten, die sich aus den unterschiedlichen Betriebspunkten nach Simulation ergaben, lagen bei der gewählten Reaktorgeometrie zwischen $GHSV = 780$ 1/h bei einem Rezirkulationsverhältnis von $R = 6,0$ und 997 ml/min Propan bzw. $GHSV = 1100$ 1/h bei einem Rezirkulationsverhältnis von $R = 8,5$ und ebenfalls 997 ml/min Propan und somit deutlich unter der maximal zulässigen Raumgeschwindigkeit von $GHSV = 3000$ 1/h.

Die gemessenen Konzentrationen wurden mit den thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen der Simulation verglichen, um die Katalysatorperformance zu beurteilen. Abbildung 3.2.2-10 zeigt die gemessenen Druckverluste (graue Quadrate) und den Vergleich der gemessenen Konzentrationen (kreisförmige Punkte) in Abhängigkeit der Katalysatoraustrittstemperatur mit den thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen laut Simulation für den Betriebspunkt mit einem Rezirkulationsverhältnis $R = 6,0$ und einem Brennstoffnutzungsgrad $FU = 85 \%$ für eine Raumgeschwindigkeit $GHSV = 787$ 1/h (linke Abbildung) und für den Betriebspunkt mit einem Rezirkulationsverhältnis $R = 6,0$ und einem Brennstoffnutzungsgrad $FU = 80 \%$ für eine Raumgeschwindigkeit $GHSV = 1000$ 1/h (rechte Abbildung). Die durchgezogenen Linien stellen dabei die Gleichgewichtskonzentrationen aus der Simulation dar, bei denen Kohlenstoffabscheidung im Reformierungsreaktor zugelassen wurde. Die gestrichelten Linien stellen die Gleichgewichtskonzentrationen dar, bei denen keine Kohlenstoffabscheidung im Reformierungsreaktor zugelassen wurde. Für den anvisierten Temperaturbereich oberhalb von 725 °C erreicht der Katalysator die thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen für die dargestellten Raumgeschwindigkeiten. Die Druckverluste bei der Auslegungsraumgeschwindigkeit

von GHSV = 787 1/h für diesen Betriebspunkt betragen 2,5 mbar (bei T-Kat- aus = 725 °C) und 3,0 mbar (bei T-Kat- aus = 800 °C). Bei einer Raumgeschwindigkeit von GHSV = 1000 1/h steigen die Druckverluste auf 3,0 mbar (bei T-Kat- aus = 725 °C) bzw 4,0 mbar (bei T-Kat- aus = 800 °C).

Die Übereinstimmung der gemessenen Konzentrationen mit dem thermodynamischen Gleichgewicht gilt auch für ein Rezirkulationsverhältnis von $R = 8,5$ bei Brennstoffnutzungsgraden von $FU = 80 \%$ (linkes Diagramm in Abbildung 3.2.2-11) bzw. $FU = 85 \%$ (rechtes Diagramm in Abbildung 3.2.2-11) und einer daraus resultierenden Auslegungsraumgeschwindigkeit von GHSV = 1070 1/h. Die Druckverluste lagen bei diesen Betriebspunkten zwischen 3,0 und 4,3 mbar.

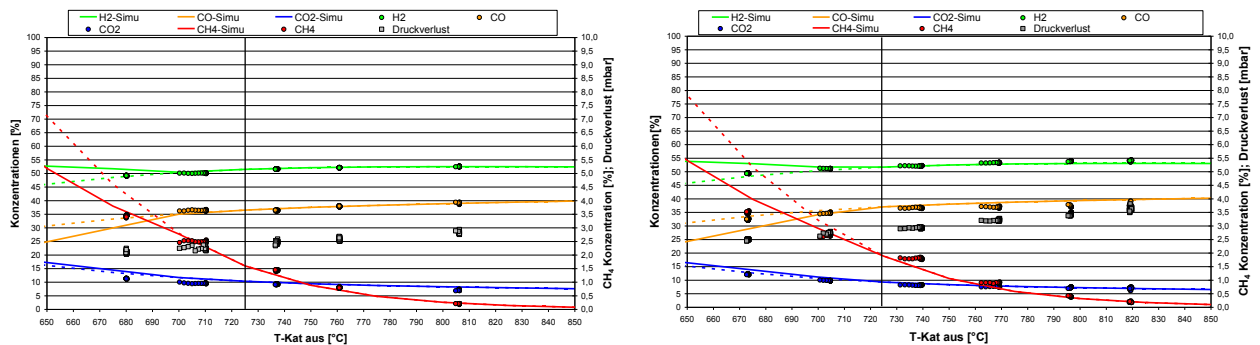


Abbildung 3.2.2-10: Gemessene Druckverluste und Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit den thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen im Betriebspunkt $R = 6,0$, $FU = 85 \%$ und $GHSV = 787$ 1/h (links) und im Betriebspunkt $R = 6,0$, $FU = 80 \%$ und $GHSV = 1000$ 1/h (rechts)

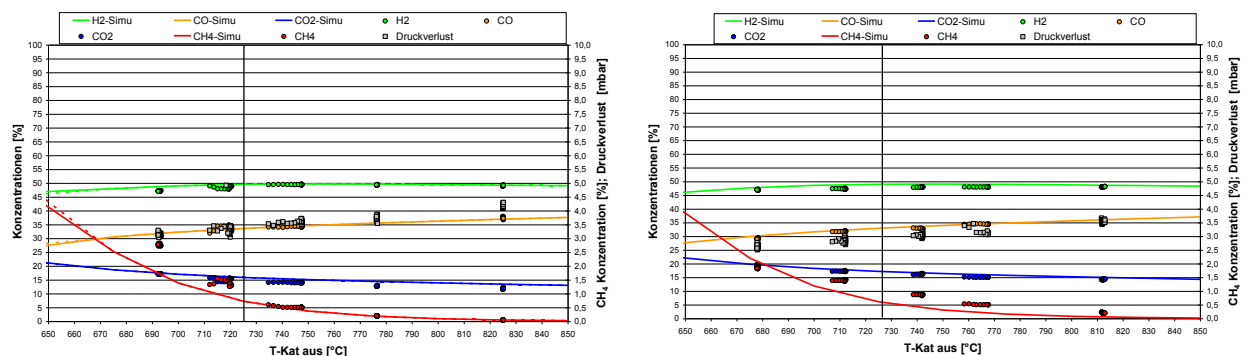


Abbildung 3.2.2-11: Gemessene Druckverluste und Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit den thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen im Betriebspunkt $R = 8,5$, $FU = 80 \%$ und $GHSV = 1070$ 1/h (links) und im Betriebspunkt $R = 8,5$, $FU = 85 \%$ und $GHSV = 1070$ 1/h (rechts)

Der Reformerkatalysator und der Reformierreaktor genügen den Systemanforderungen bezüglich der Brenngaszusammensetzung für die SOFC und der Druckverluste für die Propan-Reformierung mit Anodenabgas. Für eine Anfahrprozedur des Gesamtsystems musste daher noch überprüft werden, ob dies auch bei der partiellen Oxidation von Propan der Fall ist.

Die Versuche zur partiellen Oxidation wurden mit einem Propan-Volumenstrom von 47 ml_N/min durchgeführt, dies entspricht bei sieben Rohren 330 ml_N/min Propan. Dieser Wert wurde bei der Charakterisierung des Injektors als minimaler Propan-Volumenstrom identifiziert, der noch über den Injektor dosiert werden konnte. Das stöchiometrische Verbrennungsluftverhältnis wurde zwischen $\lambda = 0,2$ und $0,8$ variiert.

Daraus resultierten Raumgeschwindigkeiten zwischen 200 und 750 1/h. In Abbildung 3.2.2-12 sind die Druckverluste und gemessenen Konzentrationen (ebenfalls im Vergleich zu den simulierten Gleichgewichtskonzentrationen) über der maximal gemessenen Katalysatortemperatur für zwei Betriebspunkte (links: $\lambda = 0,35$; rechts: $\lambda = 0,50$) dargestellt. Die Druckverluste liegen über den gesamten Temperaturbereich unterhalb von 2 mbar. Der Vergleich mit den thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen zeigt, dass die gemessene maximale Katalysatortemperatur nicht repräsentativ für die sich einstellenden Konzentrationen ist. Dies liegt darin begründet, dass man bei der partiellen Oxidation nicht vorhersagen kann, wo genau der "Hotspot" liegt und das Thermoelement zu positionieren ist. Aus dem Verlauf der gemessenen Konzentrationen kann im Vergleich zum Verlauf der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen abgeleitet werden, dass der Katalysator und somit auch die Auslegung des Reaktors für die partielle Oxidation von Propan geeignet ist.

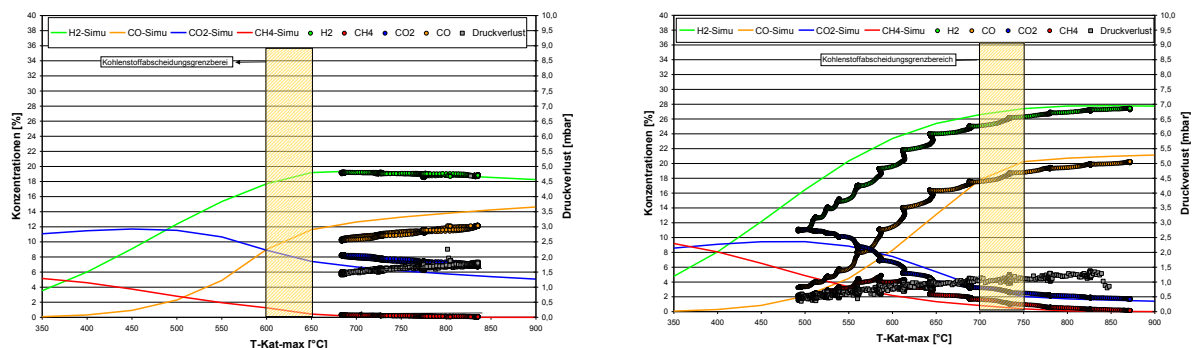


Abbildung 3.2.2-12: Gemessene Druckverluste und Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit den thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen im Betriebspunkt 47 ml_N/min Propan und $\lambda = 0,35$ (links) und im Betriebspunkt 47 ml_N/min Propan und $\lambda = 0,50$ (rechts)

Auf Basis dieser Messungen wurde die Brenner-Reformer-Einheit in ProEngineer® konstruiert und am ZBT aufgebaut (siehe Abbildung 3.2.2-13). Zur Charakterisierung der Einheit wurden 5 Messstellen für Druckmessung und Gasprobenahme in Form von 6x1 mm Rohren vorgesehen. Zur Temperaturerfassung wurden 12 Thermoelemente integriert.

Die Brenner-Reformer-Einheit wurde am ZBT charakterisiert, die Spezifikationen bezüglich des Zündverhaltens des Brenners, des Druckverlustes beider Stufen, der Brenngaszusammensetzung und des Wärmeübergangs auch im realen Aufbau wurden überprüft und die Ergebnisse aus den Screeningtests reproduziert. Diese Charakterisierung erfolgte ohne Injektor und ohne SOFC als Bindeglied zwischen Brenner und Reformer. Die Komponenten (Brenner, Reformer) wurden jeweils einzeln mit den entsprechenden Medien versorgt. Auf den Brenner wurde bis zu 250 l_N/min Luft in Verbindung mit einem Gemisch aus Wasserstoff/Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserdampf in der Größenordnung von bis 20 l_N/min dosiert bzw. für den Anfahrbetrieb ca. 1 l_N/min Propan. Für den Reformer bestand das Gemisch aus Propan, Wasserstoff/Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserdampf von bis zu 10 l_N/min bzw. zusätzlich Luft für den partiellen Oxidationsbetrieb. Über Verdampfer, Heizschalen, Heizbänder o.ä. wurde eine Vorwärmung der Medien auf die entsprechenden Eintrittstemperaturen in Brenner (bis zu 850 °C) oder Reformer (bis zu 650 °C) entsprechend der Simulationsergebnisse gewährleistet. Dazu wurde ein bestehender Teststand modifiziert.

Diese Modifikationen beinhalteten:

- den Aufbau einer Medienversorgung entsprechend der Spezifikationen
- die Anpassung der Leitungsquerschnitte, um geringe Druckverluste im An- und Abströmbereich der Komponenten zu gewährleisten
- die Integration von Verdampfern und Heizelementen, um die Vorwärmung der einzelnen Medien auf die geforderten Eintrittstemperaturen zu gewährleisten, bzw. die Integration von Kühlern, um die Produkt-/Abgase nach Brenner und Reformier wieder abzukühlen und in die Absaugung leiten zu können
- Integration von Druck- und Temperaturmessstellen
- Integration von sicherheitsrelevanten Bauteilen (Sicherheitstemperaturbegrenzer, Sicherheitsdruckbegrenzer, Abblaseventile) zur Gewährleistung der Teststandssicherheit
- Umfangreiche Anpassungen des Schaltschranks und der Teststandssteuerung

Durch diese Modifikationen am Teststand konnte bei der Charakterisierung der Brenner-Reformier-Einheit gewährleistet werden, dass die Freiheitsgrade bei der Einstellung der Betriebsparameter z.B. bezüglich theoretischem Injektor-Rezirkulationsverhältnis und theoretischem Brennstoffnutzungsgrad in der SOFC größer waren, als es im realen Systembetrieb bei der Kopplung mit Injektor und SOFC der Fall ist.

In Abbildung 3.2.2-14, Abbildung 3.2.2-15 und Abbildung 3.2.2-16 sind die Druckverluste, die mit einer Online-Gasanalyse und mit einem GC gemessenen Konzentrationen im Vergleich zum thermodynamischen Gleichgewicht sowie die Reformiereintrittstemperaturen und Brenneraustrittstemperaturen in Abhängigkeit der Reformieraustrittstemperatur für drei unterschiedliche Betriebspunkte mit einem Rezirkulationsverhältnis $R = 6,0$, $7,0$ und $8,5$ bei einem $FU = 85\%$ für einen Propanvolumenstrom von $997 \text{ ml}_N/\text{min}$ dargestellt. In allen Betriebspunkten betragen die Druckverluste im Reformier weniger als 5 mbar und liegen somit deutlich unterhalb der oberen Grenze von 10 mbar . Die gemessenen Konzentrationen korrelieren sehr gut mit den thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen und zeigen, dass die Auslegung des Reformiers die Spezifikationen erfüllt. Bei Eintrittstemperaturen der Reformieredukte zwischen 545 °C und 585 °C beträgt die Temperaturdifferenz zwischen Brenneraustrittstemperatur und Reformieraustrittstemperatur für den Betriebspunkt mit einem Rezirkulationsverhältnis $R = 6,0$ ca. 50 K . Bei höheren Rezirkulationsverhältnissen stellen sich auch höhere Temperaturdifferenzen von 80 K für $R = 7,0$ bzw. 100 K für $R = 8,5$ ein. Der Rauchgasvolumenstrom betrug in allen Fällen ca. $140 \text{ l}_N/\text{min}$. Bei Temperaturen unterhalb von 750 °C wurden in den Betriebspunkten teilweise noch geringe Mengen an Restpropan mit dem Gaschromatographen (GC) detektiert, da die mittlere Temperatur über die Länge des Katalysatorbettes betrachtet bei diesen Austrittstemperaturen noch zu gering ist. Ab 750 °C Austrittstemperatur und höheren mittleren Temperaturen des Katalysatorbettes gehen die gemessenen Propankonzentrationen aber gegen Null, so dass dort von einer Umsetzung der Edukte bis zum thermodynamischen Gleichgewicht ausgegangen werden kann.

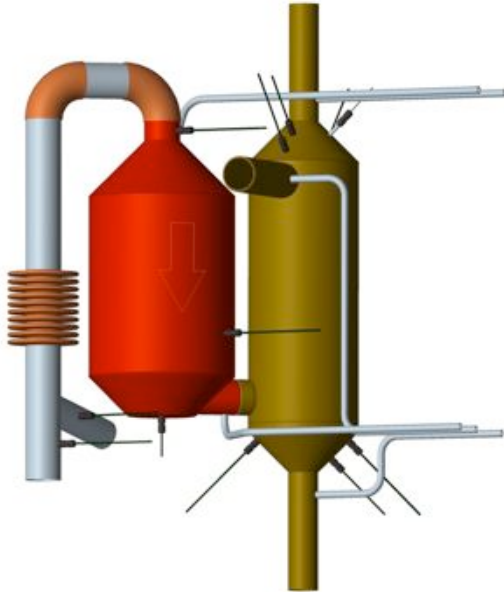


Abbildung 3.2.2-13: ProEngineer® Zeichnung der Brenner-Reformer-Einheit (links) und realer Aufbau (rechts)

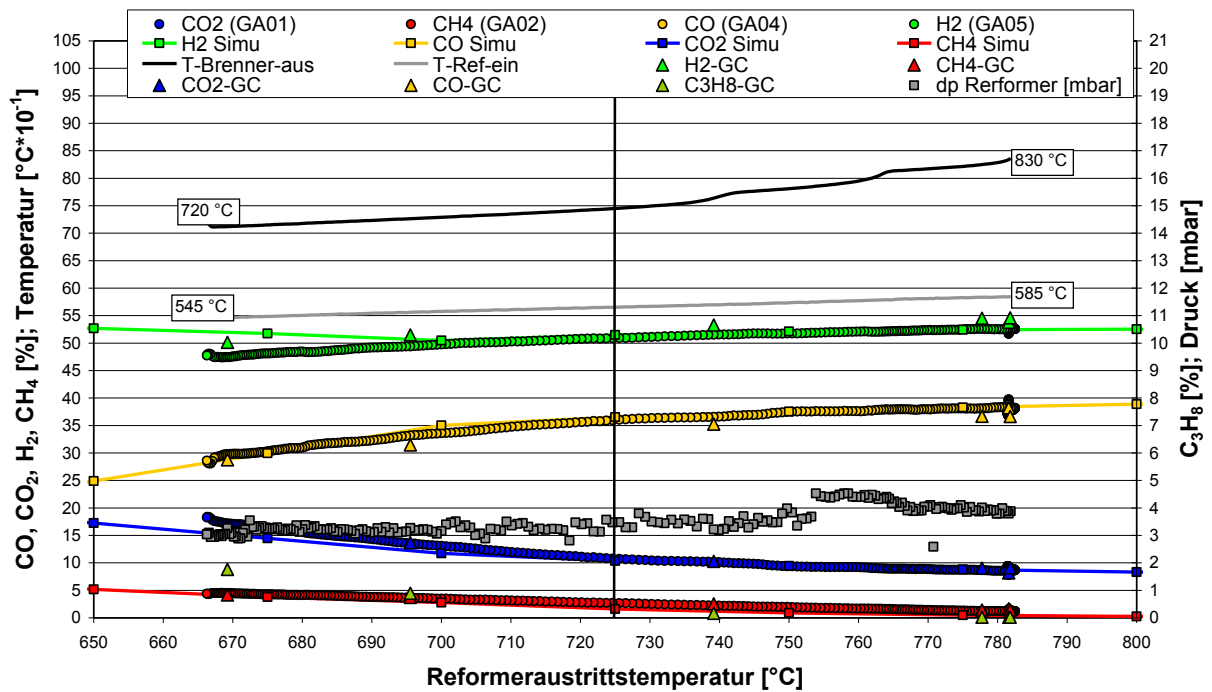


Abbildung 3.2.2-14: Gemessene Druckverluste, Reformer Ein- und Brenneraustrittstemperatur und Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit den thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen im Betriebspunkt $C_3H_8 = 997 \text{ ml}_N/\text{min}$, $R = 6,0$, $FU = 85\%$, $GHSV = 790 \text{ 1/h}$

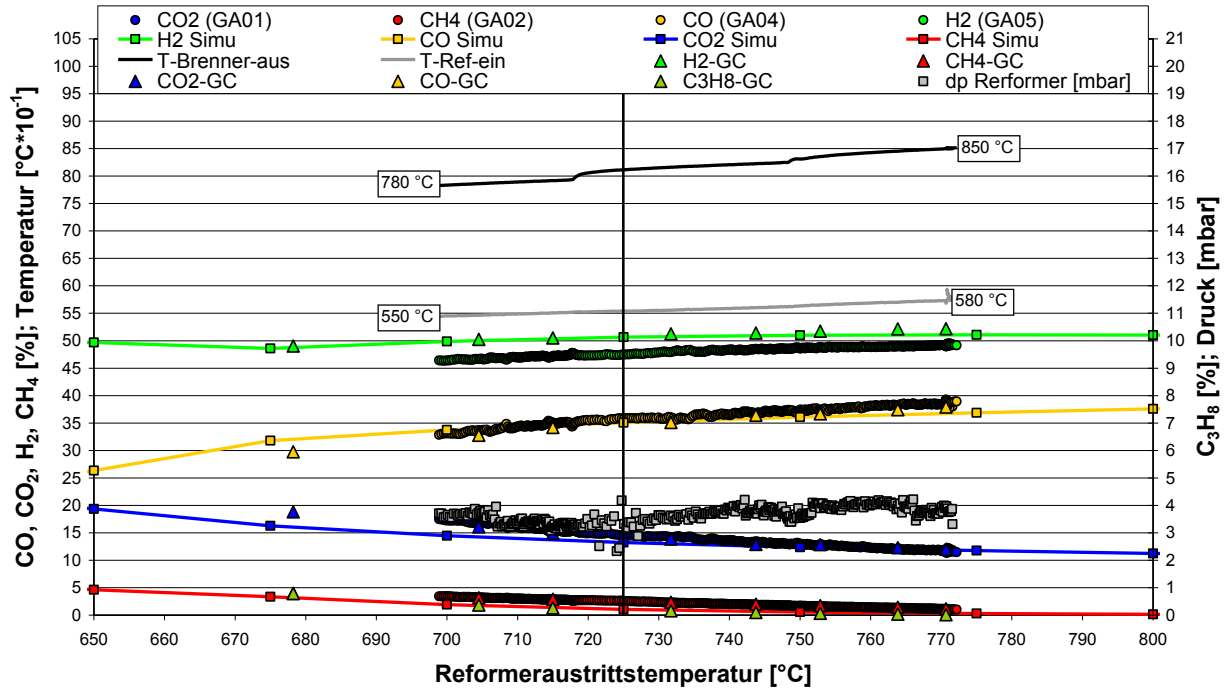


Abbildung 3.2.2-15: Gemessene Druckverluste und Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit den thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen im Betriebspunkt $C_3H_8 = 997 \text{ ml}_N/\text{min}$, $R = 7,0$, $FU = 85\%$, $GHSV = 900 \text{ 1/h}$

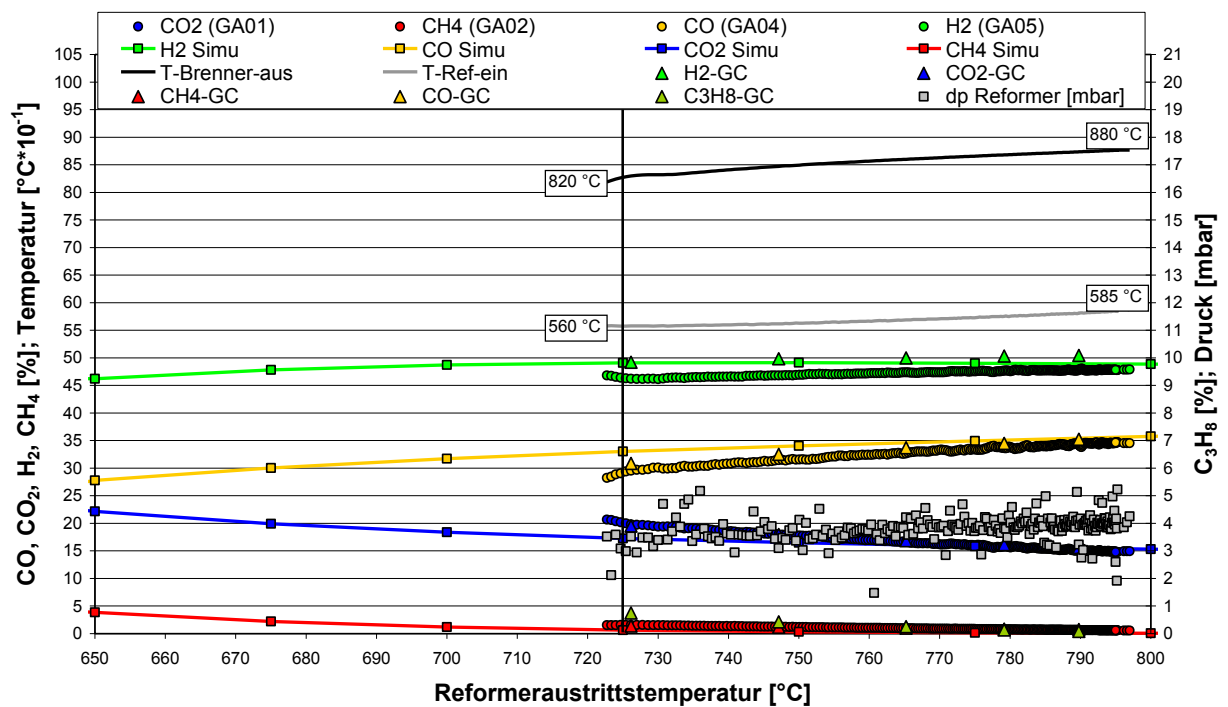


Abbildung 3.2.2-16: Gemessene Druckverluste und Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit den thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen im Betriebspunkt $C_3H_8 = 997 \text{ ml}_N/\text{min}$, $R = 8,5$, $FU = 85\%$, $GHSV = 1070 \text{ 1/h}$

Für die partielle Oxidation von Propan im Anfahrbetrieb konnte gezeigt werden, dass ein Volumenstrom von $997 \text{ ml}_N/\text{min}$ Propan (entsprechend dem Auslegungstreibgasstrom des Injektors) bei Verbrennungsluftverhältnissen $\lambda = 0,4 - 0,5$ und Temperaturen oberhalb von 650 °C bis zum thermodynamischen Gleichgewicht

umgesetzt werden konnte (siehe Abbildung 3.2.2-17 und Abbildung 3.2.2-18). Die Druckverluste im Reformer betragen dabei weniger als 6 mbar. Für diese Untersuchungen wurde der Reformierreaktor auf der Rauchgasseite mit Luft durchströmt, wie es im Anfahrbetrieb des Gesamtsystems auch geplant ist. Als Volumenstrom wurde entsprechend der Simulation im stationären Betriebspunkt der Kathodenluftvolumenstrom (130 l_N/min) gewählt.

