

Schriftenreihe  
Kompetenzen in Keramik

Band 14

Publication Series  
Competencies in Ceramics

Alexander Michaelis (Hrsg.)

Marc Philipp Heddrich

**Thermodynamische Analyse  
von SOFC-Systemkonzepten und  
experimentelle Validierung**

Fraunhofer-Institut für  
Keramische Technologien und Systeme IKTS

Schriftenreihe  
**Kompetenzen in Keramik**

Publication Series  
**Competencies in Ceramics**

Herausgegeben von  
**Prof. Alexander Michaelis**

Band 14

FRAUNHOFER VERLAG

**Kontaktadresse:**

Fraunhofer-Institut für  
Keramische Technologien und Systeme IKTS  
Winterbergstraße 28  
01277 Dresden  
Telefon 03 51 25 53-526  
Telefax 03 51 25 53-606  
E-Mail [info@ikts.fraunhofer.de](mailto:info@ikts.fraunhofer.de)  
URL [www.ikts.fraunhofer.de](http://www.ikts.fraunhofer.de)

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.  
ISBN: 978-3-8396-0466-3

**D 104**

Zugl.: Clausthal, TU, Diss., 2012

Druck: Mediendienstleistungen des  
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by **FRAUNHOFER VERLAG**, 2012

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB  
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart  
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart  
Telefon 07 11 9 70-25 00  
Telefax 07 11 9 70-25 08  
E-Mail [verlag@fraunhofer.de](mailto:verlag@fraunhofer.de)  
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

# **Thermodynamische Analyse von SOFC-Systemkonzepten und experimentelle Validierung**

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Marc Philipp Heddrich  
aus Hamburg

genehmigt von der Fakultät für Natur- und  
Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal,

Tag der mündlichen Prüfung  
27.02.2012

Vorsitzender der Promotionskommission  
Prof. Dr.-Ing. Joachim Deubener

Hauptberichterstatter  
Prof. Dr.-Ing. Günter Borchardt

Berichterstatter  
Prof. Dr. rer. nat. Alexander Michaelis

Berichterstatter  
Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>v</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>Formelzeichen und Abkürzungen</b>	<b>ix</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand von Entwicklung und Forschung</b>	<b>3</b>
2.1 Stand der Entwicklung von SOFC-Systemen und Wettbewerbstechnologien	3
2.1.1 Anwendungs- und Größenklassifikation . . . . .	3
2.1.2 Technologien für Stromerzeugungs- und KWK-Systeme . . . . .	4
2.2 Stand der Forschung thermodynamischer Analysen von SOFC-Systemen . .	10
2.2.1 Monografien und Lehrbücher . . . . .	10
2.2.2 Wissenschaftliche Zeitschriftenbeiträge und Dissertationen . . . . .	11
<b>3 Motivation und Zielsetzung</b>	<b>13</b>
<b>4 Grundlagen</b>	<b>15</b>
4.1 Bilanzierung . . . . .	15
4.2 Energie . . . . .	16
4.2.1 Energiedefinitionen . . . . .	17
4.2.2 Gespeicherte Energien . . . . .	18
4.2.3 Transportierte Energien . . . . .	18
4.2.4 Gewandelte Energien . . . . .	21
4.3 Energiebilanz und Erster Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	22
4.3.1 Der Erste Hauptsatz der klassischen Thermodynamik . . . . .	22
4.3.2 Der Erste Hauptsatz der technischen Thermodynamik . . . . .	23
4.4 Entropie und Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	23
4.5 Thermodynamisches Gleichgewicht . . . . .	24
4.6 Katalyse . . . . .	26
4.7 Reaktions- und verfahrenstechnische Größen . . . . .	27
<b>5 SOFC-Systeme</b>	<b>33</b>
5.1 Prozessschritte beim Einsatz von Kohlenwasserstoffen in SOFC-Systemen .	33
5.2 Festoxid-Brennstoffzellen . . . . .	33
5.2.1 Prinzip . . . . .	33
5.2.2 Membrane Electrode Assembly . . . . .	34
5.2.3 Elektrochemische Reaktoren . . . . .	35
5.2.4 Spannungsminderungsmechanismen . . . . .	35
5.2.5 Anforderungen und Restriktionen . . . . .	36
5.2.6 Brennstoffzellenspezifische Größen . . . . .	38
5.2.6.1 Elektrochemische Potentialdifferenz . . . . .	38

5.2.6.2	Brenngasausnutzung . . . . .	39
5.3	Reforming . . . . .	40
5.3.1	Reformingverfahren . . . . .	40
5.3.1.1	Steam-Reforming . . . . .	40
5.3.1.2	Partielle Oxidation . . . . .	41
5.3.1.3	Oxidatives Steam-Reforming . . . . .	41
5.3.2	Kohlenstoffbildung . . . . .	42
5.3.3	Internes und externes Reforming, Reaktorintegration . . . . .	42
5.4	Start- und Nachverbrennung . . . . .	43
5.4.1	Anforderungen . . . . .	43
5.4.2	Verfahren . . . . .	43
5.4.3	Emissionsrichtlinien . . . . .	44
5.5	Wärmeübertrager . . . . .	44
5.6	Isolation . . . . .	45
5.7	Anlagenperipherie . . . . .	45
5.8	Systemkonzepte . . . . .	48
5.8.1	Reforming . . . . .	48
5.8.1.1	Rezirkulation . . . . .	48
5.8.1.2	Reformingkonzepte . . . . .	49
5.8.1.3	Wassermanagement . . . . .	49
5.8.2	Verbrennung . . . . .	49
5.8.3	Elektrochemischer Umsatz . . . . .	50
5.8.4	Medienversorgung . . . . .	51
5.9	Betriebsarten . . . . .	51
<b>6</b>	<b>Thermodynamische Analyse von SOFC-Systemen</b>	<b>53</b>
6.1	Thermodynamisches Modell . . . . .	53
6.1.1	Zielsetzung . . . . .	53
6.1.2	Annahmen . . . . .	53
6.1.3	Vorgehensweise und Verfahrensfießbild . . . . .	56
6.1.4	Thermodynamische Gleichgewichte der Brennstoffreformaten . . . . .	56
6.1.4.1	Brennstoffe . . . . .	56
6.1.4.2	Kohlenstoffbildungsgrenzen . . . . .	57
6.1.4.3	Reformatzusammensetzungen . . . . .	58
6.1.5	Idealer elektrischer Wirkungsgrad . . . . .	58
6.1.5.1	Elektrische Spannung . . . . .	58
6.1.5.2	Elektrischer Strom . . . . .	62
6.1.5.3	Elektrischer Wirkungsgrad . . . . .	63
6.1.5.4	Exkurs: Realer elektrischer Wirkungsgrad . . . . .	66
6.1.6	Prozesstechnische Beschreibung des Reformierbetriebes . . . . .	66
6.1.6.1	Verhältnis der chemischen Leistungen am Reformier . . . . .	66
6.1.6.2	Bilanz der thermischen Energie des Reformierbetriebes . . . . .	67
6.2	Darstellung und Auswertung der thermodynamischen Berechnungen . . . . .	68
6.2.1	Thermodynamische Gleichgewichte der Brennstoffreformaten . . . . .	68
6.2.2	Idealer elektrischer Wirkungsgrad . . . . .	71
6.2.3	Prozesstechnische Beschreibung des Reformierbetriebes . . . . .	73
6.3	Diskussion der thermodynamischen Analyse . . . . .	75
6.3.1	Einfluss der verfahrenstechnisch beeinflussbaren Parameter . . . . .	76
6.3.2	Zusammenfassung der thermodynamischen Analyse . . . . .	82

<b>7</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen am Brennstoff Biogas</b>	<b>85</b>
7.1	Biogaserzeugung . . . . .	85
7.2	Aufbereitung für SOFC . . . . .	86
7.3	Erste Systemgeneration (Biogas v1) . . . . .	88
7.3.1	Beschreibung der ersten Systemgeneration . . . . .	88
7.3.1.1	Prozessbeschreibung . . . . .	88
7.3.1.2	Konstruktive Umsetzung . . . . .	90
7.3.1.3	Verbesserungsmaßnahmen (Biogas v1.1) . . . . .	91
7.3.1.4	Labor- und Versuchsumgebung . . . . .	94
7.3.1.5	Fehlerbetrachtung . . . . .	94
7.3.2	Versuchsplanung . . . . .	95
7.3.3	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse Biogas v1 . . . . .	97
7.3.3.1	Analyse der Modulation der Eintrittsleistung . . . . .	97
7.3.3.2	Energiestromanalyse des Gesamtsystems . . . . .	102
7.3.3.3	Modellvalidierung . . . . .	103
7.4	Zweite Systemgeneration (Biogas v2) . . . . .	106
7.4.1	Beschreibung der zweiten Systemgeneration . . . . .	106
7.4.1.1	Prozessbeschreibung . . . . .	106
7.4.1.2	Definition der Entwicklungsziele . . . . .	108
7.4.1.3	Komponentenauslegung und konstruktive Umsetzung . . . . .	109
7.4.1.4	Labor- und Versuchsumgebung . . . . .	112
7.4.1.5	Fehlerbetrachtung . . . . .	113
7.4.2	Versuchsplanung . . . . .	113
7.4.2.1	Startbrenner . . . . .	114
7.4.2.2	Reformer . . . . .	114
7.4.2.3	System . . . . .	115
7.4.3	Darstellung und Diskussion der Komponentenversuchsergebnisse . . . . .	116
7.4.3.1	Startbrenner . . . . .	116
7.4.3.2	Reformer . . . . .	117
7.4.4	Darstellung der Ergebnisse Biogas v2 und abschließende Diskussion . . . . .	119
7.4.4.1	Zusammenfassung der experimentellen Untersuchungen . . . . .	122
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>125</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>A1</b>
A.1	Übersicht zum Stand der Entwicklung . . . . .	A1
A.2	Ergänzungen zur thermodynamischen Analyse . . . . .	A6
A.2.1	Beispielberechnung idealer elektrischer Wirkungsgrad . . . . .	A6
A.2.2	Ergänzende Abbildungen zur thermodynamischen Analyse . . . . .	A8
A.3	Ergänzungen zu den experimentellen Untersuchungen . . . . .	A14
A.3.1	Beschreibung der Anlagenperipherien Biogas v1 und Biogas v2 . . . . .	A14
A.3.2	Auslegungsdaten Biogas v1 . . . . .	A16
A.3.3	Beschreibung der Anlagenperipherie Biogas v1 . . . . .	A19
A.3.4	Bilddokumentation Biogas v1 . . . . .	A20
A.3.5	Dokumentation der Versuchsauswertung Biogas v1 . . . . .	A24
A.3.6	Ergänzende Abbildungen zur Versuchsauswertung Biogas v1 . . . . .	A28
A.3.7	Auslegungsdaten Biogas v2 . . . . .	A29
A.3.8	Ergänzungen zu den Komponentenversuchen Biogas v2 . . . . .	A32
A.3.9	Beschreibung der Anlagenperipherie Biogas v2 . . . . .	A33
A.3.10	Bilddokumentation Biogas v2 . . . . .	A34

*Inhaltsverzeichnis*

A.3.11 Dokumentation der Versuchsauswertung Biogas v2 . . . . . A37  
A.3.12 Ergänzende Abbildungen zur Versuchsauswertung Biogas v2 . . . . . A38

**B Literaturverzeichnis** **B1**

# Abbildungsverzeichnis

4.1	Teilschritte der heterogen katalysierten Reaktion . . . . .	26
5.1	Prozessschritte beim Einsatz von Kohlenwasserstoffen in SOFC-Systemen . . .	33
6.1	Darstellung der möglichen zusätzlichen Leistung im $U(X_{br})$ -Diagramm . . . .	54
6.2	Abhängigkeit der Funktion $U = f(X_{br})$ von der Luftzahl des elektrochemischen Brenngasumsatzes $\lambda_{ec}$ . . . . .	55
6.3	Prinzipielles Verfahrensfließbild für die Modellbildung . . . . .	56
6.4	Enthalpieströme und Wärmestrom am Reformer (stationär) . . . . .	67
6.5	Kohlenstoffbildungsgrenzen . . . . .	69
6.6	Kumulierte Stoffmengenanteile von $H_2$ und $CO$ im Reformat bei $\vartheta = 800\text{ }^\circ C$ .	70
6.7	Idealer el. Wirkungsgrad bei $\vartheta = 800\text{ }^\circ C$ mit $X_{br} = 0,8$ , $R = 0 \dots 1$ , kBR . . .	71
6.8	Idealer el. Wirkungsgrad bei $\vartheta = 800\text{ }^\circ C$ mit $X_{br} = 0,8$ , $R = 1$ , BR . . . . .	72
6.9	Verhältnis der chemischen Leistungen am Reformer bei $\vartheta = 800\text{ }^\circ C$ mit $R = 0$	73
6.10	Bilanz der thermischen Energie des Reformingschrittes bei $\vartheta = 800\text{ }^\circ C$ mit $X_{br} = 0,8$ , $R = 0 \dots 1$ . . . . .	75
6.11	Einfluss von $\vartheta$ und $S/C$ auf $\eta_{el,id}$ . . . . .	76
6.12	Einfluss von $\vartheta$ und $\lambda_{ref}$ auf $\eta_{el,id}$ . . . . .	77
6.13	Einfluss von $X_{br}$ und Brenngasreihenschaltung auf $\eta_{el,id}$ . . . . .	78
6.14	Einfluss von $R$ auf $\eta_{el,id}$ . . . . .	79
6.15	Idealer el. Wirkungsgrad bei $R_{min}$ und damit $\lambda_{ref} = S/C = 0$ . . . . .	80
6.16	Geringe interne Wärmenutzung (Diesel-POx) . . . . .	81
6.17	Intensive interne Wärmenutzung (Biogas-POx) . . . . .	82
7.1	Biogas v1.0: Vereinfachtes Verfahrensfließbild . . . . .	89
7.2	Biogas v1.1: Systemaufbau . . . . .	92
7.3	Biogas v1: Darstellung der Mess- und Ergebnisgrößen . . . . .	95
7.4	Biogas v1.1: Elektrischer Wirkungsgrad und elektrische Leistung . . . . .	98
7.5	Biogas v1.1: Temperatur Kathodenaustritt und Brennstoffumsatzgrad . . . . .	99
7.6	Biogas v1.1: Verhältnis chemischer Leistungen und Luftzahl am Reformer . . .	100
7.7	Biogas v1.1: Bilanz thermischer Energie und Austrittstemperatur Reformer . .	101
7.8	Biogas v1.1: Energieströme beim Nennbetrieb mit Biogas $P'_{ch} = 3\text{ kW}$ . . . . .	102
7.9	Biogas v1.1: Energieströme beim Nennbetrieb mit Methan $P'_{ch} = 3\text{ kW}$ . . . .	103
7.10	Biogas v1.1: Wirkungsgrad- und Stromdichtedifferenzen . . . . .	104
7.11	Biogas v1.1: Gemessene und berechnete elektrische Wirkungsgrade . . . . .	105
7.12	Biogas v2: Vereinfachtes Verfahrensfließbild . . . . .	107
7.13	Biogas v2: Schnittdarstellung . . . . .	109
7.14	Biogas v2: Betriebskennfeld Komponententest Startbrenner . . . . .	116
7.15	Biogas v2: Betriebskennfeld Komponententest Reformer . . . . .	118
7.16	Biogas v2: Inbetriebnahme und erste Betriebsstunden . . . . .	119
7.17	Biogas v2: Energieströme am analysierten Betriebspunkt . . . . .	120
7.18	Biogas v2: Variation der elektrischen Leistung . . . . .	121

## Abbildungsverzeichnis

A.1	Kumulierte Stoffmengenanteile von H <sub>2</sub> und CO im Reformat bei $\vartheta = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $X_{br} = 0,8$ , $R = 1$ . . . . .	A8
A.2	Idealer el. Wirkungsgrad bei $\vartheta = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $X_{br} = 0,95$ , $R = 0 \dots 1$ , kBR . . .	A8
A.3	Idealer el. Wirkungsgrad bei $\vartheta = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $X_{br} = 0,95$ , $R = 1$ , BR . . . . .	A9
A.4	Idealer el. Wirkungsgrad bei $\vartheta = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $X_{br} = 0,8$ , $R = 1$ , kBR . . . . .	A9
A.5	Relativer Unterschied $\eta_{el,id}(R = 0)$ und $\eta_{el,id}(R = 1)$ bei $\vartheta = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $X_{br} = 0,8$ , kBR . . . . .	A10
A.6	Verhältnis der chemischen Leistungen am Reformier bei $\vartheta = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $X_{br} = 0,8$ , $R = 1$ . . . . .	A10
A.7	Verhältnis der chemischen Leistungen am Reformier bei $\vartheta = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $X_{br} = 0,95$ , $R = 1$ . . . . .	A11
A.8	Systemenergieflussdiagramme für Partielle Oxidation bei $\vartheta = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $X_{br} = 0,8$ , $R = 0$ , kBR . . . . .	A12
A.9	Systemenergieflussdiagramme für Steam-Reforming bei $\vartheta = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $X_{br} = 0,8$ , $R = 0$ , kBR . . . . .	A13
A.10	Biogas v1.0: Gasaufbereitung für den Einsatz an der Biogasanlage . . . . .	A20
A.11	Biogas v1.1: Einlasskonus Start- und Nachbrenner mit Gemischbildung . . . . .	A20
A.12	Biogas v1.1: Innenansicht Systemhotbox Biogas v1.1 . . . . .	A21
A.13	Biogas v1.0: Schweißnahttriss am Start- und Nachbrenner . . . . .	A21
A.14	Biogas v1.1: Schweißnahttrisse am Wärmeübertrager Kathodengasstrom . . . . .	A22
A.15	Biogas v1.0: Laborcontainer bei der Aufstellung auf der Kläranlage Roßwein . . . . .	A22
A.16	Biogas v1.0: Innenansicht Laborcontainer kurz vor Fertigstellung . . . . .	A23
A.17	Biogas v1: Förderungshinweis . . . . .	A23
A.18	Biogas v1.1: Darstellung der globalen Energiebilanz . . . . .	A24
A.19	Biogas v1.1: Bilanzierung des Nennbetriebes – Wärmeübertrager . . . . .	A24
A.20	Biogas v1.1: Bilanzierung des Nennbetriebes – Reformier . . . . .	A25
A.21	Biogas v1.1: Bilanzierung des Nennbetriebes – Stacks . . . . .	A26
A.22	Biogas v1.1: Bilanzierung des Nennbetriebes – Nachbrenner . . . . .	A27
A.23	Biogas v1.1: Bilanzierung des Nennbetriebes – Zusammenfassung . . . . .	A27
A.24	Biogas v1.1: Gesamtwirkungsgrad und thermischer Wirkungsgrad . . . . .	A28
A.25	Biogas v1.1: Gemessene und ideale Spannung der Stacks vor Systemeinsetzung . . . . .	A28
A.26	Biogas v1.1: Abweichungen idealer und realer elektrischer Wirkungsgrad . . . . .	A29
A.27	Biogas v2: Seitenansicht und Draufsicht des Gerätes Biogas v2 . . . . .	A34
A.28	Biogas v2: Brennteststand Startbrennerversuche . . . . .	A35
A.29	Biogas v2: Teststandsstartbrenner in offener, unbefüllter Hotbox . . . . .	A35
A.30	Biogas v2: Konstruktionsdarstellung des Teststandsreformers . . . . .	A36
A.31	Biogas v2: Stackteststand mit eingebautem Reformier . . . . .	A36
A.32	Biogas v2: Bilanzierung am analysierten Betriebspunkt . . . . .	A37
A.33	Biogas v2: Temperaturverteilung im Komponentenversuch Startbrenner . . . . .	A38
A.34	Biogas v2: Reformiercharakterisierung Teillast . . . . .	A39
A.35	Biogas v2: Reformiercharakterisierung Nennlast . . . . .	A39
A.36	Biogas v2: Reformierkatalysator . . . . .	A40

# Tabellenverzeichnis

2.1	Kurzübersicht Stand der Entwicklung von SOFC-Systemen und Wettbewerbstechnologien . . . . .	5
2.2	Derzeit verfügbare Brennstoffe . . . . .	5
4.2	Energiedefinitionen . . . . .	17
4.3	Energiesummendefinitionen . . . . .	18
6.1	Für die Analyse betrachtete Brennstoffe sowie H <sub>2</sub> und CO . . . . .	57
6.2	Element-Spezies-Matrix für die elektrochemische Reaktion von H <sub>2</sub> und CO . . . . .	59
6.3	Ladungszahl $\tau$ für die betrachteten Brennstoffe . . . . .	63
6.4	Größen mit möglichem Einfluss auf die Rezirkulationswirkung . . . . .	80
7.1	Hauptbestandteile von aus Nachwachsenden Rohstoffen und/oder Wirtschaftsdünger mikrobiologisch erzeugtem Biogas . . . . .	86
7.2	Typische Massenkonzentrationen und deren Schwankungsbreite von Biogaskontaminanten . . . . .	87
7.3	Biogas v1: Grenzabweichungen ausgewählter Mess- und Ergebnisgrößen . . . . .	95
7.4	Biogas v2: Mess- und Ergebnisgrößen am analysierten Betriebspunkt . . . . .	120
7.5	Biogas v2: Technische Spezifikation . . . . .	122
A.1	Gesamtübersicht Stand der Entwicklung von SOFC-Systemen und Wettbewerbstechnologien . . . . .	A6
A.2	Mit FactSage berechnete Stoffmengenanteile $x''_{ref,i} = x'_{an,i}$ von Biogasreformat bei $\vartheta_{ref} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $\lambda_{ref} = 0,1$ . . . . .	A6
A.3	Werte der für die Berechnung benötigten Größen $\Delta_r g_{H_2-Ox}^0$ und $K_{wgs}$ . . . . .	A7
A.4	Gleichgewichtsstoffmengenanteile $x_i^*$ , Nernstsche Spannungen $U^*$ , $\bar{U}$ und Wirkungsgrad $\eta_{el,id}$ . . . . .	A7
A.5	Biogas v1&2: Messtechnische Eigenschaften der Biogas-Eintrittsanalytik . . . . .	A15
A.6	Biogas v1&2: Messtechnische Eigenschaften der Abgasgasanalytik . . . . .	A16
A.7	Biogas v2: Für die Startbrennerversuche verwendete MFCs . . . . .	A32
A.8	Biogas v2: Für die Reformerversuche verwendete MFCs . . . . .	A32
A.9	Biogas v2: Messtechnische Eigenschaften der Reformertest-Gasanalytik . . . . .	A32



# Formelzeichen und Abkürzungen

## Lateinische Formelbuchstaben

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
$a$	Beschleunigung	$dv/dt$	$m/s^2$
$A$	Fläche	$\iint dx dy$	$m^2$
$A$	Freie Energie	$U - TS$	$J$
$c_i$	Stoffmengenkonzentration der Komponente $i$	$n_i/V$	$mol/m^3$
$c_{v,i}(T)$	molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen der Komponente $i$	$\left[ \frac{\partial(U_i/n_i)}{\partial T} \right]_V$	$J/(mol K)$
$c_{v,i} _{T_1}^{T_2}$	mittlere molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen der Komponente $i$	$\frac{\int_{T_1}^{T_2} c_{v,i}(T) dT}{T_2 - T_1}$	$J/(mol K)$
$c_{p,i}(T)$	molare Wärmekapazität bei konstantem Druck der Komponente $i$	$\left[ \frac{\partial(H_i/n_i)}{\partial T} \right]_p$	$J/(mol K)$
$c_{p,i} _{T_1}^{T_2}$	mittlere molare Wärmekapazität bei konstantem Druck der Komponente $i$	$\frac{\int_{T_1}^{T_2} c_{p,i}(T) dT}{T_2 - T_1}$	$J/(mol K)$
$d$	Durchmesser	Basisgröße	$m$
$E$	Energie	s. Tab. 4.2 und 4.3	$J$
$\vec{E}$	elektrisches Feld	$\vec{F}/Q$	$V/m$
$f$	Frequenz	$1/t_p$	$1/s$
$\vec{F}$	Kraft	$m \vec{a}$	$N$
$f_i$	Fugazität der Komponente $i$	$f_{k,i} p$	$N/m^2$
$f_{k,i}$	Fugazitätskoeffizient der Komponente $i$	$f_i/p$	1
$G$	Freie Enthalpie	$H - TS$	$J$
$\Delta_r g^0$	molare Freie Standardreaktionsenthalpie	$\sum_i \nu_i g_i^0$	$J/mol$
$GHSV$	Raumgeschwindigkeit	$V_n \Phi' / V_{fR}$	$1/h$

Formelzeichen und Abkürzungen

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
$H$	Enthalpie	$U + pV$	$J$
$\Delta_r h^0$	molare Standardreaktionsenthalpie	$\sum_i \nu_i h_{b,i}^0$ Abschnitt 4.2.4	$J/mol$
$I$	elektrischer Strom	Basisgröße	$A$
$J$	Trägheitsmoment	$\sum_i m_i r_{i,\perp}^2$	$kg\ m^2$
$k$	Federkonstante	$F/\Delta l$	$kg/s^2$
$K$	Gleichgewichtskonstante	$\prod_i f_{i,GG}^{\nu_i}$	1
$l$	Länge	Basisgröße	$m$
$m$	Masse	Basisgröße	$kg$
$M$	Menge		$[M]$
$M_i$	Molare Masse	$m_i/n_i$	$g/mol$
$n$	Stoffmenge	Basisgröße	$mol$
$n(f)$	spektrale Verteilung der Photonen	$dN/df$	$s$
$N$	Teilchenzahl		1
$O/C$	Sauerstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis	${}^n\Phi'_O / {}^n\Phi'_C$	1
$p$	Druck	$ \vec{F}_\perp /A$	$N/m^2$
$p_i$	Partialdruck	$\sum_i p_i = p_\Sigma$	$N/m^2$
$P$	Leistung	$dE/dt$	$W$
$Q$	Wärme	$\Delta U_\Psi - \Delta H_\Phi - W_V$	$J$
$Q$	Reaktionsquotient	$\prod_i f_i^{\nu_i}$	1
$Q$	elektrische Ladung	$I \Delta t$	$A\ s$
$R$	elektrischer Widerstand	$U/I$	$\Omega$
$R$	Rezirkulationsverhältnis	s. Gl. 6.39 und Abb. 6.3	$10^{-6} \frac{mol/s}{W}$
$S$	Entropie	s. Gl. 4.41	$J/K$
$S/C$	Wasser-zu-Kohlenstoff-Verhältnis	${}^n\Phi'_{H_2O} / {}^n\Phi'_C$	
$t$	Zeit	Basisgröße	$s$
$T$	Temperatur	Basisgröße	$K$

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
$\bar{t}_v$	mittlere Verweilzeit	$V_{fR}/V\Phi''(T)$	$s$
$U$	innere Energie	$E_{th} + E_{cp}$	$J$
$U$	elektrische Spannung	$\int \vec{E} d\vec{l}$	$V$
$v$	Geschwindigkeit	$dl/dt$	$m/s$
$V$	Volumen	$\iiint dx dy dz$	$m^3$
$W$	Arbeit	$\int \vec{F}_A(l) d\vec{l}$	$J$
$x_i$	Stoffmengenanteil	$n_i/n_\Sigma$	1
$X$	beliebige Größe		$[X]$
$X_i$	Umsatzgrad (kontinuierliche Betriebsführung)	$ {}^n\Theta_i /{}^n\Phi'_i$	1

## Griechische Formelbuchstaben

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
$\beta_i$	Bildungsgrad	${}^n\Theta_i/{}^n\Theta_{i,max}$	1
$\epsilon$	Potentialtiefe des Lennard-Jones-Potentials		$J$
$\Phi$	Transportstrom der Menge $M$	$dM_\Phi/dt$	$[M]/s$
$\phi_i$	flächenbezogener Transportstrom der Komponente $i$	$\partial\Phi_i/\partial A$	$[M]/(m^2 s)$
$\varphi$	Rotationswinkel	BG	$rad$
$\gamma$	Oberflächenspannung	$(\partial G/\partial A)_{T,p,n}$	$J/m^2$
$\eta$	Wirkungsgrad	Nutzen / Aufwand	1
$\lambda$	Luftzahl	${}^n\Phi'_{O_2}/{}^n\Phi'_{O_2,stöch}$	1
$\nu_i$	stöchiometrischer Koeffizient der an einer Reaktion beteiligten Komponente $i$		1
$\Theta$	Wandlungsstrom der Menge $M$	$dM_\Theta/dt$	$[M]/s$
$\theta_{V,i}; \theta_{A,i}$	flächen- bzw. volumenbezogene Komponentenwandlungsgeschwindigkeit der Komponente $i$	$\partial\Theta_i/\partial A;$ $\partial\Theta_i/\partial V$	$[M]/(m^2 s);$ $[M]/(m^3 s)$

## Formelzeichen und Abkürzungen

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
$\theta_V; \theta_A$	flächen- bzw. volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	$\partial\Theta_i/(\nu_i \partial A);$ $\partial\Theta_i/(\nu_i \partial V)$	$[M]/(m^2 s);$ $[M]/(m^3 s)$
$\theta$	normierter Wärmestrom eines Prozesses	$\dot{Q}/P'_{ch}$	1
$\vartheta$	Temperatur	BG	$^{\circ}C$
$\chi$	Verhältnis der chemischen Leistungen an Aus- und Eintritt eines Prozesses	$P''_{ch}/P'_{ch}$	1
$\rho_i$	spezifischer Widerstand für die Teilchenart $i$	$R_i A/l$	$\Omega m$
$\sigma$	Nullstellenabstand des Lennard-Jones-Potentials		$m$
$\tau$	Ladungszahl eines Brennstoffes	$\dot{n}_{e-}/\dot{n}_{br}$	1
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit	$d\varphi/dt$	$rad/s$
$\Psi$	Speicherstrom der Menge $M$	$dM_{\Psi}/dt$	$[M]/s$
$\psi_i$	volumenbezogen gespeicherte Menge $M$ der Komponente $i$	$\partial M_i/\partial V$	$[M]/m^3$

## Konstanten

Symbol	Bezeichnung	Zahlenwert	Einheit
$h$	Plancksches Wirkungsquantum	$6,62608 \cdot 10^{-34}$	$J s$
$c$	Lichtgeschwindigkeit	299.792.458	$m/s$
$F$	Faraday-Konstante	96.485	$A s/mol$
$R$	allgemeine Gaskonstante	8,31451	$J/(mol K)$

[Atkins, 2001]

## Indizes

Symbol	Bedeutung	Symbol	Bedeutung
<b>tiefgestellt rechts</b>		<b>tiefgestellt rechts</b>	
<i>a</i>	Außen	<i>p</i>	Periode
<i>an</i>	Anode	<i>pot</i>	potentiell
<i>b</i>	Bildung	<i>r</i>	Reaktion
<i>be</i>	Betrieb	<i>real</i>	real
<i>bio</i>	Biogas	<i>ref</i>	Reforming
<i>br</i>	Brennstoff	<i>rot</i>	rotatorisch
<i>bru</i>	Brutto	<i>sb</i>	Startbrenner
<i>ch</i>	chemisch	<i>stöch</i>	stöchiometrisch
<i>cp</i>	chemisch-physikalisch	<i>th</i>	thermisch
<i>ec</i>	elektrochemisch	<i>tr</i>	translatorisch
<i>el</i>	elektrisch	<i>umg</i>	Umgebung, Raum
<i>ext</i>	extern	<i>wgs</i>	Wassergas-Shift-Reaktion
<i>F</i>	Feder	<i>W</i>	Wechselwirkung
<i>f</i>	Möglicher Messwertfehler	<i>x, y, z</i>	Ortskoordinate, Laufindex
<i>ges</i>	Gesamt	$\gamma$	Oberfläche
<i>i, j, k</i>	Komponente, Laufindex	$\perp$	senkrecht
<i>id</i>	ideal	Zustands- größe	Größe wird konstant gehalten
<i>ion</i>	ionisch	<b>hochgestellt rechts</b>	
<i>ka</i>	Kathode	'	am Eintritt
<i>kin</i>	kinetisch	"	am Austritt
<i>L</i>	Licht	*	an dieser Stelle
<i>max</i>	maximal	0	Standard
<i>mech</i>	mechanisch	<b>hochgestellt links</b>	
<i>min</i>	minimal	<i>M</i>	Flussgröße der Mengengart <i>M</i>
<i>n</i>	Norm	<b>über dem Symbol</b>	
<i>net</i>	Netto	$\dot{M}$	$dM/dt$
<i>ox</i>	H <sub>2</sub> -Oxidation	$\bar{M}$	arithmetisches Mittel von <i>M</i>

## Abkürzungen

Abk.	Bedeutung	Abk.	Bedeutung
AFC	Alkalische Brennstoffzelle (engl.: alkaline fuel cell)	LPG	Flüssiggas (engl.: liquefied petroleum gas)
APU	Bordstromversorgung (engl.: auxiliary power unit)	MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (engl.: molten carbonate fuel cell)
ATR	Autotherme Reformierung (engl.: autothermal reforming)	MEA	Membran-Elektroden-Einheit (engl.: membrane electrode assembly)
BoP	Anlagenperipherie (engl.: balance of plant)	MFC	Massendurchflussregler (engl.: mass flow controller)
CFD	Numerische Strömungsmechanik (engl.: computational fluid dynamics)	MSR	Mess-, Steuer- und Regelungstechnik
DMFC	Direktmethanol-Brennstoffzelle (engl.: direct methanol fuel cell)	mtS	mobile, tragbare Stromerzeugung
DR	trockene CO <sub>2</sub> -Reformierung (engl.: dry CO <sub>2</sub> reforming)	OSR	Oxidative Dampfreformierung (engl.: oxidative steam reforming)
dsS	dezentrale, stationäre Stromerzeugung	PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle (engl.: phosphoric acid fuel cell)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: energy dispersive x-ray spectroscopy)	PEMFC	Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl.: proton exchange membrane fuel cell)
FCA	engl.: fuel cell assembly	PFD	Verfahrensfließbild (engl.: process flow diagram)
GG	Gleichgewicht	POx	Partielle Oxidation
(k)BR	(keine) Brenngasreihenschaltung	P&ID (PnID)	Rohrleitungs- und Instrumentierungsfließbild (engl.: piping and instrumentation diagram)
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung	SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle (engl.: solid oxide fuel cell)

<b>Abk.</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Abk.</b>	<b>Bedeutung</b>
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung	vMB	vom Messbereichsendwert
SR	Dampfreformierung (engl.: steam reforming)	vMW	vom Meswert
SSC	segmentierte, in Reihe geschaltete Zelle (engl.: segmented-in-series cell)		
<b>im Verfahrensfließbild</b>			
ER	Messung einer elektrischen Größe	PDR	Differenzdruckmessung
FIA	Durchflussanzeige mit Störungsmeldung	PR	Druckmessung
FR	Durchflussmessung	QR	Messung einer Qualitätsgröße
FRC	Durchflussmessung und selbsttätige Regelung	TR	Temperaturmessung
FS	Durchflusssteuerung		



# 1 Einleitung

Die Menschheit sieht sich in den letzten Jahrzehnten einer immer stärker werdenden Verknappung der weltweiten Energiereserven gegenüber. Die Bereitstellung elektrischer Energie fußt zu über 50 % auf fossilen Primärenergieträgern [UBA, 2011]. Damit wird die Entwicklung effizienterer Energiewandlungstechnologien, zur Bereitstellung von elektrischem Strom oder elektrischem Strom und Wärme, zur Notwendigkeit. Alte, wenig effiziente Anlagen können ersetzt, bei Neuinstallationen effiziente Technologien direkt zum Einsatz gebracht werden. Vorzugsweise sind Technologien von Interesse, die für eine Kopplung mit erneuerbaren Energien gut geeignet sind. Die Brennstoffzellentechnologie und insbesondere Festoxid-Brennstoffzellen (engl.: solid oxide fuel cell, SOFC) bieten die Chance dazu.