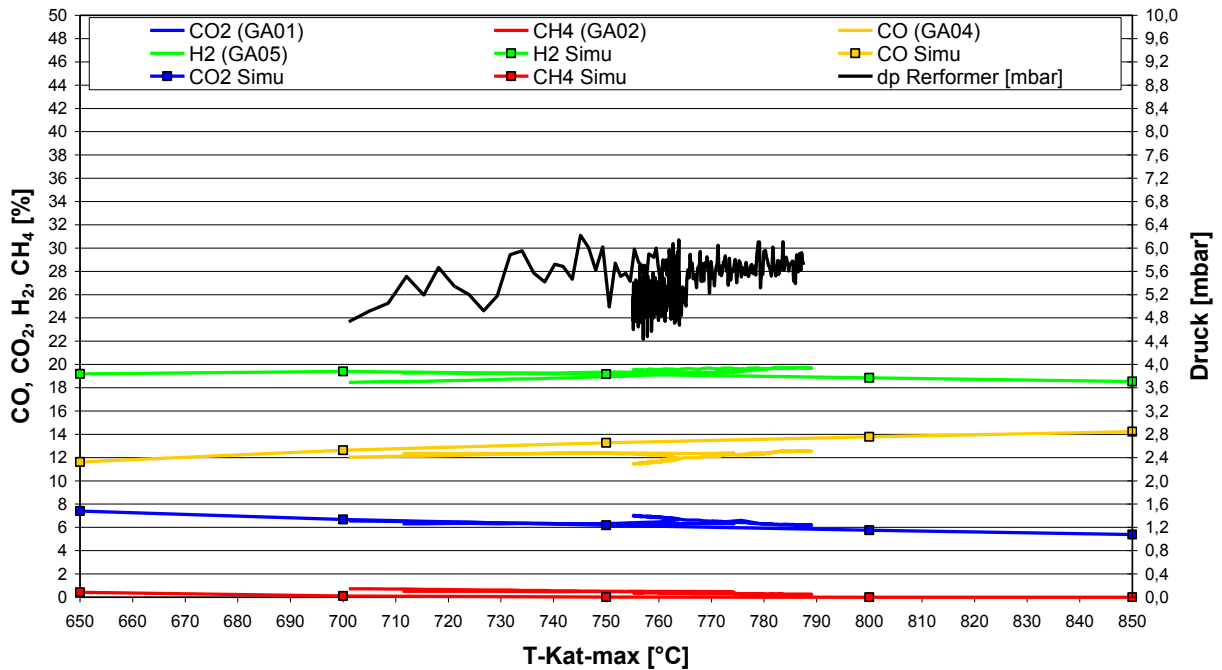


Abbildung 3.2.2-17: Gemessene Druckverluste und Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit den thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen bei der partiellen Oxidation von Propan im Betriebspunkt C₃H₈ = 997 ml_N/min und λ = 0,5

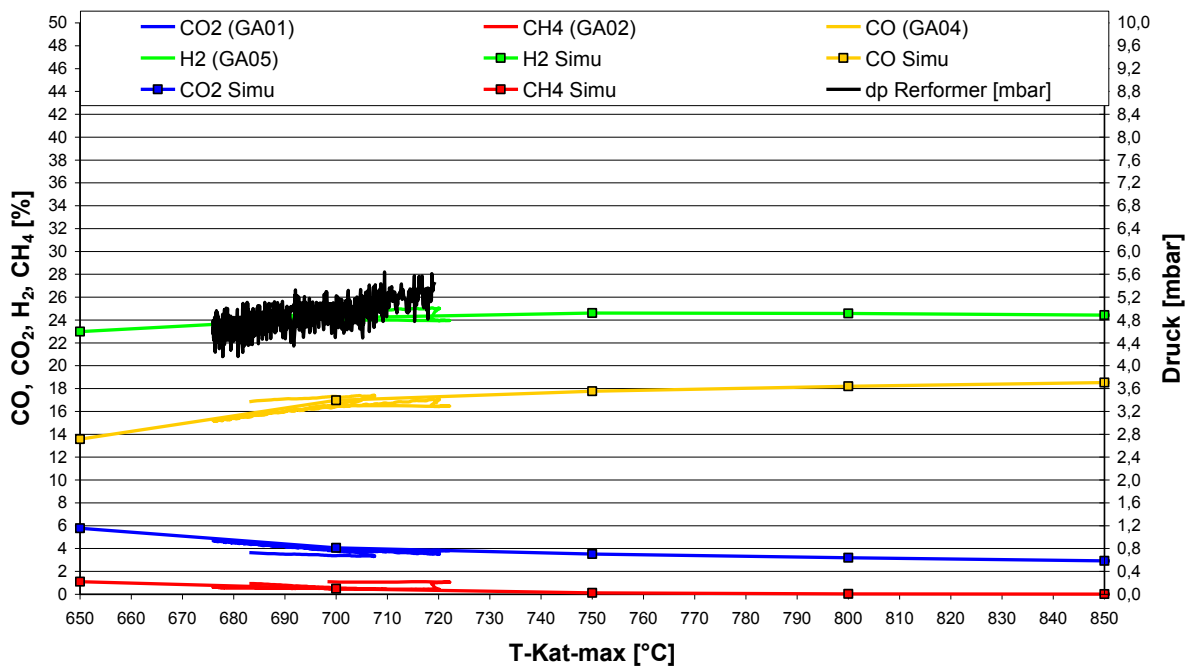


Abbildung 3.2.2-18: Gemessene Druckverluste und Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit den thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen bei der partiellen Oxidation von Propan im Betriebspunkt C₃H₈ = 997 ml_N/min und λ = 0,4

Der Brennerbetrieb wurde hinsichtlich des Zündverhaltens bei unterschiedlichen Verbrennungsluftverhältnissen bezüglich der Propanverbrennung und des Umsatzes während und nach der Zündung untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der Brenner bei einem Verbrennungsluftverhältnis von $\lambda = 8,4$ und einer Raumgeschwindigkeit GHSV = 14.700 1/h Propan ab 350 °C zündet und ab einer mittleren Temperatur von ca. 600 °C vollständig verbrennt. Der vollständige Umsatz wurde anhand der CH₄- (0 %) und der CO ppm Konzentration (< 1 ppm) nachgewiesen. Bei höheren Verbrennungsluftverhältnissen zündete der Brenner bei dieser Raumgeschwindigkeit nicht mehr (siehe Abbildung 3.2.2-19).

Für Raumgeschwindigkeiten kleiner als 10.000 1/h zündet der Brenner auch für Verbrennungsluftverhältnisse von $\lambda = 12,0$ und setzt das Propan bei Temperaturen von ca. 450 °C soweit um, dass die CO ppm Konzentration im Rauchgas weniger als 5 ppm beträgt und kein CH₄ mehr nachgewiesen werden konnte (siehe Abbildung 3.2.2-20).

Die Luftvolumenströme für die dargestellten Betriebspunkte zwischen 128 und 200 l_N/min sind typische Luftvolumenströme für den Aufheizprozess des ISM laut Datenblatt [2]. Somit kann der Brenner ab dem Erreichen von 350 °C jederzeit mit Propan gezündet werden und den Aufheizprozess unterstützen. Die Druckverluste betragen in allen Betriebspunkten weniger als 10 mbar und hielten die festgelegten Grenzen bezüglich des erlaubten Druckverlustes ein.

Auf Untersuchungen zum Zündverhalten mit Anodenabgas wurde verzichtet, da dies für einen realen Anfahrprozess nicht relevant ist. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass die Ergebnisse der Screeninguntersuchungen bezüglich der Anodenabgasverbrennung übertragbar sind in Analogie zur Übertragbarkeit der Ergebnisse der Screeninguntersuchungen bei der Propanverbrennung.

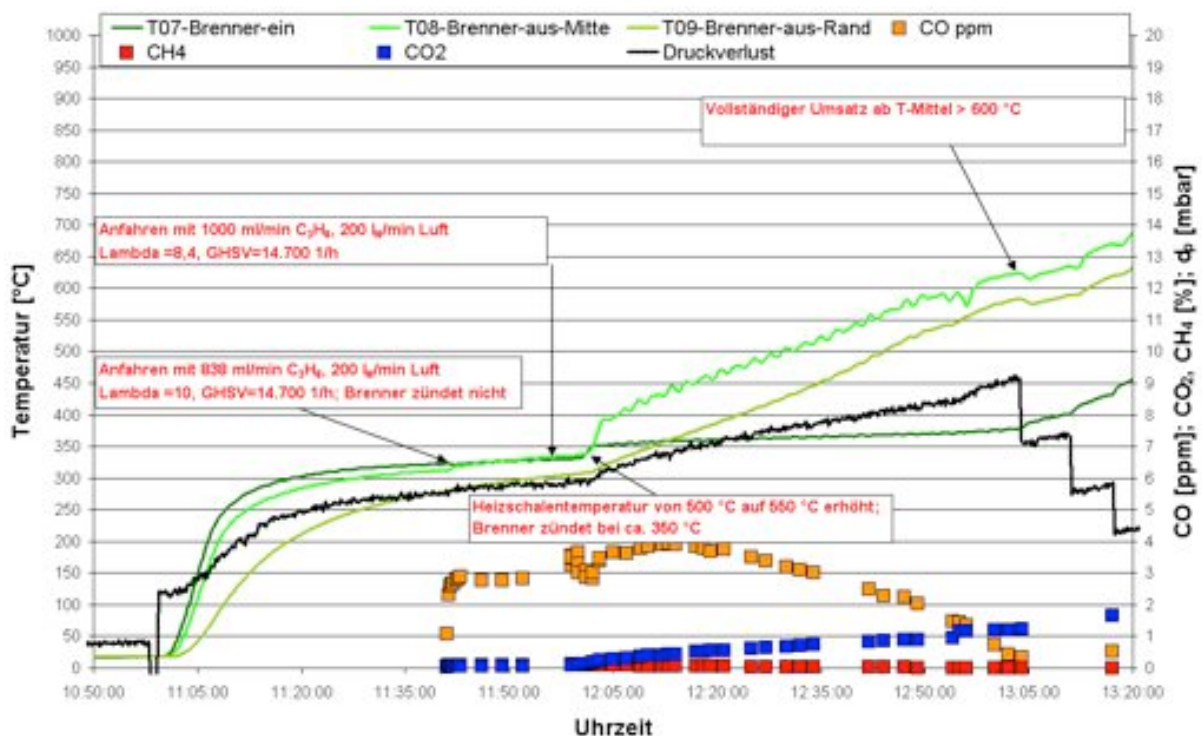


Abbildung 3.2.2-19: Zündverhalten des Brenners beim Anfahren mit einer GHSV = 14.700 1/h und Verbrennungsluftverhältnissen von $\lambda = 8,4$ bzw. 10.

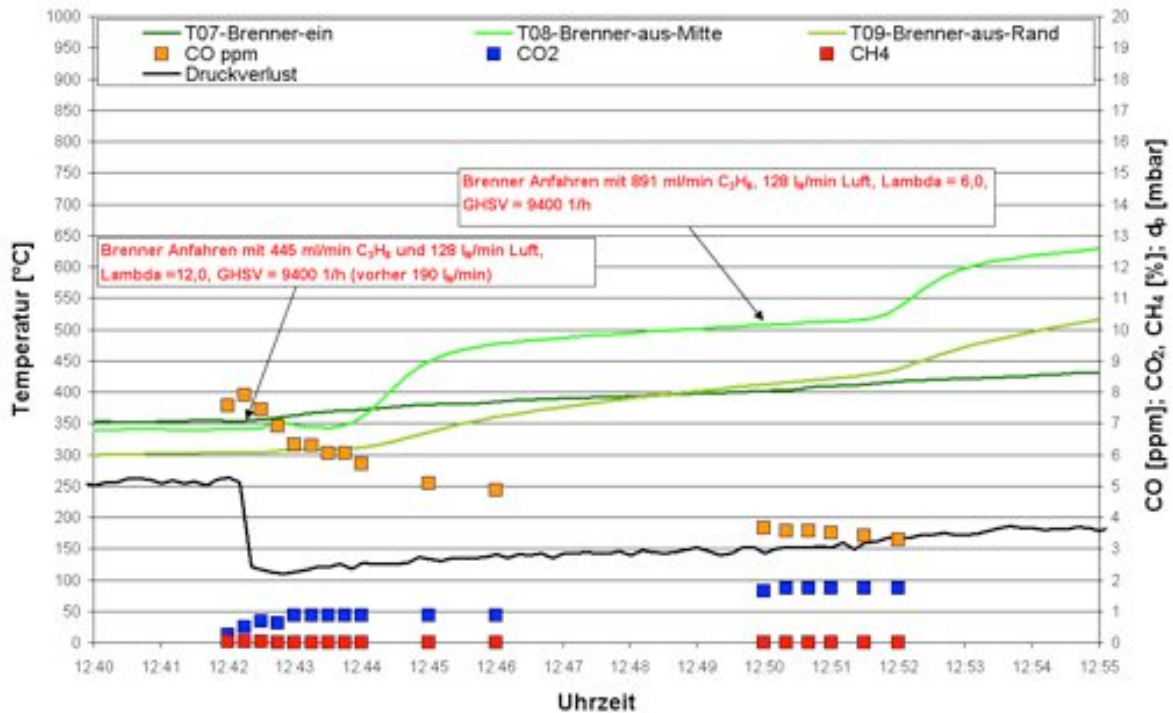


Abbildung 3.2.2-20: Zündverhalten des Brenners beim Anfahren mit einer GHSV = 9.400 1/h und Verbrennungsluftverhältnissen von $\lambda = 12$.

Die Ergebnisse aus den Screeningtests wurden mit der Brenner-Reformer-Einheit bestätigt und alle geforderten Spezifikationen erfüllt. Für einen Anfahrprozess des Gesamtsystems ist die Zündung des Brenners ab 350 °C mit Propan in jedem Betriebszustand möglich und somit auch die aktive Unterstützung des Anfahrprozesses durch den Brenner. Die partielle Oxidation im Reformer kann ab 650 °C gestartet werden. Aus dem Betriebszustand der partiellen Oxidation muss dann ein langsamer Übergang in den stationären Betriebspunkt erfolgen.

3.2.3 Charakterisierung des SOFC-Stacks unter Systembedingungen

Das integrierte Stackmodul (ISM) der Firma sunfire GmbH (vormals staxera GmbH) beinhaltet zwei Mk200 Stacks mit jeweils 30 ESC2- bzw. ESC4-Zellen [10]. Ein einzelner Stack wurde im Vorfeld der Systementwicklung in einer kontrollierten Ofenumgebung zum Betrieb mit Anodenabgas untersucht.

Thermodynamische Simulationen zur Reformatzusammensetzung durch das ZBT dienen der Prognose der Brenngaszusammensetzung im späteren System. Die Brenngaszusammensetzung hängt von den Parametern Rezirkulationsverhältnis, Brennstoffumsatz des Stacks (FU) und Reformeraustrittstemperatur ab. Die jeweilige Gaszusammensetzung wurde aus Gasflaschen mit Hilfe von Massflowcontrollern zusammengemischt und dem Stack zugeführt. In über 50 jeweils etwa einstündigen Versuchen wurde die elektrische Stackleistung und der Brennstoffumsatz experimentell ermittelt. Die Ergebnisse der Versuche zu 19 verschiedenen Gaszusammensetzungen sind in Abbildung 3.2.3-1 dargestellt.

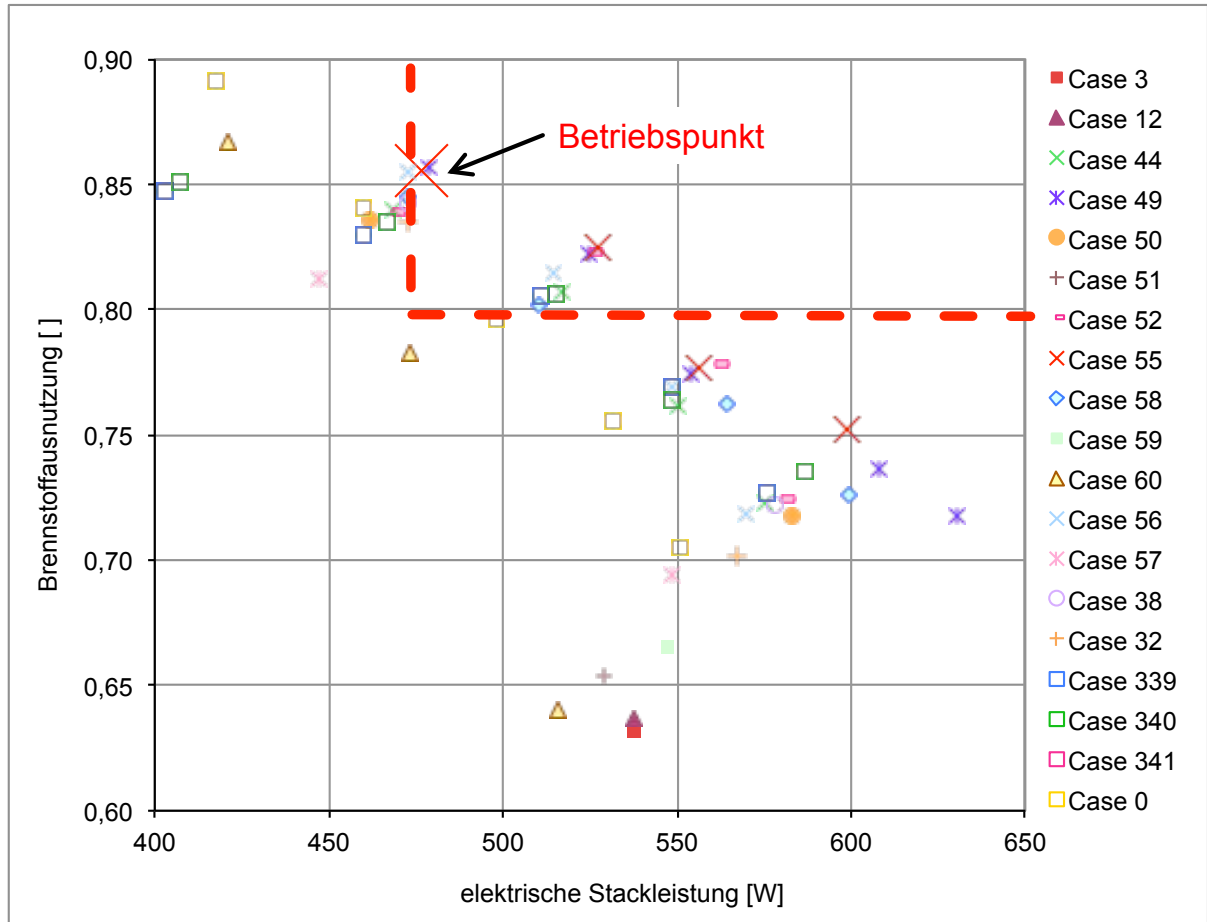


Abbildung 3.2.3-1: Charakteristik eines Mk200/ESC4 Stacks, Brennstoffausnutzung in Abhängigkeit der elektrischen Stackleistung (rote Strichlinie markiert angestrebten Betriebsbereich)

Die beabsichtigte Stackleistung von ≥ 475 W bei einer Brennstoffausnutzung $\geq 0,8$ wurde für mehrere Betriebspunkte erreicht. In Tabelle 3.2.3-1 sind die Betriebsdaten für den festgelegten Designpunkt aufgelistet, für ein System mit einem ISM welches Mk200/ESC4 Stacks enthält.

Tabelle 3.2.3-1: Systembetriebspunkt (berechnet)

Propanzufuhr	1,0 l _N /min
Rezirkulationsverhältnis	7
Brennstoffumsatz	85 %
Elektrische Stackleistung	950 W
Bruttowirkungsgrad des Systems	61 %

3.3 Arbeitspaket 3: Dynamisches Prozessmodell und Simulation

3.3.1 Anpassung und Verfeinerung des bestehenden Prozessmodells in Abstimmung mit Arbeitspaket 2

- Berücksichtigung der Isolierung

Die Isolierung des Gesamtsystems lässt sich in 3 Bereiche einteilen. Während die SOFC in einem modifizierten Integrierten Stackmodul (ISM) inklusive Isolierung angeliefert wurde, werden die Kernkomponenten Reformier, Brenner und Injektor in

einer eigenen Isolierungsbox untergebracht. Für den von einem Industriepartner zur Verfügung gestellten Luftvorwärmer wird eine dritte Hot-Box vorgesehen. Das System kann über einen elektrischen Luftherhitzer aufgeheizt werden. Für das Systemmodell wird zunächst experimentell eine Aufheizkurve mit elektrisch vorgeheizter Luft bei niedriger Temperatur (max. 300 °C) aufgenommen. Dabei ist in keinem der Reaktoren chemische Reaktion zu erwarten und die auftretenden Wärmeverluste stellen sich so ein, dass das Modell realitätsnah parametrisiert werden kann. Für das Aufheizverhalten sind dabei insbesondere die eingesetzten Stahl- und Katalysatormassen und deren Wärmekapazitäten, sowie Isolationsdicke und -material von Bedeutung. Diese Größen wurden vorab abgeschätzt.

- Reformer-Brenner-Einheit

Für den Reformer sind vor allem die Wärmeübergangskoeffizienten von der Rauchgasseite auf die Reformerseite anzupassen. Die derzeit angewendeten Parameter sind in Tabelle 3.3.1-1 und 3.3.1-2 zusammengefasst. Brenner und Reformer sind aus dem hitzebeständigen Stahl 1.4828 gefertigt; Literaturdaten [11] für dessen Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur sind in Abbildung 3.3.1-1 dargestellt. Die Wärmekapazität der Katalysatormaterialien ist nicht bekannt, vereinfachend wird davon ausgegangen, dass diese etwa der des Stahls entspricht.

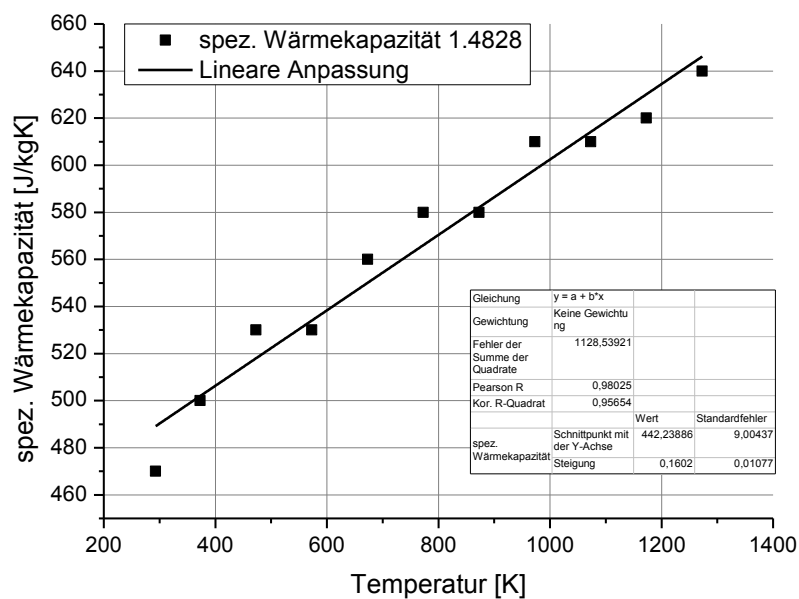


Abbildung 3.3.1-1: Wärmekapazität 1.4828

Aus Abbildung 3.3.1-1 lässt sich folgende Gleichung für die Wärmekapazität ableiten:

$$c_p \left(\frac{T}{K} \right) = 442 + 0,16 * T \left[\frac{J}{kg K} \right] \quad 3.3.1-.1$$

Die in Tabelle 3.3.1-1 und 3.3.1-2 angegebenen geometrischen und thermischen Parameter wurden aus den CAD-Daten ausgelesen, bzw. zwischen den Projektpartnern vereinbart.

Tabelle 3.3.1-1: Reformer-Parameter

Länge	200	mm
Durchmesser Reformer	93	mm
Durchmesser Einzelrohr	22	mm
Rohranzahl	7	-
Außenfläche Reformerrohre	0,096	m ²
Außenfläche Rauchgasseite	0,121	m ²
Masse	3,05 (1.4828) + 0,52 (Kat)	kg
Außenfläche Reformerwand	0,096	m ²

Tabelle 3.3.1-2: Brenner-Parameter

Länge	150	mm
Durchmesser	125	mm
Masse	2,35 (1.4828) + 0,35 (Kat)	kg
Außenfläche	0,059	m ²

Vom Projektpartner ZBT wurden dem InES Aufheizkurven zur Verfügung gestellt um diese Parametrierung zu überprüfen. Für den Reformer wurden Wand- und Rauchgastemperatur in Abbildung 3.3.1-2 und für den Brenner in Abbildung 3.3.1-3 aufgetragen. Die gestrichelten Linien entsprechen der Simulation, die durchgezogenen der Messung. Reformer und Brenner wurden in diesem Versuch nacheinander mit 104 l_N/min und ca. 720 °C heißer Luft durchströmt. Brenner und Reformer wurden mit den Isolationsparametern parametrierung, die später auch im Original-Setup eingesetzt werden.

Das gemessene Aufheizverhalten unterscheidet sich aufgrund der nicht idealen Isolierung erheblich von der Simulation. So weichen die Endtemperaturen von Versuch und Simulation beim Reformer um ca. 100 °C und beim Brenner um ca. 50 - 70 °C voneinander ab. Es lässt sich jedoch erkennen, dass die Kurven in den unteren Temperaturbereichen einen vergleichbaren Verlauf aufweisen und die Abstände zwischen Wand- und Gastemperatur ähnlich sind, was darauf hindeutet, dass die Wärmeübergangskoeffizienten in der richtigen Größenordnung gewählt sind. Für die korrekte Parametrierung und Validierung der Komponenten Reformer und Brenner ist aber die Ermittlung einer Aufheizkurve im originalen Systemaufbau erforderlich.

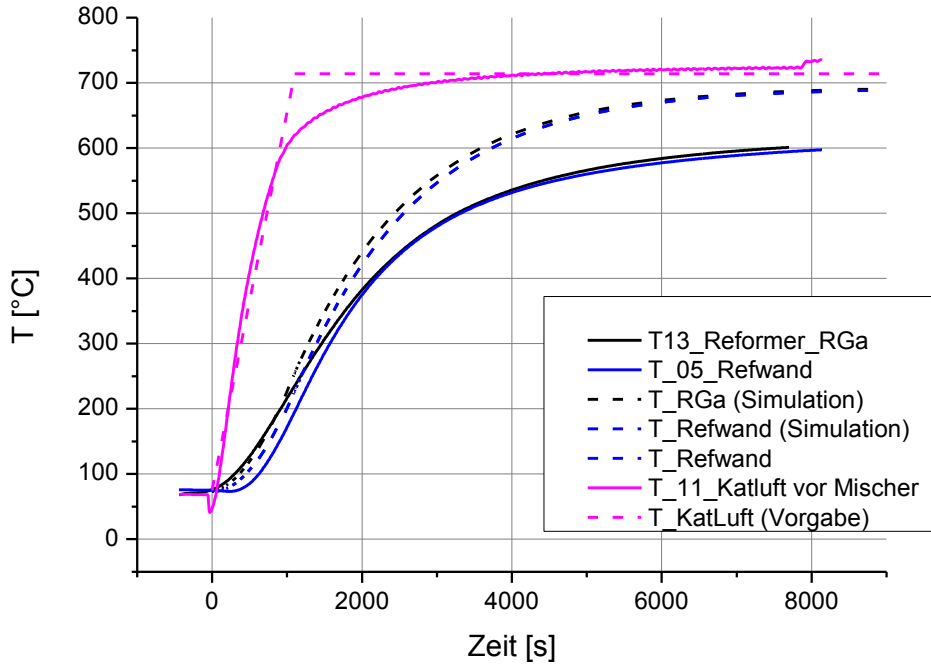


Abbildung 3.3.1-2: Aufheizkurve Reformer, Messung und Simulation

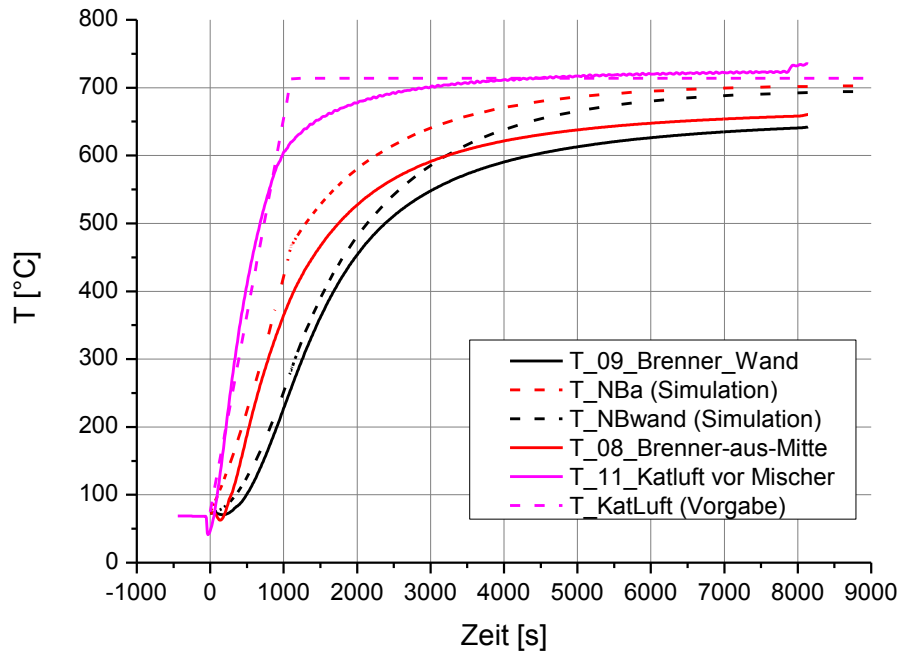


Abbildung 3.3.1-3: Aufheizkurve Brenner Messung und Simulation

- Rußbildung

Für die Rußbildung während POX- und AAGR Phase sind die vom Projektpartner ZBT angegebenen Kriterien zu Brennstoffumsatzgrad (FU), Rezirkulationsverhältnis (R) und Reformer-Austrittstemperatur maßgebend. Im gewünschten AAGR-Betriebspunkt wird bei einem Rezirkulationsverhältnis von $R = 6$ und einem Umsatzgrad von $FU = 85\%$ in der SOFC eine Reformer-Austrittstemperatur von 700 °C gefordert, um Rußbildung zu unterdrücken.

- Vereinfachtes Injektormodell

Im Vergleich zum Vorprojekt konnte ein deutlich verbesserter Injektor hergestellt werden. Als konstruktive Parameter wurden dabei der Mischkanaldurchmesser und die Düsenposition untersucht. Es zeigte sich, dass mit einem Mischkanaldurchmesser von 2 mm und einem Abstand zwischen Düse und Mischkanal von 8 mm die besten Ergebnisse erzielt werden konnten. Neben den konstruktiven Parametern wurden die Einflüsse der prozessvariablen Größen Druckaufbau, Treibgasvolumenstrom und Temperatur auf das erzielbare Rezirkulationsverhältnis betrachtet. Hierdurch konnte der Betriebsbereich des Injektors eingegrenzt werden, was auch die Modellierung erleichtert. Die maximale Düseneintrittstemperatur sollte im Propanbetrieb 650 °C nicht überschreiten, um ein Cracken des Propan zu vermeiden. Der Druckverlust des Reformers beträgt im Normalbetrieb 3 mbar und der des Stacks 4 mbar. Rechnet man noch Reserven für die Druckverluste der Rohrleitungen hinzu, lässt sich der Druckverlust mit 7 bis 10 mbar abschätzen. Der genaue Druckverlust kann durch Vorversuche als Differenz der Druckmessstellen PIR 2.03 und PIR 2.10 ermittelt und dem Modell als Parameter übergeben werden. Die Temperaturabhängigkeit der Injektorleistung ist oberhalb von 500 °C im Vergleich zur Abhängigkeit von den konstruktiven Parametern relativ gering. Während des Aufheizens wird bis 400 °C (Zündung POX) lediglich Formiergas rezykliert, das im Wesentlichen aus inertem Stickstoff besteht. Die Rezirkulationsrate ist daher in diesem Temperaturbereich weniger interessant. Der Fokus der Injektormodellierung lag daher darauf, das Betriebsverhalten bei Norm-Betriebsbedingungen realitätsnah abzubilden. Durch Messungen der CUTEC bei einer Temperatur von 533 °C wurde die in Abbildung 3.3.1-4 dargestellte Kennlinie ermittelt. Nach linearer Anpassung ergibt sich folgende Regressionseradegleichung, die zur Beschreibung des Injektorverhaltens im Modell implementiert wurde:

$$R\left(\frac{p}{\text{mbar}}\right) = 6,86 - 0,13 * p \quad 3.3.1-2$$

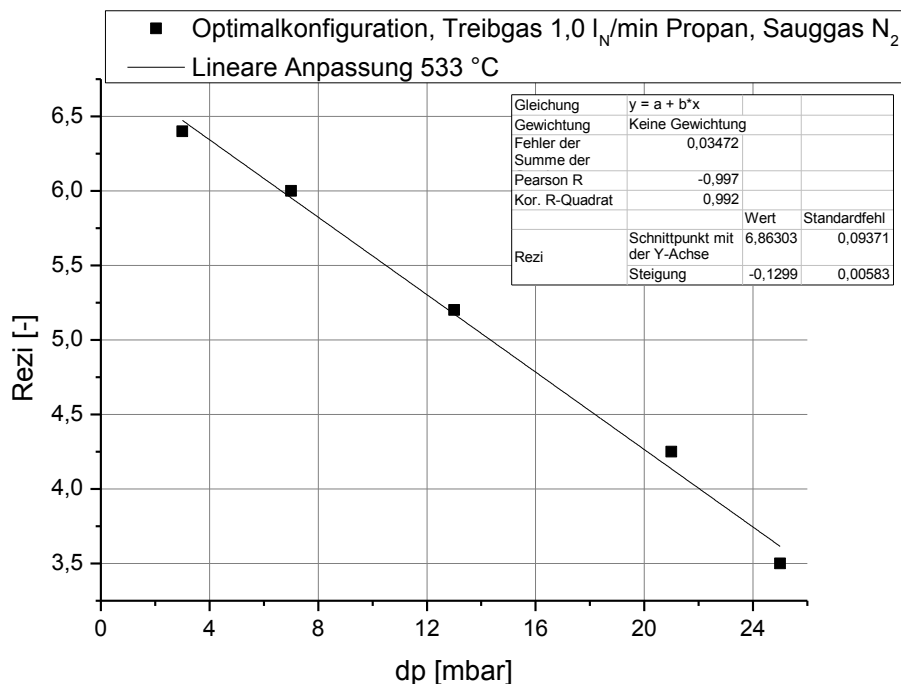


Abbildung 3.3.1-4: Injektorkennlinie

Um Kohlenstoffabscheidung zu vermeiden, ist bei einem Rezirkulationsverhältnis von mindestens 6 und einem FU von 85 % eine Austrittstemperatur von 700 °C ausreichend. Diese Annahme wurde als Grundlage für die Entwicklung der Anfahrstrategie genutzt.

- Abgas-Luft-Wärmeübertrager

Dem Projektteam wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens ein Abgas-Luft-Wärmeübertrager zur Verfügung gestellt. Um diesen Wärmeübertrager im Modell abbilden zu können wurde ein bestehendes Wärmeübertrager-Modell genutzt und entsprechend parametrierung. Die Güte dieser Parametrierung wurde anhand von Testrechnungen mit gegebenen Volumenströmen verifiziert, bei denen die Ein- und Austrittstemperaturen mit den Angaben des Industriepartners verglichen wurden. Eine experimentelle Charakterisierung des Wärmeübertragers war aus zeitlichen Gründen nicht möglich. Die Betriebscharakteristik des Wärmeübertragers ist in Tabelle 3.3.1-3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3.1-3: Betriebscharakteristik Luft-Wärmeübertrager

	Heißmedium (Rauchgas)	Kaltmedium (Luft)
Eintrittstemperatur	710 °C-735 °C	25 °C
Austrittstemperatur	< 150 °C	< 650 °C
Volumenstrom	128-147 l _N /min	125 - 144 l _N /min
Druckverlust	< 5 mbar	5 - 10 mbar

Neben diesen Betriebsparametern wurden dem InES noch die Kantenmaße des Wärmeübertragers zur Verfügung gestellt.

Das InES verfügt über ein stationäres Auslegungsprogramm für Platten-Wärmeübertrager und ein diskretisiertes 1D-Modell, das für die Systemsimulation eingesetzt wurde. Zunächst wurde angenommen, dass der Wärmeübertrager wie ein Plattenwärmeübertrager behandelt und mit Hilfe des stationären Programms und der vorliegenden Informationen die Anzahl der wärmeübertragenden Ebenen pro Medium abgeschätzt werden kann. Das Programm gibt außerdem die logarithmische Temperaturdifferenz, die Wärmeleistung und eine Abschätzung des kA-Wertes aus.

Nach Parametrierung von Auslegungsprogramm und 1D-Modell wurden folgende Ergebnisse erzielt (Tabelle 3.3.1-4). Die Werte in der rechten Spalte sind der Vergleich des Vorgabewertes mit dem 1D-Modell. Es zeigt sich, dass die Temperaturen trotz der nur groben Parametrierung relativ gut abgebildet werden. Der Fehler gegenüber der Herstellerangabe liegt in einer Größenordnung von 5 %. Das Wärmeübertrager-Modell wurde daraufhin mit der eingestellten Parametrierung ins Systemmodell integriert.

Tabelle 3.3.1-4: Ergebnisse Wärmeübertrager-Parametrierung

	Vorgabe	1D-Modell	Fehler [%]
Volumenstrom heiß Luft	147 l _N /min	147 l _N /min	-
Volumenstrom kalt Luft	147 l _N /min	147 l _N /min	-
Austrittstemperatur heiß	< 150 °C	159 °C	5,6
Austrittstemperatur kalt	< 650 °C	615 °C	5,4
Eintrittstemperatur heiß	710 °C-735 °C	740 °C*	-
Eintrittstemperatur kalt	25 °C	25 °C*	-
Druckverlust heiß	< 5 mbar		
Druckverlust kalt	5 - 10 mbar		
Wärmeleistung		1972 W	

3.3.2 Simulation & modellbasierte Optimierung des Gesamtsystems

- Aufheizen des Systems

Der Systemaufbau beinhaltet einen zum Abgas-Luftwärmeübertrager parallel geschalteten elektrischen Luftheritzer. Eine Möglichkeit des Systemstarts besteht darin, die Kathodenluft rein elektrisch aufzuheizen und so das System auf Betriebstemperatur zu bringen. Diese Variante ist steuerungstechnisch einfach zu realisieren und ermöglicht vertretbare Aufheizzeiten. Für den stationären Betrieb sollte das thermische Verhalten des Gesamtsystems nach Umschalten der Kathodenzuluft vom Luftheritzer auf den Wärmeübertrager untersucht werden.

Die zweite Variante beinhaltet eine automatisierte Kathodenluftregelung, die den Kathodenluftstrom auf Wärmeübertrager und Luftheritzer aufteilt, so dass am Kathodeneintritt eine konstante Eintrittstemperatur (im Normalbetrieb 650 °C) anliegt.

- Kritische Betriebszustände

Kritische Betriebszustände, die während des Anfahrens vermieden werden müssen, sind das Unter- bzw. Überschreiten von Temperaturgrenzen, das Unterschreiten der Einzelzellspannung von 0,65 V, sowie Rußbildung sowohl während des POX- als auch während des AAGR-Betriebs. Das Unterschreiten der Mindest-Einzelzellspannung kann durch eine langsame Stromrampe verhindert werden. Dies führt bei der Umschaltung von POX auf AAGR dazu, dass die Stack-Temperatur im gleichen Maße wie die elektrische Leistung ansteigt, da die ohmschen Verluste mit höherer Temperatur geringer sind. Im POX-Betrieb ist die entnommene Leistung ohnehin auch bei hohen Umsatzgraden (bis zu 85 %) durch die geringe Brennstoffmenge begrenzt. Sie liegt bei etwa 200 W und 5 A. Bei 60 Zellen liegt die Zellspannung damit bei 0,66 V und damit oberhalb des Grenzwertes von 0,65 V, wie in der Simulation noch gezeigt wird. Die POX-Reformierung kann ab einer Temperatur von 400 °C mit einem Luftverhältnis < 0.5 gezündet werden und aufgrund der Wärmefreisetzung zum Aufheizen des Systems beitragen. Die untere Dauerbetriebstemperatur beträgt für die POX 650 °C und für die AAGR-Dampfreformierung 700 °C im angestrebten Betriebspunkt.

- Umschaltung von POX auf AAGR-Betrieb

Während der Umschaltung von POX auf AAGR-Betrieb wird durch die endotherme Reaktion Wärme verbraucht. Dadurch kommt es zu einer Temperaturabsenkung im Reformer. Um zu verhindern, dass die Temperatur unter die Grenztemperatur von 700 °C fällt (Rußbildung), kann zusätzliche Wärme durch eine erhöhte Rauchgastemperatur des Brenners bereitgestellt werden. Dazu muss dem Brenner zusätzlicher Brennstoff (Propan) zugeführt werden. Die Dosierung des Propans darf allerdings auch nicht zu hoch sein, da der Brenner sonst seine Maximaltemperatur von 900 °C überschreitet. Durch Simulationen (siehe Abbildung 3.3.2-1) wurde abgeschätzt, dass eine Propanzufuhr von ca. 0,1 l_N/min erforderlich ist. Abbildung 3.3.2-1 beinhaltet auch den Temperaturverlauf ohne zusätzlich Propanzufuhr. Man erkennt, dass in diesem Fall die Reformer-Temperatur während des Umschaltens unterhalb der geforderten 700 °C liegt (für R = 6 und und FU = 85 %) und somit die Gefahr der Rußbildung vorliegt.

Abbildung 3.3.2-1 zeigt die Temperaturen von Brenner, SOFC und Reformer, elektrische Leistung sowie den Strom auf der rechten Skala. Dabei wurden 85 % der Luft mit einer Temperatur von zunächst 720 °C über den Luftheritzer dem Stack zugeführt. Die restlichen 15 % wurden über den Wärmeübertrager dosiert. Die Lufttemperatur wird nach Erreichen des Volllastzustands (t = 28.000 s) auf 650 °C

reduziert. Man erkennt, dass das System nach ca. 4 h Strom liefert, bis zur Erreichung des Volllastpunktes werden weitere 4 Stunden benötigt.

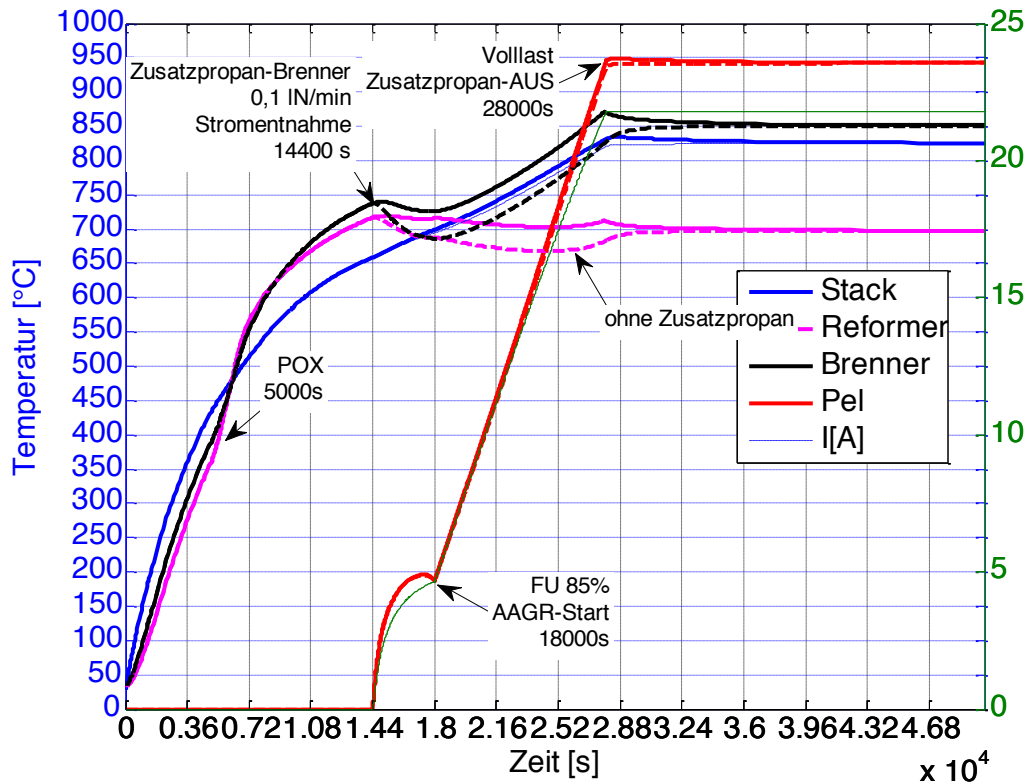


Abbildung 3.3.2-1: Anfahren nach Variante 1 mit elektrischem Lufterhitzer

Der Einfluss der Entnahme von Proben des Anodenabgases für die Online-Gasanalytik ist in Abbildung 3.3.2-2 dargestellt. Dabei wurden kontinuierlich 0,5 l_N/min Anodenabgas für die Versorgung der Analytik aus dem System entnommen.

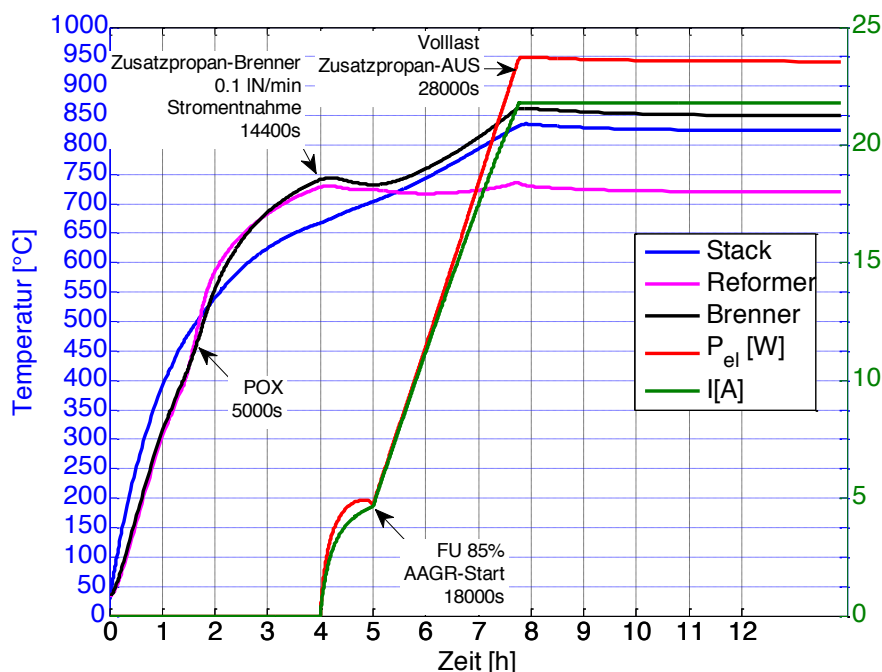


Abbildung 3.3.2-2: Simulation mit Probenahme Anodenabgas 0,5 l_N/min

Die Gasprobennahme spiegelt sich im Wesentlichen in einer höheren Reformerausstrittstemperatur wieder, da eine kleinere Gasmenge bei ähnlicher Wärmezufuhr erhitzt werden muss. Grundsätzlich scheint dieser Effekt positiv, da eine höhere Reformerausstrittstemperatur auch ein geringeres Risiko zur Rußbildung bedeutet. Mit diesen Untersuchungen wurde folgende vorläufige Anfahrvorschrift entwickelt:

Tabelle 3.3.2-1: Vorläufige Anfahrvorschrift

Nr.	Bezeichnung	Beginn [s]	Ende [s]	Dauer [s]	Bemerkungen
1	Formiergas	0	6500	6500	
2	POX	5000	6500	1500	0,4 I _N /min Propan; Lambda 0,5
3	FU-Rampe	14400	18000	3600	0 - 0,85
4	Zusatz-Propan	14400	28000	13600	0,1 I _N /min Propan, Brenner
5	AAGR-Umschaltung	18000	28000	10000	0,997 I _N /min Propan

Da zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme die Validierung des Modells noch nicht abgeschlossen war, wurde das System bei der Erst-Inbetriebnahme aus Sicherheitsgründen zunächst mit Wasserstoff angefahren. Auch die Validierung des Gesamtmodells wurde mit den Daten aus der Wasserstoff-Inbetriebnahme durchgeführt.

3.4 Arbeitspaket 4: Regelung und Steuerung

3.4.1 Betriebsführung

An den Aufbau der Betriebsführung werden mehrere grundlegende Anforderungen gestellt, die in der folgenden Tabelle 3.4.1-1 aufgeführt sind.

Tabelle 3.4.1-1: Anforderungen an die Betriebsführung

Bedingungen an Betriebsführung	Erläuterung
Zeitdiskreter Aufbau	Voraussetzung für spätere Portierung auf Mikro-Controller
Abbildung verschiedener Betriebsmodi	Unter anderem: Anfahren, Herunterfahren, sicherer Zustand
Geringer MSR-Aufwand	Nutzung von Bus-Kommunikation um Anschlussfehler und Verkabelungsaufwand zu sparen

Der sichere Zustand stellt beim Übertreten von Betriebsgrenzen eigenständig sicher, dass das System in einen betriebssicheren Zustand überführt wird, von dem aus ein erneutes Anfahren von gewünschten Betriebspunkten erfolgen kann.

- Aufbau der Bedienoberfläche

Der in Abbildung 3.4.1-1 dargestellte Aufbau der Bedienoberfläche orientiert sich am verfahrenstechnischen Fließbild.

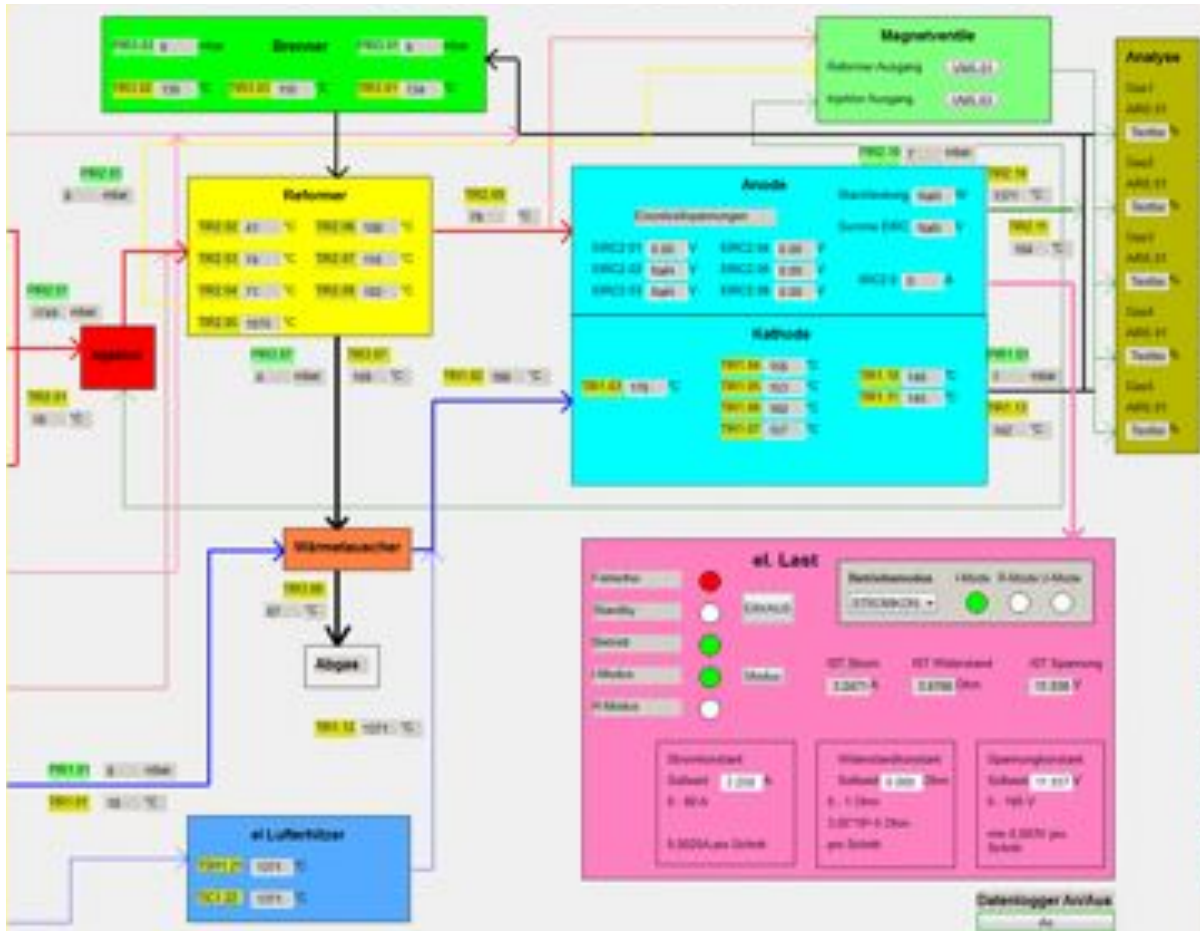


Abbildung 3.4.1-1: Ausschnitt aus der Bedienoberfläche des Teststands beim Anfahrvorgang

- Vorgaben an die Betriebsführung
An die laufende Betriebsführung wird eine Vielzahl von Bedingungen gestellt, die sich unter anderem aus den Vorgaben des Stackherstellers, des Reformers und des Verfahrenskonzeptes ergeben. Die wesentlichen Vorgaben sind in Tabelle 3.4.1-2 zusammengefasst.