Die vorliegende Arbeit soll hier einen Beitrag leisten. Das grundsätzliche verfahrenstechnische Verständnis des Einsatzes der SOFC-Technologie in Systemen soll gestärkt werden. Die möglichen SOFC-Systemkonzepte sollen, den Einsatz derzeit verfügbarer Brennstoffe berücksichtigend, erklärt und bewertet werden, um Systementwicklern und -operatoren die Potentiale und Möglichkeiten der SOFC-Technologie aufzuzeigen. Dazu wird ein thermodynamisches Systemmodell aufgestellt. Ein Abgleich mit Messdaten betriebener Systeme dient der Modellvalidierung und der Analyse realen Systemverhaltens.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt.

- Der Stand der Entwicklung von SOFC-Systemen und Wettbewerbstechnologien sowie der Forschung im Bereich der SOFC-Systemanalysen wird untersucht und dargestellt.
- Motivation und Zielsetzung werden daraus abgeleitet.
- Die für die Untersuchungen notwendigen Grundlagen werden eingeführt.
- Die für SOFC-Systeme erforderlichen Prozessschritte und Komponenten werden behandelt, die möglichen Systemkonzepte abgeleitet und diskutiert.
- Für die theoretischen Untersuchungen wird ein Modell aufgestellt und für die Analyse von Systemen angewendet.
- In den experimentellen Untersuchungen werden reale Systeme aufgebaut, ihr Betrieb analysiert und das aufgestellte Modell validiert.



## 2 Stand von Entwicklung und Forschung

Die Erfindung und erste Beschreibung von Brennstoffzellen kann man auf den deutsch-schweizerischen Chemiker Christian Friedrich Schönbein und den britischen Naturwissenschaftler William Robert Grove ab dem Jahr 1838 zurückführen. Erforschung und Entwicklung wurden in den 1960er Jahren im Rahmen der bemannten Raumfahrt wieder ernsthaft aufgegriffen. Seit Mitte der 1990er Jahre wird der Bereich Brennstoffzellensysteme intensiv bearbeitet.

Um zu bewerten, in welcher Weise im Fachgebiet der Brennstoffzellensysteme Beiträge geleistet werden können, wird zunächst der Entwicklungsstand von SOFC-Systemen und möglichen Wettbewerbstechnologien aufgezeigt und der Forschungsstand der SOFC-Systemanalysen wiedergegeben.

### 2.1 Stand der Entwicklung von SOFC-Systemen und Wettbewerbstechnologien

#### 2.1.1 Anwendungs- und Größenklassifikation

Die Anforderungen an SOFC-Systeme und deren Wettbewerbstechnologien sind stark von Anwendung und Größe abhängig.

Alle in dieser Arbeit behandelten Anlagen können chemische Energie in elektrische und thermische wandeln. Wird nur elektrische Energie zur Nutzung bereitgestellt, werden die Anlagen Stromerzeugungsanlagen genannt. Wird zusätzlich noch thermische Energie zur Nutzung bereitgestellt, werden die Anlagen KWK-Anlagen (Kraft-Wärme-Kopplung) genannt. Weiter kann unterschieden werden, ob es sich um stationäre oder mobile Anlagen handelt. Mobile lassen sich weiter in tragbare und nicht tragbare Anlagen gliedern. Die Kombination von Anwendung und bereitgestellter elektrischer und thermischer Leistung lässt viele verschiedene anwender- und marktnahe Klassifikationen zu. Beachtung finden sollten die Klassifikationen, die durch Industrieunternehmen und deren Verbände vorgenommen werden, da jene die Markteinführung und langfristig die Herstellung ausführen werden (siehe Anhang Seiten B13 f.: IBZ, NOW, DWV, FuelCellEurope, FCH-JU, VDMA Brennstoffzellen). Kurz- und mittelfristig sind SOFC im Größenbereich von einigen Watt bis hin zu einigen hundert Kilowatt elektrischer Leistung einsetzbar [Brand, 2006] [Schiel, 2006].

### 2.1.2 Technologien für Stromerzeugungs- und KWK-Systeme

Die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit zielen auf SOFC als Stromerzeugungs- und KWK-Systeme. Für dieses konkrete Anwendungsgebiet liegt der Leistungsbereich ungefähr zwischen hundert Watt und einigen hundert Kilowatt [Onovwiona, 2006] [Zweck, 2010]. Die untere Leistungsgrenze liegt in der notwendigen Isolation begründet. Da SOFCs bei sehr hohen Temperaturen betrieben werden, existiert eine Mindestisolationdicke, die die Technologie für sehr kleine Leistungen unattraktiv macht. Die obere Leistungsgrenze ist eine aktuell angenommene. Sobald die Technologie den Marktreifegrad erreicht hat, sich eine Industrie darum bilden konnte und SOFC-Systeme in großen Stückzahlen produziert werden können, sind elektrische Leistungen weit jenseits der Megawattgrenze denkbar.

Im folgenden schließt sich eine Minimalbeschreibung der derzeit einsetzbaren Technologien für Stromerzeugungs- und KWK-Systeme an, und der durch die agierenden Firmen und Institute erreichte Stand der Entwicklung wird wiedergegeben. Die Brennstoffzellentypen Phosphorsäure-Brennstoffzelle (engl.: phosphoric acid fuel cell, PAFC) und Alkalische Brennstoffzelle (engl.: alkaline fuel cell, AFC) werden in dieser Arbeit nicht behandelt, da es bei PAFC keine neuen Bestrebungen und bei AFC gar keine zur Kommerzialisierung<sup>1</sup> gibt.

**Wärme- und Verbrennungskraftanlagen** In sog. Wärme- und Verbrennungskraftanlagen (auch: Wärme- und Verbrennungskraftmaschinen) wird zugeführte thermische Energie in mechanische Energie gewandelt. Wird die thermische Energie innerhalb der Anlage durch Wandlung aus chemischer bereitgestellt, werden die Anlagen Verbrennungskraftanlagen (auch: Verbrennungskraftmaschinen) genannt.

**Nutzenergien** Die Nutzenergien von Stromerzeugungs- und KWK-Systemen sind elektrische und thermische Energie. Durch alle folgend beschriebenen Technologien wird thermische Energie bereitgestellt, die über Wärmeübertrager an Verbraucher abgegeben werden kann. Einige der Technologien stellen direkt elektrische Energie bereit, andere zunächst mechanische, die durch Generatoren in elektrische gewandelt werden muss.

**Übersicht** Zusammenfassend liefert die Tabelle 2.1 eine Kurzübersicht der aufgeführten Technologien, ihren Anwendungsbereichen (mtS: mobile, tragbare Stromerzeugung, APU: Bordstromversorgung, FA: Fahrzeugantrieb, dsS: dezentrale, stationäre Stromerzeugung, KWK: Kraft-Wärme-Kopplung), dem vorherrschenden Reifegrad der Technologie (F: Forschung, E: Entwicklung, M: Marktverfügbarkeit) sowie der Leistungs- und Wirkungsgradbereiche. Tabelle A.1 liefert ohne Gewähr für Vollständigkeit eine Gesamtübersicht und ist im Anhang zu finden. Technologien, die bereits seit vielen Jahren Produktreife besitzen, werden übersichtshalber exemplarisch aufgeführt.

---

<sup>1</sup>Kommerziell sind PAFC als KWK-Anlagen von UTC Power mit  $P_{el} \cong 400 \text{ kW}$ , von Onsi mit  $P_{el} \cong 200 \text{ kW}$  und von Fuji Electric mit  $P_{el} \cong 100 \text{ kW}$  verfügbar.

## 2.1 Stand der Entwicklung von SOFC-Systemen und Wettbewerbstechnologien

Technologie	Anwendung	Status	$P_{el}/kW$	$\eta_{el}$
Verbr.motor	mtS, FA, dsS, KWK	E-M	1-2000	0,1-0,43
Stirlingmotor	KWK	E-M	1-10	0,1-0,25
Dampfmotor	KWK	E-M	2	0,16
Gasturbine	APU, FA, dsS, KWK	E-M	30-120	0,25-0,3
PEMFC	mtS, APU, FA, KWK	F-M	0,1-150	0,15-0,53
DMFC	mtS, APU, FA	F-M	0,025-0,25	0,23
MCFC	KWK	F-E	300-3000	0,3-0,47
SOFC	mtS, APU, dsS, KWK	F-E	0,05-500	0,15-0,6

Tabelle 2.1: Kurzübersicht Stand der Entwicklung

mtS: mob., tragb. Stromerzeugung, APU: Bordstromversorgung, FA: Fahrzeugantrieb, dsS: dez., stat. Stromerzeugung, KWK: Kraft-Wärme-Kopplung  
 Status: F Forschung, E Entwicklung, M Marktverfügbarkeit

**Verfügbare Brennstoffe** Die derzeit verfügbaren und einsetzbaren Brennstoffe sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

Brennstoff	Hauptbestandteile
Erdgas, LNG	$CH_4$ , $C_3H_8$ , $N_2$
Flüssiggas, LPG	$C_3H_8$ , $C_4H_{10}$
Biogas	$CH_4$ , $CO_2$
Klärgas	$CH_4$ , $CO_2$
Deponiegas	$CH_4$ , $CO_2$
Grubengas	$CH_4$ , $CO_2$ , $O_2$ , $N_2$
Pyrolysegas	$CO$ , $C_xH_y$ , $N_2$ , $H_2$ , $CO_2$
Wasserstoff	$H_2$
Methanol	$CH_3OH$
Ethanol	$C_2H_5OH$
Benzin	$C_{4-11}H_i$
Diesel, Kerosin, leichtes Heizöl	$C_{8-13}H_j$
Pflanzenöl	Triglyceride
schweres Heizöl	$C_{20-70}H_k$
Kohle	$C$ , Asche, Flüchtige, $H_2O$
Holzpellets	Cellulose, Lignin

Tabelle 2.2: Derzeit verfügbare Brennstoffe

### 2.1.2.1 Verbrennungsmotor

Der Verbrennungsmotor ist eine Verbrennungskraftanlage, in deren Brennraum chemische Energie durch Verbrennung zunächst in thermische gewandelt wird. Die starke Ausdehnung der Verbrennungsabgase wird genutzt, um einen Kolben zu bewegen. So wird die thermische Energie in mechanische gewandelt.

Der Verbrennungsmotor ist eine seit langer Zeit im Markt etablierte Technologie. Die Haupteinsatzgebiete sind der Antrieb von Automobilen und von Geräten, die kei-

## 2 Stand von Entwicklung und Forschung

nen Zugang zu einem elektrischen Stromnetz haben oder unabhängig davon betrieben werden sollen. Stromerzeugungs- und KWK-Systeme werden im Leistungsbereich  $P_{el} = 0,5 \dots 2000 \text{ kW}$  angeboten und erreichen einen elektrischen Wirkungsgrad von  $\eta_{el} = 0,1 \dots 0,43$  und im Falle von KWK einen Gesamtwirkungsgrad<sup>2</sup> von  $\eta_{ges} = 0,8 \dots 1,05$ . Während KWK-Anlagen mit Leistungen  $P_{el} > 10 \text{ kW}$  und reine Stromerzeuger von einer Vielzahl von Herstellern angeboten werden, sind KWK-Anlagen mit  $P_{el} < 10 \text{ kW}$  ein neuer Produktbereich für die Hausenergieversorgung, der auch mit  $\mu$ KWK oder mikroKWK bezeichnet wird. Hier sind Anlagen von etlichen Anbietern wie Giese, Kirsch, Vaillant in Kooperation mit Honda und dem Pionier Senertec verfügbar. Die für diese Technologie nutzbaren Brennstoffe sind alle derzeit verfügbaren gasförmigen und flüssigen.

### 2.1.2.2 Stirlingmotor bzw. Heißgasmotor

Der Stirling- bzw. Heißgasmotor ist eine Wärmekraftanlage, in der ein Arbeitsgas in einem geschlossenen System einen Kreisprozess durchläuft. Durch externe Wärmezufuhr bei hoher und Wärmeabfuhr bei niedriger Temperatur wird thermische Energie in mechanische gewandelt.

Aufgrund des niedrigen erreichten mechanischen und damit auch elektrischen Wirkungsgrades wird der Stirlingmotor kaum kommerziell verwendet. Erst die aktuelle Anwendung  $\mu$ KWK führte zu dessen Einsatz. Diese Technologie erreicht derzeit Marktreife. Stirlingmotoren erreichen einen elektrischen Wirkungsgrad von  $\eta_{el} = 0,1 \dots 0,25$  und einen Gesamtwirkungsgrad von  $\eta_{ges} = 0,8 \dots 0,95$ . Besonders erwähnenswert sind die Pionierunternehmen Sunmachine GmbH, die ein Stirling- $\mu$ KWK mit Holzpelletfeuerung anbot und im Jahr 2010 Insolvenz anmeldete, und die Microgen Engine Corporation, deren Stirlingmotor in mehreren  $\mu$ KWK-Produkten, z.B. der Firmen De Dietrich Remeha, Senertec, Vaillant und Viessmann, zum Einsatz kommt. Als Brennstoffe werden hauptsächlich Erdgas und Flüssiggas verwendet, grundsätzlich nutzbar sind alle verfügbaren.

### 2.1.2.3 Dampfmotor

Der Dampfmotor ist eine Wärmekraftanlage, in der in (Wasser-)dampf enthaltene thermische und physikalische Energie durch Abkühlung und Kondensation die Bewegung eines Kolbens verursacht und damit in mechanische Energie gewandelt wird.

Auch der Dampfmotor erreicht nur einen sehr geringen mechanischen und damit elektrischen Wirkungsgrad und findet daher kaum kommerzielle Verwendung. Innerhalb der  $\mu$ KWK gibt es einzelne Bestrebungen, Dampfmotoren zu benutzen. Die Firma OTAG bietet im Bereich  $P_{el} \cong 1 \text{ kW}$  ein Gerät mit einem elektrischen Wirkungsgrad von  $\eta_{el} \cong 0,16$  und einem Gesamtwirkungsgrad von  $\eta_{ges} \cong 0,96$  an. Als Brennstoffe werden hauptsächlich Erdgas und Flüssiggas verwendet, grundsätzlich nutzbar sind alle verfügbaren.

---

<sup>2</sup>zu einem Wirkungsgrad  $\eta > 1$  siehe Abschnitt 4.7.11

#### 2.1.2.4 Gasturbine

Die Gasturbine ist eine Verbrennungskraftanlage, in der ein Verdichter, eine Brennkammer und ein Expander hintereinandergeschaltet sind. Nach der Verdichtung des Oxidationsmittels (i.d.R. Luftsauerstoff) wird in der Brennkammer chemische Energie in Form von Brennstoff zugeführt und dort durch Verbrennung in thermische gewandelt, um schließlich im Expander in mechanische gewandelt zu werden.

Gasturbinen sind eine im Kraftwerksbereich etablierte Technologie. Gasturbinen mit in ihrem Gebiet kleinen Leistungen von  $P_{el} = 30 \dots 120 \text{ kW}$  sind seit wenigen Jahren auch produktreif und erreichen dort einen elektrischen Wirkungsgrad von  $\eta_{el} = 0,25 \dots 0,30$  und einen Gesamtwirkungsgrad von  $\eta_{ges} = 0,75 \dots 0,91$ . Erwähnenswert hier sind die Unternehmen Capstone, Elliot/Bowman und Turbec, deren Anlagen mit Erdgas, Flüssiggas, Biogas und Diesel laufen.

#### 2.1.2.5 PEMFC

Die Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl.: proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) ist eine galvanische Zelle, in der im Brennstoff enthaltene chemische Energie direkt in elektrische und thermische gewandelt wird. Dazu sind der Brennstoff Wasserstoff und das Oxidationsmittel (i.d.R. Luftsauerstoff) durch einen Wasserstoffionen (Protonen) leitenden Elektrolyten voneinander getrennt. Auf der Anodenseite wird Wasserstoff zu Wasserstoffionen und Elektronen oxidiert. Während die Wasserstoffionen durch den Elektrolyten zur Kathode geleitet werden, können die Elektronen nur über einen externen Stromkreis zur Kathode fließen. Auf diesem Weg verrichten sie elektrische Arbeit. Auf der Kathodenseite reduzieren die Elektronen den Sauerstoff zu Sauerstoffionen, die mit den Wasserstoffionen zum Reaktionsprodukt Wasser reagieren. Die PEMFC ist eine Niedertemperatur-Brennstoffzelle ( $\vartheta = 50 \dots 160 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Mit reinem Wasserstoff gespeiste Geräte der PEMFC-Technologie befinden sich derzeit in der Phase der Markteinführung. Dies gilt für mobile Anwendungen, wie Freizeit und Camping (und militärische Anwendungen) und Sonderfahrzeuge. Der kommerzielle Einsatz in Automobilen ist derzeit für das Jahr 2014 angekündigt, und Daimler, Honda, Nissan und Toyota betreiben etliche hundert Testfahrzeuge. Mit verfügbaren konventionellen Kraftstoffen gespeiste PEMFC-Anlagen befinden in der Phase der ersten Markteinführung bzw. teilweise noch im Feldtest. Hierbei handelt es sich insbesondere um  $\mu\text{KWK}$ -Anlagen. Der Leistungsbereich erstreckt sich über  $P_{el} = 0,3 \dots 120 \text{ kW}$ . Je nach eingesetztem Brennstoff erreichen PEMFC-Anlagen einen elektrischen Wirkungsgrad von  $\eta_{el} = 0,15 \dots 0,53$  und einen Gesamtwirkungsgrad von  $\eta_{ges} \cong 0,85$ .

Heliocentris vertreibt ein mobiles, tragbares Gerät, das mit reinem Wasserstoff betrieben wird und Brennstoffzellen von PEMFC-Pionier Ballard verwendet. Proton Motor Fuel Cell setzen PEMFC bereits für Sonderfahrzeuge ein, Plug Power für  $\mu\text{KWK}$ -Anlagen. In dieser Sparte betreiben Baxi Innotec und RBZ Anlagen im Feldtest. Erstere nehmen am Callux-Feldtest teil [Callux]. Die japanischen Konsortien um Nippon Oil, Toshiba und Panasonic

## 2 Stand von Entwicklung und Forschung

betreiben Anlagen im Feldtest und bereiten die Markteinführung vor. PEMFCs haben die größte technologische Reife im Brennstoffzellenbereich und werden in den kommenden Jahren besonders durch den Einsatz in Automobilen die öffentliche Meinung über Brennstoffzellen allgemein prägen. Als Brennstoffe werden hauptsächlich reiner Wasserstoff und Erdgas verwendet.

### 2.1.2.6 DMFC

Die Direktmethanol-Brennstoffzelle (engl.: direct methanol fuel cell, DMFC) ist eine Unterart der PEMFC, da auch ein Wasserstoffionen leitender Elektrolyt Einsatz findet. Auf der Anodenseite wird Methanol zu Wasserstoffionen, Elektronen und Kohlenstoffdioxid oxidiert. Alle weiteren Vorgänge entsprechen denen der PEMFC. Die DMFC ist eine Niedertemperatur-Brennstoffzelle ( $\vartheta = 25 \dots 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Aufgrund des niedrigen erreichten elektrischen Wirkungsgrades werden DMFCs auch perspektivisch nur in Nischenanwendungen Einsatz finden. Eine solche Nische ist die mobile Stromerzeugung. Erwähnung finden muss insbesondere die Firma Smart Fuel Cell AG, die mit ihrem Produkt EFOY im Leistungsbereich  $P_{el} = 0,025 \dots 0,25 \text{ kW}$  einen elektrischen Wirkungsgrad von  $\eta_{el} = 0,23$  erzielt.

### 2.1.2.7 MCFC

Die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (engl. molten carbonate fuel cell, MCFC) ist eine galvanische Zelle mit einem flüssigen Elektrolyten aus Alkalikarbonaten. Auf der Anodenseite wird direkt zugeführter oder durch Dampfreformierung (siehe Abschnitt 5.3) entstandener Wasserstoff mit Karbonationen zu Wasser, Kohlenstoffdioxid und Elektronen oxidiert. Die Elektronen fließen über einen externen Stromkreis, um auf der Kathodenseite Sauerstoff zu reduzieren. Die Sauerstoffionen reagieren hier mit notwendigerweise vorhandenem Kohlenstoffdioxid zu Karbonationen, die wiederum zur Anodenseite geleitet werden. Die MCFC ist eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle ( $\vartheta = 550 \dots 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Wegen der komplexen Anlagentechnik aufgrund des flüssigen zu zirkulierenden Elektrolyten werden MCFCs derzeit nur im Bereich großer Leistungen von  $P_{el} = 300 \dots 3000 \text{ kW}$  entwickelt. Die Anlagen erreichen einen elektrischen Wirkungsgrad von  $\eta_{el} = 0,3 \dots 0,47$  und einen Gesamtwirkungsgrad bis  $\eta_{ges} \cong 0,9$ . Neben der US-amerikanischen FuelCell Energy und der koreanischen POSCO Power existierte bis Ende des Jahres 2010 noch die deutsche MTU onsite energy, die ggf. weitergeführt werden wird. Die für MCFC nutzbaren Brennstoffe sind alle verfügbaren, insbesondere die verdampf- und reformierbaren.

### 2.1.2.8 SOFC

Die Festoxid-Brennstoffzelle (engl. solid oxide fuel cell, SOFC) ist eine galvanische Zelle mit einem festen, Sauerstoffionen leitenden Elektrolyten. Auf der Anodenseite wird direkt zugeführter oder durch Reforming (siehe Abschnitt 5.3) aufbereiteter Brennstoff mit Sauerstoffionen zu Wasser, Kohlenstoffdioxid und Elektronen oxidiert. Die Elektronen fließen

## 2.1 Stand der Entwicklung von SOFC-Systemen und Wettbewerbstechnologien

über einen externen Stromkreis, um auf der Kathodenseite Sauerstoff zu reduzieren, der als Sauerstoffionen durch den Elektrolyten zur Anodenseite geleitet wird. Die SOFC ist eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle ( $\vartheta = 500 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Eine detailliertere Beschreibung folgt in Abschnitt 5.2.

Die SOFC-Technologie ist eine der vielversprechendsten Brennstoffzellentechnologien aufgrund des hohen Wirkungsgradpotentials auch unter Einsatz von Kohlenwasserstoffen. Der Entwicklungsstand steht jedoch hinter dem der PEMFC. Kommerziell sind SOFC-Produkte bisher noch nicht verfügbar, auch wenn erste SOFC-Produkte schon in die sog. Speziellen Märkte geliefert werden [Zweck, 2010]. Stromerzeugungs- und KWK-Systeme in dem großen Leistungsbereich von  $P_{el} = 0,05 \dots 500 \text{ kW}$  mit einem erreichten elektrischen Wirkungsgrad von  $\eta_{el} = 0,2 \dots 0,6$  und einem Gesamtwirkungsgrad von  $\eta_{ges} > 0,9$  werden für groß angelegte Feldtests und die Markteinführung vorbereitet. Wegen des möglichen hohen elektrischen Wirkungsgrades eignen sich SOFCs sowohl für Stromerzeuger als auch für KWK-Anlagen. Die derzeit in der Entwicklung befindlichen SOFC-Anlagen lassen sich in die Produktkategorien „mobile, tragbare Stromerzeugung“, „APU“, „ $\mu$ KWK“ und „Großanlagen ( $P_{el} > 20 \text{ kW}$ )“ ordnen.

In der Kategorie „mobile, tragbare Stromerzeugung“ ist Adaptive Materials mit zahlreichen propanbetriebenen Geräten im Begriff der Markteinführung.

Im Bereich „APU“ (engl.: auxiliary power unit, Bordstromversorgung) hatte BMW ein Konsortium angeführt, das nun von ElringKlinger/Eberspächer weitergeführt wird. Entstehen soll eine mit Diesel gespeiste Anlage zur Stromerzeugung in Nutzfahrzeugen. Für den gleich Zweck entwickelt Delphi eine Anlage.

Im Bereich „ $\mu$ KWK“ ist die angestrebte Leistungsklasse ungefähr im Spektrum von  $P_{el} = 0,5 \dots 2 \text{ kW}$ . Zunächst sind die japanischen Konsortien um Nippon Oil, TOTO und Kyocera zu nennen. Durch diese befinden sich mehrere zehn oder hundert Anlagen im Feldtest [Hosoi, 2011] [Onovwiona, 2006] [Steinberger-Wilckens, 2009] [Steinberger-Wilckens, 2011] [Vora, 2011]. Besonders hervorzuheben sind die produktnahen Anlagen der CFCL, die mit interner Dampfreformierung zum Lebensdauerbeginn der Anlagen einen elektrischen Wirkungsgrad von  $\eta_{el} = 0,6$  erreichen. Ceres Power betreibt wandhängende Geräte mit  $P_{el} = 1 \text{ kW}$  und dafür sehr kleiner Baugröße im Feldtest. Dantherm setzt auf eine Kooperation mit Topsoe Fuel Cells und kündigte im Jahr 2011 an Anlagen in einen Feldtest zu entsenden. Nicht zuletzt zu erwähnen ist der deutsche groß angelegte Feldtest Callux [Callux], in dem Hexis seit dem Jahr 2010 und Vaillant ab Ende des Jahres 2011 ihre Geräte testen. Im Bereich  $\mu$ KWK werden viele verschiedene Verfahrenskonzepte, MEA- und Stacktechnologien (siehe Kapitel 5) erprobt, wodurch insbesondere der unterschiedliche erreichte Wirkungsgrad im Bereich  $\eta_{el} = 0,3 \dots 0,6$  zu erklären ist.

Die Sparte „SOFC-Großanlagen ( $P_{el} > 20 \text{ kW}$ )“ wurde zuletzt verunsichert, da SOFC-Pionier Siemens Westinghouse nach vielen Jahren der Ungewissheit im Jahr 2010 endgültig die Aktivitäten einstellte. Ende des Jahres 2009 hatte Rolls Royce Fuel Cell Systems bereits angekündigt, sich nur noch auf den U.S.-amerikanischen Markt zu konzentrieren. In Europa verbleibt damit die Firma Wärtsilä, die Anlagenmodule im Bereich  $P_{el} = 20 \dots 50 \text{ kW}$

für die KWK getestet. Bekannt ist auch, dass Mitsubishi Heavy Industries an einem Stromerzeuger der Leistung  $P_{el} \cong 250 \text{ kW}$  arbeitet. Nicht zu letzt zu nennen sind die mit vielen Millionen Dollar staats- und kundensubventionierten, prestigeträchtigen Stromerzeuger „Energy Server“, die von Bloom Energy u.a. bei Google, CocaCola und ebay etc. aufgestellt wurden.

Die für SOFC nutzbaren Brennstoffe sind alle verfügbaren.

## 2.2 Stand der Forschung thermodynamischer Analysen von SOFC-Systemen

Zum hier dargestellten Stand der Forschung thermodynamischer Analysen von SOFC-Systemen in Büchern (siehe Seiten B8 f.) und Zeitschriften (siehe Seiten B10 ff.) werden Gesamtübersichten ohne Gewähr für Vollständigkeit im Literaturverzeichnis geführt.

### 2.2.1 Monografien und Lehrbücher

Um einen Überblick zu erhalten, lassen sich Monografien und Lehrbücher über Brennstoffzellen im Allgemeinen und Festoxidbrennstoffzellen im Speziellen in die Bereiche Allgemein, Modellierung, Einzelaspekte und Systeme gliedern.

Im allgemeinen Feld beschreiben O’Hayre et al. [O’Hayre, 2009] und Spiegel [Spiegel, 2007] Grundlagen und Möglichkeiten der Modellierung von Brennstoffzellen sowie für den Betrieb von Systemen notwendige Komponenten und Prozesse. Srinivasan [Srinivasan, 2010] und Hoogers [Hoogers, 2011] gehen darüber hinaus und beschreiben konkrete Anwendungen. Singhal et al. [Singhal, 2003] bieten all dies für SOFC an.

Im Gebiet Modellierung werden hauptsächlich Zellen und Stacks untersucht. Bove et al. [Bove, 2008] gehen einen Schritt weiter und beschäftigen sich mit der Systemmodellierung, jedoch ausschließlich der des gekoppelten SOFC-Gasturbinen-Prozesses. Milewski et al. [Milewski, 2011] steigen tiefer in die Systembeschreibung ein und geben detailliertere Erklärungen zum Reforming, zur Anodenabgasrezirkulation, zur SOFC-Gasturbinen-Kopplung und zur Nutzung biogener Brennstoffe.

Veröffentlichungen zu Einzelaspekten geben zum einen einen Überblick über Technik und Markt, wie dies durch Trogisch et al. [Trogisch, 2004] zu Biogas und durch Adamson [Adamson, 2007] und Gummert et al. [Gummert, 2005] zu stationären Brennstoffzellenanlagen geschieht. Zum anderen werden wie bei Droste-Franke et al. [Droste-Franke, 2008] energie- und umweltpolitische Studien zum Einsatz von Brennstoffzellen, in diesem Fall konkret für virtuelle Kraftwerke, angeboten.

Im Sachgebiet der Systemliteratur finden sich bei Larminie et al. [Larminie, 2003] in Ergänzung zu Grundlagen und Modellierung von SOFCs auch Beispiele verfahrenstechnischer Verschaltungen. Winkler [Winkler, 2002] beschreibt Brennstoffzellen allgemein und gibt Hinweise zu Anlagenkonzepten und Systemintegration, dies insbesondere zu kombinierten Kraftwerken (KWK, SOFC-Gasturbine) sowie Betriebserfahrungen wieder.

Während Erklärungen und Beschreibungen von System- und Anlagenbeispielen existieren, wurden thermodynamische Analysen und Bewertungen verschiedener verfahrenstechnischer SOFC-Systemkonzepte oder zusammenfassende Untersuchungen zum Einsatz derzeit verfügbarer Brennstoffe nicht gefunden.