Tabelle 3.4.1-2: Systembedingte Vorgaben an den Prozess

Quelle	Vorgaben
AAGR-Prozess	<ul style="list-style-type: none"> • O/C-Verhältnis im Anodenabgas
Reformer	<ul style="list-style-type: none"> • Zündtemperatur
SOFC	<ul style="list-style-type: none"> • Mindestspannung > 0,65 V • Max. Stromänderungsgradient 2A/Min (↑), bzw. 30 A/Min (↓) • Gradient Anoden- und Kathodengastemperatur • Elektrische Betriebstemperatur • Betriebsdruck 5-10 mbar • Brenngaszufuhr (Betriebspunkt)

Die Vorgaben aus Tabelle 3.4.1-2 limitieren die Freiheiten bei der Auslegung der Regelung. Folgende grundsätzliche Größen kommen für die Regelung in Frage:

- Regelgrößen:
 - T_Brennstoffzelle
 - T_Reformer
 - T_Nachbrenner
 - U_Brennstoffzelle
- Stellgrößen:
 - Kathodenluftdurchsatz
 - I_Brennstoffzelle
 - Ggf. Brennerpropan- und Brennerluftdurchsatz (idealerweise nicht vorgesehen)

Auf Basis dieser Größen wird im Folgenden das Verhalten im stationären Zustand für einen herkömmlichen PI-Regler und einem mehrstufigen Regler untersucht.

- Gesteuertes An- und Herunterfahren

Aufgrund der dem Anfahr- und Abfahrprozess zugrundeliegenden Dynamik werden beide Prozesse anhand eines mittels Simulation ermittelten Ablaufplans gesteuert. So wird der Prozess möglichst optimal und unter Einhaltung der verschiedenen Vorgaben durchgeführt.

- PI-Regler

Der Single Input/Single Output (SISO) PI-Regler setzt sich aus einem Proportional- und einem Integralteil zusammen. Als in der Praxis gängiger Regler wird er zum einen im Hinblick auf seine Tauglichkeit, als auch als Referenzmethode untersucht.

Geregelt werden die beiden für Stackschädigungen besonders kritischen Faktoren: Die Einzelzellspannung und die Temperatur der SOFC. Die beiden Regler mit den Stellgrößen Strom und Kathodenluftdurchsatz sind in Abbildung 3.4.1-2 dargestellt.

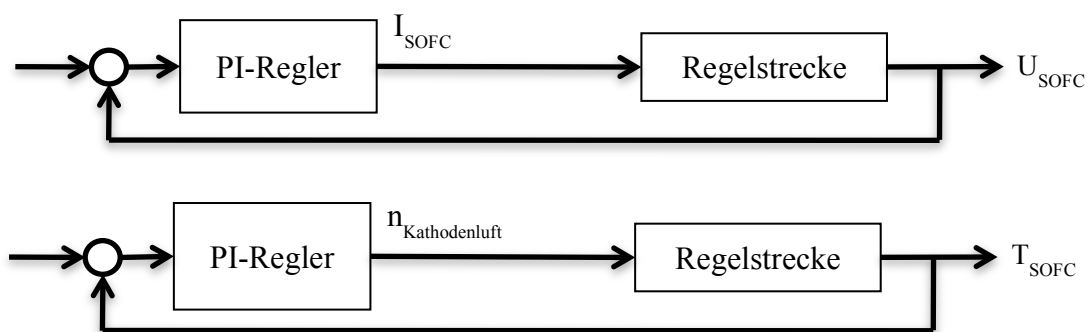


Abbildung 3.4.1-2: Aufbau der Spannungsautomatik und des Kathodenluftreglers

Die Reaktion der beiden Regler auf einen sprunghaften Abfall der Propanzufuhr (hier: von 1 l/min auf 0,75 l/min) z.B. durch ein Leck bei der Versorgung, ist in Abbildung 3.4.1-3 dargestellt.

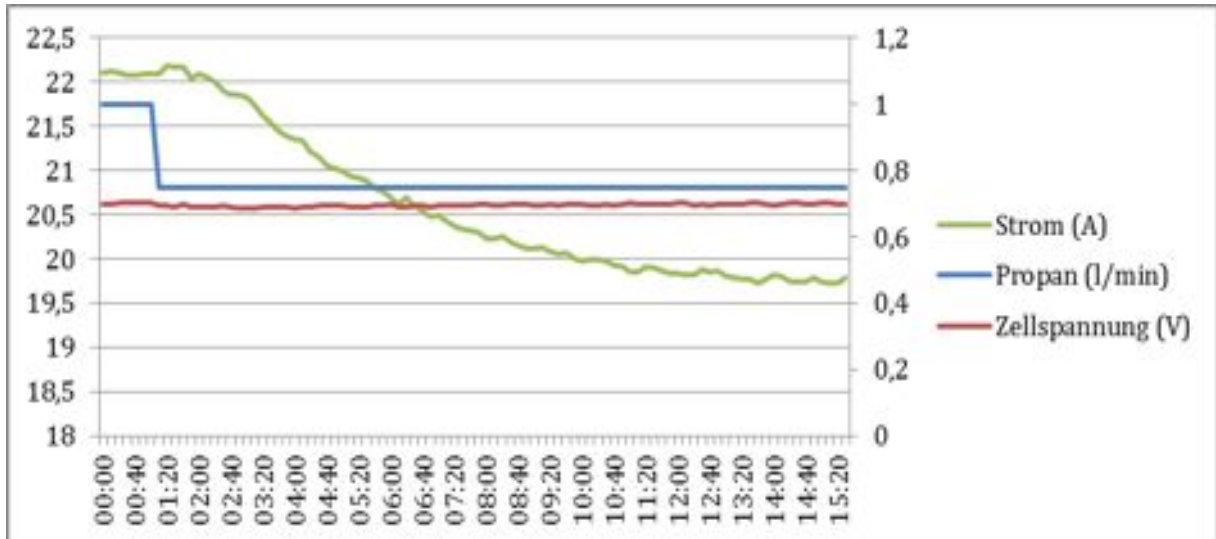


Abbildung 3.4.1-3: Spannungshaltende Reaktion der Spannungsautomatik durch Stromreduktion auf einen Propanabfall um 25 % auf 0,75 l/min bei 60 l/min Kathodenluft (beschleunigte Echtzeit-Simulation)

Die Regelparameter sind aufgrund des stark rückgekoppelten Systemaufbaus empirisch dimensioniert worden.

- Stufenweise kombinierter PI-Regler

In Anbetracht der restriktiven Vorgaben bietet sich anstatt der Betrachtung von Mehrgrößenreglern eine gestuft verkoppelte Lösung an, die eine nach Relevanz der Größen gewichtete Regelung ermöglicht. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass immer nur mit der jeweils sinnvollsten Stellgröße gearbeitet wird. Eine gleichzeitige Verstellung von mehreren Größen mit evtl. potenzierenden Effekten wird somit vermieden. Der Aufbau des gestuften Reglers für die Brennstoffzellentemperatur ist in Abbildung 3.4.1-4 dargestellt.

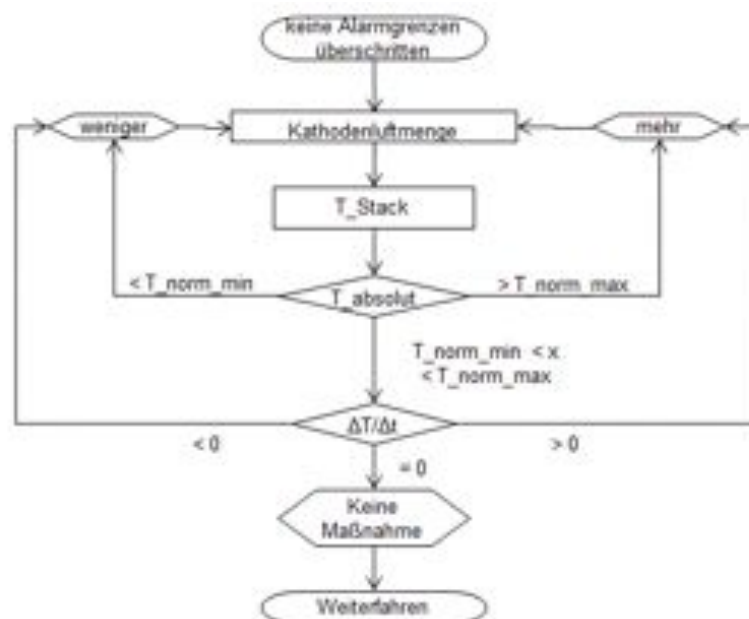


Abbildung 3.4.1-4: Aufbau der gestuften Regelung für die Stacktemperatur

Der Regleraufbau für die Einstellung der Reformer und Brennertemperatur ist in Abbildung 3.4.1-5 dargestellt.

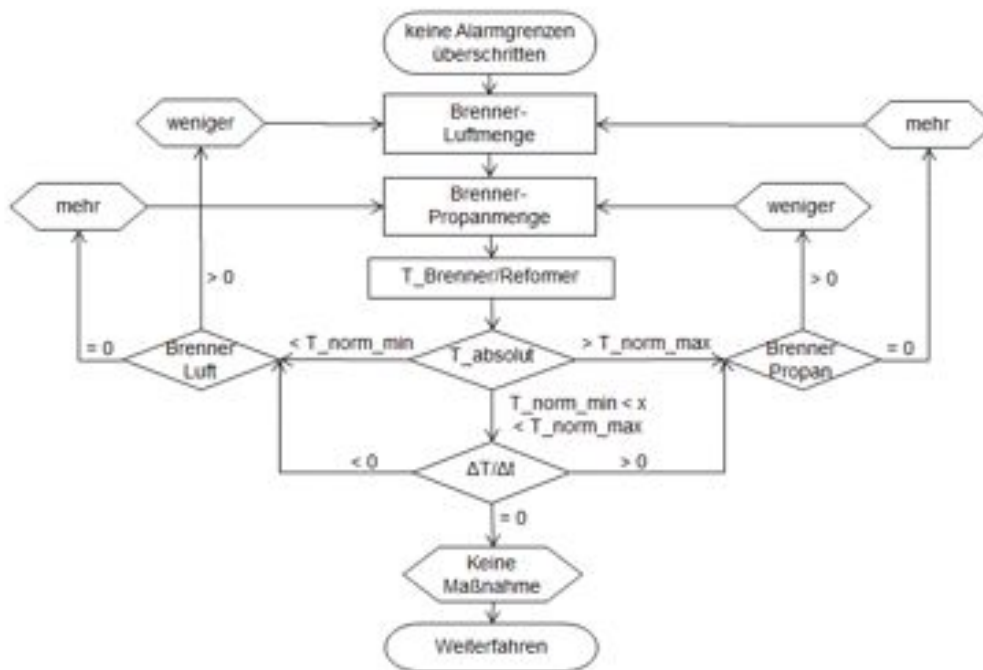


Abbildung 3.4.1-5: Aufbau der gestuften Regelung für die Reformer-/Brennertemperatur

Das Verhalten der gestuften Regelung bei einem Abfall der Propanzufuhr ist in Abbildung 3.4.1-6 dargestellt.

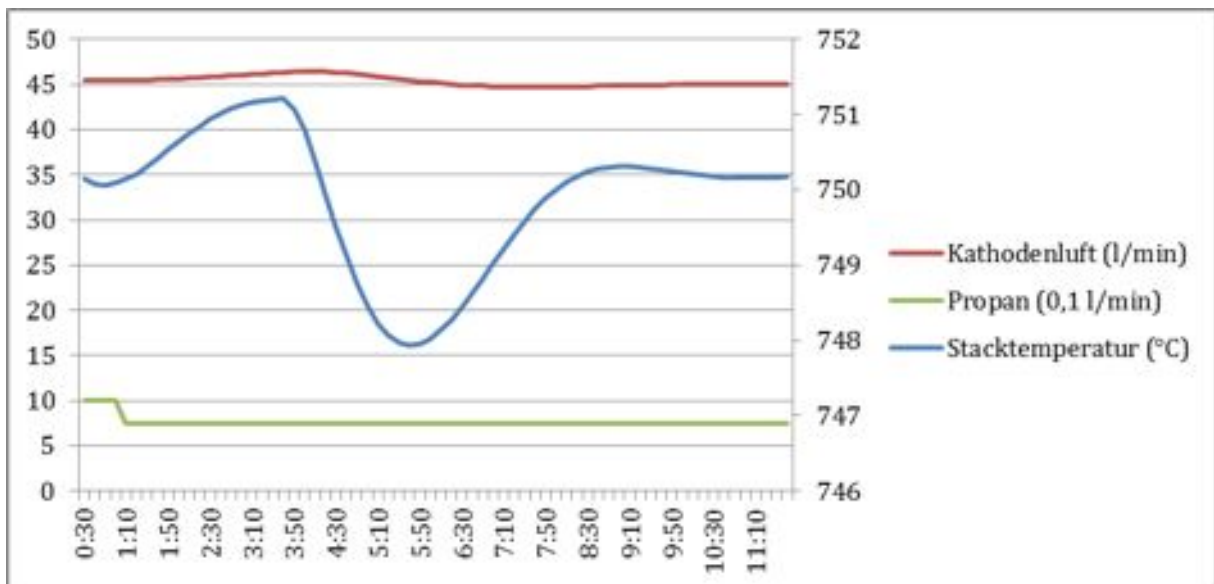


Abbildung 3.4.1-6: Reaktion des o.g. Kathodenluftreglers auf einen Abfall der Propanzufuhr um 25 % auf 0,75 l/min bei konstantem Strom von 22 A (beschleunigte Echtzeit-Simulation)

Die Regelparameter sind aufgrund des stark rückgekoppelten Systemaufbaus empirisch dimensioniert worden.

Wie sich aus den Diagrammen erkennen lässt, sind grundsätzlich beide Verfahren zur Regelung der gewünschten Größen geeignet. Bei dem Kathodenluftregler muss darauf geachtet werden, dass die Kathodenluft nicht so weit einbricht, dass kein Strom mehr gezogen und somit kein Anodenabgasbetrieb mehr stattfinden kann.

• Weitere eingebundene Komponenten am Teststand
Neben Gasflussstellern, Relais, Temperatur- und Drucksensoren sind folgende Komponenten in die Betriebsführung implementiert worden:

- Elektrische Last (analoge Regelung)
- USV (unterbrechungsfreie Stromversorgung)
- SMS-Modul zur Benachrichtigung des Bedienpersonals außerhalb der Arbeitszeiten

Das SMS-Modul wurde per Außenleitung aus dem Schaltschrank geführt, um den Empfang in der Werkshalle herstellen zu können.

• Software-in-the-Loop (SiL) Test

Bei der Programmierung der Betriebsführung auf der SPS kann nicht ausgeschlossen werden, dass Fehler begangen oder Vorgaben übersehen wurden. Um diese Fehler im Vorfeld aufzuspüren, wird eine zeitdiskrete Simulation auf der SPS hinterlegt, die virtuell das reale Gesamtsystem abbildet (siehe Abbildung 3.4.1-7).

Software in the Loop (SiL) Test

Aufbau am Teststand

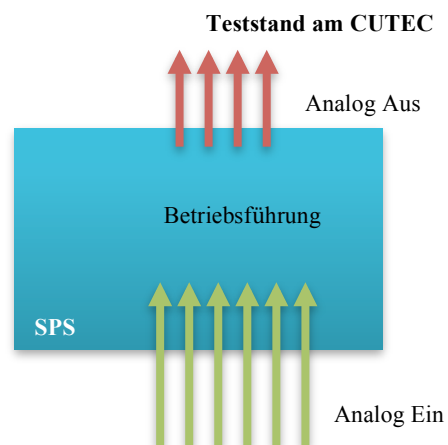
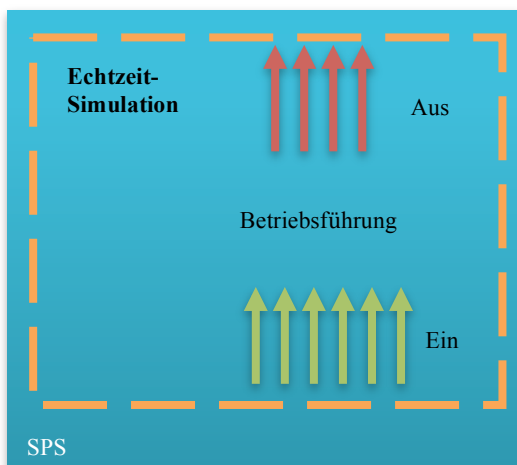


Abbildung 3.4.1-7: Betriebsführung im SiL-Test und im Praxis-Einsatz am Teststand

Mit dieser Konfiguration kann die Betriebsführung bereits vor der Inbetriebnahme getestet werden. Die als Übergabe-Variablen hinterlegten Ein- und Ausgänge der Simulation werden in diesem Fall statt mit dem Test-Aufbau mit der Simulation abgeglichen (Abbildung 3.4.1-8). Aufgrund des komplexen Aufbaus ist die Echtzeit-Simulation in Matlab/Simulink programmiert.

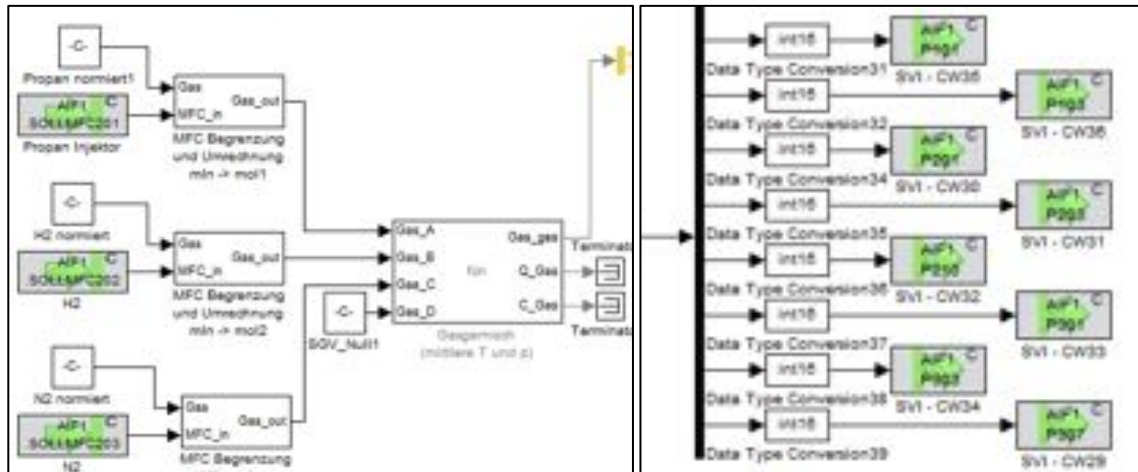


Abbildung 3.4.1-8: Ausschnitt aus Aufnahme, Verarbeitung und Rückübergabe von SPS-System-Variablen mit dem SiL Programmprozess und dem gemeinsamen Variablenspeicher der SPS

Die Betriebsführung wurde im Projekt erfolgreich mittels SiL getestet. Die dabei durchgeführte Simulation von Messwerten kann aufgrund des zeitdiskreten Aufbaus der Simulation ebenfalls für die Annäherung von Messwerten im laufenden Betrieb verwendet werden.

Die SiL-Simulation umfasst folgende 3 Ebenen:

- Elektrochemische Prozesse
- Reaktionschemie
- Wärmeübertragung

Es werden systemgemäß Stoffflüsse, Temperaturen und Reaktionen wiedergegeben; eine Druckbetrachtung wird aufgrund der geringen Überdrücke im mbar-Bereich nicht vorgenommen. Die Berechnung der Zellspannung erfolgt anhand der Nernst-Gleichung [12], wobei der erste Teil E^0 die Temperaturabhängigkeit und der zweite Teil die Druckabhängigkeit festlegt:

$$E^{eq} = E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\prod_{i=1}^n a_i^{v_i} \right)$$

Für ein ideales Gas, kann der Aktivitätskoeffizient wie folgt durch eine Funktion aus Partialdruck und Referenzdruck ersetzt werden [13].

$$a_i = \frac{p_i}{p_{ges}}$$

Eingesetzt in die Nernst-Gleichung ergibt sich folgender Zusammenhang.

$$\Rightarrow E^{eq} = E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\prod_{i=1}^n \left(\frac{p_i}{p_{ges}} \right)^{v_i} \right)$$

Nach der Berechnung der Nernst-Spannung werden in Abhängigkeit der Stromdichte noch die ohmschen Verluste, die Aktivierungsüberspannung, die Konzentrationsüberspannung und die Durchtrittsverluste subtrahiert, um die Strom-

Spannungs-(U-I-)Kennlinie nachzubilden. Bei der Berechnung des Gleichgewichts besteht die Schwierigkeit darin, die Grenzen für das System anwendungsgemäß zu setzen, um den Rechenaufwand in einem vertretbaren Maß zu halten. In der Simulation geschieht dies über die Einschränkung der Betrachtung auf die 8 für das System relevanten Moleküle. Diese 8 Moleküle werden zu einem Vektor zusammengefasst, der bei allen Berechnungen im System immer gesamt betrachtet wird.

$$\vec{v}_{SG} = (n_{H_2} \quad n_{CO} \quad n_{C_3H_8} \quad n_{CH_4} \quad n_{H_2O} \quad n_{CO_2} \quad n_{N_2} \quad n_{O_2})$$

Begrenzt auf diesen Vektor werden die chemischen Prozesse im System über das Gleichgewichtspotential der elektrochemischen Zelle berechnet. Das Potenzial ergibt sich aus der freien Standardenthalpie, der Faraday-Konstanten und der Ladungszahl z:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{z \cdot F}$$

Die freie Standardenthalpie kann aus der Enthalpie und Entropie berechnet werden [13].

$$-\Delta G^0 = \Delta H(T) - T \cdot \Delta S(T)$$

Die Differenzenergie zwischen dem Ausgangsstadium und dem Gleichgewichtszustand ist die Reaktionswärme, die weiter für die thermischen Berechnungen verwendet wird. Insgesamt werden in der Simulation die Konvektions- und Leitungswärme betrachtet, wobei die Wärmeleitung über das Fouriersche Gesetz und die Konvektion über den Wärmeübergangskoeffizienten berechnet wird.

$$\dot{Q}_{\text{simuliert}} = \dot{Q}_{\text{Leitung}} + \dot{Q}_{\text{Konvektion}} + \dot{Q}_{\text{Reaktion}} \quad , Q \in V_n(\mathbb{R})$$

Die SiL-Simulation dient primär zum Abschätzen von Messwerten im laufenden Betrieb, bzw. in möglichst kurzer Zeit. Dementsprechend steht die Genauigkeit, im Gegensatz zur Simulation des Projektpartners IWBT, nur zweitrangig hinter der Echtzeitfähigkeit. Die im Betrieb gemessene U-I-Kennlinie wird von der Simulation mit geringer Abweichung abgebildet (Abbildung 3.4.1-9).

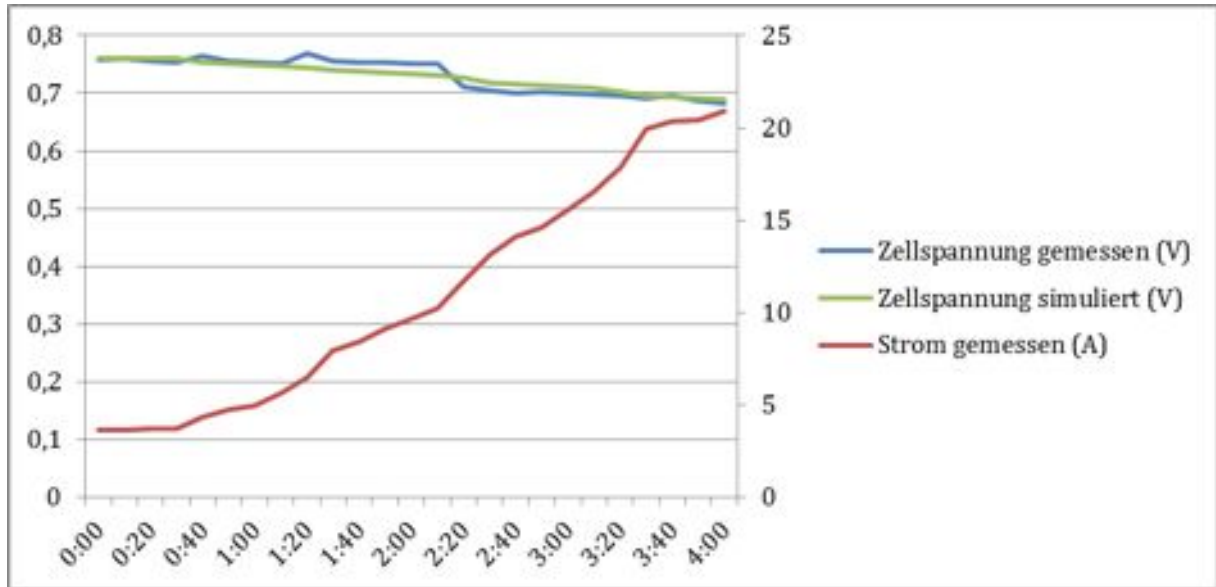


Abbildung 3.4.1-9: Zeitlich normierter Vergleich der gemessenen und simulierten Spannungskennlinie bei 1 l_N/min Propan und 120 l_N/min Kathodenluft (bis 9 A) bzw. 130 l_N/min Kathodenluft (ab 9 A)

Eine ähnliche Abbildegenauigkeit ergibt sich für die thermischen Prozesse. Als Beispiel wird ein Temperatur- und Luftflusssprung des Systems beim Aufheizen über den Stack vom Kathodeneingang bis zum -ausgang gezeigt (Abbildung 3.4.1-10).

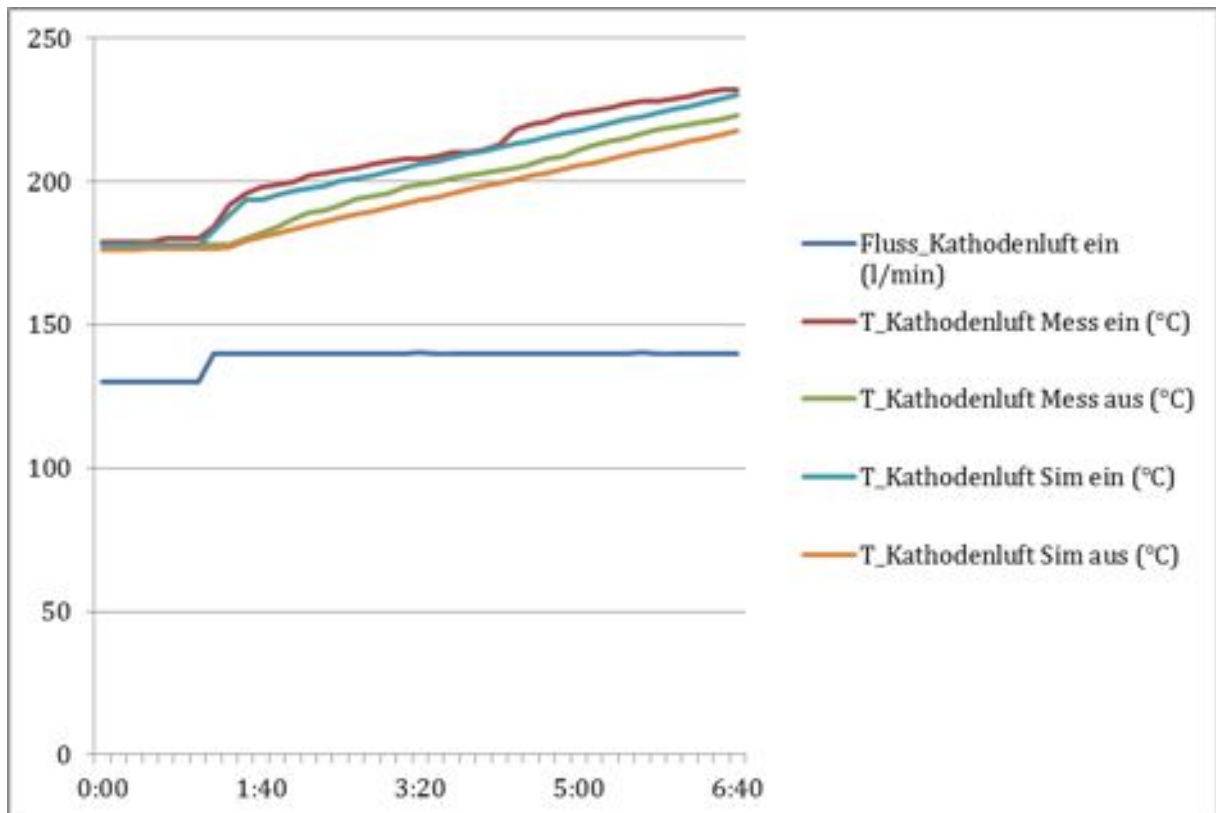


Abbildung 3.4.1-10: Nachbildung der Stackaufheizung aus einem stationären Zustand durch einen Anstieg der Kathodenluft um 10 l_N/min und einem Temperaturanstieg im Luftehrhizer von 100°C über 6,5 Stunden

3.4.2 Sicherheitskonzept

Am Teststand gibt es mehrere Risikofaktoren, denen von Seiten der elektrischen Konditionierung und Betriebsführung begegnet wird. So kann z.B. ein plötzlicher Spannungsausfall am Teststand zu starker Schädigung des Stacks (s. Herstellerangaben [2]) und verbleibenden Restgasen im System führen. Eine Auflistung der Hauptrisiken mit Gegenmaßnahmen findet sich in der folgenden Tabelle 3.4.2-1.

Tabelle 3.4.2-1: Risiken und Gegenmaßnahmen am Teststand

Hauptrisiken am Teststand:	Gegenmaßnahmen
Plötzlicher Spannungsabfall am Teststand	USV
Ausfall der Steuerung	Hardware-Watchdog der SPS
Fehler in der Betriebsführung	Software-in-the-Loop Test
Versagen der Aktorik	Normally-Closed-Einstellung bei den MFCs
Versagen der Sensorik	Betriebsgrenzen in Betriebsführung
Gasaustritt	Mobile Gassensoren am CUTEC
Stromschlag für Anwender	Schutzkleinspannung am Teststand (24V), Notaus für Haupt-Netzteil
Bedienerfehler	Alarmgrenzen in Betriebsführung

Eine Kernsicherheitsmaßnahme der Betriebsführung stellen die Betriebs- und Alarmgrenzen dar. Überschreitet ein Wert, wie z.B. die Reformertemperatur, die festgelegte Alarmgrenze wird der Wert in der Bedienoberfläche optisch hervorgehoben. Reagiert der Bediener nicht auf die Warnung und es wird die Betriebsgrenze überschritten, so fährt das System automatisch in einen vordefinierten sicheren Zustand. Die Betriebsgrenzen dienen darüber hinaus dazu, auf durch Sensorversagen hervorgerufene unrealistische Werte mit der Überführung des Systems in den sicheren Zustand zu reagieren. Sowohl die Alarm- als auch die Betriebsgrenzen lassen sich bei Bedarf manuell verändern.

3.5 Arbeitspaket 5: Aufbau und Betrieb des Gesamtsystems, Modellvalidierung

3.5.1 BoP, Isolierung, Aufbau, MSR

Der gesamte Prüfstand mit den Komponenten Gestell, Gasversorgung, Gasprozess, Stackmodul, elektrischer Luftherhitzer, elektrische Last und Isolierung wurde mit Hilfe eines CAD-Programms konstruiert und anschließend im Technikum der CUTEC aufgebaut. In Abbildung 3.5.1-1 ist das 3D-Modell dargestellt.

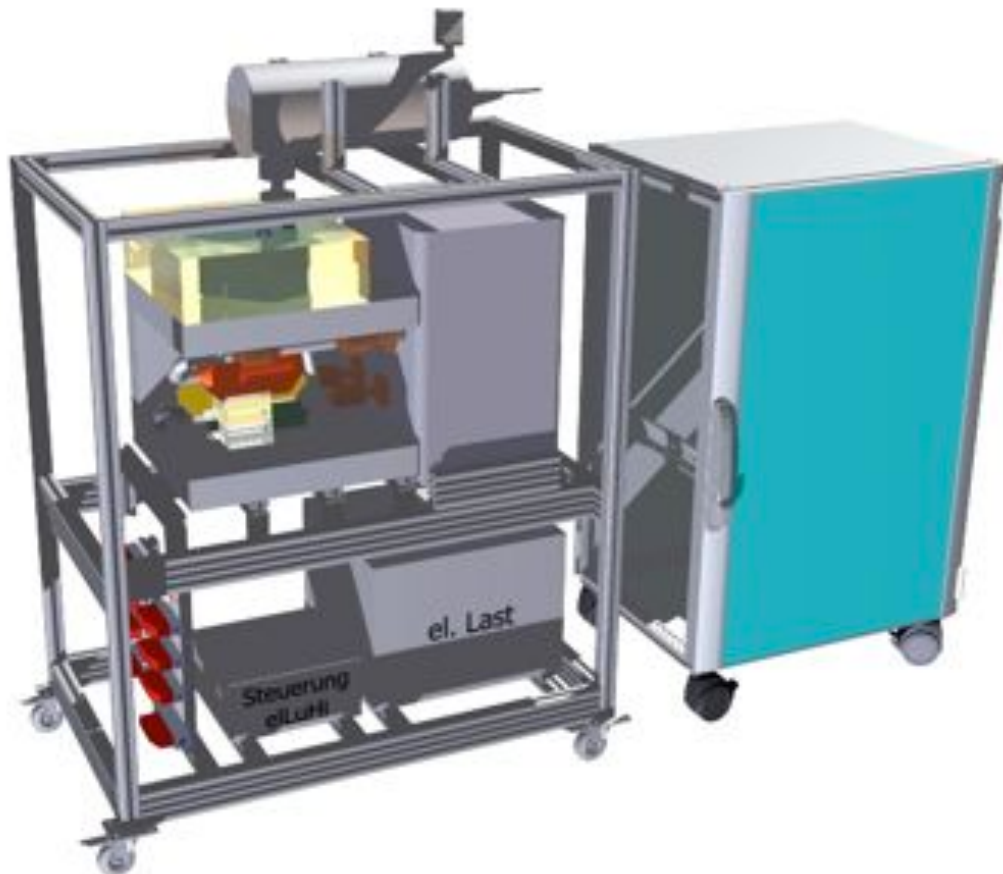


Abbildung 3.5.1-1: 3D-Konstruktionsmodell des Gesamtsystems

Das Anlagengestell wurde aus Aluminiumprofilrohren zusammengebaut. Fixpunkt bei der Konstruktion war das ISM; alle anderen Anlagenteile orientieren sich daran. Da der Gasprozess geschweißt wurde, ist er naturgemäß mit Fertigungstoleranzen behaftet. Um diese auszugleichen, wurden die Auflagetraversen für den Gasprozess so gestaltet, dass sie für den Aufbau exakt an den Gasprozess angepasst werden können. Abbildung 3.5.1-2 zeigt das fertige Gestell mit bereits eingebautem ISM.



Abbildung 3.5.1-2: Gestell mit ISM und Gasversorgung

Die Gasversorgung findet über acht Massflowcontroller statt. Die vier Betriebsgase Luft, Propan, Stickstoff und Wasserstoff mussten hierbei auf die fünf Anlagenkomponenten Injektor (Propan, Stickstoff), Reformer (Luft, Wasserstoff), Brenner (Luft, Propan), Kathode (Luft für Wärmetauscher und elektrischen Lufterhitzer) verteilt werden. Die Bauweise ist dabei möglichst kompakt zu gestalten. Bild 3.5.1-3 zeigt den fertigen Aufbau der Gasversorgung.



Abbildung 3.5.1-3: Gasversorgung des Prüfstands

Anschließend wurde der Gasprozess an das ISM angeschlossen (siehe Abbildung 3.5.1-4), wobei das Gewicht des Gasprozesses zunächst mit Gurten abgefangen wurde. Sämtliche Druckmessanschlüsse, Gasversorgungsleitungen und Thermoelementleitungen wurden gebündelt und zu einer Seite aus der Isolierung

herausgeführt, um Durchbrüche in den Isolierplatten und damit verbundene Wärmebrücken zu minimieren (siehe auch Abbildung 3.5.1-6). Lediglich die Propanleitung zum Injektor wurde durch die Bodenplatte geführt um die Strecke im heißen Bereich so kurz wie möglich zu gestalten um eine thermische Zersetzung des Propans zu verhindern.

Ein Dichtigkeitstest mit Formiergas wurde vor der abschließenden Isolierung des Systems erfolgreich durchgeführt.

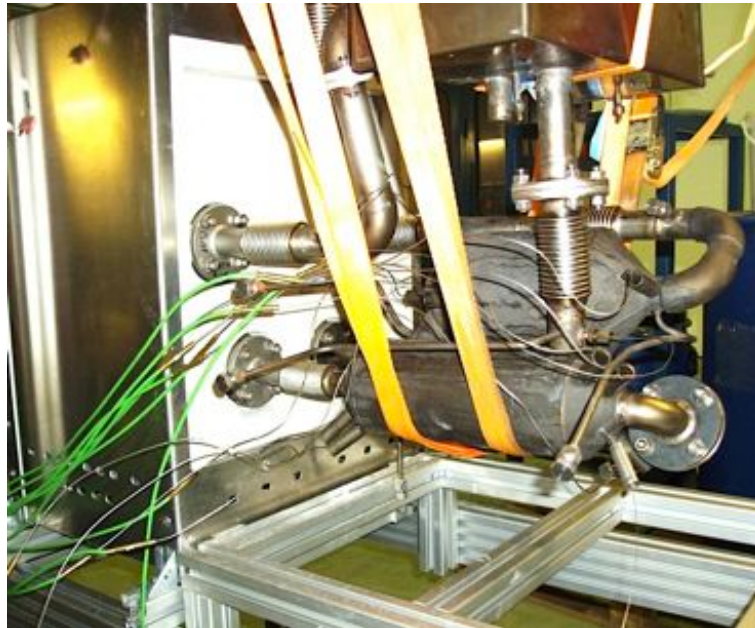
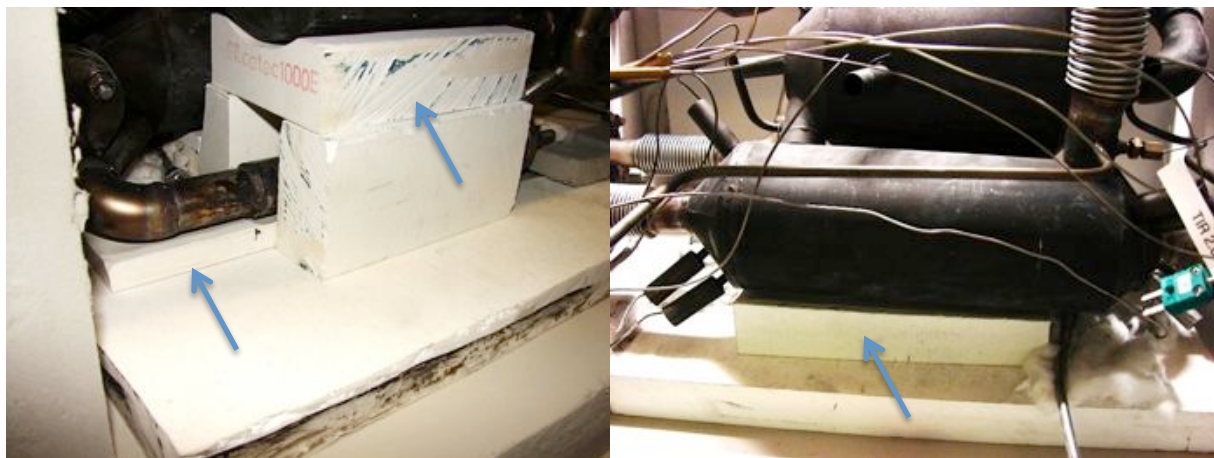


Abbildung 3.5.1-4: Einbau Gasprozess

Die Isolierung wurde von unten nach oben aufgebaut, der Gasprozess gleichsam mit Material unterfüttert, um sein Gewicht abzufangen. Eine besondere Rolle haben hierbei die Auflagen für Brenner, Injektor und Reformer aus Calziumsilikat. Das Material ist mechanisch stabiler als die äußere Isolierung und kann so die auftretenden Gewichtskräfte in eine Grundplatte aus dem gleichen Material übertragen. Abbildung 3.5.1-5 zeigt die mechanische Abstützung der Komponenten.



**Abbildung 3.5.1-5: Mechanische Abstützung der Komponenten;
links: Brenner und Injektor, rechts: Reformer**

Die äußere Isolierung des Gasprozesses wurde aus zwei Lagen Dämmplatten auf Silicatbasis aufgebaut. Die innenliegende Lage hat eine Stärke von 50 mm, die äußere Lage ist 25 mm dick. Dabei wurde darauf geachtet, dass sich die Platten an den Stoßkanten und in den Ecken so überlappen, dass möglichst wenig Wärme durch Spalte zwischen den Platten austreten kann. In Abbildung 3.5.1-6 ist der Aufbau der äußeren Isolierung gezeigt.

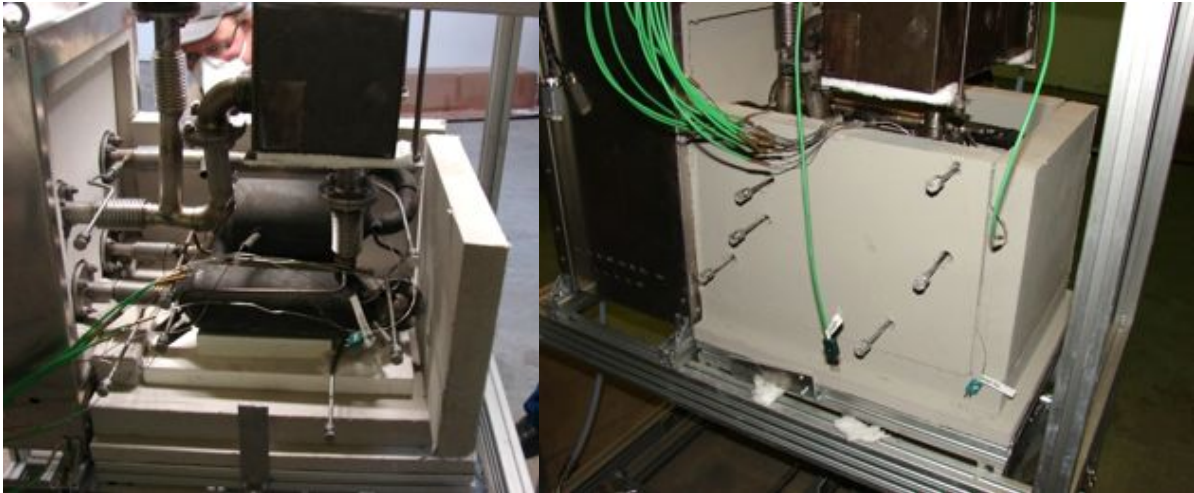


Abbildung 3.5.1-6: Aufbau der äußeren Isolierung

Die Hohlräume zwischen den einzelnen Komponenten wurden anschließend mit Schüttisolierung aus dem gleichen Material wie die äußeren Platten aufgefüllt. Abschließend wurde die Isolierung mit Blechen verkleidet (Abbildung 3.5.1-7).



Abbildung 3.5.1-7: Schüttisolierung (links), Blechverkleidung (rechts)

Der Wärmeübertrager wurde einzeln mit Platten der Stärke 50 mm isoliert und mit Blechen verkleidet. Abbildung 3.5.1-8 zeigt das fertig aufgebaute System:



Abbildung 3.5.1-8: Gesamtsystem, Aufbau abgeschlossen

3.5.2 Steuerungshardware

Die Steuerung des Teststands kann gemäß Anforderung der zu verbauenden Komponenten über verschiedene Schnittstellen kommunizieren, die in der folgenden Tabelle 3.5.2-1 aufgeführt sind.

Tabelle 3.5.2-1: Geforderte Hardware-Schnittstellen mit Anwendung

Schnittstelle	Anwendung
Digital Out	Magnetventile
Analog Out	u.A. Steuerung der elektronischen Last
Analog In	u.A. Drucksensoren
Modbus	Ansprechen der MFCs
Temperaturfühler (Typ N und K)	Einfache Auswertung der Temperaturen
Ethernet	Kommunikation mit Bedien-PC

Weitere Anforderungen an die speicherprogrammierbare Steuerung sind:

- geringe Leistungsaufnahme, um den elektrischen Nettowirkungsgrad des Gesamtsystems zu maximieren,
- modulare Erweiterbarkeit, um flexibel auf Änderungen am Teststand reagieren zu können,
- preiswert,
- kompatibel mit Matlab/Simulink, um entsprechend programmierte Teile der Betriebsführung ohne händische Übersetzung direkt auf die Steuerung übertragen zu können,
- zwei Programmiererebenen z.B. Anweisungsliste (M-PLC) und Matlab,
- möglichst große Verbreitung und guter Support, um schnell Hilfe bei Programmierproblemen zu erhalten.

Nach Gewichtung und Prüfung der genannten Kriterien wurde eine Bachmann M1 als Steuerung gewählt.

Um die Fehleranfälligkeit zu reduzieren und Komponenten anzugleichen wird der Schaltschrank auf Basis einer einheitlichen 24 V-Versorgung aufgebaut. Abweichende Spannungen werden direkt aus der SPS bezogen. Ein besonderes Problem beim elektrischen Aufbau ist die durch die Steuerung vorgegebene Fremdspannungsfestigkeit der Analog-Module von 36 V. Da pro SOFC-Stack eine Spannung von bis zu 40 V anliegen kann, würde eine einzelne Spannungsebene für alle Module zu einer Spannungsüberlastung führen.

Als Lösung sind zwei potentialgetrennte Spannungsebenen für die Messung der Spannungen am unteren und oberen Stackende angelegt. Die Busschienen sind zur Kommunikation untereinander mit Glasfaserleitungen verbunden (siehe Abbildung 3.5.2-1).



Abbildung 3.5.2-1: Aufbau des Schaltschranks während der Inbetriebnahme

Zur Wärmeabfuhr ist der Schaltschrank mittels Lüfter klimatisiert. Aufbau- und Wartungsarbeiten werden durch einen großzügigen Aufbau erleichtert. Die Funktion jedes Ein- und Ausgangs wurde vor Inbetriebnahme des Gesamtsystems geprüft.

3.5.3 Systemtest

Das System wurde über Nacht vom 17. auf den 18.01.2013 mit Hilfe des elektrischen Luftherzlers mit heißer Kathodenluft bis auf eine Stacktemperatur von ca. 700 °C aufgeheizt. Die erste Inbetriebnahme fand am 18.01. mit Wasserstoff als Brenngas statt. Durch den Wasserstoffumsatz in der Brennstoffzelle sollten die Temperaturen im System und insbesondere im Stack weiter erhöht werden. Es zeigte sich, dass das Anodenabgas beim Zusammentreffen mit der Kathodenabluft unkontrolliert zündete (siehe Temperaturmessstelle 2.11 in Abbildung 3.5.3-1). Bei zu hohen Temperaturen an dieser Stelle musste die Wasserstoffmenge wieder verringert werden, da eine Verringerung des Wasserstoffanteils im Anodenabgas durch Erhöhung des Brennstoffumsatz bei den vorliegenden Stacktemperaturen noch nicht möglich war. Mit steigender Stacktemperatur trat das Phänomen aufgrund des nun höheren Brennstoffumsatzes im Stack nicht mehr auf. Gegen 13 Uhr wurde der Brenner mit Propan gezündet.

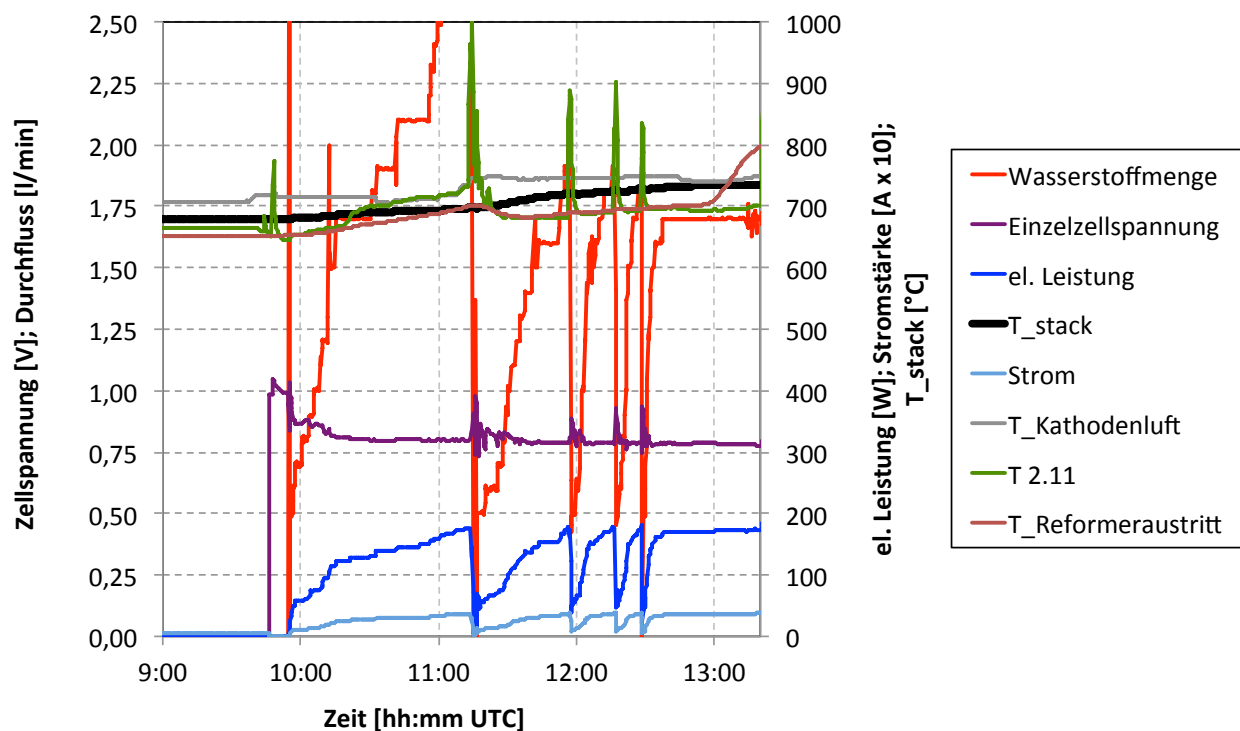


Abbildung 3.5.3-1: System im Wasserstoffbetrieb, 18.01.2013

Im Folgenden wurde die Propanmenge über einen Zeitraum von 3 Stunden sukzessive bis zum Zielwert von 1,0 l_N/min erhöht. Da die vom Stack produziert Wassermenge bei den vorliegenden Stacktemperaturen noch nicht ausreichend war, wurde die Wasserstoffdosierung nicht vollständig ausgeschaltet, sondern auf einen Wert 0,5 l_N/min verringert, um genügend Wasser für die Reformierung zur Verfügung zu stellen. Mit steigender Stacktemperatur wurde der Strom und damit die elektrische Leistung gesteigert, wobei Einzelzellspannungen > 0,7 V sichergestellt wurden (siehe Abbildung 3.5.3-2). Ab 16:30 Uhr wurde die Eingangstemperatur der Kathodenluft abgesenkt, um eine Überhitzung des Stacks zu vermeiden.