### 2.2.2 Wissenschaftliche Zeitschriftenbeiträge und Dissertationen

Die Untersuchung des Forschungsfeldes thermodynamischer Analysen von SOFC-Systemen beim Einsatz verschiedener Brennstoffe und Reformingkonzepte zeigt, dass sich nur wenige Veröffentlichungen ganzheitlich mit diesem Thema befassen. Teilbereiche der SOFC-Systeme sind intensiver bearbeitet, werden allerdings von materialwissenschaftlichen Veröffentlichungen zahlenmäßig weit übertroffen.

Zhu et al. [Zhu, 2006] untersuchen für die Brennstoffe  $H_2$  und Dampf-Reformate aus  $CH_4$  und JP8 (engl.: jet propellant, Kerosin) den unabhängig vom Zelldesign maximal erreichbaren Wirkungsgrad in SOFC-Systemen. Douvartzides et al. [Douvartzides, 2003] berechnen für Steam-Reforming der Brennstoffe Methan, Ethanol, Methanol und Benzin den maximalen Wirkungsgrad unter Beachtung der temperatur- und zusammensetzungsabhängigen Kohlenstoffbildungsgrenzen. Samuelsen et al. [Samuelsen, 2005] ermitteln durch Aufstellung eines Systemmodells den Wirkungsgrad für die Nutzung von Erdgas, Dieselreformat, Biogas und Synthesegas aus der Kohlevergasung auch unter Berücksichtigung des Systemkonzeptes der Anodenabgasrezirkulation. Chan et al. [Chan, 2005] beleuchten die Effekte von Brenngasausnutzung, Brennstofftemperatur und Druck auf den Wirkungsgrad, dies allerdings nur für Methan.

Einzelaspekte thermodynamischer SOFC-Systemanalysen betreffen beispielsweise den Brennstoff Biogas. Hier betrachten Assabumrungrat et al. [Assabumrungrat, 2008] die möglichen Reformierungskonzepte Steam-Reforming, Partielle Oxidation und Oxidatives Steam-Reforming und verschiedene Biogaszusammensetzungen, um die geeignetste Kombination hinsichtlich des Wirkungsgrades zu finden. Kohlenstoffbildungsgrenzen werden beachtet, und maximale Stromdichten und maximaler Wirkungsgrad werden vorgestellt. Marnellos et al. [Marnellos, 2011] stellen ein CFD-Stackmodell auf, mit dem sie den Einfluss der veränderbaren Parameter des Steam-Reforming auf Kohlenstoffbildungsgrenzen, Stromdichte und Leistung, jedoch nicht auf den Wirkungsgrad, berechnen. Den Einfluss von Steam-Reforming und Partieller Oxidation von Biogas, Steam-Reforming von  $CH_4$  und den Einsatz von reinem  $H_2$  auf Kohlenstoffbildungsgrenzen und Brennstoffzellenverhalten untersuchen van Herle et al. [van Herle, 2003] anhand eines Prozessflussmodells. Lanzini et al. [Lanzini, 2010] und Shiratori et al. [Shiratori, 2010] untersuchen die direkte interne Biogasreformierung in SOFCs und geben vor allem Betriebserfahrungen wieder. Erstere berechnen zusätzlich Kohlenstoffbildungsgrenzen für den Einsatz der möglichen Reformierungskonzepte.

Ein weiterer Einzelaspekt von SOFC-Systemanalysen wird durch das Gebiet der SOFC-System- bzw. Teilsystemmodellierung gebildet. Timmermann [Timmermann, 2009] über-

## 2 *Stand von Entwicklung und Forschung*

prüft den Einsatz von SOFCs in APUs in Kraftfahrzeugen durch Stackmodellierung und validiert dies durch Einsatz von Dieselreformat. Finkenrath [Finkenrath, 2005] simuliert den Einsatz von SOFCs für Kraftwerke, dehnt dies jedoch nicht auf den Einfluss verschiedener Brennstoffe aus. Schließlich stellen Ivanov [Ivanov, 2007] und Klein et al. [Klein, 2007] Modelle auf, die sich mit der internen Reformierung von Methan beschäftigen, wobei ersterer auch Stromdichten, Leistungen und den Wirkungsgrad beleuchtet.

Im Bereich der Systemmodellierung wird auch die Kopplung von SOFC und Gasturbine thematisiert. Bang-Møller et al. [Bang-Møller, 2010], Rokni [Rokni, 2010] und Wächter [Wächter, 2008] beschäftigen sich allerdings mehr mit der Kopplung und weniger mit thermodynamischen Maximalwirkungsgraden der SOFC und dem Einsatz verschiedener Brennstoffe.

Anhand eines Systemmodells analysieren Santarelli et al. [Santarelli, 2006] die Betriebsparameter einer SOFC-KWK-Anlage, die mittels internem Reforming von  $\text{CH}_4$  betrieben wurde. Jungbluth [Jungbluth, 2007] liefert eine energiewirtschaftliche Betrachtung der KWK mit Brennstoffzellennutzung.

## 3 Motivation und Zielsetzung

**Motivation** Die Untersuchung des Standes der Entwicklung zeigt, dass Festoxid-Brennstoffzellen mittelfristig im Leistungsbereich  $P_{el} \cong 0,1 \dots 1000 \text{ kW}$  ihren Einsatz finden können. In den Bereichen „mobile, tragbare Stromerzeugung“, „Bordstromversorgung“, „dezentrale, stationäre Stromerzeugung“ und „Kraft-Wärme-Kopplung“ sind SOFCs einsetzbar. Hier erreichen alle Wettbewerbstechnologien geringere elektrische Wirkungsgrade, besitzen aber einen weitaus höheren Entwicklungsstand. Angesichts der Notwendigkeit der Entwicklung effizienterer Energiewandlungstechnologien besteht hier Handlungsbedarf.

Derzeit werden mit Festoxid-Brennstoffzellen die errechenbaren elektrischen Wirkungsgrade im prozess- und langzeitstabilen Systembetrieb kaum erreicht. Detaillierte, öffentlich verfügbare wissenschaftliche oder technische Auswertungen realen Systembetriebs existieren fast nicht.

Die Betrachtung des Stands der Forschung zeigt, dass Erklärungen und Beschreibungen von System- und Anlagenbeispielen existieren. Thermodynamische Analysen und Bewertungen verschiedener verfahrenstechnischer SOFC-Systemkonzepte oder zusammenfassende Untersuchungen zum Einsatz derzeit verfügbarer „realer“ Brennstoffe können nicht gefunden werden.

**Zielsetzung** Im Rahmen der theoretischen Untersuchungen soll ein Modell aufgestellt werden, mit dem eine thermodynamische, zusammenfassende Analyse und Bewertung der verfahrenstechnisch sinnvollen SOFC-Systemkonzepte (ohne Druckaufladung) erfolgt. Dabei sollen die verschiedenen möglichen Reformingkonzepte berücksichtigt und die derzeit verfügbaren Brennstoffe einbezogen werden. Dies geschieht, um eine Informationsgrundlage für Prozessentwicklung und Systemgestaltung bereitzustellen und um Anlagenbetreibern und Regelungsentwicklern Einflussanalysen der verfahrenstechnisch beeinflussbaren Betriebsparameter an die Hand zu geben.

Ziel der experimentellen Untersuchungen ist die Validierung des aufgestellten Modells und die Verifikation von dessen Wirkungsgradprognose für ein konkretes Systemkonzept. In diesem Zuge soll eine technische Lösung für eine der ersten Hauptanwendungen der SOFC-Technologie (dezentrale Strom- und Wärmebereitstellung ( $\mu\text{KWK}$ ), dezentrale bzw. mobile Stromerzeugung) erarbeitet und detailliert wissenschaftlich untersucht werden. Angesichts der derzeit enormen Herausforderung der Wirkungsgraderreichung aufgrund der großen Systemkomplexität soll die Ausgestaltung verfahrenstechnisch möglichst einfach und robust sein.



## 4 Grundlagen

Zur Bearbeitung der energie- und verfahrenstechnischen Fragestellungen ist zunächst ein grundsätzliches Verständnis von *Bilanzierung* notwendig (Abschnitt 4.1).

Da es sich bei den zu bilanzierenden Größen i.d.R. um *Energien* oder aus ihnen abgeleitete Größen handelt, werden Energien für die weitere Verwendung definiert (Abschnitt 4.2).

Für die vorliegende Arbeit von vorrangigem Interesse sind *Energie- und Stoffbilanzen*. Aus Ersterer kann der *Erste Hauptsatz der Thermodynamik* abgeleitet werden (Abschnitt 4.3), welcher in der Praxis meist nur für Wärme-Kraft-Prozesse verwendet wird und daher für den Einsatz von Brennstoffzellen präzisiert werden muss.

Bei der Untersuchung von Brennstoffzellen und den Vorgängen in diesen ist die Kenntnis weiterer thermodynamischer Größen notwendig. Zum Verständnis dieser ist die *Entropie* und damit der *Zweite Hauptsatz der Thermodynamik* einzuführen (Abschnitt 4.4).

Unter Zuhilfenahme von Erstem und Zweitem Hauptsatz der Thermodynamik kann das für die theoretische und experimentelle Analyse von verfahrenstechnischen Prozessen wichtige Wissen um das *Thermodynamische Gleichgewicht* erlangt werden. Es erlaubt Prozessauslegung und -bewertung (Abschnitt 4.5).

Unabhängig vom thermodynamischen Gleichgewicht sind alle untersuchten Reaktionen einer jeweiligen Reaktionskinetik unterworfen. Da die meisten Vorgänge im Bereich der Brennstoffzellen auf katalytisch unterstützten Prozessen beruhen, findet die *Katalyse* hier kurz Erwähnung (Abschnitt 4.6).

Durch das oben Aufgeführte lassen sich nun grundsätzliche für das Verständnis und die Analyse notwendige *reaktions- und verfahrenstechnische Größen* aufstellen (Abschnitt 4.7).

### 4.1 Bilanzierung

Soll ein beliebiger Prozess oder Zustand bilanziert werden, müssen die drei an und im Bilanzbereich auftretenden Grundvorgänge erfasst werden. Diese sind Speicherung  $\Psi$ , Transport  $\Phi$  und Wandlung  $\Theta$ . In den allgemeinen Formen der Bilanzgleichung werden diese als Mengen  $M$  in der Mengenbilanz oder als Mengenströme  $\Psi$ ,  $\Phi$  und  $\Theta$  in der Strömebilanz erfasst. Als Menge oder Mengenstrom können nur extensive Größen (Masse, Volumen, Stoffmenge etc.) erfasst werden. Intensive Größen (Druck, Temperatur, bezogene bzw. spezifische Größen etc.) können nicht bilanziert werden. Mit der Änderung der gespeicherten Menge  $\Delta M_\Psi$ , der transportierten Menge  $M_\Phi$  und der gewandelten Menge  $M_\Theta$  kann die Mengenbilanz aufgestellt werden.

$$\Delta M_\Psi = M_\Phi + M_\Theta \quad (4.1)$$

Alle Mengen und Ströme können Summen aus Teilmengen bzw. -strömen sein.

$$M = \sum_{i=1}^n M_i \quad (4.2)$$

Die korrespondierenden auftretenden Ströme am und im Bilanzraum mit dem ortsfesten Volumen  $V$  und der Oberfläche  $A$  sind der als zeitliche Änderung der im Volumen  $V$  gespeicherten Menge definierte Speicherstrom  $\Psi$

$$\Psi := \frac{dM_\Psi}{dt} = \frac{d}{dt} \int \psi \, dV, \quad (4.3)$$

der als pro Zeitabschnitt durch die Oberfläche  $A$  transportierte Menge definierte Transportstrom  $\Phi$

$$\Phi := \frac{dM_\Phi}{dt} = \oint \vec{\phi} \, dA \quad (4.4)$$

und zuletzt der als pro Zeitabschnitt im Volumen  $V$  gewandelte Menge definierte Wandlungsstrom  $\Theta$

$$\Theta := \frac{dM_\Theta}{dt} = \int \theta_V \, dV. \quad (4.5)$$

Die differentielle Form der Bilanz wird wie folgt formuliert [Schütt, 1990].

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\nabla \vec{\phi} + \theta \quad (4.6)$$

**Offene, geschlossene und abgeschlossene Systeme** Ein zu bilanzierendes System kann die folgenden Eigenschaften aufweisen. An einem offenen System ist Energie- und Materieaustausch mit der Umgebung möglich. Ein geschlossenes System erlaubt den Energie- aber nicht den Materieaustausch mit der Umgebung. An einem abgeschlossenen System ist weder Energie- noch Materieaustausch mit der Umgebung möglich.

**Vorzeichenkonvention** In dieser Arbeit wird die für die Bilanzierung existierende Vorzeichenkonvention verwendet. Einem System zugeführte Mengen  $M'_\Phi$  werden mit positivem Vorzeichen versehen, einem System abgeführte Mengen  $M''_\Phi$  mit negativem Vorzeichen.

## 4.2 Energie

Energie ermöglicht Vorgänge in natürlichen, biologischen und technischen Systemen. Mit Energiebilanzen (siehe Abschnitte 4.3 ff.) und energetischen Wirkungsgraden (siehe Ab-

schnitt 4.7.11) lassen sich energetische Prozesse in Systemen verstehen und bewerten, da sie sich auf die drei Grundvorgänge Speicherung  $\Psi$ , Transport  $\Phi$  und Wandlung  $\Theta$  zurückführen lassen. Alle folgend erwähnten Energiearten werden in Tabelle 4.2 zusammengefasst und definiert. Energie der Art  $j$  ist eine quantitative Aussage über bestimmte qualitative Fähigkeiten der Materie eines Systems, durch die energetische Vorgänge ermöglicht werden. Durch ihre Inanspruchnahme kann in bestimmten Wandlungsvorgängen aus einer vorliegenden, primären Energie eine bestimmte sekundäre bzw. Nutzenergie bereitgestellt werden. Folgende Eigenschaften können Energien generell zugeschrieben werden:

- Energie lässt sich nicht selbst und direkt messen. Die Quantität einer Energie  $j$  lässt sich nur über die sie definierenden Größen bestimmen (siehe Tabelle 4.2).
- Energie kann in Zustandsgrößen und Prozessgrößen geordnet werden.

Im Speicherterm  $\Psi$  und im Wandlungsterm  $\Theta$  tauchen Energien nur als Zustandsgrößen, im Transportterm  $\Phi$  als Prozessgrößen (Arbeit, Wärme, Enthalpie), aber auch als Zustandsgrößen (innere Energie) auf.

### 4.2.1 Energiedefinitionen

Die in Tabelle 4.2 beschriebenen Energien sind die grundsätzlich existierenden Basisenergien [Heinisch, 1994].

Symbol	Definition	Bezeichnung
$E_{kin,tr}$	$= \frac{1}{2} m v^2$	kinetische translatorische Energie
$E_{kin,rot}$	$= \frac{1}{2} J \omega^2$	kinetische rotatorische Energie
$E_{pot}$	$= m a l_{\perp}$	potentielle Energie in einem Gravitationsfeld
$E_F$	$= \frac{1}{2} k l^2$	potentielle Federenergie (lineares Kraftgesetz)
$E_W$	$= 4\epsilon \left( \left( \frac{a}{r} \right)^{12} - \left( \frac{a}{r} \right)^6 \right)$	potentielle Wechselwirkungsenergie (L-J-Potential)
$E_{\gamma}$	$= \gamma A$	Oberflächenenergie
$E_{th,i}$	$= n_i \int_{T_0}^T c_{v,i}(T) dT$	thermische Energie der Komponente i
$E_{cp,i}$	$= n_i \sum_j \nu_j e_{b,j}$	chemisch-physikalische Energie der Komponente i
$E_{el}$	$= \int U I dt$	elektrische Energie
$E_L$	$= h \int_0^{\infty} n(f) f df$	Lichtenergie
$E_K$	$= m c^2$	Kernenergie der Komponente i
$E_{pV}$	$= W_{pV} = pV$	Verschiebearbeit bzw. -energie

Tabelle 4.2: Energiedefinitionen (alle Energien in  $J$ )

## 4 Grundlagen

Aus Basisenergien lassen sich durch Summenbildung weitere Zustandsgrößen bilden (siehe Tabelle 4.3) und durch Anwendung von Gesetzmäßigkeiten wie den Hauptsätzen der Thermodynamik Prozessgrößen bestimmen.

Symbol	Definition	Bezeichnung
$E_\Sigma$	$= \sum E_j$	Gesamtenergie
$E_{mech}$	$= E_{kin} + E_{pot}$	mechanische Energie
$U$	$= E_{th} + E_{cp} (+E_W + E_\gamma)$	innere Energie

Tabelle 4.3: Energiesummendefinitionen (alle Energien in  $J$ )

Kommen, wie häufig in Energie- und Verfahrenstechnik, weder Teilchenwechselwirkungs- noch Oberflächeneffekte zum tragen, werden  $E_W$  und  $E_\gamma$  nicht betrachtet.

### 4.2.2 Gespeicherte Energien

Energien  $E_{j,\Psi}$ , die im Speicherterm einer Energiebilanz auftauchen, charakterisieren zu jedem Zeitpunkt  $t$  den Zustand des bilanzierten Systems. Grundsätzlich können hier alle Energien aufgeführt werden. In der verfahrenstechnischen Praxis sind es hauptsächlich die innere Energie  $U$  und die mechanische Energie  $E_{mech}$ . Anders als es teilweise in der Verbrennungslehre und in der technischen Thermodynamik behandelt wird, enthält die innere Energie  $U$  hier neben der thermischen Energie  $E_{th}$  auch die chemisch-physikalische Energie  $E_{cp}$ .

### 4.2.3 Transportierte Energien

Historisch bedingt haben die für Transportvorgänge wichtigsten Energien besondere Namen und Symbole erhalten. Diese sind die Wärme  $Q$ , die Arbeit  $W$  und die Enthalpie(differenz)  $(\Delta)H$ .

#### 4.2.3.1 Wärme

Die Wärme  $Q$  beschreibt die aufgrund von Temperaturgradienten  $\nabla T$  bzw. Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  durch Leitung, Konvektion oder Strahlung über eine Systemgrenze transportierte thermische Energie  $E_{th,\Phi}$ .

$$Q := E_{th,\Phi} \quad (4.7)$$

Zur quantitativen Ermittlung kann der Erste Hauptsatz der Thermodynamik (Gleichung 4.34) herangezogen werden. Bei Kenntnis des Wärmestromes  $\dot{Q}$  kann  $Q$  durch Integration bestimmt werden.

$$Q_{\Phi} = \Delta U_{\Psi} - \Delta H_{\Phi} - W_V \quad (4.8)$$

$$= \int \dot{Q} dt \quad (4.9)$$

### 4.2.3.2 Arbeit

Arbeit kann allgemein als an einer Fläche  $A$  angreifende Kraft  $\vec{F}_A$  definiert werden, deren Angriffspunkt an der Systemgrenze um den Weg  $d\vec{l}$  verschoben wird.

$$W = \int \vec{F}_A(l) d\vec{l} \quad (4.10)$$

Für verfahrenstechnische Prozesse sind die Volumenänderungsarbeit  $W_V$ , die Verschiebearbeit  $W_{pV}$ , die technische Arbeit  $W_t$  (die sich aus den beiden vorigen ableiten lässt) und die elektrische Arbeit  $W_{el}$  (bei der es sich eigentlich um einen materiebehafteten Energiestrom handelt) von besonderer Bedeutung. An offenen Systemen bildet sich die Summe der Arbeiten [Heinisch, 1993] als

$$W_{\Sigma} = W_V + W_{pV} + W_{el}. \quad (4.11)$$

**Volumenänderungsarbeit** Wirkt durch einen systemexternen Druck  $p_{ext}$  die Kraft  $\vec{F}_A$  auf die konstante Fläche  $A$  und wird diese Fläche  $A$  um den Weg  $d\vec{l}$  senkrecht entgegen der Kraft  $\vec{F}_A$  verschoben, lässt sich die dem System durch Volumenänderung entnommene Arbeit  $W_V$  wie folgt beschreiben.

$$W_V = \int \frac{-F_{\perp}}{A} A dl \quad (4.12)$$

$$= - \int p_{ext} dV \quad (4.13)$$

**Verschiebearbeit** Wird einem offenen System ein Volumen  $V_{\Phi}$  durch einen konstanten Druck  $p$  zugeführt, wird die so geleistete Arbeit Verschiebearbeit  $W_{pV}$  genannt.

$$W_{pV} = p V_{\Phi} \quad (4.14)$$

**Technische Arbeit** Leistet eine offenes System Arbeit durch Volumenänderung, so müssen die dafür notwendigen Ein- und Ausschiebearbeiten  $W'_{pV}$  und  $W''_{pV}$  berücksichtigt werden. Die Summe dieser Arbeiten kann einem offenen System entnommen werden und wird daher technische Arbeit  $W_t$  genannt.

$$W_t = W_V + \Delta W_{pV} \quad (4.15)$$

$$= - \int p \, dV + p' V'_\Phi - p'' V''_\Phi \quad (4.16)$$

$$= \int V \, dp \quad (4.17)$$

**Elektrische Arbeit** Wird gegen die Kraft  $\vec{F}$ , die aufgrund des elektrischen Feldes  $\vec{E}$  auf die Ladung  $Q$  wirkt, ebendiese Ladung  $Q$  um die Strecke  $d\vec{l}$  verschoben, so muss dafür die elektrische Arbeit  $W_{el}$  geleistet werden.

$$W_{el} = \int \vec{F} \, d\vec{l} \quad (4.18)$$

$$= \int \vec{E} \, Q \, d\vec{l} \quad (4.19)$$

Analog ausgedrückt kann auch die Ladung  $dQ$  entlang der Strecke  $\vec{l}$  gegen das elektrische Feld  $\vec{E}$  verschoben werden.

$$W_{el} = \int \vec{E} \, \vec{l} \, dQ \quad (4.20)$$

$$= \int U \, dQ \quad (4.21)$$

$$= \int U \, I \, dt \quad (4.22)$$

Da Ladung immer materiebehaftet ist, handelt es sich bei elektrischer Arbeit streng genommen um transportierte elektrische Energie.

#### 4.2.3.3 Enthalpie

Addiert man zu der durch transportierte Materie transportierten inneren Energie  $U_\Phi$  die für diesen Transport notwendige Verschiebearbeit  $W_{pV}$ , so wird die Summe Enthalpie  $H_\Phi$  genannt.

$$H_\Phi = U_\Phi + p V_\Phi \quad (4.23)$$

Da  $U$  eine Zustandsgröße,  $W_{pV}$  jedoch eine Prozessgröße ist, handelt es sich bei der Enthalpie damit definitionsgemäß um eine Prozessgröße. In der technischen Thermodynamik wird  $H$  jedoch in der Regel als Zustandsgröße verwendet.

#### 4.2.4 Gewandelte Energien

Energiewandlungen von einer oder mehreren Energien in eine oder mehrere andere sind die wichtigsten Vorgänge in der Energie- und Verfahrenstechnik. Werden alle oder zumindest alle zu bilanzierenden die Prozesse und/oder Zustände beschreibenden Energien bilanziert, so tritt kein Wandlungsterm in der Bilanz auf.

Besonders große Bedeutung haben Wandlungsvorgänge, die die chemisch-physikalische Energie  $E_{cp}$  und konkreter ihre Wandlung in direkt nutzbare Energien, wie z.B. die thermische oder elektrische, betreffen.

Sollen Wandlungsvorgänge von chemisch-physikalischer Energie  $E_{cp}$  in thermische Energie  $E_{th}$  erklärt werden, ist die Kenntnis der Reaktionsenthalpie  $\Delta_r h$ , des Stoffmengenwandlungsstromes  ${}^n\Theta = \dot{n}_\Theta$  bzw. der Reaktionsgeschwindigkeit  $\theta_V(\vec{l}, t)$  der im bilanzierten Volumen  $V$  ablaufenden Reaktion notwendig.

$$E_{cp}\Theta = \dot{E}_{cp} = \Delta_r h {}^n\Theta = \Delta_r h \int \theta_V dV = \dot{E}_{th} = E_{th}\Theta \quad (4.24)$$

**Standardreaktionsenergie und -enthalpie** Die (molare<sup>3</sup>) Standardreaktionsenergie  $\Delta_r e^0$  ergibt sich aus den Standardbildungsenergien  $e_{b,i}^0$  der an der Reaktion beteiligten Stoffe  $i$ . Die Standardbildungsenergie  $e_b^0$  wird bei  $T = 0 \text{ K}$  und  $p = 1 \text{ bar}$  definiert und ihr Zahlenwert für Elemente ist null.

$$\Delta_r e^0 = \sum_i \nu_i e_{b,i}^0 \quad (4.25)$$

Aus rein praktischen Gründen wird die innere Standardbildungsenergie  $u_{b,i}^0$  bei  $T = 298,15 \text{ K}$  und  $p = 1 \text{ bar}$ , also Standardbedingungen SATP (engl.: standard ambient temperature and pressure) gemäß Atkins [Atkins, 2001, Seite 27], definiert und erhält damit einen Anteil thermischer Energie.

$$u_{b,i}^0 = e_{b,i}^0 + e_{th,i}|_{0 \text{ K}}^{298,15 \text{ K}} \quad (4.26)$$

Damit sind die (innere) Standardreaktionsenergie  $\Delta_r u^0$  und die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_r h^0$  auch bei  $T = 298,15 \text{ K}$  und  $p = 1 \text{ bar}$  definiert.

$$\Delta_r u^0 = \sum_i \nu_i u_{b,i}^0 \quad (4.27)$$

$$\Delta_r h^0 = \sum_i \nu_i h_{b,i}^0 \quad (4.28)$$

<sup>3</sup>Molare, also auf die Stoffmenge bezogene, Größen werden in dieser Arbeit als Minuskel dargestellt.

## 4 Grundlagen

Die (molare) Enthalpieänderung  $\Delta h$  bei Reaktionen mit Temperaturänderung setzt sich somit aus einem thermischen Anteil  $\Delta h_{th}$  und einem chemischen Anteil  $\Delta h_{ch}$  zusammen. Der chemische Anteil entspricht der Reaktionsenthalpie  $\Delta_r h$ .

$$\Delta h = \Delta h_{th} + \Delta h_{ch} \quad (4.29)$$

$$= \Delta h_{th} + \Delta_r h \quad (4.30)$$

### 4.3 Energiebilanz und Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Eine allgemeine Energiebilanz aller Energien an einem instationären, offenen System wird i.d.R. nicht verwendet, da zum einen meist nicht alle Energien auftreten und zum anderen nicht alle ineinander gewandelt werden können. Bildet man eine Teilenergiebilanz und fasst dabei, wie oben beschrieben, bestimmte Energien zusammen, so erhält man eine mögliche Form des Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik [Heinisch, 1993].

$$\Delta U_\Psi = U_\Phi + W_\Phi + Q_\Phi \quad (4.31)$$

Auf der linken Seite der Gleichung steht die Änderung der gespeicherten inneren Energie  $\Delta U_\Psi$ . Auf der rechten Seite sind die über die Systemgrenze transportierten Energien zu finden. Diese sind die Arbeit  $W_\Phi$ , die mit Materie über die Systemgrenze transportierte innere Energie  $U_\Phi (\neq U_\Psi)$  und die durch den Ersten Hauptsatz definierte Wärme  $Q_\Phi$ .

Die transportierten Größen  $M_\Phi$  sind die Vorzeichenkonvention (siehe Seite 16) beachtende Summen. Für die transportierte innere Energie kann daher auch  $U_\Phi = \Delta U_\Phi$  geschrieben werden. Weiter kann, der Eindeutigkeit halber, zwischen der zeitlichen Änderung einer Größe  $M$  als  $\Delta^t M$  für gespeicherte Mengen und der örtlichen Änderung als  $\Delta^x M$  für transportierte Mengen unterschieden werden.

#### 4.3.1 Der Erste Hauptsatz der klassischen Thermodynamik

Folgend wird der Erste Hauptsatz für offene und geschlossene Systeme bei instationärem und stationärem Betrieb aufgestellt. Anders als in der Literatur üblich, tritt hier auch die elektrische Arbeit  $W_{el}$  in der Summe der transportierten Arbeiten auf. Dies ermöglicht das Bilanzieren von Brennstoffzellenprozessen.

**offen, instationär**

$$\Delta^t U_\Psi = \Delta^x U_\Phi + W_\Phi + Q_\Phi \quad (4.32)$$

$$= \Delta^x U_\Phi + p V_\Phi + W_V + W_{el} + Q_\Phi \quad (4.33)$$

$$= \Delta^x H_\Phi + W_V + W_{el} + Q_\Phi \quad (4.34)$$

**offen, stationär**

$$0 = \Delta^x H_\Phi + W_V + W_{el} + Q_\Phi \quad (4.35)$$

$$\Delta^x H_\Phi = -W_V - W_{el} - Q_\Phi \quad (4.36)$$

**geschlossen, stationär**

$$0 = W_V + W_{el} + Q_\Phi \quad (4.37)$$

**geschlossen, instationär**

$$\Delta^t U_\Psi = W_V + W_{el} + Q_\Phi \quad (4.38)$$

### 4.3.2 Der Erste Hauptsatz der technischen Thermodynamik

Für geschlossene Systeme wird in der technischen Thermodynamik i.d.R. Gleichung 4.38 angewandt. Sollen offene Systeme bilanziert werden, so wird die Enthalpie häufig als Zustandsgröße verwendet. Obwohl die ein- und ausgeschobene Materie nicht bilanziert wird ( $\Delta^x H_\Phi = 0$ ), wird trotzdem die (in diesem Fall speicherbare) Ein- und Ausschleubarbeit  $\Delta^t W_{pV}$  verwendet.

$$\Delta^t U_\Psi + \Delta^t W_{pV} = W_V + W_{el} + Q_\Phi + \Delta^t W_{pV} \quad (4.39)$$

$$\Delta^t H_\Psi = W_t + W_{el} + Q_\Phi \quad (4.40)$$

Nun lässt sich die technische Arbeit berechnen. Rein formal wird damit aber vorausgesetzt, dass sich Enthalpie und somit auch Verschiebearbeit speichern lässt.

## 4.4 Entropie und Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Während man den Ersten Hauptsatz der Thermodynamik aus einer allgemeinen Energiebilanz herleiten kann, stellt der Zweite Hauptsatz eine Erfahrungstatsache dar, die bisher nicht bewiesen werden konnte. Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik führt zunächst die Entropie als thermodynamische Zustandsgröße ein. Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung eines Systems und lässt Aussagen darüber zu, in welche Richtung ein Prozess spontan abläuft.

$$dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \quad , \text{ mit} \quad (4.41)$$

$$dS_{Gesamt} = dS_{System} + dS_{Umbegung} \geq 0 \quad (4.42)$$

Gleichung 4.41 definiert die Entropie als bei einer bestimmten, konstanten Temperatur zugeführte Wärme und wird auch als Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet. Nutzt man den Ersten Hauptsatz der Thermodynamik für ein abgeschlossenes System mit konstantem Volumen ( $dU = 0$ ,  $dV = 0$ ) ergibt sich für die Änderung der Entropie  $dS_{U,V} \geq 0$ . Für spontane Zustandsänderungen gilt damit  $dS > 0$  und für reversible oder keine Zustandsänderungen gilt  $dS = 0$ .

## 4.5 Thermodynamisches Gleichgewicht

Da sich die Entropie und ihre Änderung schlecht messen lassen, sollte versucht werden einen Gleichgewichtszustand besser an einer anderen (ggf. besser bestimmbar) Zustandsgröße oder einer aus solchen abgeleiteten zu beschreiben. Weiter soll nun nicht ein abgeschlossenes, sondern ein geschlossenes System betrachtet werden. Hier gilt  $dS_{Gesamt} - \delta Q/T \geq 0$  nur uneingeschränkt, wenn  $dT = 0$ , da somit ein infinitesimaler Wärmeübergang reversibel ist bzw. gar kein Wärmeübergang auftritt [Wedler, 2007, Seiten 273 f.].