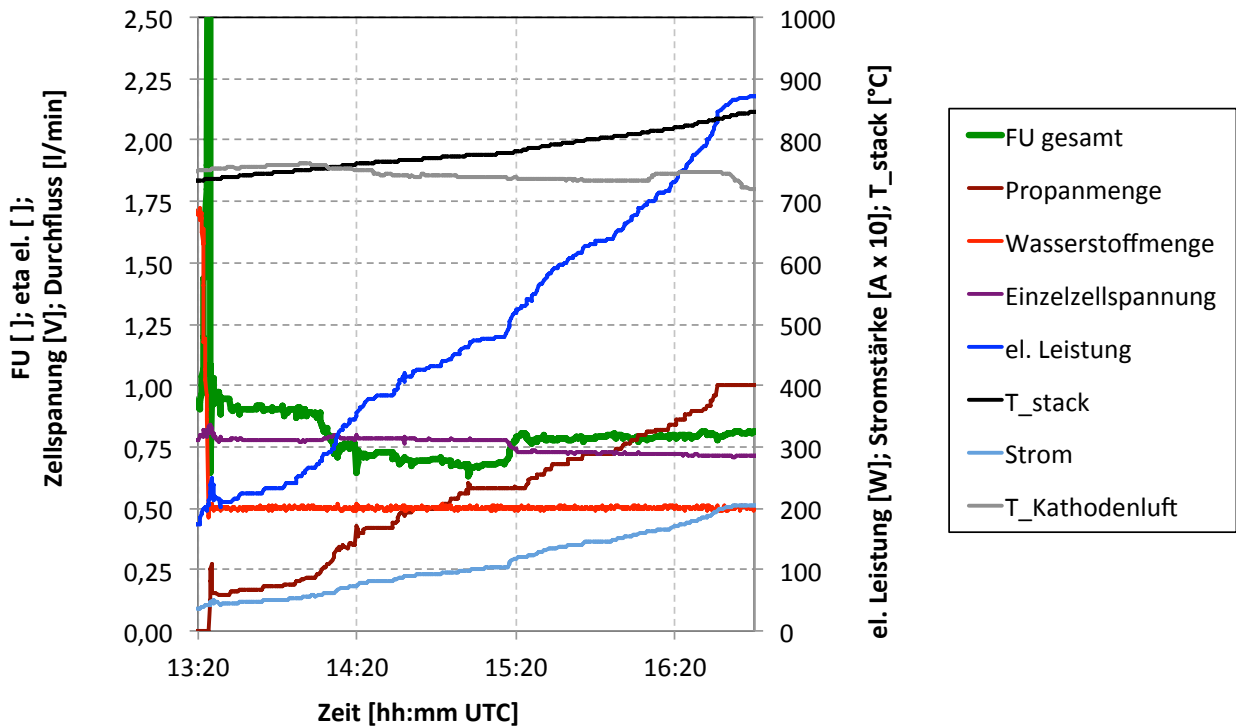


Abbildung 3.5.3-2: System im Mischbetrieb, 18.01.2013

Mit Erreichen einer Stacktemperatur von 845°C wurde das System dann in den stationären Propanbetrieb überführt (siehe Abbildung 3.5.3-3). Die Brennstoffausnutzung FU lag dabei zwischen 85 und 90 % (bezogen auf die zugeführte Propanmenge ohne Berücksichtigung der Rezirkulation). Damit wurde ausreichend Wasser im Stack produziert um den Reformer auch ohne die zusätzliche Wasserstoffzugabe außerhalb der Rußbildungszone zu betreiben. Die elektrische Leistung betrug 870 W, der elektrische Bruttosystemwirkungsgrad 56 %.

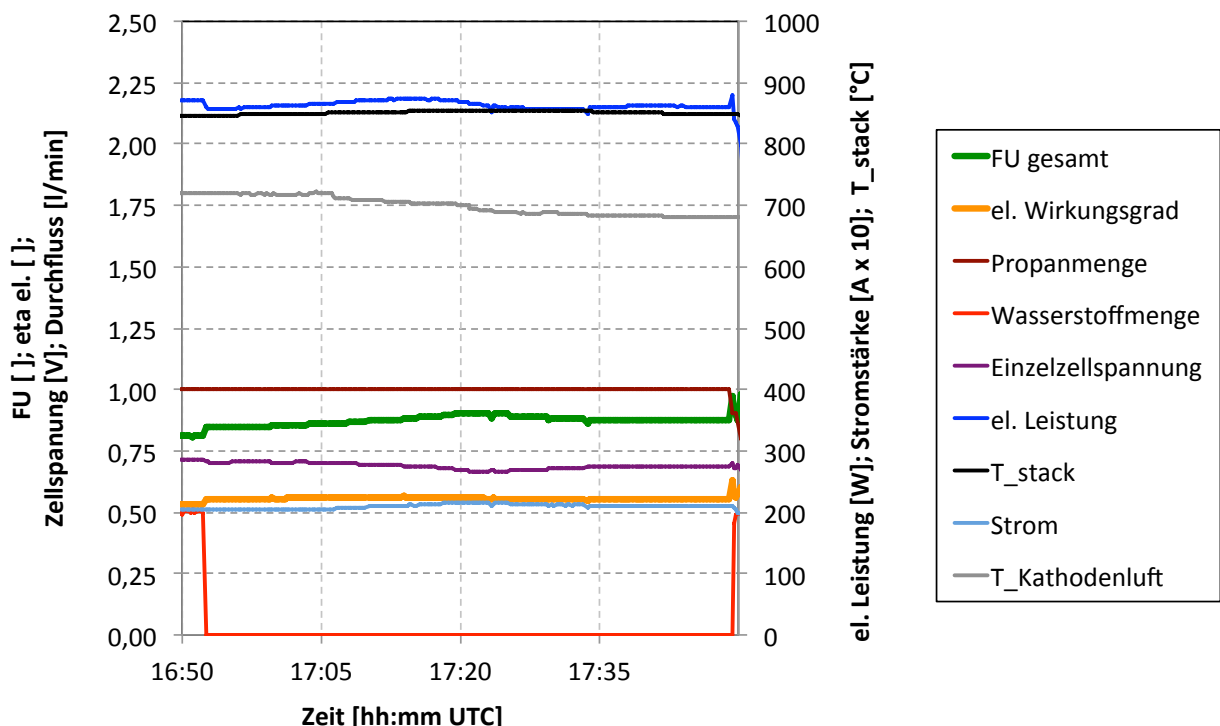


Abbildung 3.5.3-3: System im stationären Propanbetrieb, 18.01.2013

Im Folgeversuch am 22.01.2013 wurde versucht die Aufheizzeit zu verringern, indem die Propanmenge schneller erhöht und die Wasserstoffzugabe früher beendet wurde. Dabei wurde eine starke Temperaturerhöhung im Stack festgestellt. Dieser Effekt verstärkte sich noch bei Erhöhung der Kathodenluftmenge, obwohl dadurch eine verbesserte Kühlung der Stacks bewirkt werden sollte. Des Weiteren wurde nur noch eine Systemleistung von unter 400 W erreicht. Da die beobachteten Effekte auf eine stackinterne Leckage hindeuteten, wurde der Versuch abgebrochen und das ISM zur genaueren Untersuchung an den Hersteller sunfire GmbH geschickt. Bei der dort durchgeführten detaillierten Schadensanalyse wurde festgestellt, dass es zu Zellbrüchen gekommen war. Als Ursache wird eine Verrußung der Zellen angenommen. Dazu kann es vermutlich durch das beschleunigte Hochfahren der Anlage, da der Brennstoffumsatz bei noch zu geringen Stacktemperaturen nicht ausreichend war und so am Stackeingang noch größere Mengen an unreformierten Kohlenwasserstoffen vorlagen. Beide Einzel-Stacks des ISMs wurden von der sunfire GmbH ausgebaut und neue Stacks eingesetzt. Damit eine erneute Rußbildung während des nachfolgenden Betriebs sicher ausgeschlossen werden konnte, wurden die Betriebsparameter für das Hochfahren in die Steuerung implementiert. Der Brennstoffumsatz soll dabei einen Wert von 90 % nicht unterschreiten. Zusätzlich ist die Reformertemperatur auf mindestens 800 °C zu halten. Ein automatische Berechnung des Brennstoffumsatzes sowie die maximal mögliche Propanmenge wurden in die Bedieneroberfläche integriert und die Werte automatisch überwacht.

Das System wurde nach Auslieferung des ISMs wieder aufgebaut und am 26.04.2013 erneut in Betrieb genommen. Abbildung 3.5.3-4 zeigt den Verlauf der wichtigsten Kenngrößen im Wasserstoffbetrieb am 26.04.2013. Im Vergleich zum ersten Versuch wurde deutlich mehr Wasserstoff zudosiert (maximal 7 l_N/min). Damit war es möglich, früher eine höhere Stackleistung zu erreichen und ausreichend Wasser für den Wechsel auf Propanbetrieb zur Verfügung zu stellen.

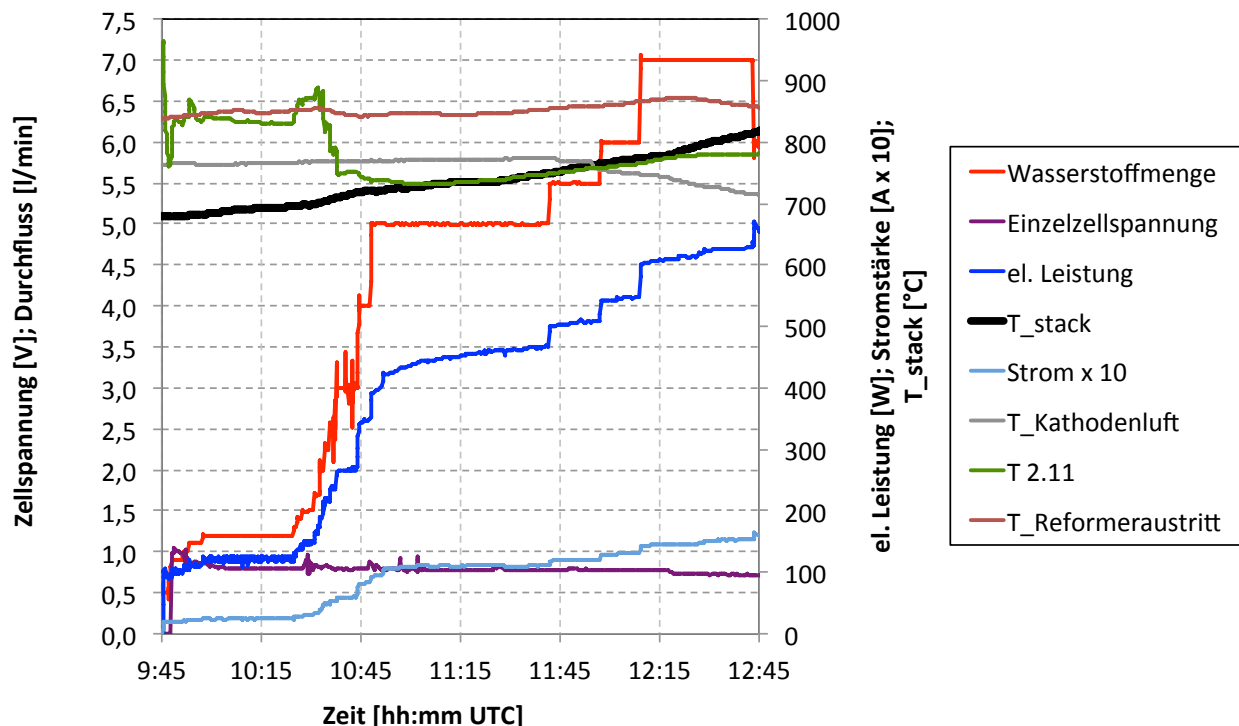


Abbildung 3.5.3-4: System im Wasserstoffbetrieb, 26.04.2013

Zu Beginn des Mischbetriebs wurde ebenfalls mehr Wasserstoff als beim Versuch vom 18.01.2013 zugegeben. Der Brennstoffumsatz wurde auf einem Mindestwert von 90 % gehalten. Die Propanmenge wurde mit sehr kleinen Schrittweiten von jeweils 0,02 l_N/min bis zum Zielwert erhöht. Parallel dazu wurde die Wasserstoffzufuhr sukzessive reduziert (siehe Abbildung 3.5.3-5).

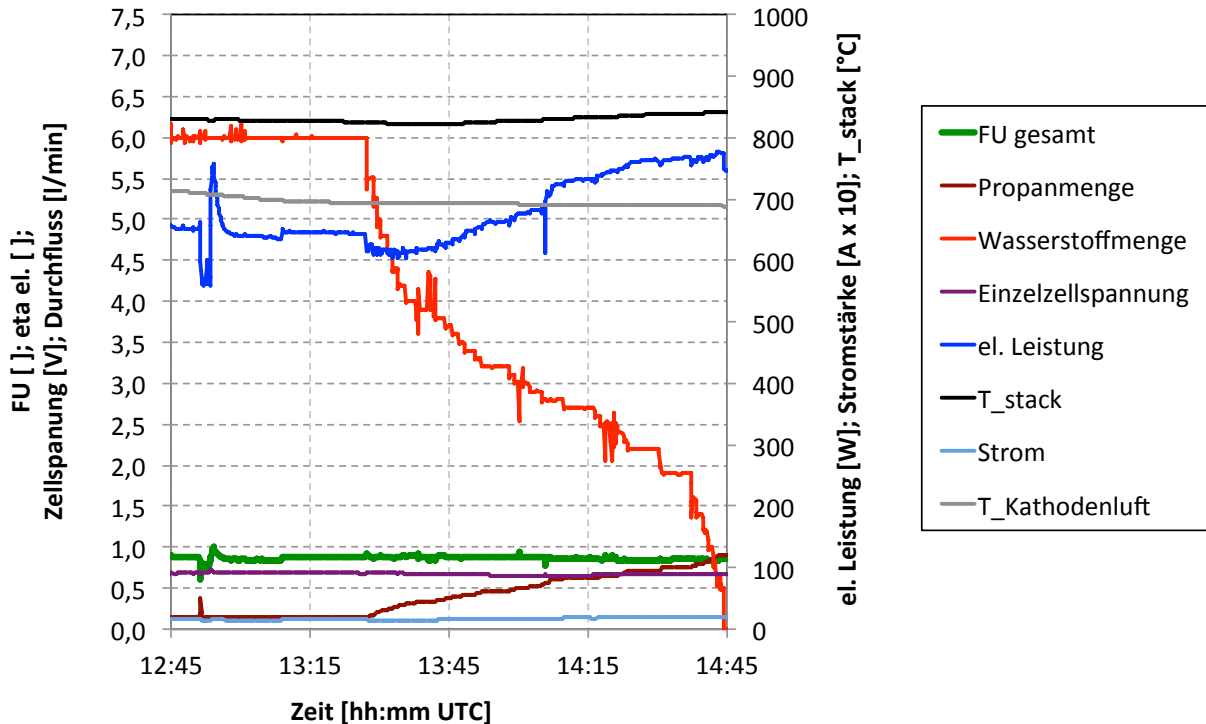


Abbildung 3.5.3-5: System im Mischbetrieb, 26.04.2013

Abbildung 3.5.3-6 zeigt den Verlauf der Kennwerte im stationären Propanbetrieb am 26.04.2013. Es wurde eine maximale elektrische Leistung von 830 W erreicht bei einem Bruttosystemwirkungsgrad von 54 %. Die kurzzeitigen Leistungseinbrüche sind auf die Gasanalyse zurückzuführen, bei der an drei Stellen (Injektorausgang, Reformerausgang, Anodenausgang) Gas aus dem Gaskreislauf abgezogen wurde. Diese Gasmenge (ca. 0,5 l_N/min) stand somit nicht mehr zur Verstromung im Stack zur Verfügung. Um 19:00 wurde die elektrische Zuheizung zur Kathodenluft komplett abgestellt und die Kathodenluft nur noch über den Wärmeübertrager aufgeheizt. Es zeigte sich, dass ein thermisch selbsterhaltender Betrieb des Systems ohne Zusatzheizung möglich ist.

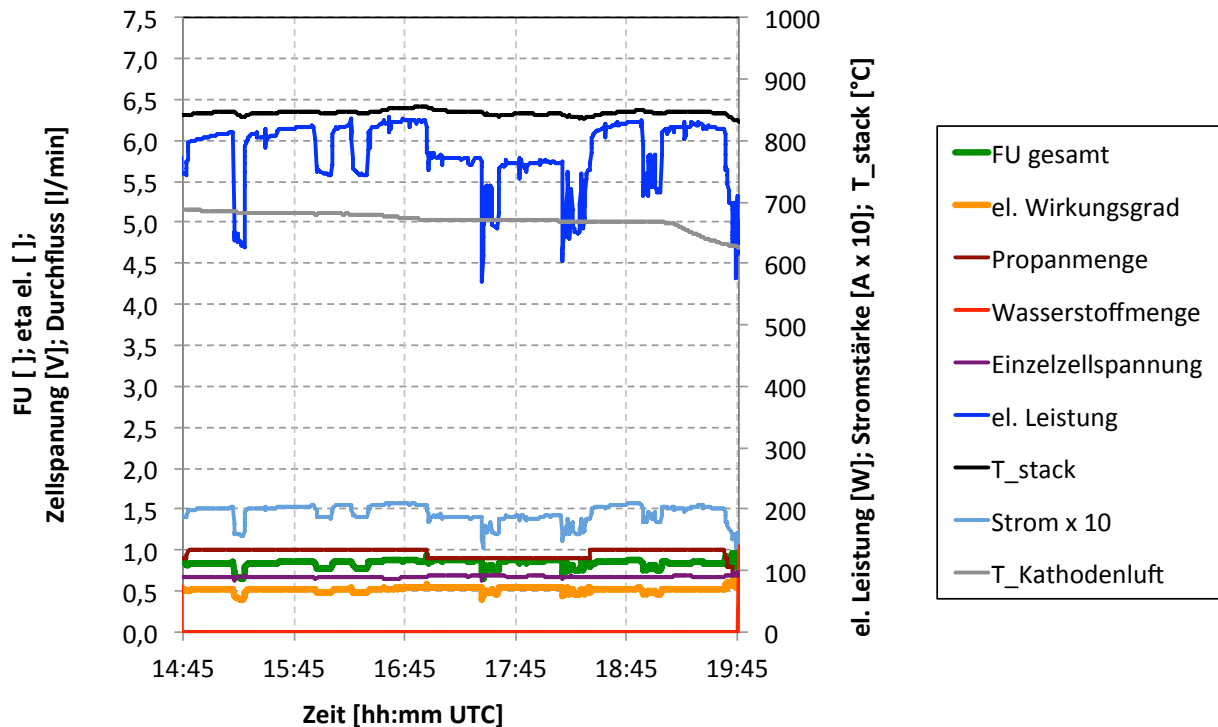


Abbildung 3.5.3-6: System im stationären Propanbetrieb, 26.04.2013

3.5.4 Bewertung des Gesamtsystembetriebs anhand der verfahrenstechnischen Simulation mit AspenPlus®

Für den Propanbetrieb des Gesamtsystems im stationären Betriebspunkt (Datum: 18.01.2013; Zeit: 16:50 bis 17:50 Uhr) wurde ein Abgleich der Simulation mit den realen Messdaten durchgeführt. Dazu wurden die Messdaten des Betriebspunktes um 17:44 (16:44 geloggte Computerzeit) ausgewertet, indem die in Abbildung 3.5.4-1 rot umrandeten Messwerte als Stützstellen in die Simulation eingepflegt wurden und andere relevante gemessene Parameter mit den entsprechenden Simulationsergebnissen verglichen wurden. Die Stützstellen waren:

- Der Propan- ($1 I_N/\text{min}$) und Kathodenluftvolumenstrom ($160 I_N/\text{min}$)
- Die aus den drei Messstellen am Reformeraustritt gemittelte Reformeraustrittstemperatur ($(805\text{ °C} + 810\text{ °C} + 805\text{ °C})/3 = 807\text{ °C}$)
- Die Anoden- (810 °C) und Kathodenaustrittstemperatur (833 °C)

Da das Rezirkulationsverhältnis während des Versuches nicht bestimmt wurde, der Brennstoffnutzungsgrad der SOFC nicht bestimmt werden konnte und auch keine Gaszusammensetzungen gemessen wurden, wurden folgende Annahmen getroffen und daraus Parametervariationen für die Simulation abgeleitet:

- Die Performance des Injektors entspricht ungefähr der gemessenen Kennlinie, so dass bei einer gemessenen Druckdifferenz von 4 mbar zwischen Injektor-Austritt/Reformer-Eintritt und ISM-Ausgang von einem Rezirkulationsverhältnis zwischen 5,0 und 8,5 ausgegangen werden konnte. In diesen Grenzen wurde das Rezirkulationsverhältnis in der Simulation variiert.

- Der Reformer erreicht das thermodynamische Gleichgewicht bei den gemessenen Reformeraustrittstemperaturen ($> 800\text{ °C}$).
- Der Brennstoffnutzungsgrad in der SOFC ist größer als 50 % und wurde in der Simulation in den Grenzen $FU = 50 - 85\%$ variiert.

Aus den Simulationsergebnissen konnte anhand der Stützstellen ein maximaler theoretischer Strom in Abhängigkeit des Brennstoffnutzungsgrades abgeleitet werden, mit dem die SOFC belastet werden konnte. Dieser steigt bei gleichem Brennstoffnutzungsgrad mit zunehmendem Rezirkulationsverhältnis leicht an. Anhand des im Betrieb real anliegenden Stroms (rote gestrichelte Linie in Abbildung 3.5.4-2) von 20,94 A kann aus der Simulation aber abgeleitet werden, dass der Brennstoffnutzungsgrad in der SOFC zwischen 73 % bei $R = 5,0$ und 78 % bei $R = 8,5$ gelegen haben muss. Für ein Rezirkulationsverhältnis von $R = 7,0$ (nach Injektorkennlinie) beträgt der Brennstoffnutzungsgrad ca. 75 % (roter Pfeil). Die Spannung, die bei diesem anliegenden Strom in der SOFC nach Simulation erwartet werden konnte, liegt bei 43,3 V bei einer elektrischen Leistung zwischen 882 und 917 W. Allerdings gelten diese Werte für ESC4-Zellen, die ursprünglich im ISM zum Einsatz kommen sollten. Im realen Aufbau wurden ESC2-Zellen verwendet, die eine schlechtere Performance haben und bei gleichem Strom nur eine Spannung von 41,4 V bei dadurch reduzierter Leistung von 866 W liefern (Abbildung 3.5.4-2).

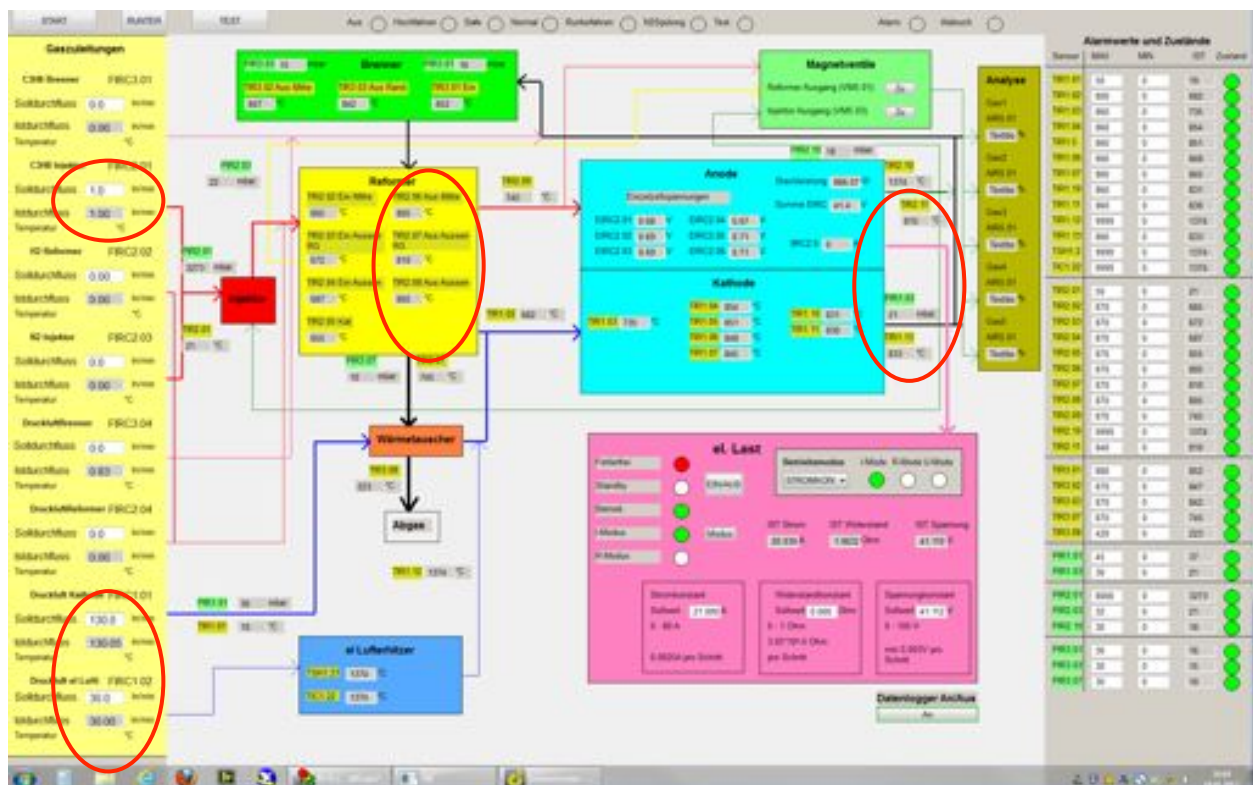


Abbildung 3.5.4-1: Screenshot des stationären Betriebspunktes vom 18.01.13 um 16:44 Uhr.

Für die gleiche Parametervariation wurden die adiabate Brennertemperatur, die Rauchgastemperatur nach dem Reformer und die Abgastemperatur nach dem Wärmeübertrager berechnet. Die Werte aus der Simulation sind ebenso wie die realen Messwerte (gestrichelte Linien) in Abbildung 3.5.4-3 dargestellt. Laut Simulation sollte die adiabate Brennertemperatur zwischen 885 und 915 °C betragen, gemessenen wurden 845 °C. Dies ist auf Wärmeverluste im realen System zurückzuführen, die in der Simulation nicht berücksichtigt wurden. Ebenso verhält es sich mit den Rauchgas und

Abgastemperaturen – auch hier liegen die gemessenen Werte unterhalb der simulierten Werte.

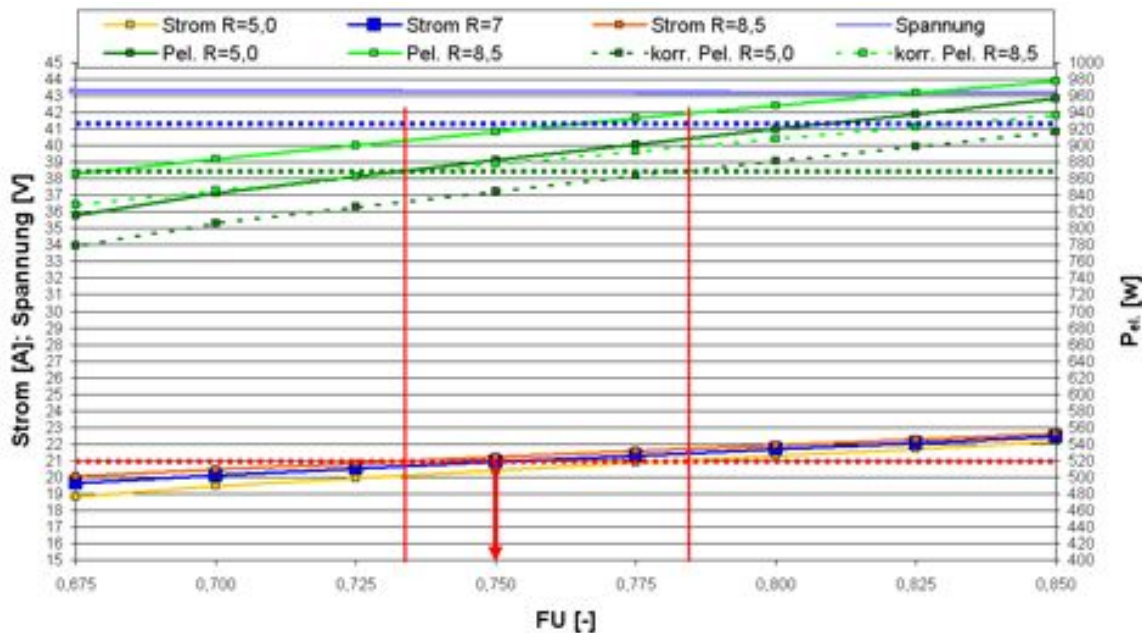


Abbildung 3.5.4-2: Maximaler theoretischer Strom, elektrische Leistung und Spannung der SOFC im simulierten Betriebspunkt (durchgezogene Linien) im Vergleich zu den gemessenen Werten (gestrichelte Linien).

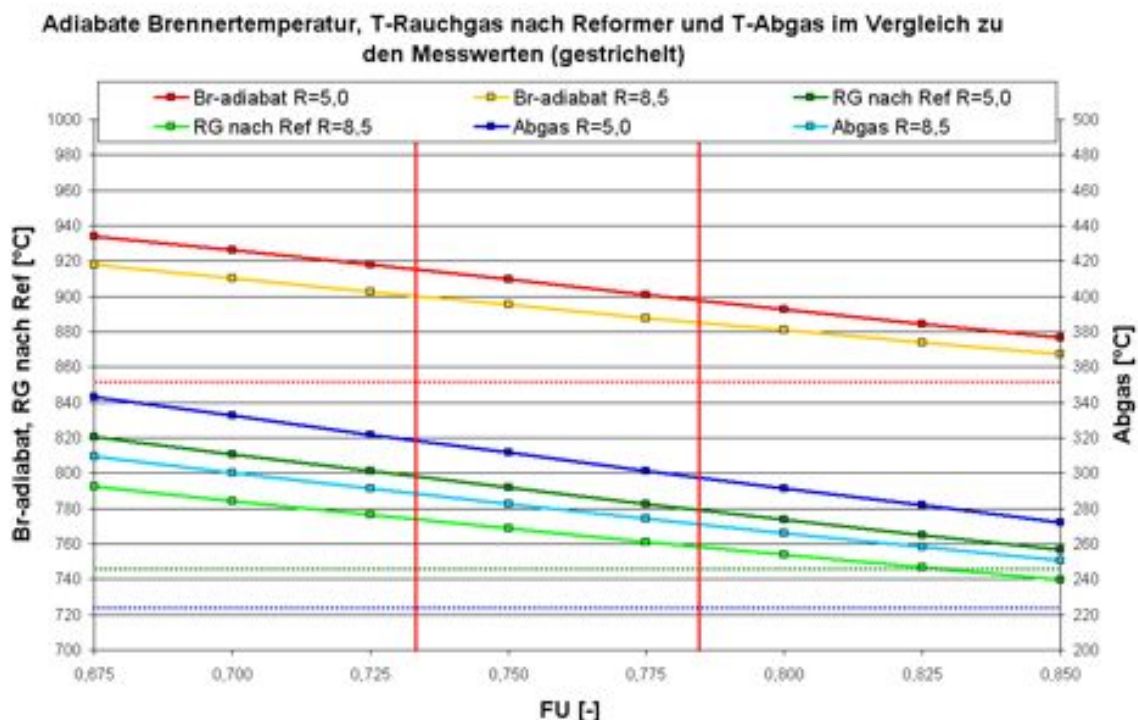


Abbildung 3.5.4-3: Adiabate Brenntemperatur, Rauchgastemperatur nach dem Reformer und Abgastemperatur im simulierten Betriebspunkt (durchgezogene Linien) im Vergleich zu den gemessenen Werten (gestrichelte Linien).

Tabelle 3.5.4-1 zeigt einen Vergleich der simulierten und der gemessenen Werte. Dabei sind die Stützstellen rot hervorgehoben. Aus der Tabelle kann abgelesen werden, dass die Simulation die Messdaten im stationären Betriebspunkt, unter Berücksichtigung von

Wärmeverlusten, ausreichend genau widerspiegeln kann. Die Wärmeverluste des ISM lagen nach Simulation bei 220 – 250 W und somit in der erwarteten Größenordnung, so dass die Validierung der Simulation auch anhand des realen Systembetriebs gezeigt werden konnte.

Tabelle 3.5.4-1: Vergleich der simulierten mit den gemessenen Werten im stationären Betriebspunkt

	Simulation	Messdaten
Propan	1 l _N /min	1 l _N /min
Luft	160 l _N /min	160 l _N /min
T _{Ref,aus}	807 °C	807 °C
T _{Kath,aus}	833 °C	833 °C
T _{Ano, aus}	810 °C	810 °C
FU _{aus,Strom}	0,73-0,78 (bei R = 8,5-5,0)	
Strom	20-22 A	21 A
Spannung	43,3 V (ESC4)	41,4 V (ESC2)
P _{el.}	900 W (866 W _{kor.})	866 W
T _{Misch, Kath,ein}	691 °C	682 °C
T _{Br.,adiabat}	885-915 °C	850 °C
T _{RG nach Reformer}	760-800 °C	745 °C
T _{Abgas}	250-320 °C	223 °C
Wärmeverluste	220 – 250 W	

3.5.5 Modellvalidierung der dynamischen Simulation

- Modellierung des thermischen Verhaltens

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus der dynamischen Simulation mit den Messergebnissen verglichen. Zunächst wurden die Wärmeverluste und Thermomassen im Modell mittels einer gemessenen Aufheizkurve angepasst. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.5.5-1 dargestellt.

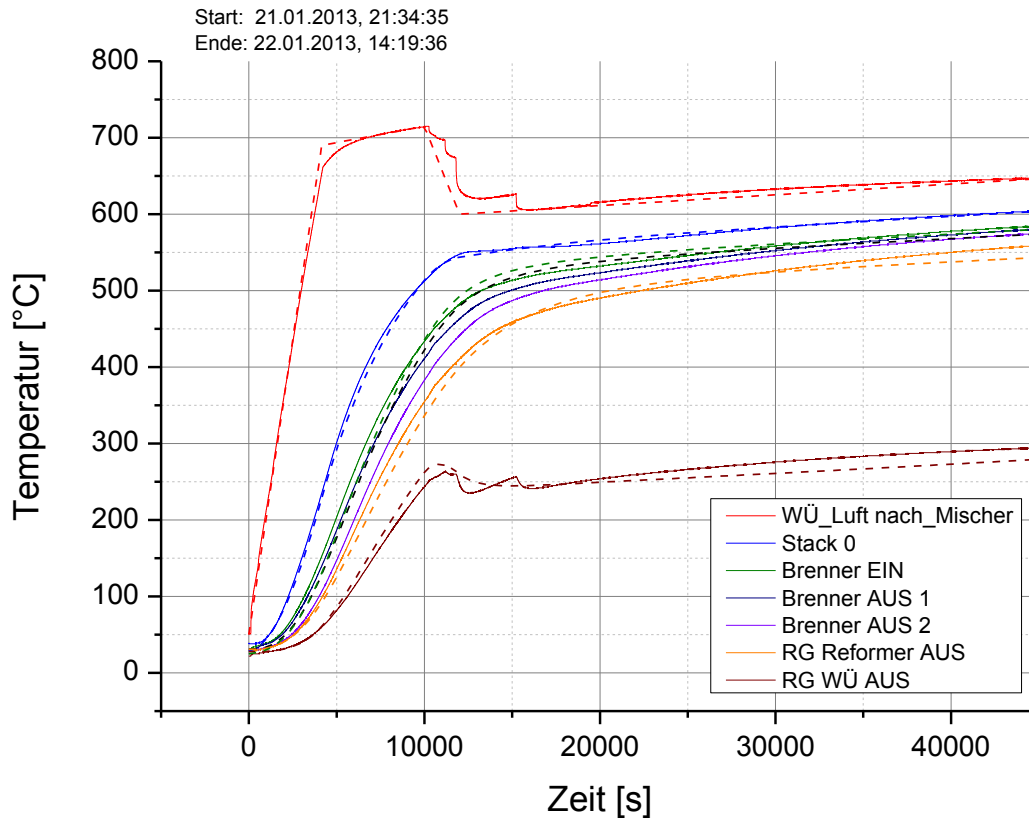


Abbildung 3.5.5-1: Aufheiz-Simulation Gesamtsystem, gestrichelte Linien: Simulation, durchgezogene Linien: Messwerte

Für die Simulation wurden dabei folgende Thermomassen zugrunde gelegt:

Tabelle 3.5.5-1: Thermomassen

Bauteil	Masse [kg]	Wärmekapazität [J/kg/K]	
SOFC-Stacks	24	600 @ 800 °C	[14]
Rohre/Kompensatoren/Flansche	0,988	Gl. 3.3.1-1 (1.4828)	[11]
Brenner	2,7	Gl. 3.3.1-1 (1.4828)	[11]
Brenner-Auflage	1,365	1000	[15]
Reformer	3,57	Gl. 3.3.1-1 (1.4828)	[11]
Reformer-Auflage	5,985	1000	[15]
Wärmeübertrager	5	Gl. 3.3.1-1 (1.4828)	[11]

Man erkennt, dass die dynamische Simulation das Aufheizverhalten des Systems gut wiedergibt.

Im Folgenden wird die wärmetechnische Parametrierung der einzelnen Bauteile dargestellt. Die rote Linie in Abbildung 3.5.5-1 stellt die Lufttemperatur nach dem Mischer dar (TIR 1.02). Hierfür wurde im Modell ein Kathodenluftregler implementiert, der die Luftströme aus elektrischem Luftherhitzer (FIRC 1.02) und Wärmeübertrager (FIRC 1.01) derart mischt, dass sich eine vorgegebene Mischtemperatur einstellt. Diese Temperatur konnte daher im Modell durch einen Geradenzug angenähert werden. Nach dem Mischer tritt die heiße Luft in den Stack ein. Für die mittlere Temperatur im Stack wurde die Messstelle TIR 1.06 ausgewählt. Wie bereits in der Komponenten-Validierung dargestellt, gibt das Modell das Aufheizverhalten des Stack sehr gut wieder. Die zugrunde liegende Wärmebilanz für die Stack-Temperatur lautet:

$$\frac{dT_{Stack}}{dt} = \frac{\dot{Q}_{an} + \dot{Q}_{ca} - P_{el} - \dot{Q}_V + \dot{H}_{ed} - \dot{H}_{prod} + \dot{H}_{O_2}}{m_{Stack} * c_{p,Stack} * KF} \quad 3.5.5-1$$

Nach dem Stack durchläuft das Kathodenabgas eine längere Abkühlstrecke bestehend aus einem Flansch, Rohrstücken und –bögen sowie Kompensatoren, die in Abbildung 3.5.5-2 skizziert ist.

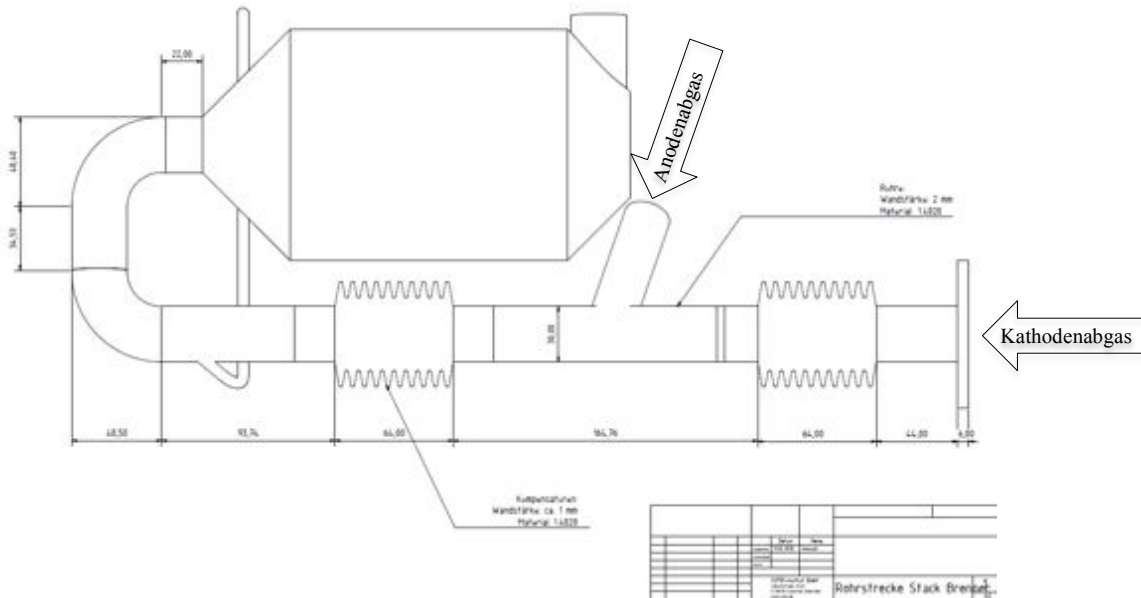


Abbildung 3.5.5-2: Abkühlstrecke Kathodenabgas zwischen Stackausgang und Brennereingang

Das Kathodenabgas durchläuft zunächst ein Rohrstück mit Kompensator, wird anschließend mit Anodenabgas gemischt und durchläuft dann eine zweite Rohrstrecke mit Kompensator, bevor es in den Brenner geleitet wird. Aus wärmetechnischer Sicht sollte diese Strecke daher in drei Bereiche eingeteilt werden, wie es folgende Skizze (Abbildung 3.5.5-3) zeigt. Durch die Wärmeverluste auf dieser Strecke ergibt sich die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Messstellen TIR 1.06 (Stack) und TIR 3.01 (Einlass Brenner).

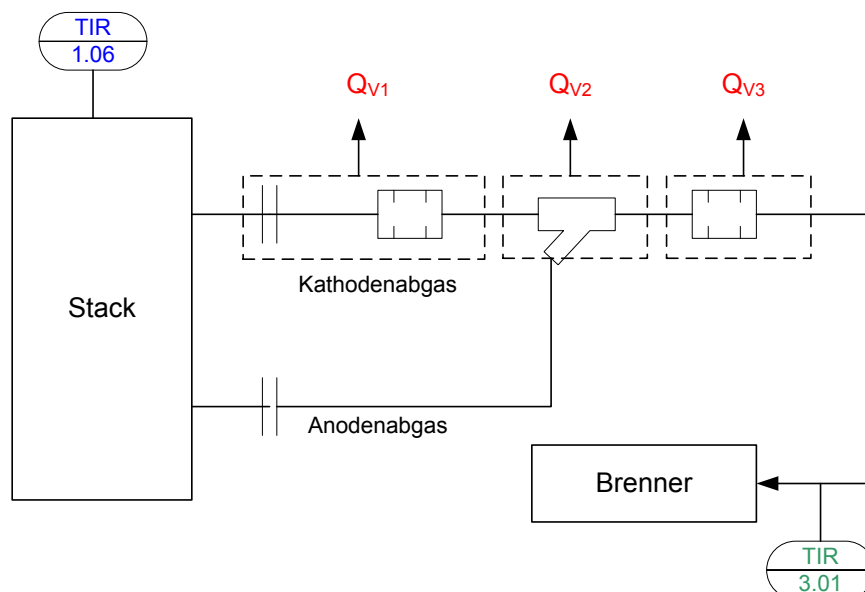


Abbildung 3.5.5-3: Wärmemodell der Abkühlstrecke Stack-Brenner

Die Wärmeverluste in den Abschnitten 1 und 3 können als Rohrströmung behandelt werden [11]. Der Wärmedurchgang durch ein isoliertes Rohr wird wie folgt berechnet:

$$\dot{Q} = \frac{T_m - T_u}{\frac{1}{\pi L} \left(\frac{1}{\alpha_i d_i} + \frac{1}{2\lambda_{st}} \ln \left(\frac{d_a}{d_i} \right) + \frac{1}{2\lambda_{iso}} \ln \left(\frac{d_{iso}}{d_a} \right) + \frac{1}{\alpha_a d_{iso}} \right)} \quad 3.5.5-2$$

Diese Formel gilt allerdings nur für ein Rohr mit rund umlaufender Isolierung. Im vorliegenden Fall wird allerdings in Richtung des Brenners praktisch keine Wärme übertragen, da dieser mindestens dieselbe Temperatur wie das Rohr hat. Die Wärmeverluste werden daher mit diesem Ansatz als zu groß berechnet. Um dies zu berücksichtigen, verwendet man Korrekturfaktoren [16]. In der genannten Veröffentlichung eignet sich der dargestellte Fall für die Korrektur (Abbildung 3.5.5-4).

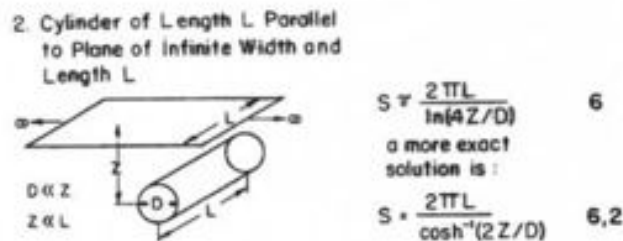


Abbildung 3.5.5-4: Shape-Faktoren Rohrleitung [16]

Wendet man diese Vorschrift auf die Formel an ergibt sich:

$$\dot{Q} = \frac{T_m - T_u}{\frac{1}{\pi L} \left(\frac{1}{\alpha_i d_i} + \frac{1}{2\lambda_{st}} \ln \left(\frac{d_a}{d_i} \right) + \frac{1}{2\lambda_{iso}} \ln \left(\frac{4z}{d_a} \right) + \frac{1}{\alpha_a d_{iso}} \right)} \quad 3.5.5-2$$

Die Größe z bezeichnet dabei den Abstand des Rohrs von der Isolations-Außenfläche. Mit dieser Korrektur lassen sich die Wärmeverluste für das Verbindungselement korrekt abbilden.

Als nächste Wärmeverluststrecke nach dem Rohr kommt der Brenner. Dessen Austrittstemperatur wurde an zwei Stellen gemessen (TIR 3.02 und TIR 3.03). Prinzipiell kann auch der Brenner wie ein durchströmtes Rohr behandelt werden. Für die Ermittlung eines geeigneten Korrekturfaktors nach [16] eignet sich folgende Darstellung (Abbildung 3.5.5-5).

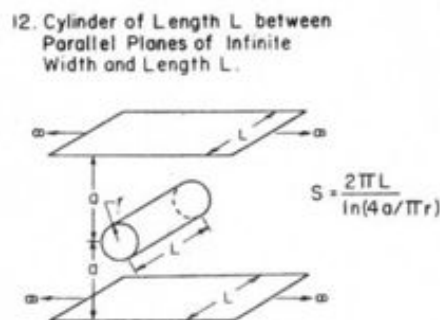


Abbildung 3.5.5-5: Shape-Faktoren Brenner [16]

Der Brenner ist zentral in der Isolation angeordnet. Seine Wärmeverluste sind sehr gering und treten nur nach oben oder unten durch die Isolation. Daher kann er als Zylinder zwischen zwei parallelen Ebenen angesehen werden. Die Wärmeverluste berechnen sich so zu:

$$\dot{Q} = \frac{T_m - T_u}{\frac{1}{\pi L} \left(\frac{1}{\alpha_i d_i} + \frac{1}{2\lambda_{st}} \ln \left(\frac{d_a}{d_i} \right) + \frac{1}{2\lambda_{iso}} \ln \left(\frac{8z}{\pi d_a} \right) + \frac{1}{\alpha_a d_{iso}} \right)} \quad 3.5.5-2$$

Für das Aufheizverhalten des Brenners muss berücksichtigt werden, dass der Katalysator auf einem keramischen Wabenkörper aufgebracht ist. Der Brenner selbst ist außerdem auf einer mechanischen Abstützung gelagert, die sich im Betrieb mitaufheizt und eine zusätzliche Thermomasse darstellt.

Nach Austritt aus dem Brenner strömt das Kathodenabgas in den Mantelbereich des Reformers. Der Reformer ist ein Rohrbündel-Reaktor, der durch die heißen Brennerabgase beheizt wird. Für die wärmetechnische Charakterisierung muss neben den Wärmeverlusten der Wärmeübergangskoeffizient vom Rauchgas an die Reformerwand abgeschätzt werden. Hierzu wird eine Methode aus dem VDI Wärmeatlas [11] angewendet, bei der die Nusselt-Zahl Nu für ein überströmtes Rohr berechnet wird.

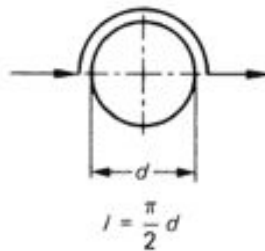


Abbildung 3.5.5-6: überströmtes Rohr [11]

Die zugrunde liegenden Gleichungen sind:

$$Nu_{1,0} = 0,3 + \sqrt{Nu_{l,lam}^2 + Nu_{l,turb}^2} \quad 3.5.5-3$$

$$Nu_{l,lam} = 0,664 \sqrt{Re_l} \sqrt[3]{Pr} \quad 3.5.5-4$$

$$Nu_{l,turb} = \frac{0,037 Re^{0,8} Pr}{1 + 2,443 Re^{-0,1} (Pr^{2/3} - 1)} \quad 3.5.5-5$$

Nusselt- und Reynoldszahl werden dabei mit der Überströmweite l gemäß der Skizze gebildet. Die Nusselt-Korrelationen für Rohrreihen und Rohrbündel bauen auf diesen Gleichungen auf. Es hat sich jedoch in diesem Fall als ausreichend herausgestellt, nur die Berechnung für das Einzelrohr anzuwenden. Es ergibt sich dabei ein Wärmeübergangskoeffizient von ca. $12 \text{ W/m}^2\text{K}$ für den Wärmeübergang von Rauchgas auf Reformerwand.

- Modellierung der Inbetriebnahme

Als nächstes soll die erfolgreiche Inbetriebnahme des Systems mit dem Modell nachgefahren werden. Hierfür werden alle wesentlichen Durchflüsse, sowie die Stromentnahme durch Rampen nachgebildet. Diese Randbedingungen sind in Abbildung 3.5.5-7 dargestellt. Da die Durchflüsse auf Kathoden- und Anodenseite um zwei Zehnerpotenzen unterschiedlich sind, wurde eine logarithmische Skala gewählt.