**Gleichgewichtsbedingung** Ist nun weiter  $dV = 0$  so wird der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik (Gleichung 4.41) in Kombination mit dem Ersten Hauptsatz zu

$$dS \geq \frac{dU}{T}, \quad \text{mit } dT = dV = 0, \quad (4.43)$$

$$dU - T dS \leq 0, \quad \text{mit } dT = dV = 0. \quad (4.44)$$

Mit der Annahme die Enthalpie sei eine Zustandsgröße, lässt sich analog aufstellen:

$$dH - T dS \leq 0, \quad \text{mit } dT = dp = 0. \quad (4.45)$$

Wird für das geschlossene System nun noch die Entropie konstant gehalten ( $dS = 0$ ),

$$dU_{T,V,S} \leq 0, \quad (4.46)$$

$$dH_{T,p,S} \leq 0, \quad (4.47)$$

bewegt jeder Ablauf eines spontanen Prozesses mit  $dU_{T,V,S} < 0$  bzw.  $dH_{T,p,S} < 0$  die innere Energie bzw. Enthalpie auf ein Minimum,  $dU_{T,V,S} = 0$  bzw.  $dH_{T,p,S} = 0$ , also einen Gleichgewichtszustand zu. Da es schwierig ist einen Prozess isentrop zu gestalten, sollten Gleichgewichtsbedingungen gefunden werden, die dies nicht verlangen. Es wird die Freie Energie  $A$  und die Freie Enthalpie  $G$  eingeführt.

$$A = U - TS \quad (4.48)$$

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (4.49)$$

$$G = H - TS \quad (4.50)$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (4.51)$$

Setzt man die eingeführten Größen in Gleichungen 4.44 und 4.45 ein, so erhält man

$$dA_{T,V} \leq 0, \quad (4.52)$$

$$dG_{T,p} \leq 0, \quad (4.53)$$

als neue Bedingungen für das Vorliegen eines Gleichgewichtes (Gleichheitszeichen) oder den Ablauf eines spontanen Prozesses (kleiner Zeichen) in einem geschlossenen System [Wedler, 2007, Seiten 274 und 374].

**Bestimmung des Gleichgewichtes** Analog zur (molaren) Reaktionsenthalpie  $\Delta_r h$  existiert auch die (molare) Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_r g$ ,

$$\Delta_r g = \sum_i g_i \nu_i, \quad (4.54)$$

und die (molare) Freie Standardenthalpie  $g_i^0$  der Komponente  $i$  mit der man für beliebige Partialdrücke  $p_i$ , bzw. im Fall von realen Gasen beliebige korrigierte Partialdrücke, nämlich die Fugazitäten  $f_i$ , die (molare) Freie Enthalpie  $g_i$  bestimmen kann [Wedler, 2007, Seiten 286 f.].

$$g_i = g_i^0 + RT \ln f_i \quad (4.55)$$

$$\Delta_r g = \sum_i g_i^0 \nu_i + RT \sum_i \nu_i \ln f_i \quad (4.56)$$

$$= \Delta_r g^0 + RT \ln \prod_i f_i^{\nu_i} \quad (4.57)$$

$$= \Delta_r g^0 + RT \ln Q \quad (4.58)$$

Dabei ist  $Q$  der Reaktionsquotient, der, wenn die Reaktion das Gleichgewicht erreicht hat, auch die Gleichgewichtskonstante  $K$  genannt wird. Die Gleichgewichtsformulierung wird auch als Massenwirkungsgesetz bezeichnet.

Im Gleichgewicht soll  $\Delta_r g = 0$  gelten (siehe Gleichung 4.53).

$$\Delta_r g \stackrel{!}{=} 0 = \Delta_r g^0 + RT \ln K \quad (4.59)$$

## 4 Grundlagen

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  kann experimentell bestimmt werden, indem die Partialdrücke oder Konzentrationen der im Gleichgewicht vorliegenden Reaktionspartner gemessen werden [Wedler, 2007, Seiten 391 ff.]. Mit  $K$

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r g^0}{RT}\right) \quad (4.60)$$

ist auch die Freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_r g^0$  der Reaktion bekannt. Damit lässt sich der Gleichgewichtszustand nicht nur für eine einzelne Reaktion bestimmen. Mehrere linear unabhängige Reaktionen lassen sich über ihre Gleichgewichtskonstanten und ihre Fugazitäten  $f_i$  oder aber die Minimierung der Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_r g$  koppeln.

### 4.6 Katalyse

Die Berechnung des Gleichgewichts folgt nur thermodynamischen Gesichtspunkten. Zur Zeitdauer bis zur Einstellung des Gleichgewichts, also zur Kinetik, können anhand der durchgeführten Berechnungen keine Aussagen getroffen werden. Da viele Reaktionen jedoch für technische Anwendungen zu langsam ablaufen, können Katalysatoren eingesetzt werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen.

Die beiden wichtigsten Methoden sind hierbei die heterogene und die homogene Katalyse. Bei Ersterer liegt der Katalysator in einem anderen Aggregatzustand als die Reaktanden vor, während bei Letzterer beide im gleichen vorliegen. Nachteil der homogenen Katalyse ist jedoch die Abtrennung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch. Die Umsetzung von Gasen erfolgt meist über heterogene Katalyse an einem festen Katalysator. In Abbildung 4.1 sind die Schritte beim Ablauf einer solchen Reaktion dargestellt.

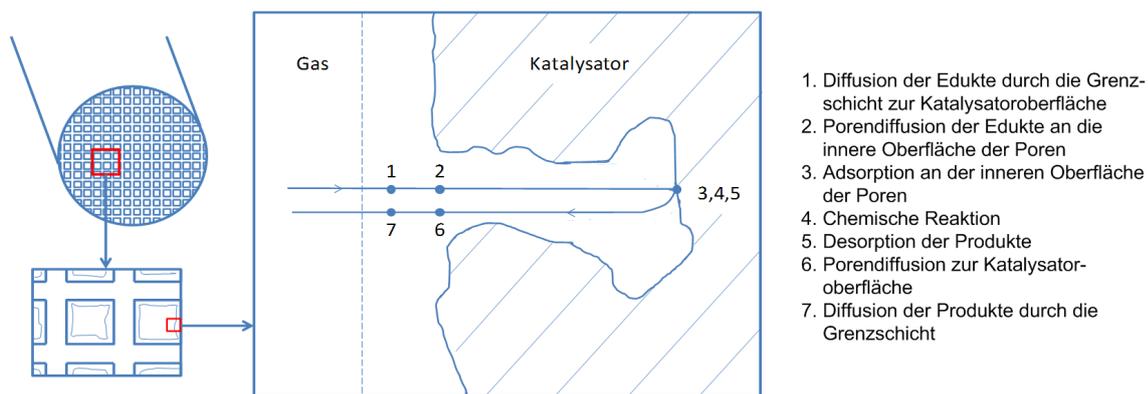


Abbildung 4.1: Teilschritte der heterogen katalysierten Reaktion

Der Katalysator besteht meist aus drei Komponenten (Träger, Washcoat, Aktivkomponente). Basis ist der Träger, der eine hohe Temperaturstabilität und eine große Oberfläche aufweisen soll. Verwendet werden keramische oder metallische Monolithen (z.B. Waben), Schüttungen (z.B. Pellets, Kugeln etc.) oder Pulver. Darauf aufgebracht wird der Washcoat mit großer Oberfläche, auf der die Aktivkomponente fein verteilt vorliegen soll.

## 4.7 Reaktions- und verfahrenstechnische Größen

Nach der Einführung der thermodynamischen und chemisch-physikalischen Grundlagen lassen sich weitere konkrete, für das Verständnis und die Analyse notwendige reaktions- und verfahrenstechnische Größen aufstellen.

### 4.7.1 Umsatzgrad

Der Verbrauch von Edukten wird als Umsatz bezeichnet. Allgemein kann der Umsatzgrad  $X_i$  einer Komponente  $i$  im kontinuierlich betriebenen Reaktor wie folgt definiert werden.

$$X_i = \frac{-{}^n\Theta_i}{{}^n\Phi'_i} \quad (4.61)$$

Aus der allgemeinen Stoffmengenbilanz erhält man für einen kontinuierlich betriebenen Reaktor die folgende Beziehung.

$${}^n\Psi_i \stackrel{!}{=} 0 = {}^n\Phi_i + {}^n\Theta_i \quad (4.62)$$

$$-{}^n\Theta_i = {}^n\Phi_i = {}^n\Phi'_i + {}^n\Phi''_i \quad (4.63)$$

Die Vorzeichenkonvention beachtend wird  ${}^n\Phi'_i$  einen positiven Zahlenwert und  ${}^n\Phi''_i$  einen negativen annehmen. Da es sich bei der Komponente  $i$  um ein Edukt handelt, gilt auch  $|{}^n\Phi'_i| \geq |{}^n\Phi''_i|$ . Damit nimmt der Umsatzgrad stets Werte von  $X_i = 0 \dots 1$  an. Da Stoffmengenströme  $\dot{n}_i$  immer positive Zahlenwerte besitzen, lautet die Berechnungsvorschrift für  $X_i$  konkret:

$$X_i = \frac{{}^n\Phi'_i + {}^n\Phi''_i}{{}^n\Phi'_i} = \frac{\dot{n}'_i - \dot{n}''_i}{\dot{n}'_i} = 1 - \frac{\dot{n}''_i}{\dot{n}'_i}. \quad (4.64)$$

Bei isothermen Bedingungen gilt für stoffmengenerhaltende Reaktionen ( ${}^V\Phi' = {}^V\Phi''$ ;  $\dot{V}' = \dot{V}'' = \dot{V}$ ):

$$X_i = 1 - \frac{c''_i}{c'_i}. \quad (4.65)$$

### 4.7.2 Bildungsgrad

Analog zum Umsatzgrad  $X_i$  wird mit dem Bildungsgrad  $\beta_i$  die Bildung einer Komponente  $i$  beschrieben.

$$\beta_i = \frac{{}^n\Theta_i}{{}^n\Theta_{i,max}} \quad (4.66)$$

## 4 Grundlagen

Der maximal mögliche Wandlungsstrom  ${}^n\Theta_{i,max}$  wird durch den Stoffmengenstrom der unterstöchiometrisch zugeführten Komponente  $j$  begrenzt.

$${}^n\Theta_{i,max} = {}^n\Phi'_j \frac{\nu_i}{|\nu_j|} \quad (4.67)$$

### 4.7.3 Verweilzeit

Bei einem Strömungsreaktor kann die Zeitdauer, die ein Teilchen eines inerten Stoffes zur Durchströmung des Reaktors benötigt durch die Verweilzeit  $t_V$  angegeben werden. Durch ungleichmäßige Stromlinienverteilung, die für die meisten Reaktoren vorliegt, gilt nicht für alle Teilchen die selbe Verweilzeit. Daher wird die mittlere Verweilzeit  $\bar{t}_V$  angegeben, die sich als Quotient von freiem Reaktorvolumen  $V_{fR}$  und Volumenstrom (üblicherweise am Austritt)  ${}^V\Phi''(T) = \dot{V}''(T)$  berechnen lässt. Vorausgesetzt wird dabei eine volumenerhaltende Durchströmung. Bei Verwendung von porösen Medien im Reaktionsraum ist zur Berechnung des freien Reaktorvolumens  $V_{fR}$  die Kenntnis der Porosität  $V_f/V_{ges}$  notwendig.

$$\bar{t}_V = \frac{V_{fR}}{{}^V\Phi''(T)} \quad (4.68)$$

### 4.7.4 Raumgeschwindigkeit

Analog zur mittleren Verweilzeit  $\bar{t}_V$  beschreibt die Raumgeschwindigkeit *GHSV* (engl.: gas hourly space velocity), wie häufig ein Reaktor innerhalb des Zeitintervall einer Stunde im Mittel durchströmt wird. Um den Vergleich zwischen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Messungen zu ermöglichen wird zur Definition der Normvolumenstrom (üblicherweise am Eintritt)  ${}^V_n\Phi'$  verwendet.

$$GHSV = \frac{{}^V_n\Phi'}{V_{fR}} \quad (4.69)$$

### 4.7.5 Komponentenwandlungsgeschwindigkeit

Bezieht man den Stoffmengenwandlungsstrom  ${}^n\Theta_i$  einer Komponente  $i$  auf das Volumen, in dem die Reaktion abläuft, bzw. auf die Fläche, auf der die Reaktion stattfindet, so wird diese Größe die Komponentenwandlungsgeschwindigkeit  ${}^n\theta_i$  genannt. Dabei wird der volumenbezogene Wandlungsstrom  ${}^n\theta_{V,i}$  für homogene, der flächenbezogene Wandlungsstrom  ${}^n\theta_{A,i}$  für heterogene und heterogen katalysierte Reaktionen verwendet.

$${}^n\theta_{V,i} = \frac{d{}^n\Theta_i}{dV} \quad (4.70)$$

$${}^n\theta_{A,i} = \frac{d{}^n\Theta_i}{dA} \quad (4.71)$$

### 4.7.6 Reaktionsgeschwindigkeit

Um eine gute Vergleichbarkeit dieser volumen- bzw. flächenbezogenen Wandlungsströme  ${}^n\theta_i$  herzustellen, können diese zusätzlich auf ihre jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  bezogen werden. Die resultierenden Größen werden die Reaktionsgeschwindigkeit  ${}^n\theta_V$  bzw.  ${}^n\theta_A$  genannt.

$${}^n\theta_V = \frac{d{}^n\Theta_i}{\nu_i dV} = \frac{{}^n\theta_{V,i}}{\nu_i} \quad (4.72)$$

$${}^n\theta_A = \frac{d{}^n\Theta_i}{\nu_i dA} = \frac{{}^n\theta_{A,i}}{\nu_i} \quad (4.73)$$

### 4.7.7 Luftzahl

Die Luftzahl  $\lambda$  wird zur Charakterisierung der zuzuführenden oder zugeführten Sauerstoff- bzw. Luftmenge bei Oxidationsreaktionen verwendet. Definiert ist die Größe als zugeführter Sauerstoffstoffmengenstrom  ${}^n\Phi'_{O_2}$  bezogen auf den für die totale Oxidation der zu oxidierenden Edukte notwendigen Sauerstoffstoffmengenstrom  ${}^n\Phi'_{O_2,stöch}$ .

$$\lambda = \frac{{}^n\Phi'_{O_2}}{{}^n\Phi'_{O_2,stöch}} \quad (4.74)$$

### 4.7.8 Wasser-zu-Kohlenstoff- und Sauerstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis

Soll die Menge an zuzuführendem oder zugeführtem Wasser bei Reaktionen charakterisiert werden, für die Kohlenwasserstoffe (und damit Brennstoffe) und Wasser die Edukte darstellen (siehe Abschnitt 5.3), kann dafür das Wasser-zu-Kohlenstoff- bzw. Dampf-zu-Kohlenstoff-Verhältnis  $S/C$  (engl.: steam to carbon) und das Sauerstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis  $O/C$  herangezogen werden. Definiert wird das  $S/C$  als zugeführter Stoffmengenstrom an Wasser  ${}^n\Phi'_{H_2O}$  bezogen auf den zugeführten Kohlenstoffstoffmengenstrom  ${}^n\Phi'_C$  und das  $O/C$  als zugeführter Stoffmengenstrom an Sauerstoff  ${}^n\Phi'_O$  bezogen auf den zugeführten Kohlenstoffstoffmengenstrom  ${}^n\Phi'_C$ .

$$S/C = \frac{{}^n\Phi'_{H_2O}}{{}^n\Phi'_C} \quad (4.75)$$

$$O/C = \frac{{}^n\Phi'_O}{{}^n\Phi'_C} \quad (4.76)$$

Die relativ unscharfen Definitionen führen zu etlichen Problemen. Zum einen wird i.d.R. nicht beschrieben, ob  ${}^n\Phi'_{H_2O}$  und  ${}^n\Phi'_O$  ausschließlich nicht über den Brennstoff zugeführte Stoffmengenströme sind oder die möglicherweise im Brennstoff enthaltenen Anteile inbegriffen sind. Weiter wird keine Unterscheidung zwischen Kohlenstoff verschiedener Oxidationsstufen gemacht. Ist in einem Brennstoff beispielsweise  $CO$  und/oder  $CO_2$  enthalten,

## 4 Grundlagen

wird der in diesen Stoffen gebundene Kohlenstoff nicht immer dem  ${}^n\Phi'_C$  zugeordnet. In der vorliegenden Arbeit wird zur Bestimmung der o.g. Größen sämtlicher im Eduktstoffmengenstrom  ${}^n\Phi'$  enthaltener Kohlenstoff kumuliert.

Das  $O/C$  findet besonders in der Katalyse Verwendung, da es die für eine mögliche Kohlenstoffbildung aus den Edukten relevanten Stoffmengenverhältnisse besser beschreibt. Sämtlicher in den Edukten enthaltener Sauerstoff geht in diese Größe ein. Das ist sowohl gasförmiger Sauerstoff  $O_2(g)$ , als auch durch in den Edukten chemisch gebundener Sauerstoff. Das  $S/C$  ist eine in Verfahrens- und Energietechnik angewandte Größe, da diese direkt vom Anlagenentwickler und -bediener verwendet bzw. eingestellt werden kann.

### 4.7.9 Elektrische Leistung

Leistung  $P$  ist physikalisch definiert als Ableitung einer Energie  $E_i$  oder Arbeit  $W_i$  nach der Zeit  $t$ . Es handelt sich bei der Leistung also um einen Energiestrom  $P = dE_i/dt = \dot{E}_i$ . Messbar und besonders für stationäre Fälle von Interesse ist die arithmetisch gemittelte Leistung  $\bar{P}$ . Für die arithmetisch gemittelte elektrische Leistung  $\bar{P}_{el}$  mit der elektrischen Spannung  $U = f(t)$  und dem elektrischen Strom  $I = f(t)$  gilt

$$\bar{P}_{el} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} U(t) I(t) dt. \quad (4.77)$$

Bei stationärem Betrieb einer Brennstoffzelle gilt  $U \neq f(t)$  und  $I \neq f(t)$  und damit

$$\bar{P}_{el} = P_{el} = U I. \quad (4.78)$$

### 4.7.10 Chemische Leistung

Die chemische Leistung<sup>4</sup>  $P_{ch}$  ist das Produkt aus dem molaren Heizwert  $H_{im,br}$  und dem Stoffmengenstrom  ${}^n\Phi_{br} = \dot{n}_{br}$  eines Brennstoffes. Der molare Heizwert  $H_{im,br}$  wird durch das Deutsche Institut für Normung e.V. (DIN) definiert<sup>5</sup> [DIN 51857, 1997], und dessen Zahlenwert entspricht dem negativen Zahlenwert der molaren Standardreaktionsenthalpie des Brennstoffes  $\Delta_r h_{br}^0$  bei dessen vollständigem Umsatz. Damit sind sowohl Heizwert als auch Standardreaktionsenthalpie bei  $T = 298,15 K$  und nicht bei Normzustand  $T_n = 273,15 K$  [DIN 1343, 1990] definiert.

$$P_{ch} = \dot{H}_{ch} = -\Delta_r h_{br}^0 \dot{n}_{br} \quad (4.79)$$

$$= H_{im,br} \dot{n}_{br} \quad (4.80)$$

<sup>4</sup>Im Unterschied zu mit „cp“ indizierten Größen wird bei mit „ch“ indizierten Größen nur der chemische, nicht aber der physikalische Anteil erfasst.

<sup>5</sup>Das DIN folgt nicht der Konvention, molare Größen mit Minuskeln zu benennen. Da es so zu Missverständnissen kommen könnte, wird in dieser Arbeit statt des molaren Heizwertes  $H_{im,br}$  stets die negative molare Reaktionsenthalpie  $-\Delta_r h_{br}^0$  verwendet.

### 4.7.11 Wirkungsgrade

Um energetische Vorgänge zu beurteilen, lassen sich Wirkungsgrade aufstellen, die sich ganz allgemein als Verhältnis von energetischem Nutzen und energetischem Aufwand definieren lassen. Nutzen und Aufwand können als Energien oder Energieströme festgelegt werden.

$$\eta = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} \quad (4.81)$$

Ein Wirkungsgrad  $\eta > 1$  existiert nicht und wird nur rechnerisch erreicht, wenn z.B. die Nutzung der Kondensationsenthalpie von Wasser zum Nutzen aber nicht zum Aufwand gezählt wird. Wird sie genutzt, so muss für den Aufwand der Brennwert [DIN 51857, 1997] und nicht der Heizwert verwendet werden.

**Elektrischer Wirkungsgrad** Für den elektrischen Wirkungsgrad  $\eta_{el}$  einer Anlage, die zur Bereitstellung von elektrischer Leistung betrieben wird, gilt:

$$\eta_{el} = \frac{P''_{el}}{P'_{ch}}. \quad (4.82)$$

$P''_{el}$  ist dabei die von der Anlage bereitgestellte elektrische Leistung und  $P'_{ch}$  die gesamte der Anlage zugeführte chemische Eingangsleistung. Für den Vergleich von Stromerzeugungsanlagen von Bedeutung ist die Unterscheidung zwischen Brutto- und Nettowirkungsgrad. Während Ersterer die durch die Anlage insgesamt bereitgestellte elektrische Leistung beinhaltet, wird bei Letzterem mit der tatsächlich außerhalb der Anlage verwendbaren elektrischen Leistung gerechnet. Diese wird durch den elektrischen Eigenbedarf, den sog. parasitären Verbrauch, z.B. durch die Anlagenperipherie (siehe Abschnitt 5.7) gemindert.





stoff mit Sauerstoffionen zu Wasser und Elektronen oxidiert. Die Elektronen fließen über einen externen Stromkreis, um auf der Kathodenseite Sauerstoff zu reduzieren, der als Sauerstoffionen durch den Elektrolyten zur Anodenseite geleitet wird. Treibende Kraft ist dabei die elektrochemische Potentialdifferenz von Brennstoff und Sauerstoff, welche in den durch den Elektrolyten getrennten Elektrodenräumen vorliegen. Sie bildet an den Elektroden/Elektrolyt-Grenzflächen eine elektrische Spannung aus. Die SOFC liefert also elektrischen Gleichstrom bei elektrischer Gleichspannung und stellt damit elektrische Energie und Leistung bereit. Die Betriebstemperatur ist von den eingesetzten Materialien abhängig und liegt im Bereich  $\vartheta = 500 \dots 1000^\circ\text{C}$  [Larminie, 2003, Seiten 209 ff.]. Dabei ist der Temperaturbereich von  $\vartheta = 500 \dots 700^\circ\text{C}$  dem bisher noch etwas weniger bearbeiteten Gebiet der sog. LT-SOFC (engl.: low temperature-SOFC) zuzuordnen.

Die funktionellen Schichten der Brennstoffzelle sind Anode, Elektrolyt und Kathode. Der Elektrolyt soll bei möglichst niedriger Temperatur eine gute Sauerstoffionen- und gleichzeitig eine schlechte Elektronenleitfähigkeit besitzen. Yttrium- und scandiumstabilisiertes Zirconiumdioxid (YSZ und ScSZ) sowie mit Gadolinium dotiertes Ceroxid (GDC) finden derzeit am häufigsten Verwendung. Da Reaktion und Durchtritt an den Dreiphasengrenzen (engl.: triple phase boundary, TPB) von Elektrolyt, Elektrode und freiem Gasraum stattfinden, werden diese durch Sauerstoffionen und Elektronen leitende Elektrodenmaterialien (engl.: mixed ionic and electronic conductors, MIEC) vergrößert. An der mit reduzierender Atmosphäre beaufschlagten Anode sollen die Oxidationsreaktionen ablaufen und entstehende Elektronen abgeleitet werden. Daher werden für Anoden Cermets (Verbundwerkstoffe aus Keramik und Metall) aus Elektrolytmaterial und Nickel eingesetzt. An der mit oxidierender Atmosphäre beaufschlagten Kathode soll die Reduktionsreaktion ablaufen und benötigte Elektronen zugeleitet werden. Weiter ist dort Oxidationsbeständigkeit wichtig. Daher werden für Kathoden MIEC aus Mischoxidkeramiken mit Lanthan-, Strontium-, Cobalt- und Eisenoxiden (LSM, LSF, LSC, LSCF) eingesetzt.

### 5.2.2 Membrane Electrode Assembly

Aus Anode, Elektrolyt, Kathode und ggf. Haftsichten und Diffusionsbarrieren wird eine Membran-Elektroden-Einheit (engl.: membrane electrode assembly, MEA) zusammengesetzt. Um eine gewisse Stabilität des MEA zu gewährleisten, muss dieses durch eine Schicht gestützt werden. Diese Aufgabe kann grundsätzlich durch jede der eingebrachten Schichten oder durch eine zusätzlich eingefügte geleistet werden. Anwendung finden anoden- (engl.: anode supported cells, ASC), elektrolyt- (engl.: electrolyte supported cells, ESC) und metallsubstratgetragene Zellen (engl.: metal supported cells, MSC). MEAs werden flach (planar), röhrenförmig (tubular) oder als abgeflachte Röhren hergestellt. Eine aktuelle Entwicklung sind segmentierte, in Reihe geschaltete Zellen (engl.: segmented-in-series cells, SSC) in planarer und tubularer Form [Faino, 2011].

### 5.2.3 Elektrochemische Reaktoren

Die oben beschriebenen MEAs müssen nun zu einem für den Systemeinsatz geeigneten Reaktor für elektrochemischen Umsatz zusammengefügt werden. Hierzu müssen MEAs verbunden und Gas- und Elektronenströme geführt werden. Planare Zellen werden i.d.R. elektrisch in Reihe geschaltet, indem diese durch die Gasräume trennende und Elektronen leitende Interkonnektoren verbunden und aufeinander gestapelt werden. Die für solche Stapel (engl.: stacks) benötigten Dichtungen werden durch Glaslote realisiert. Tubuläre Zellen können zu Einheiten gebündelt werden (engl.: fuel cell assemblies, FCAs). Je nach Aufbau sind für FCAs und auch SSCs Interkonnektoren und Dichtungen notwendig. Abhängig davon, welche Schichten sich aufbaubedingt berühren, müssen ggf. Haftschichten und/oder Diffusionsbarrieren eingebracht werden. So gilt es u.a. den Transport von Chromverbindungen in die Gasphase zu unterbinden, da Chrom zum einen an der Kathode die elektrochemische Aktivität permanent stark senkt und zum anderen eine unerwünschte, weil toxische, Emission darstellt. Chrom findet als Legierungselement in Reaktoren, Wärmeübertragern und Verbindungsbauteilen sowie in Interkonnektoren Verwendung.

Da SOFCs chemische Energie in elektrische und auch thermische wandeln, muss die letztere je nach Betriebsweise und Systemkonzept abgeführt werden. Dies kann durch konvektive Kühlung (z.B. mit dem Kathodengasstrom) oder direkte Kopplung mit endothermen Reaktionen (siehe Abschnitt 5.3.3) geschehen. Wird konvektiv gekühlt, ist auf die maximal zulässige Temperaturdifferenz zwischen Brennstoffzelle und Gas zu achten. Je nach Werkstoffeinsatz und Design kann ein Überschreiten dieser Differenz zu großen mechanischen Spannungen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung bei verschiedenen Temperaturen führen und damit die SOFC nachhaltig schädigen.

### 5.2.4 Spannungsminderungsmechanismen

Eine Brennstoffzelle soll einen möglichst großen Anteil der eingesetzten chemischen Leistung in elektrische Leistung wandeln. Die elektrische Leistung  $P_{el}$  wird durch den bei einer bestimmten elektrischen Spannung  $U$  bereitgestellten elektrischen Strom  $I$  definiert (siehe Gleichung 4.78). Je höher also die Spannung ist, desto höher ist auch die gewünschte Leistung. Welche Mechanismen die Spannung mindern [Larminie, 2003, Kapitel 3] [Heddrich, 2007] und wodurch jene beeinflusst sind, wird folgend beschrieben.

**Materialabhängige Spannungsminderung** Auswahl und Fortentwicklung der Materialien und deren Eigenschaften haben einen starken Einfluss auf die Spannung im Betrieb  $U(I > 0)$ . Vergleichsweise geringen Einfluss hat der spezifische Widerstand der Elektronenleitung  $\rho_{e^-}$ . Durch ihn entsteht ein Spannungsabfall an den Elektroden, den Interkonnektoren und besonders auch an Schichtübergängen. Von größerem Einfluss sind Reaktions- und Durchtrittsvorgänge an den Elektroden/Elektrolyt-Grenzflächen (auch Aktivierung genannt) und der spezifische Widerstand der Ionenleitung  $\rho_{ion}$ , der vor allem am Elektrolyten für einen Spannungsabfall sorgt. Letzterer kann je nach Material um Grö-

ßenordnungen variieren und ist besonders temperaturabhängig. Das Elektrolytmaterial bestimmt maßgeblich, bei welcher Temperatur ( $\vartheta = 500 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) eine SOFC betrieben werden kann. Der aktivierungsbedingte Spannungsabfall hängt von den an der Reaktion beteiligten Stoffen und ihrer Konzentration, der elektrokatalytischen Aktivität der Elektroden, der Temperatur und der Größe der Oberfläche ab [O'Hayre, 2009, Seiten 76 ff.]. Besonders unterschiedliche Porositäten lassen die aktivierungsbedingte Spannungsminde- rung um Größenordnungen unterschiedlich ausfallen. Die letzte zu erwähnende materialab- hängige Spannungsminde- rung entsteht durch die Elektronenleitfähigkeit des Elektrolyten, die zu einem zellinternen Kurzschluss führt und um Größenordnungen kleiner ist als die oben genannten.

**Aufbau- und designbedingte Spannungsminde- rung** Aufbau und Design von MEA und elektrochemischem Reaktor können großen Einfluss auf die nutzbare Spannung haben. So muss die Aufgabe erfüllt werden, möglichst effektiv Edukte zu- und Produkte abzu- führen. Dies wird nicht nur von der Medienzu- und Medienabführgeometrie, der internen Stack- bzw. FCA-Geometrie, sondern u.a. auch von der Dicke der Elektroden beeinflusst. Je schlechter der Transport an die Reaktionszonen ist, desto höher ist der Spannungsab- fall. Auch für die oben aufgeführten spezifischen elektrischen und ionischen Widerstände  $\rho_i$  können ungünstige Geometrien zu großen Widerständen ( $R_i = \rho_i l/A$ ) und damit Span- nungsabfällen führen. Zuletzt zu nennen sind Undichtigkeiten und Risse oder Mikrorisse in einer oder mehreren der Schichten. Diese Phänomene sind aufbau- und designbedingt und sollten so gering gehalten werden können, dass sie keine maßgebliche Rolle spielen.

**Verfahrenstechnisch beeinflussbare Spannungsminde- rung** Die einzige ausschließlich verfahrenstechnisch beeinflussbare Spannungsminde- rung entsteht durch den Umsatz des Brennstoffes  $X_{br}$ . Der Umsatz ist von den zugeführten Edukten  ${}^n\Phi'_i$  und deren Wandlung  ${}^n\Theta_i$  abhängig. Brennstoffumsatz führt zur Verringerung von Edukt- und Erhöhung von Produktstoffmengenanteilen und damit zu einer Absenkung der zur Verfügung stehenden Spannung (siehe Gleichung 5.3).

### 5.2.5 Anforderungen und Restriktionen

An SOFCs werden von der Systemsicht her einige Anforderungen gestellt. Für die folgen- den Bereiche sollen Restriktionen und Geeignetheiten dargelegt werden, die die Anforde- rungserfüllung stark beeinflussen.

**Leistung und bezogene Leistung** Zum Begriff der Leistung existieren mehrere verschie- dene Anforderungen. Eine hohe auf die aktive Fläche bezogene Leistung  $P_{el}/A_{aktiv}$  kann mit besonders dünnen Elektrolyten erreicht werden. Hier sind daher ASC und MSC zu favorisieren. Soll eine hohe massebezogene Leistung  $P_{el}/m_{ec}$  erreicht werden, empfiehlt sich der Einsatz von vollkeramischen Zellen. Das ist möglich mit FCAs tubularer Zellen,

wenn diese auf den Einsatz von metallischen Interkonnektoren und Strukturbauteilen verzichten, oder mit (planaren) vollkeramischen Stacks, die sich jedoch noch in der ersten Entwicklungsphase befinden [Badding, 2011]. Soll eine hohe volumenbezogene Leistung  $P_{el}/V_{ec}$  erreicht werden, empfiehlt sich der Einsatz von planaren Zellen mit dünnem Elektrolyten. Tubulare Zellen erreichen i.d.R. geringere volumenbezogene Leistungen, da, um die Medienversorgung zu gewährleisten, die Elektronen nicht über die gesamte Innen- und Außenfläche zu- bzw. abgeführt werden können. Es entstehen damit hohe Widerstände, die zur stärkeren Spannungsminderung und damit geringeren Leistung führen. Höchste volumenbezogene Leistungen erreichen somit planare ASC- oder MSC-Stacks.

**Start- und Aufheizverhalten** Sollen SOFCs schnell aufgeheizt werden, so muss dies möglichst homogen geschehen, damit nicht aufgrund verschiedener thermischer Ausdehnung Spannungen auftreten, die zu Rissbildung und Schichtablösungen etc. führen. Hier sind tubulare Zellen im Vorteil. Ihre Geometrie erlaubt gute axiale Wärmeleitung auch bei radialer Wärmeeinbringung. Dies vermindert eine ungleichmäßige Ausdehnung bei Temperaturwechseln und senkt damit die mechanischen Spannungen [Dikwal, 2009, Seite 21]. So können derzeit FCAs im Minutenbereich, Stacks im Stundenbereich aufgeheizt werden.

**Thermo- und Redoxzyklisierbarkeit** Ein Thermozyklus umfasst das vollständige oder teilweise Aufheizen des elektrochemischen Reaktors von Umgebungstemperatur  $T_{umg}$  auf Betriebstemperatur  $T_{be}$  und das darauf folgende Abkühlen zurück auf Umgebungstemperatur  $T_{umg}$  (und auch den Zyklus  $T_{be} \rightarrow T_{umg} \rightarrow T_{be}$ ). Redoxzyklus bezeichnet das teilweise oder vollständige Oxidieren und nachfolgende teilweise oder vollständige Reduzieren einer reduzierten Anode. Tubulare Zellen zeigen die beste Resistenz gegen Thermozyklen, da diese grundsätzlich (wie oben beschrieben) Temperaturwechsel besser vertragen. Zellen mit dünnen Elektrolyten zeigen eine schlechte Resistenz gegen Redoxzyklen, da beim Oxidieren der Anode und der einhergehenden, nicht unerheblichen Volumenzunahme Spannungen auftreten, die den Elektrolyten schädigen bzw. zerstören können. Thermo- und Redoxzyklisierbarkeit sind zwar zwei unterschiedliche Anforderungen, sie gehen aber häufig miteinander einher, da ein Thermozyklus im Systemkontext meist einen Redoxzyklus beinhaltet, weil während des Abkühlvorgangs meist kein reduzierendes oder inertes Gas zur Verfügung steht. Somit ist die derzeit beste Kombination für die gekoppelte Anforderung eine tubulare ESC.

**Verträglichkeit gegen Betriebsstoffe** Die Betriebsstoffe eines SOFC-Systems umfassen alle in den Brennstoffen und der verwendeten Luft enthaltenen Verbindungen. Bestimmte Stoffe können Desaktivierung von Systemkomponenten (insbesondere Reformier und elektrochemischer Reaktor) durch Sorption und Ablagerungsbildung verursachen. Hier sind besonders die Adsorption von im Brenngas enthaltenem Schwefel auf den katalytisch aktiven Oberflächen und die Kohlenstoffbildung aus kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen zu nennen.

Schwefelkontamination sollte grundsätzlich vermieden werden. Es existieren zwar Werkstoffe für Reformerkatalysator und SOFC-Anoden, die eine gewisse Verträglichkeit gegen niedrige Konzentrationen aufweisen und sich bei folgendem kontaminationsfreiem Betrieb regenerieren. Jedoch ist es angeraten, diese Funktion nur bei Havarie der Entschwefelungseinheit zu nutzen, da bei Überschreiten von Schwellenwerten nicht regenerierbare Degradation auftritt. Konkrete Konzentrationsschwellenwerte hängen immer von der Kombination von Kontaminant und katalytischem Material ab. Eine Literaturschau zum Stand der Forschung ist bei Kavurucu Schubert [Kavurucu Schubert, 2012, Seiten 45 ff.] zu finden.

Kohlenstoffbildung in Reformers und SOFC-Anode ist zu vermeiden. Sie kann je nach Systemkonzept entweder nicht oder durch Beaufschlagung mit oxidierender Atmosphäre zum Teil oder vollständig rückgängig gemacht werden. Im Reformerkatalysator und besonders in der SOFC-Anode wird Nickel verwendet, dessen Oberfläche die Bildung von Kohlenstoff katalytisch begünstigt. Daher sollten besonders bei Temperaturen unterhalb der thermodynamischen Kohlenstoffbildungsgrenze Verweilzeiten minimiert werden (siehe Abschnitt 5.3.2).

**Fertigbarkeit und Kosten** Von den aufgeführten technologischen Ausführungen sind die planaren Technologien in Bezug auf Fertigbarkeit und Kosten als die günstigsten zu nennen. Es existieren die Fertigungsmaschinen für planare Keramiken, und auch automatisiertes Stapeln zu Stacks ist weitaus einfacher realisierbar als der Aufbau eines FCA.

### 5.2.6 Brennstoffzellenspezifische thermodynamische und reaktionstechnische Größen

Für die theoretischen und experimentellen Untersuchungen ist die Kenntnis der brennstoffzellenspezifischen Größen Nernstsche Spannung und Brenngasausnutzung notwendig. Diese können nun mit dem Wissen über die Wirkungsweise von Brennstoffzellen eingeführt werden.

#### 5.2.6.1 Elektrochemische Potentialdifferenz (Nernstsche Gleichung)

Die molare elektrische Arbeit  $w_{el}$  einer galvanischen Zelle ist das Produkt aus molarer Ladung  $Q/n$  und Spannung  $U$  (siehe Gleichung 4.21). Ist nun  $\nu_{e^-}$  der stöchiometrische Koeffizient der an der Reaktion beteiligten Elektronen und  $U$  die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden/Elektrolyt-Grenzflächen der galvanischen Zelle, so wird der Vorzeichenkonvention folgend die abgegebene elektrische Arbeit zu

$$w_{el} = -\nu_{e^-} F U \quad (5.1)$$

Es kann gezeigt werden, dass die Änderung der molaren Freien Enthalpie  $\Delta_r g$  unter isothermen und isobaren Bedingungen der maximalen, die Volumenänderungsarbeit nicht enthaltenden reversiblen Arbeit entspricht [Wedler, 2007, Seite 275]. Im Fall von galvanischen Zellen entspricht diese wiederum der elektrischen Arbeit.

$$\Delta_r g = -\nu_{e^-} F U \quad (5.2)$$

Division durch  $-\nu_{e^-} F$  liefert die Nernstsche Gleichung. Mit ihr lässt sich die Potentialdifferenz berechnen, die sich an einer idealen galvanischen Zelle mit offenen Klemmen einstellt. Diese Spannung wird auch ideale Leerlaufspannung  $U_{ocv,id}$  (engl.: open circuit voltage) genannt.

$$U_{ocv,id} = -\frac{1}{\nu_{e^-} F} (\Delta_r g^0 + RT \ln Q) \quad (5.3)$$

### 5.2.6.2 Brenngasausnutzung

Eine im Gebiet der Brennstoffzellentechnik viel verwendete Größe ist die Brenngasausnutzung. Es existieren etliche Definitionen, von denen einige zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Larminie et al. [Larminie, 2003, Seiten 34 f.] beschreiben sie als Verhältnis von umgesetzter Brennstoffmasse zu zugeführter Brennstoffmasse. Das führt bei Brennstoffgemischen mit Brennstoffen unterschiedlicher Massen zu starken Inkonsistenzen. O'Hayre et al. [O'Hayre, 2009, Seiten 54 f.] setzen elektrischen Strom und Brennstoffstoffmengenstrom so zueinander ins Verhältnis, dass der Quotient bei vollständigem Umsatz 1 wird. Dies führt jedoch immer noch zu Problemen mit Brennstoffen, die auf einen bestimmten Stoffmengenanteil bezogen unterschiedliche Mengen an Elektronen liefern.

In Anlehnung an etablierte reaktionstechnische Größen ist es sinnvoll, die Brenngasausnutzung gemäß dem Umsatzgrad  $U$  zu definieren (siehe Abschnitt 4.7.1). Dazu stellt man eine stationäre Bilanz der durch die Oxidation des Brenngases zur Verfügung stehenden Elektronen auf.

$${}^n\Psi_{e^-,br} \stackrel{!}{=} 0 = {}^n\Phi_{e^-,br} + {}^n\Theta_{e^-,br} \quad (5.4)$$

Die Brenngasausnutzung  $X_{br}$  sei, analog zu Gleichungen 4.61 ff., definiert als der Betrag des Stoffmengenstromes an umgesetzten, also durch den Elektrolyten geleiteten, Elektronen  $|{}^n\Theta_{e^-,br}|$  bezogen auf den Stoffmengenstrom an Elektronen, der maximal durch die Oxidation der zugeführten Brennstoffe frei werden kann  ${}^n\Phi_{e^-,br}$ .  $X_{br}$  kann somit auch als Brennstoffumsatzgrad bezeichnet werden.

$$X_{br} = \frac{|{}^n\Theta_{e^-,br}|}{{}^n\Phi_{e^-,br}}. \quad (5.5)$$

Zu beachten ist, dass verschiedene Brennstoffe unterschiedliche maximale Mengenströme an Elektronen  ${}^n\Phi_{e^-,br}$  bereitstellen. Während Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxidoxidation den zweifachen Elektronenstoffmengenstrom bezogen auf ihren Brennstoffstoffmengenstrom liefern, liefert die Methanoxidation den achtfachen ( ${}^n\Phi_{e^-,br} = 2 {}^n\Phi'_{H_2} = 8 {}^n\Phi'_{CH_4}$ ). Da Elektronenstoffmengenstrom  ${}^n\Phi_{e^-,br}$  und maximale elektrische Stromstärke

$I_{max}$  über die Faraday-Konstante  $F$  proportional verknüpft sind

$$n\Phi_{e^-,br} = \frac{I_{max}}{F}, \quad (5.6)$$

kann für die Brenngasausnutzung auch

$$X_{br} = \frac{I}{I_{max}} = \frac{I}{n\Phi_{e^-,br} F} \quad (5.7)$$

geschrieben werden. Aus systemtechnischer Sicht bedeutsam ist, dass der Brennstoffumsatzgrad ohne Angabe des Reaktors, für den er gilt, nicht ausreichend beschrieben ist. So kann ein großer Unterschied zwischen Umsatzgrad im elektrochemischen Reaktor  $X_{br,ec}$  und globalem Umsatzgrad  $X_{br,ges}$  bestehen, wenn z.B. nicht oxidiertes Brennstoffzellenabgas der Brennstoffzelle wieder zugeführt wird (siehe hierzu auch Abbildung 6.3 und Abschnitt 6.1.5.3). Dieses Verhalten ist analog zu jedem anderen differentiellen Kreislaufreaktor [Baerns, 1999, Seiten 312 ff.].

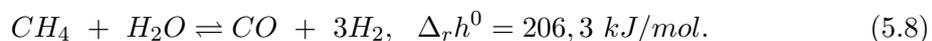
## 5.3 Reforming

Für eine Umsetzung in der Brennstoffzelle muss der Brennstoff i.d.R. zumindest teilweise reformiert werden. Darunter versteht man die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen zu Synthesegas. Die beiden wichtigsten Reforming- bzw. Reformierungsverfahren sind dabei die Dampfreformierung (engl.: steam-reforming, SR) und die Partielle Oxidation (POx).

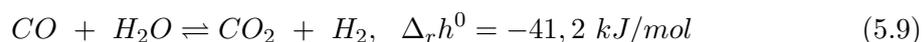
### 5.3.1 Reformingverfahren

#### 5.3.1.1 Steam-Reforming

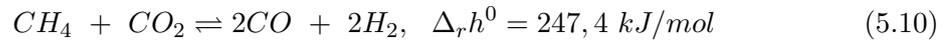
Beim Steam-Reforming wird dem zu reformierenden Brenngas Wasserdampf beigemischt. Die Reformingreaktionen laufen dabei meist an einem Katalysator ab. Häufig werden Ni oder Edelmetalle, wie Pt, Rh, Pd und Ir als Aktivkomponenten verwendet. Die Reformierung von Methan beispielsweise läuft dabei nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Dieser endothermen Reaktion stets überlagert ist die exotherme Wassergas-Shift-Reaktion (WGS).



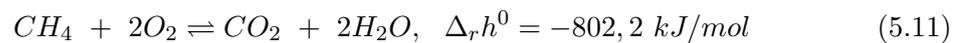
Ist in der Reaktionsmischung Kohlenstoffdioxid von Beginn an durch den Brennstoff selbst, durch Beimischung oder auch durch Reaktion vorhanden, kann auch das trockene  $CO_2$ -Reforming (engl.: dry  $CO_2$  reforming, DR) stattfinden, dessen Reaktionsmechanismus sehr dem des SR ähnelt [Vlachos, 2008].



In Abhängigkeit von Temperatur und Druck stellt sich das Gleichgewicht ein. Die Ausbeute an CO und H<sub>2</sub> kann nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs nach Le Chatelier und Braun beeinflusst werden. Aufgrund der Endothermie der Reaktionen 5.8 und 5.10 kann das Gleichgewicht durch hohe Temperaturen in Richtung der Reaktionsprodukte CO und H<sub>2</sub> verschoben werden. Da die Reaktionen 5.8 und 5.10 unter Volumenzunahme ablaufen, wirkt sich ein niedriger Druck begünstigend auf die Ausbeute aus. Einfluss hat zudem der Anteil an Wasser, der dem zu reformierenden Gas zugemischt wird. Zur Charakterisierung von Dampfreformierungsreaktionen werden die Stoffmengenverhältnisse  $S/C$  und  $O/C$  verwendet (siehe Abschnitt 4.7.8).

### 5.3.1.2 Partielle Oxidation

Bei der Partiiellen Oxidation wird ein Teil des Kohlenwasserstoffs, im hier betrachteten Fall Methan, durch zugeführten Sauerstoff oxidiert.



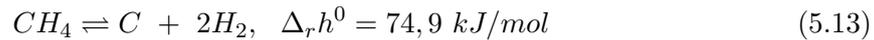
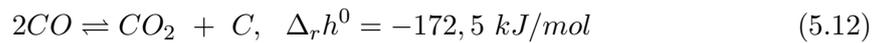
Anschließend laufen die Steam-Reforming-Reaktion (Gleichung 5.8), die trockene Kohlenstoffdioxidreformierung (Gleichung 5.10) sowie die Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung 5.9) ab. Neben Druck und Temperatur hat hier die Menge an zugemischtem Sauerstoff einen großen Einfluss auf das Gleichgewicht. Je weniger O<sub>2</sub> zugeführt wird, desto höher ist die Ausbeute an H<sub>2</sub> und CO. Die Menge an O<sub>2</sub> beeinflusst auch stark die Enthalpieänderung während des Reformingschrittes. Während das Steam-Reforming immer endotherm verläuft, kann Partielle Oxidation bei höheren Luftzahlen auch exotherm sein, jedoch zu Lasten der Ausbeute. Da aufgrund der geringeren Komplexität POx-Reaktionen i.d.R. kein reiner Sauerstoff sondern Luft zugeführt wird, senkt auch der Stickstoffanteil den für eine hohe Nernstsche Spannung erforderlichen Anteil an H<sub>2</sub> und CO. POx-Reaktionen werden über das Luftverhältnis  $\lambda$  (siehe Abschnitt 4.7.7) charakterisiert.

### 5.3.1.3 Oxidatives Steam-Reforming

Die Kopplung von Steam-Reforming und Partieller Oxidation wird Oxidatives Steam-Reforming (OSR) genannt. Hierbei werden Brenngas, Sauerstoff (bzw. Luft) und Wasser zusammen in den Reformier geleitet. Die exotherme Verbrennungsreaktion sorgt dabei für die Bereitstellung der erforderlichen thermischen Energie für die oben genannten endothermen Reformingreaktionen. Werden die beiden Reaktionen so gekoppelt, dass die Enthalpieänderung zwischen Eintritt und Austritt des Reformers gleich 0 wird, also für den stationären, isothermen Betrieb thermische Energie weder zu- noch abgeführt werden muss, wird der Sonderfall Autothermes Reforming (ATR) erreicht.

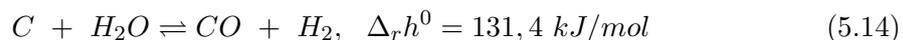
### 5.3.2 Kohlenstoffbildung

Kohlenstoffbildung ist ein Phänomen, das nicht nur der Komponente Reformer, sondern auch allen anderen Systemkomponenten, insbesondere der Brennstoffzelle, zuzuordnen ist. Neben den genannten Hauptreaktionen des Reforming existieren auch Kohlenstoffbildungsreaktionen. Die Wichtigsten sind hier die Boudouard-Reaktion (Gleichung 5.12) sowie das Methan-Cracking (Gleichung 5.13):



Um ein Zusetzen der Reaktoren mit gebildetem Kohlenstoff zu verhindern, sollten Arbeitsbereiche, in denen sich im thermodynamischen Gleichgewicht Kohlenstoff bildet, vermieden werden. Kohlenstoffbildung geschieht vor allem bei niedrigen Werten für Temperatur,  $S/C$  und  $\lambda_{ref}$ . Die Temperatur, ab der sich für eine bestimmte Brenngaszusammensetzung bei  $d(S/C) = d\lambda = 0$  im thermodynamischen Gleichgewicht Kohlenstoff bildet, wird häufig Kohlenstoffbildungsgrenze  $\vartheta_C$  genannt. Die Reaktionskinetik bleibt dabei jedoch unberücksichtigt. Es kann daher auch bei Betriebstemperaturen oberhalb der Kohlenstoffbildungsgrenze Kohlenstoff entstehen, wenn die Brenngasmischungen auf Oberflächen treffen, die dessen Bildung katalytisch begünstigen, aufgrund der Verweilzeit die Abbaureaktionen von Kohlenstoff nicht schnell genug einsetzen und sich damit das thermodynamische Gleichgewicht nicht einstellt. Besonders das in Reformingkatalysatoren und SOFC-Anoden häufig verwendete Nickel hat diesen Effekt. Genauso ist es möglich, dass bei Temperaturen unterhalb der Kohlenstoffbildungsgrenze kein Kohlenstoff entsteht, wenn die Verweilzeiten bzw. Katalysatorselektivitäten in diesen Reaktorbereichen dergestalt sind, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zur Kohlenstoffbildung nicht ausreicht.

Die maßgebliche Abbaureaktion von Kohlenstoff geschieht mit Wasserdampf.



Zusätzlich zu dieser Reaktion ist eine Oxidation von gebildetem Kohlenstoff auch über die Rückreaktionen der Gleichungen 5.12 und 5.13 möglich.

### 5.3.3 Internes und externes Reforming, Reaktorintegration

Wie bereits erwähnt, ist das Reforming ein bei der Verwendung von kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen notwendiger Verfahrensschritt (siehe Abbildung 5.1). Dieser kann direkt im elektrochemischen Reaktor oder in einem vorgeschalteten Reformer ablaufen. Ersteres wird internes, letzteres externes Reforming genannt. Internes Reforming ist systemtechnisch im Falle von SR und endothermem OSR besonders attraktiv, da damit die exotherme elektrochemische Reaktion und eine endotherme Reformingreaktion direkt im elektrochemischen Reaktor gekoppelt werden. Damit werden notwendige Reaktorkühlung und Reformerbeheizung miteinander verbunden. Sollte eine Brennstoffzelle internes Refor-

ming aus komponentenspezifischen Gründen nicht unterstützen, so ist ein teilweises oder vollständiges externes Reforming durchzuführen. Gründe dafür können u.a. eine zu starke lokale Abkühlung im Einlassbereich des zu reformierenden Gemisches an der Anode und starke Kohlenstoffbildung bei nicht auf den Brennstoff abgestimmten Anodenzusammensetzungen sein [Shiratori, 2010] [Shiratori, 2011].

Ist externes Reforming notwendig, muss dem System ein Reformingreaktor zur Verfügung gestellt werden. Dazu ist der Reformingkatalysator (i.d.R. in Waben- oder Pelletform) in einen Reaktor zu integrieren. Ein solcher Reformer, der ggf. eine Geometrie zur Mischung von Brenngas und Reformingmedium enthält, sollte je nach Betrieb systemtechnisch geeignet mit den endothermen oder exothermen Verfahrensschritten gekoppelt werden.

## 5.4 Start- und Nachverbrennung

### 5.4.1 Anforderungen

Die Anforderungen an die Verbrennungstechnik für SOFC-Systeme sind das Bereitstellen von thermischer Energie und die vollständige Oxidation nicht umgesetzter Brenngase. Diesen Anforderungen können Prozessschritte und damit Funktionen zugeordnet werden.

- Bereitstellung thermischer Energie
  - Bereitstellung thermischer Energie für das Aufheizen des Systems
  - Bereitstellung zusätzlicher thermischer Energie für die Nutzwärmeauskopplung
- Vollständige Oxidation nicht umgesetzter Brenngase
  - Thermische Nutzung nicht gewandelter chemischer Energie
  - Einhaltung von Emissionsrichtlinien

Diese Funktionen können von einem Bauteil oder mehreren erfüllt werden.

### 5.4.2 Verfahren

Eine Möglichkeit die Verfahren zu untergliedern, ist die Unterscheidung in homogene und heterogen katalysierte Oxidation. Für die vollständige Oxidation nicht umgesetzter Brenngase können beide Verfahren genutzt werden. Für die Bereitstellung thermischer Energie eignet sich nur die homogene Oxidation. Diese kann auf verschiedene Art und Weise ausgeführt werden. Hervorzuheben ist hier die aktuelle Entwicklung der Verbrennung in porösen Medien. Dabei geschieht die Oxidation der Brenngase innerhalb einer offenzelligen Schaumkeramik, z.B. unter Einsatz des Werkstoffes Siliziumcarbid (SiC), mit folgenden Vorteilen [Füssel, 2011].

- Vergleichmäßigung der Temperaturverteilung und Minderung der Schadstoffemission ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ) durch große Wärmeleitfähigkeit
- Großes Leistungsspektrum durch erhöhte Verbrennungsgeschwindigkeit

Eine für alle Verbrennungsreaktionen zu lösende Aufgabe ist die Flammenstabilisierung [Joos, 2006, Seiten 199 ff.]. Eine Variante, die sich besonders auch für die Verbrennung in porösen Medien empfiehlt, ist die Geschwindigkeitsstabilisierung in einem die Querschnittsfläche erweiternden Reaktionsraum. Die Flammenfront stabilisiert sich dort, wo sich Flammen- und entgegengerichtete Strömungsgeschwindigkeit betragsmäßig entsprechen. Eine zu niedrige Strömungsgeschwindigkeit kann zu einem Rückschlagen bis zur Mischstelle von Brenngas und Sauerstoff führen. Eine zu hohe verschiebt die Reaktionszone hinter den Reaktionsraum und führt zu unvollständiger oder keiner Oxidation und damit zum unkontrollierten Komponenten- und Systemverhalten.

### 5.4.3 Emissionsrichtlinien

Im Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) werden die gesetzlichen Vorgaben zu Emissionen geregelt. Die in den zugehörigen Verwaltungsvorschriften festgesetzten Emissionsgrenzen sind mit kleinem Aufwand einzuhalten und für künftige Hersteller von SOFC-Anlagen nur von geringer Bedeutung. Für eine Marktakzeptanz sollte die SOFC-Technologie die geringen Anforderungen drastisch unterschreiten. So sind beispielsweise die Hersteller von  $\mu$ KWK-Anlagen geneigt, ihre Geräte die Vorgaben für „Emissionsarme und energiesparende Gas-Brennwertgeräte“ [Blauer Engel] erfüllen zu lassen. SOFC-Anlagen sollten daher diese Vorgaben einhalten. Im Dauerbetrieb dürfen damit  $m_{NO_x}/E'_{ch} = 60 \text{ mg/kWh}$  (angegeben als  $NO_2$ ) und  $m_{CO}/E'_{ch} = 50 \text{ mg/kWh}$  sowie  $x_{NO_x} = 34 \text{ ppm}$  und  $x_{CO} = 46 \text{ ppm}$  im trockenen, unverdünnten Abgas nicht überschritten werden.

## 5.5 Wärmeübertrager

Der Einsatz von Wärmeübertragern wird von der Anwendung und damit vom Systemkonzept bestimmt. In aller Regel dienen Wärmeübertrager zum einen dazu die thermische Energie von Abgasen an Frischgase zu übertragen. SOFCs erlauben die Zufuhr von Frischgasen nur mit einer gewissen maximalen Temperaturdifferenz zum Festkörper (siehe Abschnitt 5.2.3). Daher muss auch ein zur konvektiven Kühlung genutzter Kathodengasstrom vorgewärmt werden. Zum anderen können Wärmeübertrager verwendet werden, um endotherm betriebene Reaktoren auf einem gewünschten Temperaturniveau zu halten (siehe Abschnitt 5.3.3). Weiter dienen Wärmeübertrager der sog. Nutzwärmeauskopplung<sup>7</sup>. Da es sich bei der SOFC um eine Hochtemperaturbrennstoffzelle handelt, kann thermische Energie, je nach Betriebstemperatur, auch bei hohen Temperaturen bis  $\vartheta \cong 800 \text{ }^\circ\text{C}$  bereitgestellt werden. Die Ausführung der Wärmeübertrager ist stark von Anlagengröße und Temperaturniveau abhängig.

---

<sup>7</sup>Umgangssprachliche Verwendung des Begriffes Wärme für thermische Energie.

## 5.6 Isolation

Ein hoher Wirkungsgrad erfordert für Hochtemperaturprozesse eine Isolation mit sehr geringer Wärmeleitfähigkeit und guter Absorption der Abstrahlung thermischer Energie (ugs. Wärmestrahlung). Dazu wird sog. mikroporöses Dämmmaterial verwendet. Es besteht zum größten Teil aus nanoporigem Siliziumdioxid mit Beimischungen aus Siliziumcarbid. Die geringe Wärmeleitung wird durch die geringe Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Materials und zusätzlich durch die kleine, zur Wärmeleitung benötigte Kontaktfläche der Partikel im porösen Medium hergestellt. Die Konvektion wird minimiert, indem die Porengröße kleiner als die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle eingestellt wird. Damit wird die Wärmeübertragung zwischen den Gasteilchen verhindert. Der bei hohen Temperaturen besonders relevante Strahlungsanteil wird durch geringe Mengen Wärmestrahlung absorbierender Substanzen klein gehalten.

Mikroporöse Dämmmaterialien existieren als Platten, Formteile und Schüttungen. Eine mit solchem Material aufgebaute Isolation für Hochtemperaturreaktoren wird häufig Hot-box genannt. Besonderes Augenmerk ist zu richten auf das Vermeiden von Sichtspalten und Spalten, die direkte Gasströmungen zulassen würden. Weiter sind sog. Wärmebrücken zu minimieren. Dabei handelt es sich um durch die Isolation geführte Bauelemente, medienführende Rohre, Stützen, Sensor- und Aktordurchführungen (Temperatur- und Drucksensoren, Zündelektrode etc.).

## 5.7 Anlagenperipherie

Die Anlagenperipherie, auch im deutschen Sprachraum häufig Balance-of-Plant (BoP) genannt, umfasst in der Energie- und Kraftwerkstechnik die nicht direkt zur Stromerzeugung gehörigen, aber für den Betrieb der Gesamtanlage notwendigen Anlagenteile. Besonders sind im Bereich der SOFC-Systeme Steuerungs- und Regelungshardware, Sensorik (Temperatur, Druck, Massen- bzw. Volumenstrom, Gaszusammensetzung etc.), Aktorik (Gebläse, Pumpen, Ventile etc.) und Wechselrichter bzw. steuerbare elektrische Widerstände zu erwähnen.

Hier muss angemerkt werden, dass im Bereich der Anlagenperipherie durchaus ein Unterschied zwischen Laborgeräten und Geräten, die aus einer Produktentwicklung hervorgehen, besteht. Daher wird folgend teilweise auf Unterschiede und Prioritäten bei diesen unterschiedlichen Entwicklungsausrichtungen hingewiesen. Das Ziel innerhalb einer Produktentwicklung ist häufig nicht nur das Substituieren kostenintensiver BoP-Komponenten durch kostengünstigere, sondern auch das vollständige Weglassen von Sensoren. Dies ist möglich, wenn die Prozesse ausreichend bekannt sind und daher entweder kein Sensor mehr erforderlich ist oder z.B. prädiktive, modellbasierte Regler eingesetzt werden. Diese müssen in der Lage sein Teilprozesse zu regeln, ohne dass messtechnische Daten ebendieser Teilprozesse zur Verfügung stehen.

Die wichtigsten Komponenten der Anlagenperipherie sollen hier knapp erläutert werden.

Die konkrete Beschreibung von Wirkungsweise und Ausführung der im experimentellen Teil eingesetzten Sensoren und Aktoren befindet sich im Anhang in den Abschnitten A.3.1, A.3.3 und A.3.9. Die den eingesetzten Sensoren und Aktoren zugehörige Fehlerbetrachtung schließlich ist in den Abschnitten 7.3.1.5 und 7.4.1.5 dargestellt.

**Temperatursensoren** Für die Temperaturmessung eignen sich mehrere Verfahren. Einsatz finden hauptsächlich Sensoren, die bei Temperaturänderung ihren elektrischen Widerstand ändern (z.B. Widerstandsthermometer) und Thermoelemente, bei denen sich aufgrund des Seebeck-Effektes die elektrische Spannung ändert. In (den für diese Arbeit verwendeten) Versuchsanlagen werden Mantelthermoelemente genutzt. Aufgrund des Preises und Problemen mit der Langzeitdriftbeständigkeit sollten diese in fertig entwickelten Produkten nicht mehr oder nur in geringer Zahl auftauchen.

**Drucksensoren** Von Interesse sind bei SOFC-Systemen in erster Linie nicht Absolut- sondern Differenzdrücke. Druckverluste über Anlagenteile oder den gesamten Gasweg durch ein System können daher besonders gut mit Differenzdrucksensoren gemessen werden und Auskunft über Betriebs- und Degradationsverhalten geben.

**Ventile** Zwei Ventiltypen kommen hauptsächlich zum Einsatz. Dies sind Absperrventile und Proportionalventile. Letztere werden genutzt, um Volumenströme einzustellen. Es sind Stetigventile, die z.B. mit Hilfe eines Proportionalmagneten oder einer Klappe nicht nur diskrete Schaltstellungen, sondern einen stetigen Übergang der Ventilöffnung zulassen. Mit 2/2-Wege-Proportionalventilen können Medienströme gedrosselt, mit 3/2-Wege-Proportionalventilen (drei Medienanschlüsse, zwei Schaltstellungen) können Medienströme aufgeteilt werden. Die Kennlinien dieser Ventiltypen sind i.d.R. nichtlinear und besitzen besonders an den Steuerbereichsenden sog. Totzonen, in denen eine Änderung der Ansteuerung nicht mit einer Änderung des Medienstromes einher geht.

**Volumenstromsensoren** In Versuchsanlagen ist der Einsatz von Massendurchflussreglern für Volumenstrommessung und -regelung sinnvoll. Massendurchflussregler (engl.: mass flow controller, MFC) sind integrierte Systeme, die aus den Komponenten Volumenstromsensor, Stellglied (Proportionalventil) und Regelelektronik bestehen. Im Zuge einer Produktentwicklung sollte auf eine günstigere Technologie zurückgegriffen werden. Es bietet sich hier z.B. die Messung der Druckdifferenz über einer eingebauten Blende an.

**Gassensoren** Messtechnik zur Bestimmung der Eingangsgaszusammensetzung sollte in einem fertigen Produkt aus Kostengründen nicht mehr notwendig sein. An dieser Stelle ist es daher dringend erforderlich, die Prozesse so weit beleuchtet zu haben, dass mit prädiktiven Reglern gearbeitet werden kann. Viele Brennstoffe erlauben dies mit vergleichsweise geringem, einige nur mit erhöhtem Aufwand. Letzteres ist besonders der Fall, wenn sich die Zusammensetzung stark ändert und dies starke Auswirkungen auf den Prozess hat.

Die Überwachung der Austrittsgaszusammensetzung ist aus Emissions- und damit auch aus Marktzulassungssicht bei stationären Anlagen erforderlich. Alle neu einzuführenden Technologien müssen sich emissionstechnisch an den etablierten messen lassen und ggf. weniger CO und NO<sub>x</sub> emittieren.

Je nach Gas ist die Analysemethode auszuwählen. Für CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> kann die Infrarotspektroskopie, für H<sub>2</sub> die Wärmeleitfähigkeitsmessung, für O<sub>2</sub> können elektrochemische und paramagnetische Sensoren, für H<sub>2</sub>S elektrochemische Sensoren und für höhere Kohlenwasserstoffe Flammenionisationsdetektoren ggf. in Kopplung an einen Gaschromatographen zur Auftrennung verwendet werden. Bei flüssigen Brennstoffen, insbesondere bei Diesel und Benzin, ist eine ständige prozessbegleitende Eingangszusammensetzungsanalyse aufgrund des großen Aufwands kaum möglich. Dies müsste wegen der komplexen Zusammensetzung durch Gaschromatographie mit einem Flammenionisationsdetektor (GC-FID) erfolgen [Baugh, 1997, Seiten 329 ff.].

**Pumpen und Gebläse** Um die erforderlichen Medien durch die Anlage zu fördern sind Geräte zur Druckerhöhung notwendig. Je nach Systemkonzept und eingesetztem Brennstoff kommen hier verschiedene Varianten zum Einsatz. Während die meisten gasförmigen Brennstoffe mit (teilweise sehr geringem) Umgebungsüberdruck bereit stehen, liegen die flüssigen meistens ohne Überdruck vor. Der für die Prozesse notwendige Sauerstoff wird i.d.R. durch die Umgebungsluft bezogen und liegt daher auch ohne Überdruck vor. Noch relevant für die Druckerhöhungsgeräte ist, ob ein Saug- oder Drucksystem vorliegt (siehe Abschnitt 5.8). Während in Forschungsanlagen die Kombination von bereits unter Druck stehenden Medien und MFCs für Brenngas- und teilweise auch Luftdosierung einsetzbar sind, sollte in kommerziellen Anlagen die Kombination aus Druckerhöhungsgeräten und günstigen Volumenstrommessgeräten Verwendung finden.