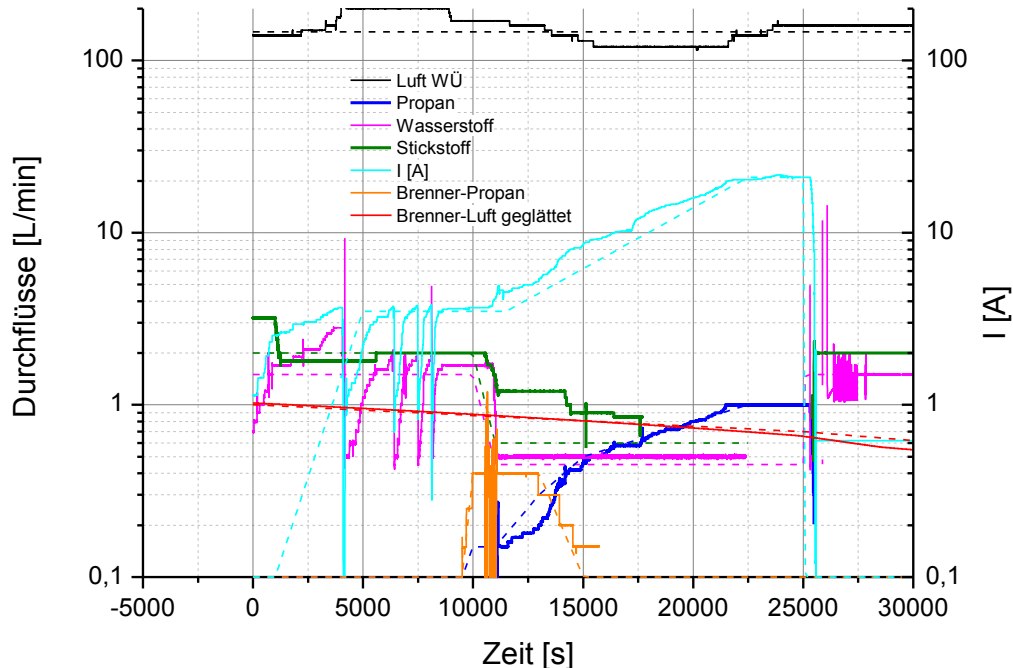
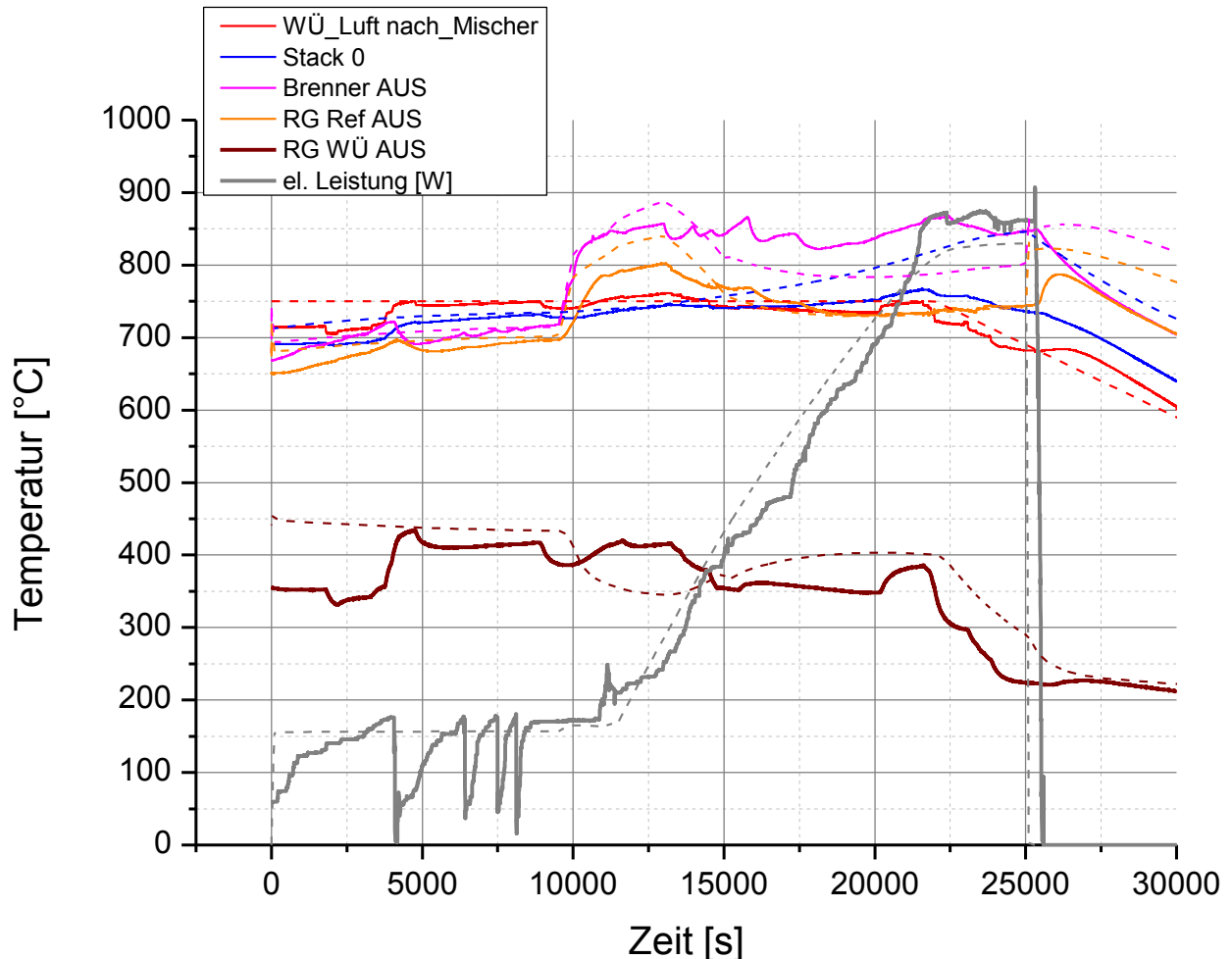


Abbildung 3.5.5-7: Durchflüsse und Strom-Rampe Inbetriebnahme, gestrichelte Linien: Simulation, durchgezogene Linien: Messwerte

Abbildung 3.5.5-8 zeigt die sich ergebende Leistungsrampe und einige Temperaturen während dieses Inbetriebnahme-Versuchs. Das System wurde über Nacht auf Temperatur gebracht und startete daher in einem Heiß-Betriebspunkt. Um eine Rußbildung zu vermeiden, wurde die Erst-Inbetriebnahme mit einem Wasserstoff-Stickstoff Gemisch durchgeführt. Dabei wurde zur Erzeugung des ersten Wasserdampfs für die Dampfreformierung bis 10000 s ein Strom von ca. 3,5 A gezogen. Nachdem genug Wasser im System war, wurde langsam die Propanzufuhr bis zum Sollwert von 1 l_N/min erhöht. Das Propan wurde mit dem rückgeführten Anodenabgas reformiert. Parallel dazu wurde die Stromzufuhr auf 21 A erhöht. Zum Start der Reformierung wurde im Brenner etwas zusätzliches Propan verbrannt um ausreichend hohe Reformer-Temperaturen einzustellen.



**Abbildung 3.5.5-8: Simulation des Inbetriebnahme-Versuchs,
gestrichelte Linien: Simulation, durchgezogene Linien: Messwerte**

Abbildung 3.5.5-8 zeigt das Ergebnis der Inbetriebnahme-Simulation. Die Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung ist bis zum Zeitpunkt 15000 s gut. Danach sinkt die Brenner-Temperatur in der Realität, während sie in der Simulation auf 850 °C verbleibt. Das Absinken der Temperatur tritt zeitgleich mit der Wegnahme des Brenner-Propans (Abb. 3.5.5-7 orangefarbene Linie) auf. Dies kann folgende Ursachen haben:

1. Falsch eingeschätzte Wärmeverluste
2. Mangel an Brennstoff

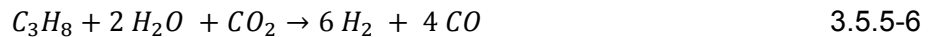
Zu 1:

Die mögliche Ursache, dass die Wärmeverluste falsch eingeschätzt wurden gilt als unwahrscheinlich, da dies bereits in der Vorstudie zum Aufheizverhalten diskutiert wurde.

Zu 2:

Die wahrscheinlichste Möglichkeit ist, dass dem Brenner nicht genug Brennstoff zur Verfügung steht. Die entsprechende These, die zur Erklärung des Verhaltens formuliert wurde, war, dass das Reformer-Propan (Abb. 3.5.5-7 blaue Linie) nicht vollständig umgesetzt wurde. Durch GC Messungen konnte gezeigt werden, dass ein Rest Propan hinter dem Reformer noch messbar war, hinter der SOFC allerdings nicht mehr. Man kann daher davon ausgehen dass das Restpropan des Reformers in der SOFC

reformiert und der entstandene Wasserstoff verstromt wurde. Die Messung legt nahe, dass der Brenner in der Realität mehr Brennstoff erhält als in der Simulation. Die kann nach der SOFC nur Wasserstoff oder unverbrauchtes CO sein. Ein Teil des Anodenabgases wird durch die Rezirkulation nicht auf den Brenner sondern über den Injektor auf den Reformer geführt. Um abzuschätzen welcher Anteil des Anodenabgases auf den Brenner geleitet wird, muss man beachten, dass im Reformer eine chemische Reaktion mit Volumenzunahme stattfindet. Diese lautet:



Das bedeutet, dass aus 4 mol Edukten 10 mol Produkte werden. Das spezifische Volumen der Reaktionsmischung wird damit mehr als verdoppelt. Durch die anschließende elektrochemische Umsetzung von Wasserstoff und CO in der SOFC wird dem Anodenabgas noch Sauerstoff von der Kathode zugeführt. Im Modell gibt es die Möglichkeit zeitlich veränderliche Molenströme (hier z.B. am Anodenaustritt) zu „messen“ und in die Berechnung einzubeziehen. Zur Berechnung des Anodenabgas-Anteils, der dem Brenner zugeführt wird, wird im Modell der Molenstrom am Anodenaustritt \dot{n}_{Ana} abgegriffen.

Der prozentuale Anteil des Anodenabgases bezogen auf den Anoden-Austritt der SOFC, das dem Brenner zugeführt wird ist dann:

$$AAG_{Br} = \frac{\dot{n}_{Ana} - \dot{n}_{Saug}}{\dot{n}_{Ana}} = 0,55 \dots 0,6 \quad 3.5.5-7$$

Das heißt, dass für die gewählten Randbedingungen ca. 55 % des Anodenabgases auf den Brenner geführt werden. Laut Projektpartner ZBT sollte die Brenner-Austrittstemperatur immer so hoch sein, dass die Reformeraustrittstemperatur mindestens 800 °C beträgt. In der Simulation wird der Messwert der Brenneraustrittstemperatur während des Hochfahrens um ca. 50 °C unterschritten. Die Konsequenz der zu geringen Brenneraustrittstemperatur in der Simulation ist eine zu geringe Temperatur im nachgeschalteten Reformer. Diese führt in der Simulation zu einer zu geringen Wasserstoff-Produktion und damit auch zu einer verminderten elektrischen Stack-Leistung im Norm-Betriebspunkt.

4 Wirtschaftliche Bedeutung für kleine und mittlere Unternehmen

Der elektrische Energiebedarf für mobile und portable Anwendungen wird weiter steigen. Batterien sind zur Bereitstellung elektrischer Energie nicht mehr durchgängig geeignet (Aspekte der Kapazität, des spezifischen Gewichtes, Verfügbarkeit bei Ladezyklen etc.). Dies eröffnet Chancen für die Brennstoffzelle, sich zunächst in Nischenanwendungen zu etablieren. Ein möglicher Markteintritt wird aber nur gelingen, wenn neben der Technik auch die Ökonomie der Brennstoffzelle konkurrenzfähig wird. Mit Hilfe des hier präsentierten Konzeptes kann die Systemeffizienz wesentlich verbessert werden. Dadurch werden günstige Voraussetzungen für die Markteinführung eines solchen Brennstoffzellen-Systems geschaffen. Kleine und mittlere Unternehmen (KMU) können besonders profitieren: als Systemhersteller bei anfangs niedrigen Stückzahlen, weil Brennstoffzellensysteme zunächst nur für maßgeschneiderte Anwendungen in Frage kommen, sowie als Zulieferer, Servicetechniker und

Ingenieurbüros zur Planung von Energiesystemen. Durch die Nutzung von Propan als Modell-Brennstoff kommen Anwendungen im Sport- und Freizeitbereich, aber auch spezielle industrielle Anwendungen in Frage. Durch dieses Forschungsvorhaben können deutsche KMU zu der Konkurrenz aus Japan und USA hinsichtlich der Entwicklung von SOFC-Systemen aufschließen. Die Forschungsergebnisse liefern hierbei einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung eines neuartigen Verfahrens.

4.1 Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse

Die gewonnenen Forschungsergebnisse lassen sich den Fachgebieten Energietechnik und Verfahrenstechnik zuordnen, apparative Gestaltungen berühren den allgemeinen Maschinenbau und der Systembetrieb den Bereich Regelungstechnik. Grundsätzlich dienen die Forschungsergebnisse jedem Wirtschaftszweig im Segment netzunabhängiger, mobiler bzw. portabler Stromerzeugung, welche zukünftig auf Basis einer propanbetriebenen SOFC-Brennstoffzelle betrieben werden soll. In diese Kategorie fallen neben dem entsprechenden Anlagenbau hauptsächlich der Freizeitbereich und Landverkehr. Eine Übertragung auf Anwendungen wie z.B. Schifffahrt und Luftfahrt, die Strom- und Wärmeversorgung sowie die chemische Industrie kann durch Adaption der Forschungsergebnisse an den jeweils eingesetzten Brennstoff erfolgen. Die Erkenntnisse können weiterhin in einem weiten Anwendungsbereich von mobiler Stromversorgung (APU) als auch dezentraler stationärer Stromversorgung (BHKW, μ -KWK) genutzt werden.

Generell profitieren von diesen Ergebnissen die in den genannten Marktsegmenten aktive Industrie, die Zulieferindustrie, Servicetechniker und Ingenieurbüros, die überwiegend durch kleine und mittelständische Unternehmen geprägt sind.

Die Fa. sunfire GmbH (ehemals staxera GmbH, Mitglied im Projektbegleitenden Ausschuss) wird die Projektergebnisse für die Entwicklung verbesserter Stackgenerationen mit erhöhter Brenngasausnutzung nutzen.

Der Deutsche Verband Flüssiggas e.V. (Mitglied im Projektbegleitenden Ausschuss) verspricht sich von einer Markteinführung propanbetriebener SOFC-Systeme langfristig einen höheren Flüssiggasumsatz.

Für geplante kommerzielle Brennstoffzellenheizgeräte der Robert Bosch GmbH sowie der Vaillant Deutschland GmbH & Co. KG (Mitglieder im Projektbegleitenden Ausschuss) wird das Systemkonzept der Anodenabgasrückführung geprüft.

4.2 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der KMU

Die Untersuchungen bestätigen, dass das AAGR-Konzept das Potenzial zur Einführung derartiger Energiesysteme erhöht. So können die erzielten Ergebnisse den deutschen Brennstoffzellen-Systemherstellern sowie deren Zulieferern, die in erster Linie kleine und mittelständischen Unternehmen sind, helfen, frühzeitig mit der Entwicklung und Optimierung entsprechender Module zu beginnen und neue Märkte zu erschließen. KMU auf dem Gebiet der Systementwicklung, wie z.B. die EBZ Entwicklungs- und Vertriebsgesellschaft Brennstoffzelle mbH sowie new enerday GmbH (Mitglieder im

Projektbegleitenden Ausschuss), werden das Systemkonzept der Anodenabgasrückführung übernehmen und in künftige Entwicklungen einfließen lassen.

Neben dem Wettbewerbsvorteil für Brennstoffzellensystemhersteller kommen die Untersuchungen der Zulieferindustrie auf dem Gebiet der Reformertechnik, der Regelungstechnik, der Injektoren und der Düsenfertigung zugute. Diese können die sich aus dem AAGR-Konzept ergebenden Anforderungen analysieren und geeignete Produkte entwickeln.

Ein Förderaggregat (Injektor) für heiße Prozessgase von 850 °C für Kleinmengen ist derzeit nicht am Markt verfügbar, eine Neuentwicklung mit verbesserten Leistungsdaten ist eine lukrative Marktnische für KMU. Die Düsenfertigung erfolgte im Projekt bereits in Zusammenarbeit mit einem KMU, wodurch Kompetenzen in der Erfüllung der Anforderungen eines innovativen SOFC-Systems auf- und ausgebaut werden. Die GFH GmbH (Mitglied im Projektbegleitenden Ausschuss) konnte ihr Fertigungs-Know-how im Funkenerodieren komplexer Geometrien deutlich ausweiten.

Ein modifizierter Reformer mit deutlich verringerter Rußneigung und geringerem Druckverlust kann auch für andere Brennstoffzellen-Systeme und Konzepte genutzt werden, so dass sich hier ein direkter projektunabhängiger Nutzen für andere Brennstoffzellen-Entwickler und -Systemhersteller ergibt.

Für die komplexe Regelungstechnik von SOFC-Systemen konnten Strategien entwickelt werden, die von den KMU ESCENA GmbH und TLK Thermo GmbH (Mitglieder im Projektbegleitenden Ausschuss) übernommen werden.

Brennstoffzellensysteme sind derzeit noch kein Serienprodukt und deren Entwicklung sowie Kommerzialisierung wird wesentlich durch KMU vorangetrieben (z.B. SFC Smart Fuel Cell AG, Brunnthäl, Heliocentris Fuel Cells AG, Berlin oder EBZ GmbH, Dresden). Die Etablierung von Brennstoffzellen kann aufgrund einer fehlenden Wasserstoffinfrastruktur durch die Entwicklung eines effektiven Systems auf der Basis von Propan gestärkt werden. Die Wettbewerbsfähigkeit der angrenzenden Branchen, aber auch von Ingenieurbüros aus der Energie- und Verfahrenstechnik profitiert ebenfalls, indem diese neuartige Aggregate in dezentralen Energieversorgungsanlagen (virtuelles Kraftwerk) frühzeitig einsetzen können.

5 Ausblick

Die Ergebnisse aus diesem Projekt dienen einer Produktentwicklung gemeinsam mit industriellen Partnern (ev. ZIM-Projekt). Dazu müssen entsprechende Endanwendung(en) und Systemhersteller gefunden werden. Erforderliche Partner auf dem Weg zur Produktentwicklung sind darüber hinaus Unternehmen der metallverarbeitenden Industrie für die Fragen der Kompaktheit/Fertigungstechnik sowie Ingenieurbüros aus dem Automotive-Bereich mit entsprechender Software für die Optimierung des Rohrleitungssystems und das Packaging.

6 Veröffentlichung der Forschungsergebnisse

Der Projektbegleitende Ausschuss tagte im Projektzeitraum vier mal. Durch die Beteiligung an verschiedenen Arbeitskreisen und im VDI-Brennstoffzellenausschuss (Prof. Heinzel) informierten die Projektpartner in den regelmäßigen Sitzungen das interessierte und fachkundige Publikum ständig detailliert.

Die Forschungsergebnisse wurden darüber hinaus auf fachspezifischen Tagungen präsentiert und die Resultate durch Publikationen in Tagungsbänden einem breiten Interessenskreis zugänglich gemacht.

Zudem wurde durch die Beteiligung der Hochschullehrer für die Integration der Ergebnisse in die Lehre gesorgt.

Eine tabellarische Auflistung aller Veröffentlichungen und Transfermaßnahmen im Rahmen dieses Projektes sind in Tabelle 6-1 zu finden.

Tabelle 6-1: Transfermaßnahmen der Projektergebnisse in den Jahren 2009/2010

Maßnahme	Ziel / Rahmen	Durchgeführt am: Datum Zeitraum
Projektbegleitender Ausschuss (PA)	Ausführliche fortlaufende Vorstellung und Diskussion der Forschungsergebnisse im PA	1. Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses, 8.3.2011, Clausthal-Zellerfeld
		2. Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses, 19.10.2011, Duisburg
		3. Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses, 12.6.2012, Braunschweig
		4. Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses, 13.2.2013, Clausthal-Zellerfeld
Lehrtätigkeit beteiligter Hochschullehrer	Integration der Ergebnisse in die Lehre	3. Niedersächsische Brennstoffzellen Summer School, 13.09.2010 - 17.09.2010, Technische Universität Braunschweig
		4. Niedersächsische Brennstoffzellen Summer School, 5. 9.2011 - 10. 9.2011, EFZN Goslar
		5. Niedersächsische Brennstoffzellen Summer School, 24.9.2012 - 28.9.2012, NEXT ENERGY, Oldenburg
Ausstellungen und Messen	Verbreitung der Forschungsergebnisse, Öffentlichkeitsarbeit	Hannover Messe 2011, 04-08.04.2011, ZBT Messestand, Hannover
		Hannover Messe 2012, 23-27.04.2012, ZBT Messestand, Hannover
		Ausstellung des Systems als Exponat auf der Hannover Messe, CUTEC Messestand, 8. - 12.04.2013, Hannover
		Ausstellung des Systems als Exponat auf dem 20. Innovationstag Mittelstand des BMWi, 16.05.2013, Berlin

<p>Veröffentlichungen und Vorträge auf nationalen sowie internationalen Konferenzen und in den Tagungsbänden</p>	<p>Rasche Verbreitung der Forschungsergebnisse</p>	<p>4. Workshop AiF-Brennstoffzellen-Allianz 2012 am 03. und 04. Mai 2011, ZBT, Duisburg</p>
		<p>5. Workshop AiF-Brennstoffzellen-Allianz 2012 am 22. und 23. Mai 2012, ZBT, Duisburg</p>
		<p>6. Workshop AiF-Brennstoffzellen-Allianz 2013 am 23. und 24. April 2013 ZBT, Duisburg</p>
		<p>C. Spitta, C. Spieker, A. Heinzel: Reforming and SOFC system concept with electrical efficiencies higher than 50 %, 10th European SOFC Forum, 26. - 29. Juni 2012, Luzern, Schweiz</p>
		<p>C. Spitta: Reformer concepts for high efficient SOFC systems, F-Cell, 08-09.06.2012, Stuttgart</p>
		<p>C. Spitta: Reformer für KWK-Anlagen – Anforderungen und Lösungen, HySmart Innovationsforum, 06-07.03.2013, Riesa</p>
		<p>R.-U. Dietrich, A. Lindermeir, C. Immisch, C. Spieker, C. Spitta, T. Küster, S. Chen, S. Stenger, R. Leithner: Anode Offgas Recycle to improve Electrical Efficiency of an kW-class Solid Oxide Fuel Cell System using Propane Fuel, World Hydrogen Energy Conference, 3. - 7. Juni 2012, Toronto Centre Sheraton, Toronto, Canada</p>
		<p>R.-U. Dietrich, A. Lindermeir, C. Immisch, C.: Technical progress of partial anode offgas recycling in propane driven Solid Oxide Fuel Cell system, 10th European SOFC Forum, 26. - 29. Juni 2012, Luzern, Schweiz</p>
<p>R.-U. Dietrich, A. Lindermeir, C. Immisch: Propane driven hot gas ejector for anode off gas recycling in an SOFC-system, 37th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, 27. Januar - 1. Februar 2013, Daytona Beach, USA</p>		

7 Durchführende Forschungsstellen

Forschungsstelle 1: CUTEC

Clausthaler Umwelttechnik Institut GmbH Tel.: 05323 / 933-0
Leibnizstr. 21+23 Fax: 05323 / 933-100
38678 Clausthal-Zellerfeld web: www.cutec.de
Leiter der FSt: Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich
Projektleiter: Dr.-Ing. Ralph-Uwe Dietrich

Forschungsstelle 2: ZBT

Zentrum für Brennstoffzellen Technik GmbH Tel.: 0203 / 7598-0
Carl-Benz-Str. 201 Fax: 0203 / 7598-2222
47057 Duisburg web: www.zbt-duisburg.de
Leiter der FSt: Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzl
Projektleiter: Dr.-Ing. Christian Spitta

Forschungsstelle 3: IEE

Institut für Elektrische Energietechnik Tel.: 05323 / 72-2299
Leibnizstraße 28 Fax: 0203 / 7598-2222
38678 Clausthal-Zellerfeld web: www.iee.tu-clausthal.de
Leiter der FSt: Prof. Dr.-Ing. Hans-Peter Beck
Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. Hans-Peter Beck

Forschungsstelle 4: InES

Institut für Energie- und Tel.: 0531 / 391 3030
Systemverfahrenstechnik Fax: 0531 / 391 5932
Franz-Liszt Straße 35 web: <http://www.ines.tu-bs.de/>
38106 Braunschweig
Leiter der FSt: Prof. Dr.-Ing. Ulrike Krewer

8 Förderhinweis

Das in diesem Abschlussbericht geschilderte Forschungsvorhaben Nr. 16638 N wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) finanziert.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Ausführliche Beschreibung zum Forschungsvorhaben Nr. 16638 N „Weiterentwicklung des Konzeptes der partiellen Anodenabgas-Rückführung (AAGR) für propanbetriebene SOFC-Brennstoffzellensysteme“ der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF)
- [2] „Technical Documentation Integrated Stack Module 1,4 kW“; sunfire GmbH
- [3] Dietrich, R.-U., Oelze, J., Lindermeir, A., Carlowitz, O., Spitta, C., Steffen, M., Schönbrod, B., Heinzl, A., Stagge, H., Beck, H.-P., Schlitzberger, C., Chen, S., Mönningmann, M., Leithner, R., SOFC-Brennstoffzelle mit partieller Anodenabgas-Rückführung zur Reformierung, VDI Wissensforum, 6. Fachtagung Brennstoffzelle, Braunschweig, 27 - 28 May 2008
- [4] Dietrich, R.-U., Oelze, J., Lindermeir, A., Anode side chemical reaction schema and electrochemical performance evaluated on a commercial SOFC stack, Fuel Cells Science & Technology 2008, Scientific Advances in Fuel Cell Systems, Copenhagen, Denmark, 8 - 9 October 2008
- [5] Lindermeir, A., Dietrich, R.-U., Oelze, J., Spitta, C., Schönbrod, B., Steffen, M., Evaluation of anode-offgas recycling for a propane operated SOFC-system, H2-Expo - Internationale Konferenz und Fachmesse für Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Technologien, Hamburg, 22 - 23 October 2008
- [6] J. Fernández Puga, S. Fleck, M. Mayer, F. Ober, T. Stengel, F. Ebert CFD-Simulation der Strömung in und nach einer Laval-Düse. Chemie Ingenieur Technik (74) 8/2002 S. 1100-1105, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002
- [7] Somsak Watanawanavet, Optimization of a High Efficiency Jet Ejector by Computational Fluid Dynamics Software. Thesis. Texas A&M University, May 2005
- [8] Yinhai Zhu, Wenjian Cai, Changyun Wen, Yanzhong Li, Fuel ejector design and simulation model for anodic recirculation SOFC system. Journal of Power Sources 173 (2007) 437–449, Singapore, Xi’an, China, 19 August 2007
- [9] Yinhai Zhu, Wenjian Cai, Yanzhong Li, Changyun Wen, Anode gas recirculation behavior of a fuel ejector in hybrid solid oxide fuel cell systems: Performance evaluation in three operational modes. Journal of Power Sources 185 (2008) 1122–1130, Xi’an, China, Singapore, 23 July 2008
- [10] H.C. Starck Ceramics GmbH, Solid Oxide Fuel Cell Products ESC 4, online product brochure, Selb, Germany, 2010
- [11] VDI-Wärmeatlas, 10. Auflage, Springer-Verlag.-ISBN 978-3-540-25504-8, 2006
- [12] Perry R. H., Perry’s Chemical Engineers’ Handbook (Eighth Edition) S.7-32 ff., McGraw-Hill, New York, 2008
- [13] Mench M. M., Fuel Cell Engines S.106 ff., John Wily & Sons, Hoboken, New Jersey, 2008
- [14] Crofer 22 APU, Material Data Sheet No. 4046, May 2010 Edition, ThyssenKrupp VDM
- [15] Silcatec 1000E, Datenblatt Nr. 16.6, hochtemperaturbeständige Dämmplatten aus Calciumsilikat, SILCA Service- und Vertriebsgesellschaft für Dämmstoffe mbH
- [16] Sunderland, J. E., Kenneth R.J. Shape factors for heat conduction through bodies with isothermal or convective boundary conditions, ASHRAE 7th Annual Meeting, 1964, pp. 234-241