**Elektrische Energiewandler** Da ein primäres Ziel beim Betrieb einer Brennstoffzellenanlage die Bereitstellung von elektrischer Energie ist, muss diese in geeigneter Form nutzbar gemacht werden. Brennstoffzellen stellen immer nur Gleichspannung zur Verfügung. Die resultierenden Spannungsniveaus sind abhängig von der Verschaltung der einzelnen Zellen zu Stapeln und FCAs bzw. von Stapeln und FCAs zu Stapel- und FCA-Gruppen. Um die Nutzbarkeit für den Anwender herzustellen, muss die elektrische Energie auf dem vom Anwender gewünschten Spannungsniveau bereitstehen. Diese Aufgabe übernehmen Wechselrichter ggf. in geeigneter Verschaltung. Weiter besteht ein Unterschied, ob die Energie in ein Stromnetz eingespeist oder damit ein autarkes Inselnetz aufgebaut werden soll. Da die bereitgestellten elektrischen Bemessungsleistungen im Bereich  $P_{el} < 630 \text{ kVA}$  liegen, wie es kurz- und mittelfristig durch SOFC-Anlagen möglich sein wird (siehe Abschnitt 2.1.2.8), wird vorrangig ins Niederspannungsnetz eingespeist werden [Heuck, 2010, Seite 82]. Besonders soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die Netzeinspeisung nicht nur vom stromerzeugenden Gerät, sondern auch vom Stromnetz selbst abhängt. Ein verpflichtend zu verwendender Entkopplungsschutz kann auch netzseitig die Einspeisung

verbieten. Bei mittelfristig realisierbaren Anlagengrößen ( $P_{el} < 4,6 \text{ kVA}$  einphasiges Einspeisen gestattet;  $P_{el} = 4,6 \dots 30 \text{ kVA}$  nur dreiphasiges Einspeisen gestattet) wird dafür i.d.R. eine sog. ENS (zwei voneinander unabhängige Einrichtungen zur Netzüberwachung mit jeweils zugeordnetem Schaltorgan in Reihe) verwendet [Verband der Elektrizitätswirtschaft, 2005].

**Automatisierung** Zum Betrieb von Brennstoffzellenanlagen ist Hardware für die Automatisierungsaufgaben Messen, Steuern und Regeln notwendig. Diese können von einer speichrogrammierbaren Steuerung (SPS) übernommen werden. Eine SPS ist in der Lage analoge und digitale Signale aufzunehmen, weiter zu verarbeiten und solche wieder abzugeben. Soll eine Anlage einer Produktentwicklung unterzogen werden, ist es sinnvoll die auf der SPS implementierte Automatisierung in ein eingebettetes System (engl.: embedded system) unter Verwendung von Mikrocontrollern zu portieren.

Weitere für den Betrieb eines wie hier beschriebenen Systems notwendige, zur Automatisierung gehörige Anlagenteile sind Prozessvisualisierung, Messdatenspeicherung und Benutzereingabeschnittstellen. Eine Visualisierung bietet die Möglichkeit die aktuellen oder historischen, in der SPS verarbeiteten Werte in geeigneter Form (z.B. als Zahlenwerte in einem Fließschema oder als Grafik) darzustellen. Über die Benutzereingabeschnittstelle, die nicht zwingend Teil der Visualisierung sein muss, steuert der Benutzer die Anlage. Visualisierung und Eingabeschnittstelle bilden den Leitstand bzw. die Schaltwarte der Anlage.

## 5.8 Systemkonzepte

Nachdem die Prozessschritte und Komponenten beleuchtet wurden, können diese je nach Anforderung an das SOFC-System geschickt kombiniert werden. Aus der großen Anzahl an möglichen, sinnvollen Kombinationen und sich daraus ergebenden Konzepten werden hier nun Einzelaspekte von Systemkonzepten, nach den Hauptprozessen Reforming, Verbrennung und elektrochemischer Umsatz geordnet, vorgestellt. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei auf möglicherweise stark den Wirkungsgrad beeinflussende Konzepte gelegt, um diese in der folgenden Analyse thermodynamisch zu bewerten.

### 5.8.1 Reforming

#### 5.8.1.1 Rezirkulation

Eine Möglichkeit, die Reformingverfahren stark zu beeinflussen, bietet die Rezirkulation. Zuerst ist die Rezirkulation von Ausgang zu Eingang eines (elektrochemischen) Reaktors zu nennen. Diese in der Verfahrenstechnik häufig eingesetzte Vorgehensweise ermöglicht zunächst nur, den globalen Umsatz eines Reaktors zu erhöhen, indem bei lokal geringerem Umsatz nicht umgesetzte Edukte zurückgeführt werden. Während dieses grundsätzliche Verfahren keinen Einfluss auf das Reforming hat, kann das Anodenabgas, Brennerabgas

oder Gesamtabgas auch dem Reforming zugeführt werden. Um Rezirkulation zu realisieren, kann z.B. ein Heißgasinjektor [Dietrich, 2010] oder ein Rezirkulationsgebläse [Halinen, 2011] verwendet werden.

### 5.8.1.2 Reformingkonzepte

Die in Abschnitt 5.3 vorgestellten Reformingverfahren lassen sich gut mit der Rezirkulation von Abgasen kombinieren. In den Abgasströmen sind die für das Reforming benötigten Gase ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) ggf. schon auf hohem Temperaturniveau enthalten und müssen nicht gesondert zugeführt werden. Besonders für  $\text{H}_2\text{O}$  ist dies ein Vorteil, da somit auf ein aufwändiges Wassermanagement verzichtet werden kann.

Unabhängig davon, ob internes oder externes Reforming durchgeführt wird, sollten endotherme und exotherme Prozesse möglichst gekoppelt werden. Im Fall von internem Reforming, welches komponentenabhängig nicht immer möglich ist (siehe Abschnitt 5.3.3), ist der elektrochemische Umsatz sinnvoll mit endothermem Reforming zu koppeln. Im Fall von externem Reforming muss diese Kopplung über den Transport der thermischen Energie durch Gase (z.B. Kathodengasstrom) und nachgeschaltete Wärmeübertrager erfolgen. Eine weitere sinnvolle Kopplung ist die von endothermem Reforming mit der Anodenabgasoxidation.

Das Reforming hat einen starken Einfluss auf den elektrischen Wirkungsgrad eines SOFC-Systems, da es direkt die Güte der dem elektrochemischen Reaktor bereitgestellten Brennstoffe beeinflusst. Ohne eingehende Analyse kann in jedem Fall angenommen werden, dass Steam-Reforming einen höheren elektrischen Wirkungsgrad als Oxidatives Steam-Reforming und Partielle Oxidation liefert. Das liegt daran, dass die beiden letzteren Verfahren einen Teil des Brennstoffes schon oxidieren, bevor jener elektrochemisch genutzt werden kann. Die Effekte und Auswirkungen auf den elektrischen Wirkungsgrad genau zu beschreiben, soll Ziel der thermodynamischen Analyse sein.

### 5.8.1.3 Wassermanagement

Wassermanagement bedeutet entweder Kondensation aus dem Abgas oder einen Wasseranschluss, in jedem Fall aber Wasseraufbereitung und -verdampfung. Durch den Einsatz der Rezirkulation kann auf das Handling von flüssigem Wasser verzichtet werden. Mit Anodenabgasrezirkulation lassen sich Steam-Reforming und trockenes  $\text{CO}_2$ -Reforming realisieren, mit Brenner- oder Gesamtabgas das Oxidative Steam-Reforming.

## 5.8.2 Verbrennung

Die Verbrennungsreaktoren eines SOFC-Systems haben die vier Funktionen zu erfüllen (siehe Abschnitt 5.4.1), die miteinander kombiniert werden können. Es sind jedoch nicht alle Kombinationen von Startbrenner (SB), Zusatzbrenner (ZB), Nachbrenner (NB) und Emissionseinhaltungsbrenner (EB) möglich oder sinnvoll. Keine vorkommende Verbrennungsreaktion hat einen direkten Einfluss auf den stationären elektrischen Wirkungsgrad.

Der SB wird im stationären Betrieb nicht verwendet. Der ZB soll lediglich weitere thermische Leistung bereitstellen. NB und EB setzen die elektrochemisch nicht genutzten Brenngase um.

**Kombination Startbrenner, Nachbrenner, Zusatzbrenner** Aus Kosten- und Platzgründen ist die Kombination von SB, NB und, falls vorhanden, ggf. ZB attraktiv. Bei dieser Kombination ist allerdings der Einsatz der heterogen katalysierten Nachverbrennung schwierig, da im SB- und ZB-Betrieb hochkalorische Gasmischungen umgesetzt werden müssen.

**Nachverbrennung mit Kathodenabgas** Wird das Anodenabgas mit dem Kathodenabgas oxidiert, kann auf weitere Sauerstoffzufuhr für die Nachverbrennung verzichtet werden. Wird externes Reforming genutzt, muss i.d.R. ein großer Kathodengasstrom zur Kühlung des elektrochemischen Reaktors aufgebracht werden. Dies kann zu hohen Luftzahlen, also starker Verdünnung führen, und damit dazu, dass ein Katalysator zum Einsatz kommen muss. Wird internes Reforming genutzt, kann der geringere, sauerstoffabgereicherte Kathodenabgasstrom zu niedrigen Luftzahlen führen.

**Startbrenneranschluss an Kathodeneingang** Sollen schnelle Startzeiten erreicht werden, kann der Startbrenner direkt an den Kathodeneintritt angeschlossen werden. Damit wird auf den Zwischenschritt der Wärmeübertragung von Startbrennerabgas auf Kathodengasstrom verzichtet. Wird dieses Konzept verwendet, muss die Kathode dahingehend angepasst werden, da diese meist keine gute Verträglichkeit gegen hohe Wasserkonzentrationen aufweist. Weiter ist damit eine Kombination mit NB und ZB ausgeschlossen.

**Notwendigkeit des Einsatzes zusätzlicher Katalysatoren** Vor allem aus Kostengründen muss die Frage beantwortet werden, ob zusätzliche Katalysatoren eingesetzt werden müssen oder die Funktionen auch mit homogener Verbrennung in Kombination mit heterogener Katalyse an den ohnehin vorhandenen Oberflächen (Rohrleitungen, Manifolding etc.) erfüllt werden können. Unterstützend können dazu bei hoher Temperatur ausreichend lange Verweilzeiten und/oder große Oberflächen (z.B. in einem Wärmeübertrager) angeboten werden.

### 5.8.3 Elektrochemischer Umsatz

Von den vielen Möglichkeiten, elektrochemische Zellen oder Reaktoren miteinander zu verschalten, sollen hier besonders diese beschrieben werden, die Systemkonzepte signifikant vereinfachen und/oder den elektrischen Wirkungsgrad erhöhen können.

**Brenngasreihenschaltung (BR)** Werden elektrochemische Zellen oder Reaktoren so in Reihe geschaltet, dass die gewünschte Brenngasausnutzung schrittweise auf jene aufgeteilt wird, so kann eine höhere Leistung und damit auch ein höherer elektrischer Wirkungsgrad

erzielt werden. Dies liegt daran, dass jede Zelle elektrischen Strom maximal auf dem durch den Brenngasumsatz geminderten Spannungsniveau (siehe Abschnitt 5.2.4 und Abbildung 6.1) bereitstellen kann [Bove, 2008, Seiten 25 f.]. Attraktiv ist auch das Konzept, zunächst einen kleinen elektrochemischen Reaktor mit POx zu versorgen, um dann das Anodenabgas für das SR und DR des Brenngases für folgende Reaktoren zu verwenden [Schimanke, 2011]. Integral gesehen handelt es sich um ein Konzept mit Brenngasreihenschaltung und OSR. So kann auf aufwendiges Wassermanagement verzichtet werden, die Reaktorreihenschaltung führt allerdings zu höheren Anlagendruckverlusten.

**Elektrische Parallelschaltung** Werden mehrere Brennstoffzellen elektrisch parallel geschaltet, so hat dies insbesondere Auswirkungen auf das Leistungsverhalten der einzelnen. Alle Zellen besitzen dasselbe Spannungsniveau, und eine jede liefert so viel Leistung, wie der durch Aufbau und Brenngaszufuhr etc. bedingte Innenwiderstand zulässt. Es handelt sich daher um eine degradationsmindernde Schaltung, die ggf. auch hilft, auf Dichtungen zu verzichten [Dörner, 2008] [Stagge, 2009].

Bei der Technik segmentierter, in Reihe geschalteter Zellen wird Brenngasreihenschaltung mit elektrischer Parallelschaltung kombiniert. Durch die Parallelschaltung der elektrischen Spannung, aber die Reihenschaltung des elektrischen Stromes, kann allerdings die Wirkungsgraderhöhung, wie bei der reinen Brenngasreihenschaltung, nicht erreicht werden.

#### 5.8.4 Medienversorgung

Wird ein nicht druckaufgeladenes SOFC-System entworfen, so muss die Frage beantwortet werden, ob die Medien mit Über- oder Unterdruck durch das System gefördert werden sollen. Da sich die resultierenden Spannungen und damit der elektrische Wirkungsgrad erst mit starker Aufladung signifikant steigern lassen [Seidler, 2011] (das Anheben des Druckes von  $p = 1,4 \text{ bar}$  auf  $p = 3 \text{ bar}$  hat geringere Auswirkungen als die Temperaturerhöhung um  $T = 20 \text{ K}$ ), bietet das mit Unterdruck betriebene System (ugs. Saugsystem) entscheidende Vorteile. Es muss nur ein Gebläse oder Verdichter am Austritt des Systems eingesetzt werden. Bei einem mit Überdruck betriebenen System (ugs. Drucksystem) muss jede Medienzuführung ihre eigene Druckerhöhung besitzen. Bei einem Saugsystem können die zuzuführenden Medien z.B. mit Proportionalventilen dosiert werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass bei Undichtigkeiten keine hochentzündlichen oder gesundheitsgefährdenden Gase ( $\text{H}_2$ , CO) austreten können, was die Zulassungsfähigkeit erheblich verbessert.

## 5.9 Betriebsarten

Zur Auslegung der in dieser Arbeit beschriebenen Anlagen ist zunächst zu klären, ob es sich um einen Stromerzeuger oder eine KWK-Anlage handelt. Folgend kann z.B. anhand von Jahresgang- und Jahresdauerlinien der benötigten elektrischen und thermischen Leistung eine auf Anlagengröße und geplante Jahresbetriebsdauer angepasste Auslegung erfolgen

## 5 SOFC-Systeme

(Hinweise zur Netzeinspeisung im Abschnitt „Elektrische Energiewandler“ auf Seite 47). Der oben genannten Gliederung nach Anwendungsbereichen folgend (mtS: mobile, tragbare Stromerzeugung, APU: Bordstromversorgung, FA: Fahrzeugantrieb, dsS: dezentrale, stationäre Stromerzeugung, KWK: Kraft-Wärme-Kopplung) müssen mtS, APU, FA und dsS zunächst hauptsächlich dem elektrischen Leistungsbedarf nachgeführt werden. Bei mtS, APU und FA ergibt ggf. eine Zwischenspeicherung der elektrischen Energie durch Batterien Sinn. Im Bereich KWK können die Anlagen je nach Hauptbedarf wärme- oder stromgeführt betrieben werden.

Besonders die ggf. langen Aufheizzeiten, die derzeit noch geringe Regeldynamik und die mögliche Degradation durch häufige Redox- und Thermozyklen sind als SOFC-Spezifika bei der Auslegung zu beachten.

# 6 Thermodynamische Analyse von SOFC-Systemen

Der Gesamtzielsetzung dieser Arbeit folgend wird hier ein thermodynamisches Modell aufgestellt, das eine zusammenfassende Analyse und Bewertung der möglichen SOFC-Systemkonzepte ohne Nutzung von Überdruck unter Berücksichtigung der verschiedenen Reformingkonzepte und Einbeziehung der derzeit verfügbaren Brennstoffe ermöglicht.

## 6.1 Thermodynamisches Modell

### 6.1.1 Zielsetzung

**Systemkonzepte** Das aufzustellende Modell soll eine Analyse der nachstehenden Systemkonzepte ermöglichen.

1. Alle Reformingkonzepte (SR, POx, OSR)
2. Rezirkulation des Anodenabgases
3. Brenngasreihenschaltung

**Zielsetzung** Das aufzustellende Modell soll für die nachstehenden Aufgaben Berechnungsgrundlagen bereitstellen, mit denen die Analyse durchgeführt werden kann.

1. Bestimmung der aufgrund der Kohlenstoffbildung existierenden Betriebstemperaturgrenzen beim Einsatz derzeit verfügbarer Brennstoffe
2. Bestimmung der idealen elektrischen Wirkungsgrade für alle o.g. Systemkonzepte
3. Prozesstechnische Beschreibung des für die Erreichung der berechneten Wirkungsgrade notwendigen Reformierbetriebes

### 6.1.2 Annahmen

**Annahme 1: Kohlenstoffbildungsgrenze** Dauerbetrieb der Systemkomponenten Reformier und elektrochemischer Reaktor ist nur oberhalb der Kohlenstoffbildungsgrenze  $\vartheta_C$  (siehe Abschnitt 5.3.2) möglich, wenn keine Degradation aufgrund von Ablagerungen eintreten soll.

**Annahme 2: Thermodynamisches Gleichgewicht** Hinter dem Reformer bzw. spätestens am Eintritt in den elektrochemischen Reaktor und auch entlang von dessen Verlauf stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht ein. Dies kann angesichts der sehr großen, katalytisch aktiven Oberfläche und der hohen Betriebstemperatur angenommen werden. Lediglich beim Reforming höherer Kohlenwasserstoffe ist zu beachten, dass die Umsetzung ins Gleichgewicht aufwendig sein kann. Hier kann sich z.B. über sog. Rußvorläufer wie Ethen Kohlenstoff bilden, welcher nur mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit wieder abreagiert (siehe Abschnitt 5.3.2). Auf die Ergebnisse vorgreifend ist im Gleichgewicht im Reformat nur noch der Kohlenwasserstoff Methan vorhanden. Bei der Berechnung der elektrischen Spannung muss Methan nicht berücksichtigt werden, da Nernstsche Spannungen gekoppelter Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht äquivalent sind (siehe Seite 61). Für die Berechnung des elektrischen Stromes und die Brenngasausnutzung wird Methan berücksichtigt.

**Annahme 3: Spannungsniveau** Planare und tubulare Zellen liefern elektrischen Strom zunächst auf Austrittsspannungsniveau [Akkaya, 2009] [Sidwell, 2005] [Zhu, 2006] [U.S. Department of Energy, 2004, Seite 2-22]. Schaltet man Zellen hintereinander, liefern diese elektrischen Strom jeweils auf dem ihrer Brenngasausnutzung  $X_{br}$  entsprechenden Spannungsniveau (siehe Abbildung 6.1 und Bove et al. [Bove, 2008, Seiten 25 f.]).

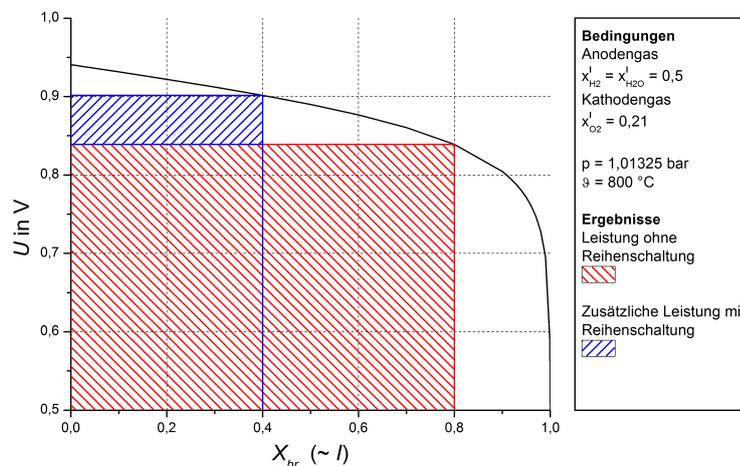


Abbildung 6.1: Darstellung der möglichen zusätzlichen Leistung im  $U(X_{br})$ -Diagramm (Berechnung der Werte gemäß den Abschnitten 6.1.5.1 und A.2.1)

**Annahme 4: Ideale Leistung** Die ideale Leistung einer Brennstoffzelle bei einem bestimmten Brenngasumsatzgrad  $X_{br}$  würde erreicht, wenn außer der durch Brenngasumsatz bedingten Spannungsminderung kein anderer Spannungsminderungsmechanismus (siehe Abschnitt 5.2.4) aufträte. Diese ideale Leistung ist zellunabhängig und kann nur in gewissem Maße approximiert aber aufgrund der materialbedingten Überspannungen durch Aktivierung und Ionenleitung nie erreicht werden. Auch soll der elektrische Eigenbedarf nicht berücksichtigt werden.

**Annahme 5: Betriebstemperatur** SOFC werden derzeit hauptsächlich im Temperaturbereich von  $\vartheta = 700 \dots 900 \text{ }^\circ\text{C}$  betrieben. LT-SOFC sind bisher noch weniger weit etabliert. Für das Modell wird zunächst die mittlere Betriebstemperatur von  $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  angenommen. Temperatursensitivitätsanalysen werden insbesondere für niedrigere Temperaturen punktuell und für Einzelfälle geliefert.

**Annahme 6: Luftzahl des elektrochemischen Brenngasumsatzes** Für die Modellierung muss eine Annahme für den Luftüberschuss der elektrochemischen Reaktion getroffen werden. In der Praxis wird i.d.R. die Luftzahl des elektrochemischen Brenngasumsatzes  $\lambda_{ec}$  so gewählt, dass der Sauerstoffpartialdruck nicht maßgeblich für die Spannungsminderung ist. Abbildung 6.2 zeigt, vorgehend das entwickelte Modell nutzend, die Abhängigkeit der Funktion  $U = f(X_{br})$  von  $\lambda_{ec}$ . Um wie gewünscht keine signifikante Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zu erhalten, wird die Luftzahl  $\lambda_{ec} = 3$  gewählt.

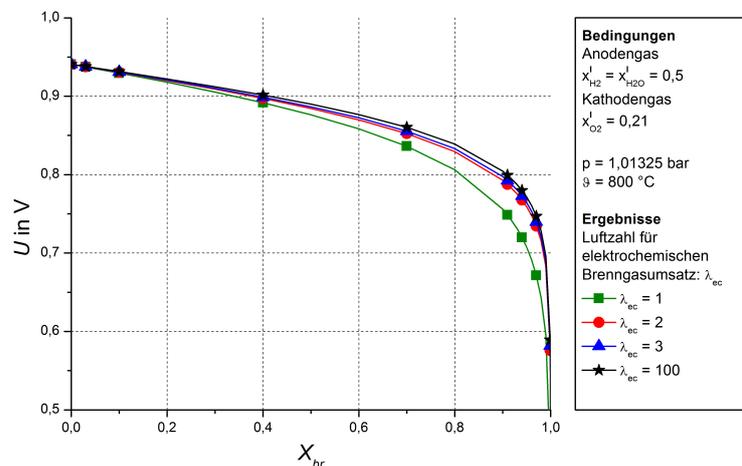


Abbildung 6.2: Abhängigkeit der Funktion  $U = f(X_{br})$  von der Luftzahl des elektrochemischen Brenngasumsatzes  $\lambda_{ec}$  (Berechnung der Werte gemäß den Abschnitten 6.1.5.1 und A.2.1)

**Annahme 7: Parameter zur Charakterisierung des Reforming** Das Steam-Reforming wird durch das Wasser-zu-Kohlenstoff-Verhältnis  $S/C$ , die Partielle Oxidation durch die Reformierluftzahl  $\lambda_{ref}$  und das Oxidative Steam-Reforming durch die Kombination beider charakterisiert. Das Sauerstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis  $O/C$  wird nicht verwendet, da es sich nicht als verfahrenstechnische Größe einstellen lässt (siehe Abschnitt 4.7.8).

**Annahme 8: Druckbedingungen** SOFC-Systeme werden als Saug- oder Drucksysteme ausgeführt. Um den parasitären Verbrauch durch die Medienförderung niedrig zu halten, muss der Gesamtdruckverlust eines Systems gering sein, d.h.  $\Delta p_{ges} \ll 100 \text{ mbar}$ . Druckänderungen in dieser Größenordnung haben keinen signifikanten Einfluss auf Spannung, elektrische Leistung und elektrischen Wirkungsgrad (siehe Abschnitt 5.8.4 und [Seidler, 2011]), weshalb die Untersuchungen bei Umgebungsdruck durchgeführt werden.

### 6.1.3 Vorgehensweise und Verfahrensfliessbild

Die Vorgehensweise folgt der o.g. Zielsetzung für die Modellaufstellung. Die Punkte der aufgeführten Übersicht werden in den nachstehenden Abschnitten jeweils genauer beleuchtet.

1. Thermodynamische Gleichgewichte der Brennstoffreformaten
  - zu untersuchende Brennstoffe  $br$
  - Kohlenstoffbildungsgrenzen  $\vartheta_C = f(br, \lambda_{ref}, S/C, R)$
  - Reformatzusammensetzungen  $x''_{ref,i} = x'_{ec,i} = f(br, \vartheta, \lambda_{ref}, S/C, R)$
2. Idealer elektrischer Wirkungsgrad
  - Elektrische Spannung  $U = f(\vartheta, x''_{ec,i}); x''_{ec,i} = f(br, \vartheta, X_{br}, \lambda_{ref}, S/C, R)$
  - Elektrischer Strom  $I = f(br, \vartheta, X_{br}, \lambda_{ref})$
  - Elektrischer Wirkungsgrad  $\eta_{el,id} = f(br, \vartheta, X_{br}, \lambda_{ref}, S/C, R)$
3. Prozesstechnische Beschreibung des Reformierbetriebes
  - Chemische Leistungen am Reformier  $\chi = P''_{ref,ch}/P'_{ch} = f(br, \vartheta, \lambda_{ref}, S/C, R)$
  - Bilanz der thermischen Energie des Reformiermittels
 
$$\theta = \dot{Q}/P'_{ch} = f(br, \vartheta, \lambda_{ref}, S/C, R)$$

Die für die Aufstellung des Modells notwendigen Größen sind im prinzipiellen Verfahrensfliessbild in Abbildung 6.3 dargestellt.

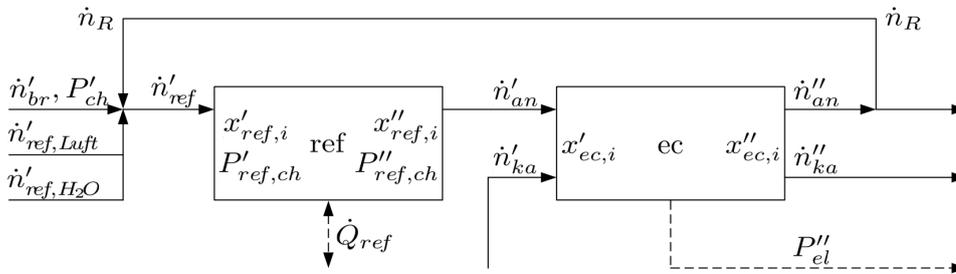


Abbildung 6.3: Prinzipielles Verfahrensfliessbild für die Modellbildung

## 6.1.4 Thermodynamische Gleichgewichte der Brennstoffreformaten

### 6.1.4.1 Brennstoffe

Die derzeit verfügbaren Brennstoffe sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Kurz- und mittelfristig sind flüssige und gasförmige Brennstoffe für den Einsatz in SOFCs geeignet. Viel längerfristig ist auch der direkte Einsatz von festen Brennstoffen z.B. in Flüssigmetallanoden-SOFC [Jacob, 2011] denkbar. Für die Analyse sollen die flüssigen und gasförmigen Brennstoffe zu Modellbrennstoffen (siehe Tabelle 6.1) zusammengefasst werden.

Für den Brennstoff Erdgas wird vereinfachend  $\text{CH}_4$  angesetzt. Die in geringen Konzentrationen enthaltenen Gase  $\text{C}_3\text{H}_8$  und  $\text{N}_2$  sowie weitere Spurengase werden vernachlässigt. Eine Aufstellung der verschiedenen Gasqualitäten und -zusammensetzungen ist in [DIN 13686, 2005] zu finden. Die Zusammensetzung von Flüssiggas variiert vor allem je nach Land, in dem es vertrieben wird. In Deutschland ist der größte Anteil  $\text{C}_3\text{H}_8$ , während  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  nur in geringen Anteilen enthalten ist [Price, 2004] [Saleh, 2008]. Biogas, Klärgas, Deponiegas und Grubengas enthalten unterschiedliche Anteile der Hauptkomponenten  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$ . Um diese zu einem Modellbrennstoff zusammenzufassen, werden hälftige Anteile angenommen (siehe auch Abschnitt 7.1). Pyrolysegas und Wasserstoff sind zwar grundsätzlich verfügbare Brennstoffe, jedoch kurz- und mittelfristig weder in die Versorgungsinfrastruktur eingebunden, noch werden sie in großem Maße als Brennstoffe produziert. Sie fließen zunächst nicht in die Analyse ein. Aufgrund seiner Toxizität findet Methanol nur in der DMFC Einsatz. Ethanol jedoch wird seit geraumer Zeit großtechnisch aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt und wird in vielen Ländern zu nicht geringen Anteilen den Ottokraftstoffen beigemischt. Neben Ethanol sollen Benzin und Diesel aufgrund der guten Verfügbarkeit in die Analyse einfließen. Kerosin und leichtes Heizöl werden wegen der sehr ähnlichen Zusammensetzung wie Diesel behandelt. Pflanzenöl und schweres Heizöl gehen in Anbetracht der schlechten Reformierbarkeit nicht in die Analyse ein.

Brennstoff	Zusammensetzung	$-\Delta_r h_{br}^0 / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Benzin	$\text{C}_7\text{H}_{13}$	4233,60
Diesel	$\text{C}_{13,4}\text{H}_{26,3}$	8080,00
LPG (g)	$\text{C}_3\text{H}_8$ ( $x = 0,95$ ), $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ( $x = 0,05$ )	2074,61
Ethanol (l)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1234,79
Erdgas	$\text{CH}_4$	802,34
Biogas	$\text{CH}_4$ ( $x = 0,5$ ), $\text{CO}_2$ ( $x = 0,5$ )	401,17
Wasserstoff	$\text{H}_2$	241,82
Kohlenstoffmonoxid	$\text{CO}$	282,98

Tabelle 6.1: Für die Analyse betrachtete Brennstoffe sowie  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ 

Da es sich bei Diesel und Benzin um Gemische verschiedener Kohlenwasserstoffe handelt, wird bei den Berechnungen für Benzin  $\text{C}_7\text{H}_{13}$  und für Diesel  $\text{C}_{13,4}\text{H}_{26,3}$  als durchschnittliche Summenformel mit den angegebenen Heizwerten  $-\Delta_r h_{br}^0$  zugrunde gelegt [Bae, 2006] [Bobrova, 2007] [Karan, 2009]. Die weiteren Heizwerte sind vielfach tabelliert zu finden [Atkins, 2001].

#### 6.1.4.2 Kohlenstoffbildungsgrenzen

Wird die Temperatur eines durch Brennstoff  $br$ , Luftzahl  $\lambda_{ref}$ , Wasser-zu-Kohlenstoff-Verhältnis  $S/C$  und Rezirkulationsverhältnis  $R$  (siehe Gleichung 6.39) definierten Gasgemisches variiert, so ist die Temperatur, unterhalb der im thermodynamischen Gleichgewicht Kohlenstoff entsteht, die Kohlenstoffbildungsgrenze  $\vartheta_C = f(br, \lambda_{ref}, S/C, R)$ . Für

alle höheren Temperaturen gilt  $\beta_C(\vartheta > \vartheta_C) = 0$ . Zur Berechnung der Gleichgewichte wird das Modul Equilib der Software FactSage 6.2 [Bale, 2009] verwendet. Dieses greift auf die Datenbank FACT53 zu und berechnet Gleichgewichte durch die Minimierung der Freien Reaktionsenthalpie (siehe Abschnitt 4.5). Die Eingabegrößen ( $T$ ,  $p$ ,  $x_i$ ) können über eine Textdatei oder für Einzelrechnungen direkt über eine Benutzerschnittstelle eingegeben werden. Die Schrittweiten und Wertebereiche für die Berechnung betragen  $\lambda_{ref} = 0,05$  mit  $\lambda_{ref} = 0 \dots 0,5$ ,  $S/C = 0,1$  mit  $S/C = 0 \dots 1,6$  und  $T = 10 \text{ K}$  mit  $\vartheta = 100 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Damit werden ca. 17.000 Gleichgewichtsrechnungen für jeden Brennstoff durchgeführt. Die so ermittelten Kohlenstoffbildungsgrenzen definieren die minimale Dauerbetriebstemperatur in Abhängigkeit von den Reformingparametern bzw. die minimalen Zahlenwerte der Reformingparameter für eine geplante Dauerbetriebstemperatur.

### 6.1.4.3 Reformatzusammensetzungen

Die Berechnung der Reformatzusammensetzungen  $x''_{ref,i} = x'_{ec,i} = f(br, \vartheta, \lambda_{ref}, S/C)$  erfolgt auch mit der Software FactSage 6.2 und der Datenbank FACT53 [Bale, 2009]. Hier wird, abgesehen von Einzelrechnungen für Temperatursensitivitätsanalysen, die Betriebstemperatur gemäß Annahme 5 von  $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  gewählt. Die Schrittweiten und Wertebereiche für die Berechnung betragen  $\lambda_{ref} = 0,01$  mit  $\lambda_{ref} = 0 \dots 0,5$  und  $S/C = 0,05$  mit  $S/C = 0 \dots 1,6$ . Für das Systemkonzept Rezirkulation wird zunächst jeweils exemplarisch der Betriebsfall  $R = 1$  (siehe Gleichung 6.39) berechnet. Damit werden ca. 1.700 Gleichgewichtsrechnungen für jeden Brennstoff durchgeführt. Die Reformatzusammensetzungen sind die Eintrittszusammensetzungen für den elektrochemischen Reaktor.

### 6.1.5 Idealer elektrischer Wirkungsgrad

Für die Berechnung des elektrischen Wirkungsgrades  $\eta_{el,id} = f(br, \vartheta, X_{br}, \lambda_{ref}, S/C, R)$  müssen die elektrische Austrittsleistung  $P''_{el}$  und die chemische Eintrittsleistung  $P'_{ch}$  bekannt sein. Letztere ist über Brenngasstoffmengenstrom  $\dot{n}_{br}$  und -heizwert  $-\Delta_r h_{br}^0$  bekannt. Um Erstere zu berechnen, müssen elektrische Spannung  $U$  und elektrischer Strom  $I$  bekannt sein. Soll die Beschreibung des elektrischen Wirkungsgrades mit verfahrenstechnisch verwendbaren Gleichungen geschehen, müssen auch die Eingabegrößen verfahrenstechnisch beeinflussbar sein.  $U$  und  $I$  sollen daher durch Brennstoff- bzw. Reformatzusammensetzung und Brenngasumsatzgrad  $X_{br}$  ausgedrückt werden.

#### 6.1.5.1 Elektrische Spannung

Die elektrische Spannung  $U = f(\vartheta, x''_{ec,i})$  eines elektrochemischen Reaktors ändert sich mit dem elektrischen Strom bzw. Brenngasumsatz nur durch die Änderung der Stoffmengenanteile aufgrund der elektrochemischen Reaktion  $x''_{ec,i} = f(br, \vartheta, X_{br}, \lambda_{ref}, S/C, R)$ , weil gemäß Annahme 4 nur der Brenngasumsatz die Spannung mindert. Zunächst gilt es daher, die Stoffmengenanteile  $x_i^*$  bei einer konkreten Brenngasausnutzung  $X_{br}^*$  in Abhängigkeit

der Stoffmengenanteile am Eintritt des elektrochemischen Reaktors  $x'_i$  zu bestimmen<sup>8</sup>. Diese liefern durch Einsetzen in die Nernstsche Gleichung (siehe Gleichung 5.3) die Spannung  $U^*$  an der Stelle der konkreten Brenngasausnutzung  $X_{br}^*$ .

Während der Reaktion in der Brennstoffzelle ändern sich in Abhängigkeit von  $X_{br}$  die Gleichgewichtskonzentrationen. Die an der Reaktion beteiligten Spezies sind  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  und  $O_2$ , da  $CH_4$  gemäß Annahme 2 nicht betrachtet wird. Die beteiligten Elemente sind C, H und O. Aus dieser Konstellation soll die Anzahl linear unabhängiger Reaktionsgleichungen, die die Reaktion vollständig beschreiben, ermittelt werden. Dazu wird die in Tabelle 6.2 dargestellte Element-Spezies-Matrix gebildet, ihr Rang berechnet und von der Anzahl der Spezies subtrahiert [Emig, 2005, Seiten 100 ff.].

	$H_2$	$CO$	$H_2O$	$CO_2$	$O_2$
C	0	1	0	1	0
H	2	0	2	0	0
O	0	1	1	2	1

Tabelle 6.2: Element-Spezies-Matrix für die elektrochemische Reaktion von  $H_2$  und  $CO$

Im vorliegenden Fall reichen zwei Gleichungen, um die Reaktion vollständig zu beschreiben. Nun werden aus den sich anbietenden Reaktionsgleichungen (z.B.  $H_2$ -Oxidation,  $CO$ -Oxidation, Wassergas-Shift-Reaktion) zwei linear unabhängige, Erstere und Letztere, willkürlich ausgewählt.



**Anodenseite** Da der für die Oxidationsreaktionen notwendige Sauerstoff durch Ionenleitung bereitgestellt wird, sind die Reaktionen auf der Anodenseite stoffmengenerhaltend. Statt mit Stoffmengen kann also auch mit Stoffmengenanteilen gerechnet werden, da deren Nenner, die Gesamtstoffmengen, immer den gleichen Wert besitzen. An dieser Stelle werden die Stoffmengenänderungen  $\Delta x_{ox}$  und  $\Delta x_{wgs}$  für  $H_2$ -Oxidation und Wassergas-Shift-Reaktion eingeführt. Sie entsprechen dem Betrag der Änderung der Stoffmengenanteile  $x_i$  durch das Fortschreiten der Reaktionen nach Gleichungen 6.1 und 5.9. Unter Verwendung von  $\Delta x_{ox}$  und  $\Delta x_{wgs}$  können folgende Beziehungen für die Gleichgewichtsstoffmengenanteile  $x_i^*$  bei einem konkreten  $X_{br}^*$  im elektrochemischen Reaktor abgeleitet werden.

<sup>8</sup>Der Übersichtlichkeit halber wird in diesem Abschnitt der Index „ec“ weggelassen, da es sich hier bei den Stoffmengenanteilen immer um solche mit diesem Index handelt.

$$x_{H_2}^* = x'_{H_2} - \Delta x_{ox} + \Delta x_{wgs} \quad (6.2)$$

$$x_{CO}^* = x'_{CO} - \Delta x_{wgs} \quad (6.3)$$

$$x_{H_2O}^* = x'_{H_2O} + \Delta x_{ox} - \Delta x_{wgs} \quad (6.4)$$

$$x_{CO_2}^* = x'_{CO_2} + \Delta x_{wgs} \quad (6.5)$$

Für die Berechnung der Gleichgewichtsstoffmengenanteile im elektrochemischen Reaktor müssen nun Ausdrücke für die Stoffmengenänderungen bestimmt werden. Aufgrund der Stoffmengenerhaltung kann analog zu Gleichung 4.64 der Brenngasumsatzgrad mit Stoffmengenanteilen beschrieben werden.

$$X_{br}^* = \frac{(x'_{H_2} + x'_{CO}) - (x_{H_2}^* + x_{CO}^*)}{x'_{H_2} + x'_{CO}} \quad (6.6)$$

Durch Einsetzen der  $x_i^*$  aus Gleichungen 6.2 und 6.3 erhält man

$$X_{br}^* = \frac{x'_{H_2} + x'_{CO} - x'_{H_2} + \Delta x_{ox} - \Delta x_{wgs} - x'_{CO} + \Delta x_{wgs}}{x'_{H_2} + x'_{CO}} \quad (6.7)$$

$$= \frac{\Delta x_{ox}}{x'_{H_2} + x'_{CO}} \quad (6.8)$$

und durch Umstellung

$$\Delta x_{ox} = X_{br}^* (x'_{H_2} + x'_{CO}). \quad (6.9)$$

Die Stoffmengenänderungen für die WGS lässt sich berechnen, indem die bereits erhaltenen Beziehungen in das Massenwirkungsgesetz der WGS eingesetzt werden.

$$K_{wgs} = \frac{x_{H_2}^* x_{CO_2}^*}{x_{H_2O}^* x_{CO}^*} \quad (6.10)$$

$$= \frac{(x'_{H_2} - X_{br}^* (x'_{H_2} + x'_{CO}) + \Delta x_{wgs})(x'_{CO_2} + \Delta x_{wgs})}{(x'_{H_2O} + X_{br}^* (x'_{H_2} + x'_{CO}) - \Delta x_{wgs})(x'_{CO} - \Delta x_{wgs})} \quad (6.11)$$

Umstellen führt zu einer quadratischen Gleichung, und deren Lösung liefert  $\Delta x_{wgs} = f(X_{br}^*, x'_i, K_{wgs})$ .

$$\Delta x_{wgs} = \frac{1}{2(K_{wgs} - 1)} \left[ \begin{array}{c} x'_{H_2} + X_{br}^* (K_{wgs} - 1)(x'_{H_2} + x'_{CO}) + \\ K_{wgs}(x'_{H_2O} + x'_{CO_2}) + x'_{CO_2} - \\ -4(K_{wgs} - 1)(X_{br}^* (K_{wgs} x'_{CO} + x'_{CO_2})(x'_{H_2} + x'_{CO}) + \\ K_{wgs} x'_{CO} x'_{H_2O} - x'_{CO_2} x'_{H_2}) + \\ (x_{H_2} + X_{br}^* (K_{wgs} - 1)(x'_{H_2} + x'_{CO}) + \\ K_{wgs}(x'_{H_2O} + x'_{CO_2}) + x'_{CO_2})^2 \end{array} \right]^{1/2} \quad (6.12)$$

Durch Einsetzen der für  $\Delta x_{ox}$  und  $\Delta x_{wgs}$  gefundenen Beziehungen in die Gleichungen 6.2–6.5 lassen sich die umsatzgeminderten Stoffmengenanteile  $x_i^*$  errechnen.

**Kathodenseite** Kathodenseitig kommt es zu einer Änderung der Stoffmenge. Der Sauerstoffstoffmengenstrom nimmt entsprechend der Stöchiometrie von Reaktionsgleichung 6.1 ab und kann daher mit  $\Delta x_{ox}$  und dem Gesamtstoffmengenstrom  $\dot{n}_{an}$  an der Anode berechnet werden. Da dem Kathodenstoffmengenstrom  $\dot{n}_{ka}$  nur Sauerstoff entnommen wird, wird dieser um den gleichen Betrag gemindert.

$$\dot{n}_{O_2}^* = \dot{n}'_{O_2} - 1/2 \Delta x_{ox} \dot{n}_{an} \quad (6.13)$$

$$\dot{n}_{ka}^* = \dot{n}'_{ka} - 1/2 \Delta x_{ox} \dot{n}_{an} \quad (6.14)$$

Der Kathodengasstrom wird gemäß der Luftzahl des elektrochemischen Brenngasumsatzes  $\lambda_{ec}$  zugeführt.

$$\lambda_{ec} = \frac{2 \dot{n}'_{O_2}}{(x'_{H_2} + x'_{CO}) \dot{n}_{an}} \quad (6.15)$$

Unter Verwendung der Gleichungen 6.9, 6.13, 6.14 und 6.15 kann nun eine Beziehung für die Berechnung des durch Brenngasumsatz geminderten Sauerstoffstoffmengenanteils  $x_{O_2}^*$  aufgestellt werden.

$$x_{O_2}^* = \frac{\dot{n}_{O_2}^*}{\dot{n}_{ka}^*} = \frac{\dot{n}'_{O_2} - X_{br}^* \dot{n}'_{O_2} / \lambda_{ec}}{\dot{n}'_{ka} - X_{br}^* \dot{n}'_{O_2} / \lambda_{ec}} \quad (6.16)$$

$$= \frac{\lambda_{ec} - X_{br}^*}{\lambda_{ec} / x'_{O_2} - X_{br}^*} \quad (6.17)$$

**Äquivalenz der Nernstschen Spannungen gekoppelter Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht** Befinden sich gekoppelte Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht, so gilt für deren Freie Reaktionsenthalpien  $\Delta_r g_i = 0$ . Damit sind auch die Nernstschen Spannungen identisch (siehe Gleichung 5.3). Für die beiden über die Wassergas-Shift-Reaktion gekoppelten Oxidationsreaktionen kann dies z.B. durch Gleichsetzen gezeigt werden.

$$U_{ocv,id,H_2-Ox} \stackrel{!}{=} U_{ocv,id,CO-Ox} \quad (6.18)$$

$$-\frac{1}{2F} (\Delta_r g_{H_2-Ox}^0 + RT \ln K_{H_2-Ox}) = -\frac{1}{2F} (\Delta_r g_{CO-Ox}^0 + RT \ln K_{CO-Ox}) \quad (6.19)$$

$$\Delta_r g_{H_2-Ox}^0 + RT \ln \frac{x_{H_2O}}{x_{H_2} \sqrt{x_{O_2}}} = \Delta_r g_{CO-Ox}^0 + RT \ln \frac{x_{CO_2}}{x_{CO} \sqrt{x_{O_2}}} \quad (6.20)$$

$$\Delta_r g_{H_2-Ox}^0 - RT \ln \frac{x_{H_2} x_{CO_2}}{x_{CO} x_{H_2O}} = \Delta_r g_{CO-Ox}^0 \quad (6.21)$$

Über das Massenwirkungsgesetz der Wassergas-Shift-Reaktion und mit  $\Delta_r g_{wgs} = 0$  lässt sich  $\Delta_r g_{wgs}^0$  einsetzen. Auch hier ist die lineare Abhängigkeit der Reaktionen zu erkennen. Ersetzt man die Freien Standardreaktionsenthalpien entsprechend ihrer stöchiometrischen Koeffizienten durch die Freien Standardbildungsenthalpien der Reaktionen, ist die oben angenommene Äquivalenz bewiesen. Herrscht also Gleichgewicht, kann die Bestimmung der Nernstschen Spannungen sowohl über die  $H_2$ -Oxidation als auch über die  $CO$ -Oxidation erfolgen.

$$\Delta_r g_{H_2-Ox}^0 + \Delta_r g_{wgs}^0 = \Delta_r g_{CO-Ox}^0 \quad (6.22)$$

$$\begin{aligned} & -g_{b,H_2}^0 - 1/2g_{b,O_2}^0 + g_{b,H_2O}^0 \\ & -g_{b,CO}^0 - g_{b,H_2O}^0 + g_{b,H_2}^0 + g_{b,CO_2}^0 = -g_{b,CO}^0 - 1/2g_{b,O_2}^0 + g_{b,CO_2}^0 \end{aligned} \quad (6.23)$$

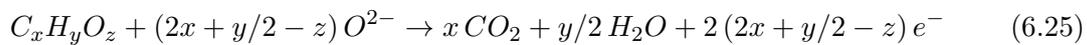
Analog lässt sich die Äquivalenz z.B. auch für  $U_{ocv,id,H_2-Ox} = U_{ocv,id,CH_4-Ox}$  zeigen.

### 6.1.5.2 Elektrischer Strom

Der elektrische Strom  $I = f(br, \vartheta, X_{br}, \lambda_{ref})$  kann durch den Brenngasumsatzgrad ausgedrückt werden. Der zu einem konkreten Brenngasumsatzgrad  $X_{br}^*$  führende Strom  $I^*$  kann gemäß Gleichung 5.7 beschrieben werden.

$$I^* = X_{br}^* F \dot{n}_{e^-,br} \quad (6.24)$$

Der maximale Elektronenstrom  $\dot{n}_{e^-,br}$  hängt vom global zugeführten Brennstoffmengenstrom  $\dot{n}_{br}$ , dessen Zusammensetzung und der Reformertluftzahl  $\lambda_{ref}$  ab. Der Zusammenhang von  $\dot{n}_{e^-,br}$  und  $\dot{n}_{br}$  lässt sich über die Stöchiometrie der Oxidationsreaktion eines beliebigen Kohlenwasserstoffs herstellen. Weiter wird  $\dot{n}_{e^-,br}$  beim Einsatz der Partiiellen Oxidation beim Reforming um den durch Oxidation des Brennstoffes nicht mehr für den elektrochemischen Umsatz zur Verfügung stehenden Anteil gemindert.



$$\dot{n}_{e^-,br} = (4x + y - 2z) \dot{n}_{br} (1 - \lambda_{ref}) \quad (6.26)$$

$$\dot{n}_{e^-,br} = \tau \dot{n}_{br} (1 - \lambda_{ref}) \quad (6.27)$$

Die Ladungszahl  $\tau$  ist eine brennstoffabhängige Größe und in Tabelle 6.3 für die zu analysierenden Brennstoffe tabelliert.

Brennstoff	Summenformel	$\tau$
Benzin	$C_7H_{13}$	41
Diesel	$C_{13,4}H_{26,3}$	79,9
LPG	$C_{3,05}H_{8,1}$	20,3
Ethanol	$C_2H_6O$	12
Erdgas	$CH_4$	8
Biogas	$CH_2O$	4
Wasserstoff	$H_2$	2
Kohlenstoffmonoxid	$CO$	2

Tabelle 6.3: Ladungszahl  $\tau$  für die betrachteten Brennstoffe

Die Reformierluftzahl  $\lambda_{ref}$  (siehe Gleichung 4.74) kann ebenfalls allgemeingültig für Kohlenwasserstoffe über die Stöchiometrie der Oxidationsreaktion definiert werden.



$$\lambda_{ref} = \frac{\dot{n}'_{Luft,ref} x_{O_2,Luft}}{\dot{n}'_{br} (x + y/4 - z/2)} \quad (6.29)$$

$$= \frac{\dot{n}'_{Luft,ref} x_{O_2,Luft}}{\dot{n}'_{br} \tau/4} \quad (6.30)$$

Für den elektrischen Strom  $I^*$  ergibt sich nun aus den Gleichungen 6.24 und 6.27:

$$I^* = X_{br}^* F \dot{n}'_{br} \tau (1 - \lambda_{ref}). \quad (6.31)$$

### 6.1.5.3 Elektrischer Wirkungsgrad

Mit den oben ermittelten Beziehungen kann der ideale elektrische Wirkungsgrad  $\eta_{el,id} = f(br, \vartheta, X_{br}, \lambda_{ref}, S/C, R)$  bestimmt werden.

$$\eta_{el,id} = \frac{U^* I^*}{-\Delta_r h_{br}^0 \dot{n}'_{br}} \quad (6.32)$$

$$= \frac{X_{br}^* F \tau (1 - \lambda_{ref})}{-\Delta_r h_{br}^0} U^* \quad (6.33)$$

$$= \frac{X_{br}^* \tau (1 - \lambda_{ref})}{2 \Delta_r h_{br}^0} [\Delta_r g_{H_2-Ox}^0 + RT \ln Q_{H_2-Ox}^*(X_{br}^*)] \quad (6.34)$$

Dabei erhalten die Brennstoffeigenschaften über Ladungszahl  $\tau$  und Heizwert  $-\Delta_r h_{br}^0$ , die Temperatur über die Freie Standardreaktionsenthalpie der Wasserstoffoxidationsreaktion  $\Delta_r g_{H_2-Ox}^0$  und  $T$  und der Brenngasumsatz direkt über  $X_{br}^*$  Einzug. Die Reformingbedingungen fließen sowohl direkt über die Reformierluftzahl  $\lambda_{ref}$  als auch über die in den Reaktionsquotienten  $Q_{H_2-Ox}^*(X_{br}^*)$  eingehenden Ein- und Austrittszusammensetzungen der Reaktionsteilnehmer ein.

**Brenngasreihenschaltung** Durch Brenngasreihenschaltung kann ein SOFC-System gemäß Abbildung 6.1 zusätzliche elektrische Leistung liefern, ohne dass die chemische Eintrittsleistung erhöht wird. Dies führt daher zu einer Erhöhung des elektrischen Wirkungsgrades. Möglich ist die Bereitstellung zusätzlicher Leistung nur, wenn die Gesamtstromstärke aufgeteilt jeweils auf den ihrer kumulierten Brenngasausnutzung entsprechenden Spannungsniveaus entnommen wird. Dazu muss pro Spannungsniveau ein Wechselrichter verwendet werden. Viele Spannungsniveaus fordern daher einen größeren verfahrenstechnischen aber auch kostenmäßigen Aufwand. Die ideale elektrische Leistung würde eine Reihenschaltung mit unendlich vielen hintereinandergeschalteten Spannungsniveaus liefern. Diese real nicht ausführbare Variante ist eine Grenzbetrachtung zur Beschreibung des absoluten, thermodynamisch nicht überschreitbaren Maximums. Gleichung 6.33 ist weiterhin gültig. Die Spannung  $U^*$  bei konkretem Brenngasumsatzgrad  $X_{br}^*$  muss jedoch durch die über den Bereich  $X_{br} = 0 \dots X_{br}^*$  gemittelte und damit zu integrierende Spannung  $\bar{U}$  ersetzt werden.

$$U^* = -\frac{1}{2F} (\Delta_r g_{H_2-Ox}^0 + RT \ln Q_{H_2-Ox}^*(X_{br}^*)) \quad (6.35)$$

$$\bar{U} = \frac{1}{X_{br}^*} \int_0^{X_{br}^*} U(X_{br}) dX_{br} \quad (6.36)$$

Dies führt durch Einsetzen in 6.33 zu

$$\eta_{el,id} = \frac{F \tau (1 - \lambda_{ref})}{-\Delta_r h_{br}^0} \int_0^{X_{br}^*} U(X_{br}) dX_{br}. \quad (6.37)$$

**Anodenabgasrezirkulation** Wird ein Teil des Anodenabgases rezirkuliert, hat dies einige Auswirkungen auf die aufgestellten Berechnungsgleichungen. Zunächst wird das Rezirkulationsverhältnis  $R$  eingeführt. Je nach Ausrichtung der späteren Analyse sind verschiedene Definitionen sinnvoll, in denen der Rezirkulationsstrom  $\dot{n}_R$  auf unterschiedliche Größen bezogen wird.  $R_n$  erhält man durch Bezug auf den Eintrittsstoffmengenstrom  $\dot{n}'_{br}$ , und es gewährt Einblick in das Verhältnis der zu mischenden Stoffmengen- bzw. Volumenströme am Reformereintritt. Damit ist  $R_n$  eine sinnvolle Größe bei der Betrachtung verschiedener Rezirkulationsverhältnisse eines konkret definierten Systemkonzeptes. Durch Bezug auf die chemische Eintrittsleistung  $P'_{ch}$  wird  $R_P$  erhalten. Der direkte Vergleich mehrerer  $R_P$  liefert auch für unterschiedliche Systemkonzepte einen Vergleich der rezirkulierten Stoffmengen- bzw. Volumenströme.  $R_P$  ist daher sinnvoll für den Vergleich verschiedener Systemkonzepte einzusetzen.  $R_n$  und  $R_P$  können auf einfache Weise ineinander umgerechnet werden.

$$R_n = \frac{\dot{n}_R}{\dot{n}'_{br}} \quad (6.38)$$

$$R = R_P = \frac{\dot{n}_R}{P'_{ch}} = \frac{\dot{n}_R}{\dot{n}'_{br} \Delta_r h_{br}^0} = \frac{R_n}{\Delta_r h_{br}^0} \quad (6.39)$$

Da im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich Systemkonzepte miteinander verglichen werden sollen, wird ausschließlich das Rezirkulationsverhältnis  $R_P = R$  verwendet. Im Falle der diskreten Spannungsberechnung ergeben sich keine Änderungen für die Berechnung des elektrischen Wirkungsgrades, da  $X_{br}$  global definiert ist. Unabhängig von  $R$  fließt immer dieselbe Stromstärke durch die Elektrolyte. Durch Rezirkulation ändern sich somit die Stoffmengenanteile am Anodeneintritt  $x'_{an,i}$ , nicht aber die für die Spannungsberechnung relevanten Stoffmengenanteile am Anodenaustritt  $x''_{an,i}$  (siehe hierzu auch Abbildung 6.3).

Bei der gemittelten Spannungsberechnung ist der Verlauf der Spannung mit sich ändernder Brenngasausnutzung relevant. Notwendig für die Berechnung der gemittelten Spannung sind daher neben  $x''_{an,i}$  auch  $x'_{an,i}$ , die mithilfe von Gleichung 6.39 bestimmt werden. Die konkrete Berechnung erfolgt iterativ. Dazu werden so lange Rezirkulationsdurchläufe wiederholt und berechnet, bis sich ein- und austretende Stoffmengenströme  $\dot{n}'_{an,i}$  und  $\dot{n}''_{an,i}$  gemäß der Vorgabe der folgenden Gleichung nicht mehr signifikant ändern (Abbruchkriterium für die Iterationsschleife).

$$\frac{|\dot{n}'_{an,i,j} - \dot{n}'_{an,i,j+1}|}{\dot{n}'_{an,i,j+1}} \stackrel{!}{<} 0,01 \quad (6.40)$$

Weiter ergibt sich durch Rezirkulation ein Unterschied zwischen lokaler und globaler Brenngasausnutzung. Bei einem sehr großen  $R$  wird die lokale Brenngasausnutzung sehr viel kleiner als die globale. Zur Berechnung der gemittelten Spannung muss die lokale Brenngasausnutzung  $X_{br,ec}$  verwendet werden, die aufgrund von Annahme 2 und den bereits berechneten  $\dot{n}'_{an,i}$  und  $\dot{n}''_{an,i}$  als

$$X_{br,ec} = \frac{(\dot{n}'_{an,H_2} + \dot{n}'_{an,CO}) - (\dot{n}''_{an,H_2} + \dot{n}''_{an,CO})}{\dot{n}'_{an,H_2} + \dot{n}'_{an,CO}} \quad (6.41)$$

bestimmt werden kann.

**Berechnungsdurchführung** Die Reformatzusammensetzungen werden (wie schon in Abschnitt 6.1.4.3 beschrieben) mit der Software FactSage 6.2 und der Datenbank FACT53 berechnet [Bale, 2009]. Die sich anschließenden Berechnungen von Stoffmengenänderungen durch elektrochemischen Umsatz, von Spannungen und elektrischen Wirkungsgraden werden mit Tabellenkalkulationssoftware durchgeführt, die gemittelten Spannungen mithilfe der Software OriginPro 8.1G SR1 numerisch integriert. Die Berechnung des elektrischen Wirkungsgrades stützt sich bei Variation eines der Parameter Brenngasausnutzung  $X_{br}$ , Brennstoff  $br$ , Rezirkulationsverhältnis  $R$  und Brenngasreihenschaltung auf jeweils 1600–1900 tabellenkalkulatorische und numerische Einzelrechnungen. Eine Beispielrechnung ist in Anhang A.2.1 zu finden.

#### 6.1.5.4 Exkurs: Realer elektrischer Wirkungsgrad

Ist nicht der ideale, sondern der reale elektrische Wirkungsgrad von Interesse, so kann dieser auch mit dem hier vorgestellten Modell berechnet werden. Das Modell muss dazu mit einem geeigneten, die Verlustmechanismen berücksichtigenden Ansatz ergänzt werden. Im einfachsten Fall kann anhand von Messdaten des elektrochemischen Reaktors außerhalb der Systemumgebung die Spannungsminderung  $\Delta U_{verl}$  ermittelt werden, die nicht auf den reinen Brenngasumsatz zurückzuführen ist.

$$\Delta U_{verl}(X_{br}) = U_{id}(X_{br}) - U_{real}(X_{br}) \quad (6.42)$$

Auch komplexere Ansätze können integriert werden, da diese ebenso als umsatz- bzw. stromdichteabhängige Spannungsminderung  $\Delta U_{verl}$  direkt in Gleichung 6.33 einfließen können. Damit kann der reale, also verlustbehaftete elektrische Wirkungsgrad  $\eta_{el,verl}$  berechnet werden.

$$\eta_{el,verl} = \frac{X_{br}^* F \tau (1 - \lambda_{ref})}{-\Delta_r h_{br}^0} (U^* - \Delta U_{verl}^*) \quad (6.43)$$

### 6.1.6 Prozesstechnische Beschreibung des Reformetriebes

Für die prozesstechnische Beschreibung des für die Erreichung der berechneten Gleichgewichte notwendigen Reformetriebes werden die chemische Austrittsleistung des Reformers  $P''_{ref,ch}$  und der für ein stationäres Reforming notwendige Wärmebedarf  $\dot{Q}_{ref}$  für alle bisher aufgeführten Betriebsarten berechnet. Um dimensionslose, skalierbare Größen zu erhalten werden die genannten Leistungen auf die globale chemische Eintrittsleistung  $P'_{ch}$  bezogen.

#### 6.1.6.1 Verhältnis der chemischen Leistungen am Reformer

Die Aufgabe eines Reformers ist die Umwandlung der Ausgangsbrennstoffe in ein Synthesegas mit zunächst möglichst geringen Anteilen von Kohlenwasserstoffen auf für die Brennstoffzelle nutzbarem Temperaturniveau. Gemäß Annahme 2 lautet damit das Verhältnis der chemischen Leistungen am Reformer  $\chi$ :

$$\chi = \frac{P''_{ref,ch}}{P'_{ch}} = \frac{\left(-\Delta_r h_{H_2}^0 x''_{ref,H_2} - \Delta_r h_{CO}^0 x''_{ref,CO}\right) \dot{n}''_{ref}}{-\Delta_r h_{br}^0 \dot{n}_{br}}. \quad (6.44)$$

Es handelt sich hierbei um keine geschlossene energetische Betrachtung des Reformingsschrittes, da der über die Reformingreaktorwände durch den Wärmestrom  $\dot{Q}_{ref}$  zu- oder abgeführte thermische Energiestrom nicht einbezogen wird (siehe Abbildungen 6.3 und 6.4). Durch geschickte Parameterwahl ist es daher durchaus möglich ein Leistungsverhältnis von  $\chi > 1$  zu erreichen, d.h. am Ausgang mehr chemische Leistung als am Eingang

zu erhalten. Grund dafür ist die Wandlung von thermischer in chemische Leistung. Weiter ist zu bemerken, dass bei der vorliegenden Betrachtung der Heizwert von sich ggf. bildendem Kohlenstoff nicht in  $P''_{ref,ch}$  berücksichtigt wird, da dieser nicht weiter genutzt werden kann.

### 6.1.6.2 Bilanz der thermischen Energie des Reformingschrittes

Eine Voraussetzung der hier angestellten Modellbildung ist gemäß Annahme 2 das Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichtes am Reformeraustritt. Dies erfordert in den meisten Betriebsfällen einen beträchtlichen Wärmestrom  $\dot{Q}_{ref}$  am Reformier. Die Bilanz der thermischen Energie des Reformingschrittes ist daher besonders wichtig für die konstruktive Umsetzung eines Reformers im Systemkontext. Bilanziert wird der stationäre Reformierbetrieb gemäß Abbildung 6.4.

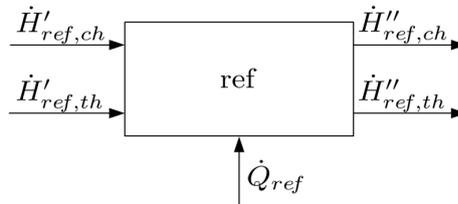


Abbildung 6.4: Enthalpieströme und Wärmestrom am Reformier (stationär)

Soll der Wärmestrom  $\dot{Q}_{ref}$  bestimmt werden ist zu erkennen, dass neben den sich ändernden chemischen Enthalpieströmen auch thermische auftreten.

$$\dot{Q}_{ref} = \dot{H}''_{ref,ch} - \dot{H}'_{ref,ch} + \dot{H}''_{ref,th} - \dot{H}'_{ref,th} \quad (6.45)$$

Gemäß Gleichung 4.79 ergibt sich für den ersten Teil der rechten Seite obiger Gleichung

$$\dot{H}''_{ref,ch} - \dot{H}'_{ref,ch} = - \sum_i \dot{n}''_{ref,i} \Delta_r h_i^0 - \left( - \sum_j \dot{n}'_{ref,j} \Delta_r h_j^0 \right) \quad (6.46)$$

und für den zweiten gemäß der Definition der thermischen Energie in Tabelle 4.2

$$\dot{H}''_{ref,th} - \dot{H}'_{ref,th} = \sum_i \dot{n}''_{ref,i} \int_{\vartheta'}^{\vartheta''} c_{p,i} dT. \quad (6.47)$$

Anders ausgedrückt ist für die gesamte Enthalpiestromänderung am Reformier der Wärmestrom  $\dot{Q}_{ref}$  notwendig. Bezieht man  $\dot{Q}_{ref}$  auf die globale chemische Eintrittsleistung  $P'_{ch}$ , wird das dimensionslose Leistungsverhältnis  $\theta$  erhalten. Ist  $\theta$  positiv, so handelt es sich beim Reforming um einen endothermen Prozessschritt – ist  $\theta$  negativ um einen exothermen.

$$\theta = \frac{\dot{Q}_{ref}}{P'_{ch}} = \frac{\sum_i \dot{n}''_{ref,i} \left( \int_{\vartheta'}^{\vartheta''} c_{p,i} dT - \Delta_r h_i^0 \right) + \sum_j \dot{n}'_{ref,j} \Delta_r h_j^0}{-\Delta_r h_{br}^0 \dot{n}_{br}} \quad (6.48)$$

Im Falle des Steam-Reforming bzw. Oxidativen Steam-Reforming muss das dem Prozess zugeführte Wasser verdampft werden. Um dies zu berücksichtigen wird die Verdampfungsenthalpie als Reaktionsenthalpie mit positivem Zahlenwert den Reaktionsenthalpien des Eduktstoffmengenstromes  $\dot{n}'_{ref}$  zugeschlagen, was zu einem positiveren  $\theta$  führt. Die Verdampfungsenthalpie von Wasser ist wie die Heizwerte bzw. Reaktionsenthalpien von Tabelle 6.1 vielfach tabelliert zu finden [Atkins, 2001].

**Berechnungsdurchführung** Für die Berechnung der prozesstechnischen Beschreibung des Reformerbetriebes werden Reformatzusammensetzungen  $x''_{ref,i}$ , -stoffmengenströme  $\dot{n}''_{ref,i}$ , Heizwerte  $-\Delta_r h_i^0$  und molare Wärmekapazitäten bei konstantem Druck  $c_{p,i}$  benötigt.  $x''_{ref,i}$  und  $\dot{n}''_{ref,i}$  liefern die beiden vorigen Abschnitte. Die  $-\Delta_r h_i^0$  sind in Tabelle 6.1 zu finden. Die notwendigen  $c_{p,i}$  werden der mit Software FactSage 6.2 der Datenbank FACT53 entnommen [Bale, 2009]. Die Berechnungen selbst erfolgen mit Tabellenkalkulationssoftware.

## 6.2 Darstellung und Auswertung der thermodynamischen Berechnungen

Innerhalb dieses Abschnittes werden die Ergebnisse dargestellt und deren Darstellung erläutert. Eine erste Interpretation und Auswertung wird zur Verständlichkeit der Darstellung angeboten. Die zusammenfassende Diskussion findet im folgenden Abschnitt 6.3 statt.

**Ergebnisdarstellung** Etliche Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen werden in dieser Arbeit in der selben Diagrammform dargestellt. Während auf der Abszissenachse das Wasser-zu-Kohlenstoff-Verhältnis  $S/C$  aufgetragen ist, findet sich auf der Ordinatenachse die Reformierluftzahl  $\lambda_{ref}$ . Damit sind Ergebnisse zu reinem Steam-Reforming direkt auf der Abszissenachse und solche zur reinen Partiellen Oxidation auf der Ordinatenachse zu finden. Sämtliche anderen Punkte im Bereich den die Achsen aufspannen beschreiben den Betriebsfall Oxidatives Steam-Reforming und ggf. dessen Sonderfall das Autotherme Reforming. Aus Gründen der Lesbarkeit und Übersichtlichkeit sind einige Ergebnisdiagramme in Abschnitt A.2.2 im Anhang aufgeführt. Des weiteren wird die Größe  $R$  der Übersicht halber dimensionslos, d.h. ohne ihre Einheit  $[R] = 10^{-6} \text{ mol}/(sW)$ , dargestellt.

### 6.2.1 Thermodynamische Gleichgewichte der Brennstoffreformaten

**Kohlenstoffbildungsgrenzen** Die Kohlenstoffbildungsgrenze  $\vartheta_C$  ist in Abbildung 6.5 aufgetragen. Jede Kombination aus  $S/C$  und  $\lambda_{ref}$  liefert eine konkrete Temperaturgrenze  $\vartheta_C$ , ab der sich Kohlenstoff im thermodynamischen Gleichgewicht bildet. Damit sind in die-

## 6.2 Darstellung und Auswertung der thermodynamischen Berechnungen

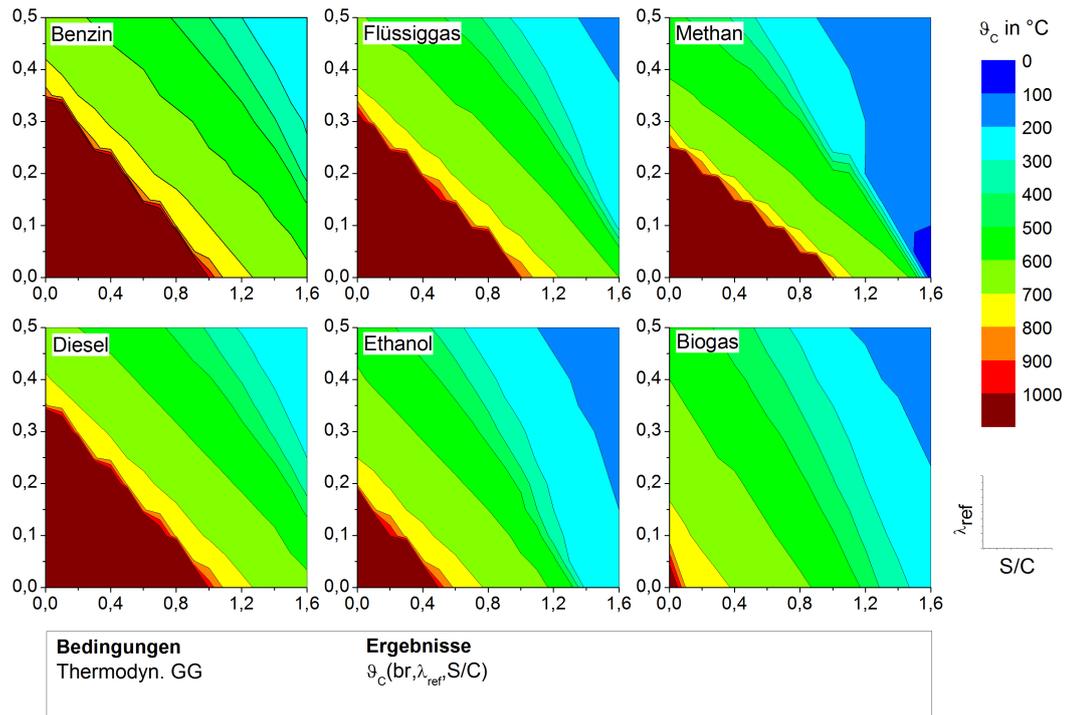


Abbildung 6.5: Kohlenstoffbildungsgrenzen

sem Diagramm schon die Betriebsgrenzen für einen dauerhaften Systembetrieb ersichtlich. Entweder kann für eine Kombination von  $S/C$  und  $\lambda_{ref}$  eine Mindesttemperatur oder für eine gewünschte Betriebstemperatur Mindestwertkombinationen dieser beiden Parameter gefunden werden. Soll beispielhaft ein System bei  $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  mit Benzin respektive Ethanol mit Steam-Reforming betrieben werden, ist ein  $S/C_{min} \cong 1,1$  respektive  $S/C_{min} \cong 0,6$  einzuhalten. Es ist ersichtlich, dass speziell Ethanol und Biogas sehr kleine Kohlenstoffbildungsbereiche aufweisen. So hat Biogas bei  $\vartheta = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  ein  $\lambda_{ref,min} \cong 0,17$  während Benzin eines von  $\lambda_{ref,min} \cong 0,43$  aufweist. Die im Diagramm teilweise erkennbaren Stufen sind lediglich auf die Schrittweite der Berechnung zurückzuführen (siehe Abschnitt 6.1.4.2).

**Reformatzusammensetzungen** Gemäß Annahme 5 ist die Analyse auf eine Betriebstemperatur von  $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  fokussiert, weswegen die hier aufgeführten Ergebnisdarstellungen hauptsächlich diesem Fokus folgen. Abbildung 6.6 zeigt die kumulierten Stoffmengenanteile von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  am Austritt des Reformers bzw. am Eintritt des elektrochemischen Reaktors  $x''_{ref,H_2} + x''_{ref,CO} = x'_{ec,H_2} + x'_{ec,CO}$  für ein Rezirkulationsverhältnis von  $R = 0$ , also keine Rezirkulation. Dies gibt Aufschluss über die Qualität des Reformates, denn nicht nur die Stoffmengenströme, sondern vor allem die Stoffmengenanteile von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  bestimmen die elektrische Leistung und damit den elektrischen Wirkungsgrad. Genannte Stoffmengenanteile bestimmen das Spannungsniveau, auf dem elektrischer Strom bereitgestellt wird, und damit die elektrische Leistung.

## 6 Thermodynamische Analyse von SOFC-Systemen

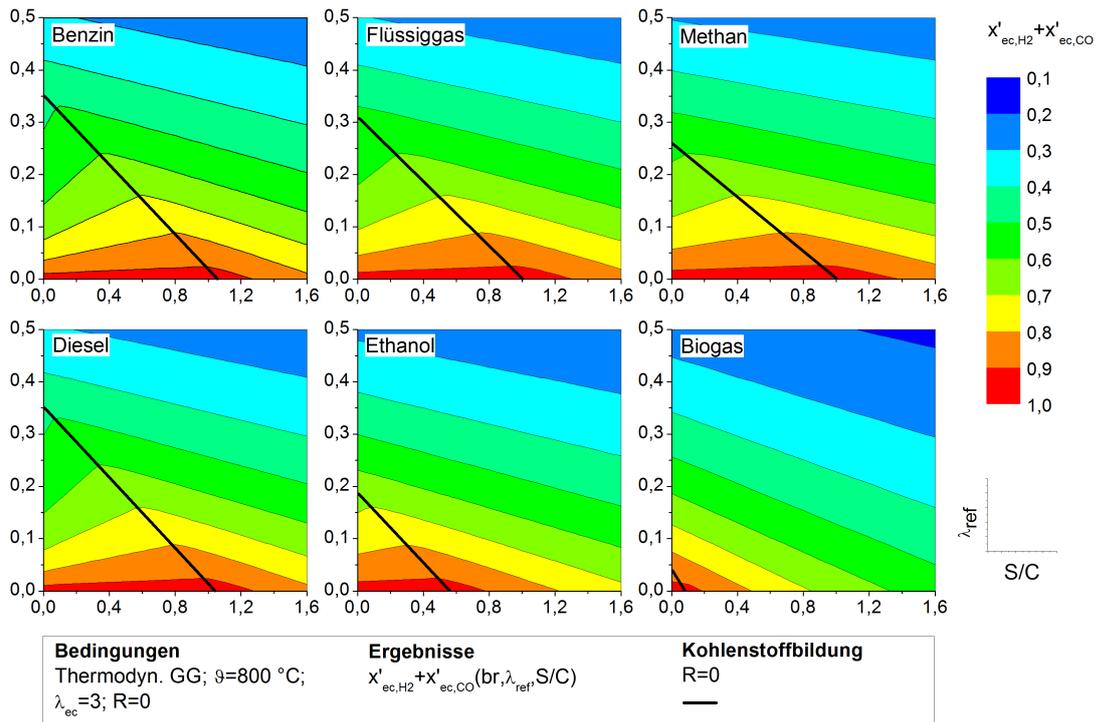


Abbildung 6.6: Kumulierte Stoffmengenanteile von  $H_2$  und  $CO$  im Reformat bei  $\vartheta = 800 \text{ }^\circ C$

Innerhalb des Kohlenstoffbildungsbereiches, der sich jeweils in der linken unteren Ecke der Einzeldiagramme befindet, fallen mit sinkendem  $S/C$  und  $\lambda_{ref}$  die kumulierten Stoffmengenanteile. Dies ist auf die Bildung von Kohlenstoff zurückzuführen, der der Brennstoffzelle zunächst nicht mehr als Brennstoff zur Verfügung steht. Betrachtet man  $x'_{ec,H_2} + x'_{ec,CO}$  auf der Abszissenachse, also bei reinem Steam-Reforming, ist festzustellen, dass alle Brennstoffe an ihrer jeweiligen Kohlenstoffbildungsgrenze sehr ähnliche Werte  $x'_{ec,H_2} + x'_{ec,CO} \cong 0,94$  aufweisen. Die Betrachtung der Werte auf der Ordinatenachse, also für reine Partielle Oxidation, zeigt jedoch sehr deutliche Unterschiede. Während bei  $\lambda_{ref,min} \cong 0,36$  von Benzin  $x'_{ec,H_2} + x'_{ec,CO} \cong 0,47$  entstehen, liefert das  $\lambda_{ref,min} \cong 0,05$  von Biogas beachtliche  $x'_{ec,H_2} + x'_{ec,CO} \cong 0,85$ . Hier ist der erste Hinweis darauf zu finden, dass die Änderung der Reformierluftzahl einen deutlichen Einfluss und die des Wasser-zu-Kohlenstoff-Verhältnisses einen geringeren Einfluss auf den Gesamtprozess hat.

Abbildung A.1 zeigt die kumulierten Stoffmengenanteile von  $H_2$  und  $CO$  für ein Rezirkulationsverhältnis  $R = 1$  und eine Brenngasausnutzung  $X_{br} = 0,8$ . Diese muss angegeben werden, da unterschiedliche Brenngasausnutzungen zu unterschiedlichen Rezirkulatuzusammensetzungen führen. Die Kohlenstoffbildungsgrenze von  $R = 0$  ist zur besseren Anschaulichkeit aufgetragen, die Werte jedoch gelten für  $R = 1$ .

Zunächst ist in Abbildung A.1 zu sehen, dass Rezirkulation einen Einfluss auf die Kohlenstoffbildungsgrenze hat. Dieser Einfluss ist besonders bei Biogas und Ethanol sichtbar. Die Abbildung liefert einen ersten Eindruck davon, wie stark der Einfluss der Rezirkulati-

on auf die Kohlenstoffbildungsgrenze und damit das Betriebsverhalten ist. Eine Abstufung der Wirkung der Rezirkulation bei verschiedenen Brennstoffen und die Erklärung wird in Abschnitt 6.3, insbesondere in Tabelle 6.4, geliefert.

Im Fall der Rezirkulation sinken die  $x'_{ec,H_2} + x'_{ec,CO}$ , da Anodenabgas und damit die Oxidationsprodukte zurückgeführt werden. Dies ist insbesondere vom Brennstoffumsatzgrad  $X_{br}$  abhängig, da bei höherem  $X_{br}$  mehr Produktgas, bei niedrigerem  $X_{br}$  mehr Eduktgas zurückgeführt wird.

Besonderes Augenmerk zieht auch hier wieder der Brennstoff Biogas auf sich, da bei  $R = 1$  weder Wasser noch Sauerstoff bzw. Luft zugegeben werden müssen, um Kohlenstoffbildung vollständig zu verhindern (auf die Auswertung vorgreifend zeigt Abbildung 6.15, dass sogar  $R = 0,2$  dazu ausreicht).

### 6.2.2 Idealer elektrischer Wirkungsgrad

Der ideale elektrische Wirkungsgrad  $\eta_{el,id}$ , unter Verwendung von Gleichung 6.34 errechnet, ist für eine Betriebstemperatur  $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ , eine Brenngasausnutzung  $X_{br} = 0,8$ , ein Rezirkulationsverhältnis  $R = 0 \dots 1$  und keine Brenngasreihenschaltung (kBR) bei Variation von  $S/C$  und  $\lambda_{ref}$  in Abbildung 6.7 dargestellt.

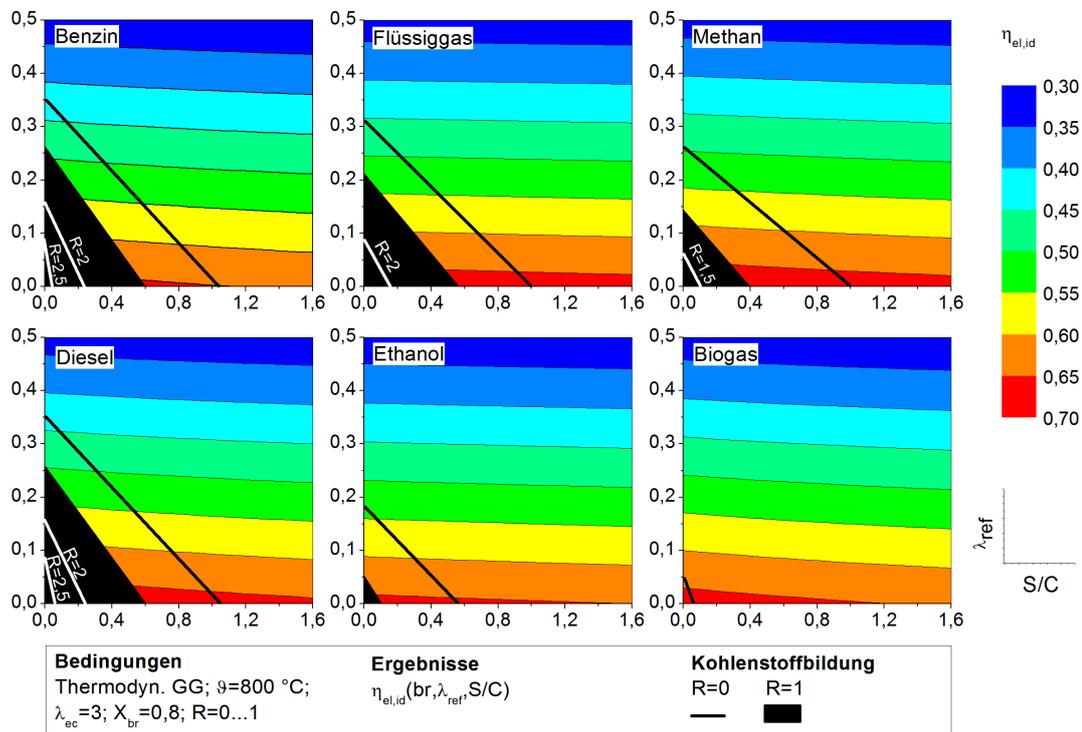


Abbildung 6.7: Idealer el. Wirkungsgrad bei  $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $X_{br} = 0,8$ ,  $R = 0 \dots 1$ , kBR

Die Brenngasausnutzung ist zunächst auf diesen Wert gesetzt, da dieser ein derzeit angestrebter für den Betrieb von Systemen ist. Während die am weitesten reichenden, veröffentlichten Langzeittests mit einem  $X_{br} = 0,4$  durchgeführt werden [de Haart, 2011],

## 6 Thermodynamische Analyse von SOFC-Systemen

wird im Systembetrieb derzeit i.d.R.  $X_{br} \leq 0,8$  erreicht (z.B.: Hexis [Mai, 2011]; Vaillant [Schimanke, 2011]). Um der fortschreitenden Entwicklung der elektrochemischen Reaktoren vorzugreifen, sind im Anhang jeweils Diagramme mit  $X_{br} = 0,95$  dargestellt. Alle dargestellten Wirkungsgraddiagramme dieser Art zeigen Werte für ein Rezirkulationsverhältnis von  $R = 1$ . Bei dieser geringen Rezirkulation ergeben sich schon signifikant andere Kohlenstoffbildungsgrenzen. Die errechneten elektrischen Wirkungsgrade bei sonst konstantem  $S/C$  und  $\lambda_{ref}$  zeigen maximale Abweichungen von nur  $|\frac{\eta_{el,id,R=0} - \eta_{el,id,R=1}}{\eta_{el,id,R=0}}| < 0,01$  (siehe dazu beispielhaft Abbildung A.5). Damit ist mit geringem Fehler  $\eta_{el,id}$  für  $R = 0 \dots 1$  in jeweils einem Diagramm darstellbar, wobei im durch Rezirkulation neu erschlossenen Bereich selbstverständlich nur  $\eta_{el,id}(R = 1)$  abzulesen ist. Für größere Rezirkulationsverhältnisse sind weitere Kohlenstoffbildungsgrenzen eingetragen.

Deutlich in Abbildung 6.7 zu erkennen ist die starke Abhängigkeit des  $\eta_{el,id}$  von der Luftzahl  $\lambda_{ref}$ . Eine Erhöhung um  $\Delta\lambda_{ref} = 0,1$  bedeutet für alle Brennstoffe ein  $\Delta\eta_{el,id} \cong -0,07$ . Weitaus geringer ist die Abhängigkeit vom Wasser-zu-Kohlenstoff-Verhältnis  $S/C$ . Eine deutliche Erhöhung um  $\Delta S/C = 1$  führt auch weit über den dargestellten Bereich hinaus lediglich zu  $\Delta\eta_{el,id} \cong -0,004 \dots -0,025$ . Die Brenngasausnutzung hat einen starken Einfluss auf  $\eta_{el,id}$ . Bei sonst gleichen Bedingungen ( $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R = 1$ ) ist dieser in Abbildung A.2 für  $X_{br} = 0,95$  aufgetragen, was zu einem  $\Delta\eta_{el,id} \cong 0,06$  führt.

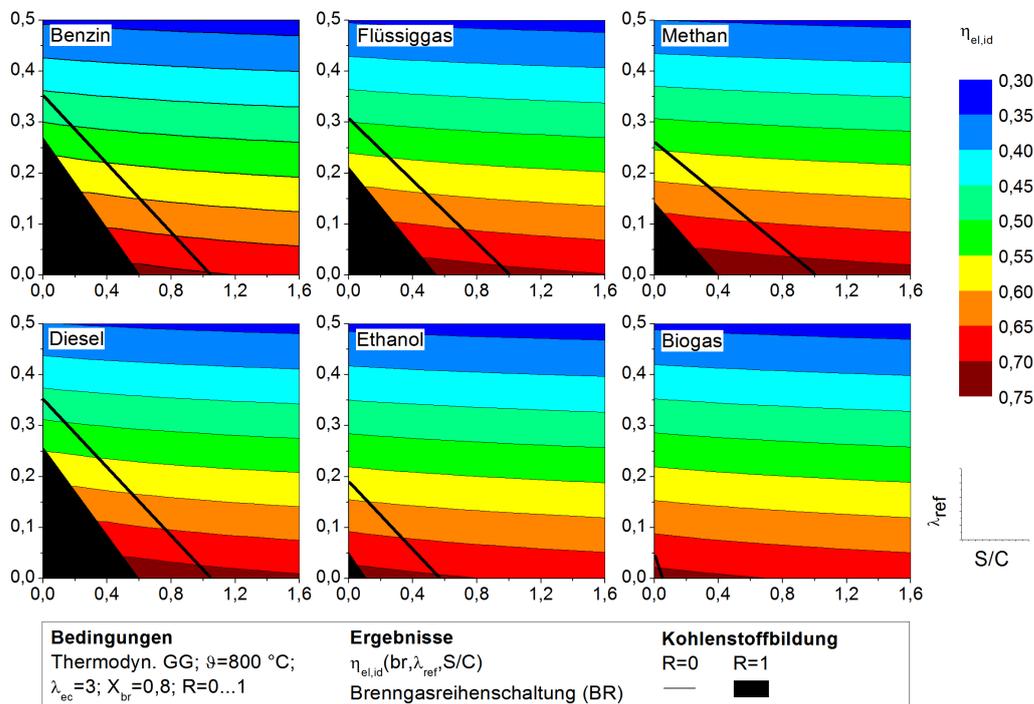


Abbildung 6.8: Idealer el. Wirkungsgrad bei  $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $X_{br} = 0,8$ ,  $R = 1$ , BR

Die Betrachtung sonst identischer Bedingungen bei Brenngasreihenschaltung (BR) ist in den Abbildungen 6.8 ( $X_{br} = 0,8$ ) und A.3 ( $X_{br} = 0,95$ ) zu finden. Der Wirkungsgradzuwachs bei gleichem  $X_{br}$  ist mit  $\Delta\eta_{el,id} \cong 0,04$  auch deutlich. Die höchsten elek-

trischen Wirkungsgrade für jeden Brennstoff sind somit bei Brenngasreihenschaltung mit  $X_{br} = 0,95$  in Abbildung A.3 zu finden.

Einen drastischen Einfluss auf den erreichbaren elektrischen Wirkungsgrad hat die Betriebstemperatur  $\vartheta$  nur bei Einsatz der Partiiellen Oxidation. Abbildung A.4 zeigt  $\eta_{el,id}$  für  $\vartheta = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $X_{br} = 0,8$  und  $R = 0 \dots 1$ . Detaillierte Auswertungen dazu erfolgen unten anhand der Diagramme 6.11 und 6.12.

### 6.2.3 Prozesstechnische Beschreibung des Reformetriebes

**Chemische Leistungen am Reformier** Trägt man das Verhältnis der chemischen Leistungen am Reformier  $\chi$  in den verwendeten Diagrammen auf, erhält man einen Eindruck von der Güte des Brenngases, welches dem elektrochemischen Reaktor angeboten wird. Ein besonders hohes  $\chi$  bedeutet aber nicht zwangsläufig auch einen hohen elektrischen Wirkungsgrad. Liegt für  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  ein großer Stoffmengenstrom  $\dot{n}_{\text{H}_2} + \dot{n}_{\text{CO}}$  vor, hat dieser zunächst eine große chemische Leistung  $P''_{ref,ch}$ . Für  $\eta_{el,id}$  ist jedoch insbesondere die elektrische Spannung relevant, bei der der elektrische Strom bereitgestellt wird. Diese ist aber nicht von den kumulierten Stoffmengenströmen von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ , sondern ihren Stoffmengenanteilen  $x''_{ref,\text{H}_2}$  und  $x''_{ref,\text{CO}}$  abhängig. Über das Verhältnis der chemischen Leistungen am Reformier kann man also den Reformierbetrieb charakterisieren, nicht aber direkt auf den daraus resultierenden elektrischen Wirkungsgrad schließen. Abbildung 6.9 zeigt  $\chi$  für eine Betriebstemperatur von  $\vartheta = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $R = 0$ .

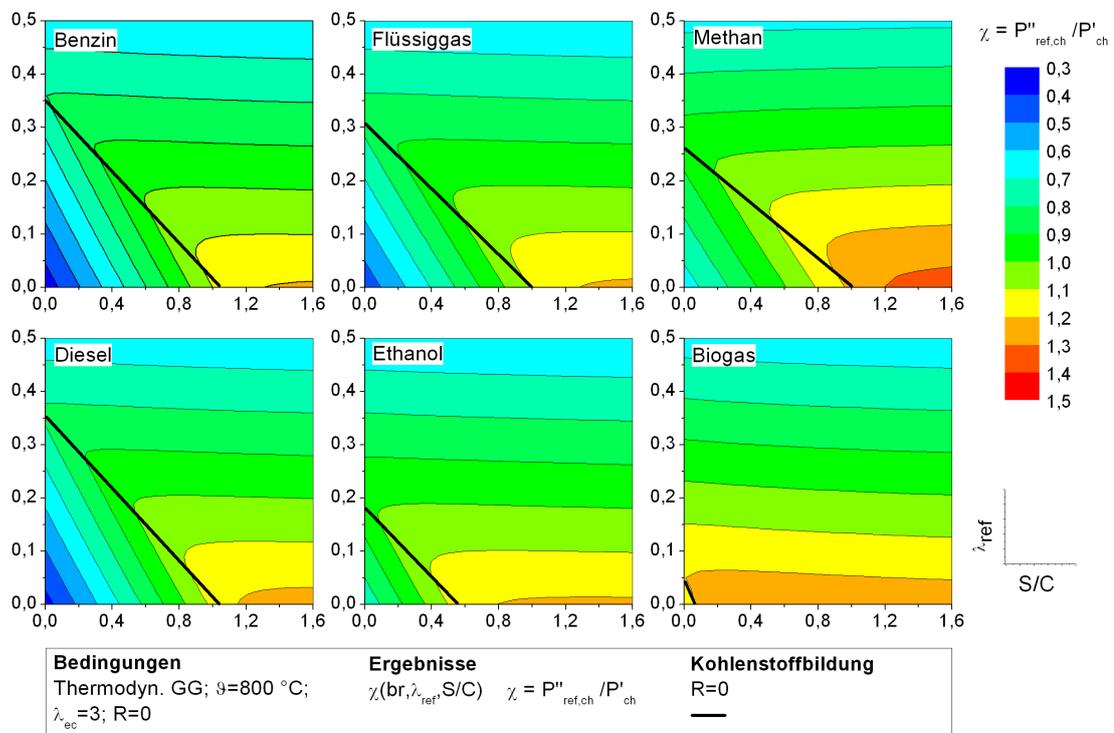


Abbildung 6.9: Verhältnis der chemischen Leistungen am Reformier bei  $\vartheta = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $R = 0$

Drastisch ist das Sinken des  $\chi$  bei steigendem  $\lambda_{ref}$  zu sehen, während ein steigendes  $S/C$  einen weit geringeren Einfluss hat. In diesem Fall prägt die Charakteristik von  $\chi$  auch die des  $\eta_{el,id}$ . Im Kohlenstoffbildungsbereich kehren sich die Auswirkungen von  $S/C$  und  $\lambda_{ref}$  um. Sinkende Werte führen bei beiden Parametern zu einer vermehrten Bildung von Kohlenstoff und damit zu einem Absinken der chemischen Austrittsleistung des Reformers  $P''_{ref,ch}$ , zu der Kohlenstoff nicht beiträgt (siehe Abschnitt 6.1.6.1).

Ein Beispiel dafür, dass  $\chi$  und  $\eta_{el,id}$  nicht direkt gekoppelt sind, liefert Abbildung A.6, die die gleichen Bedingungen bei  $R = 1$  darstellt. Wie oben beschrieben, hat die ausschließliche Änderung des Rezirkulationsverhältnisses von  $R = 0$  auf  $R = 1$  ohne Veränderung anderer Parameter kaum Einfluss auf den elektrischen Wirkungsgrad. Die Rezirkulation von Anodenabgas führt Brenngas zurück. Dieses kann noch umgesetzt werden und erhöht damit  $\chi$ . Gleichzeitig wird aber auch Produktgas zurückgeführt, welches die Stoffmengenanteile von  $H_2$  und  $CO$  und damit die elektrische Spannung senkt. Betrachtet man nun die Abbildungen A.6 und A.7 mit  $R = 1$  und  $X_{br} = 0,8$ , respektive  $X_{br} = 0,95$ , ist festzustellen, dass  $\chi$  bei gleichem Rezirkulationsverhältnis und höherer Brenngasausnutzung sinkt. Dies liegt daran, dass weniger  $H_2$  und  $CO$  zurückgeführt werden. Mit einer höheren Brenngasausnutzung ist allerdings gemäß Abbildungen 6.7 und A.2 auch ein höherer elektrischer Wirkungsgrad verbunden, womit gezeigt ist, dass  $\chi$  und  $\eta_{el,id}$  eben nicht direkt gekoppelt sind.

**Bilanz der thermischen Energie des Reformingschrittes** Die Bilanz der thermischen Energie des Reformingschrittes ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Die Auswirkung der Rezirkulation auf den normierten Wärmestrom  $\theta$  ist gering, aber nicht so gering wie auf den elektrischen Wirkungsgrad  $\eta_{el,id}$ . Die relativen Abweichungen sind für fast den gesamten dargestellten Bereich  $|\frac{\theta_{R=0}-\theta_{R=1}}{\theta_{R=0}}| < 0,1$ . Nur in großer Nähe zum autothermen Betrieb, bei dem  $\theta$  gegen Null geht, steigen die relativen Abweichungen bei gleich bleibenden absoluten Abweichungen stark an. Für die Darstellung innerhalb der Abbildung wird die Abweichung vernachlässigt, um  $\theta$  für  $R = 0 \dots 1$  in einer einzigen Abbildung zeigen zu können. Die Werte innerhalb des durch Rezirkulation entstehenden Betriebsbereiches gelten ausschließlich für  $R = 1$ . Für konkrete Berechnungen und Vergleiche müssen die Werte für  $\theta$  separat berechnet werden. Grund für die relativ geringe Änderung des Wärmestromes bei Rezirkulation ist, dass die thermische Energie nur die durch Rezirkulation geringfügig geänderte Reaktionsenthalpie ausgleichen muss, da das Rezirkulat dem Reformers schon bei Reformeraustrittstemperatur zugeführt wird.

Die Bilanz der thermischen Energie des Reformingschrittes gibt wichtigen Aufschluss darüber, wie gut die interne Wärmenutzung funktionieren muss. Benötigt ein Gesamtprozess ein hohes  $\theta$  am Reformers, so muss das gesamte System auch konstruktiv darauf ausgelegt werden. Insbesondere beim Steam-Reforming kann es dazu kommen, dass dem Reformingreaktor für stationären Reformingbetrieb thermische Leistung in gleicher Größenordnung wie chemische Leistung zugeführt werden muss.

Wie bei elektrischem Wirkungsgrad und Verhältnis der chemischen Leistungen zeigt

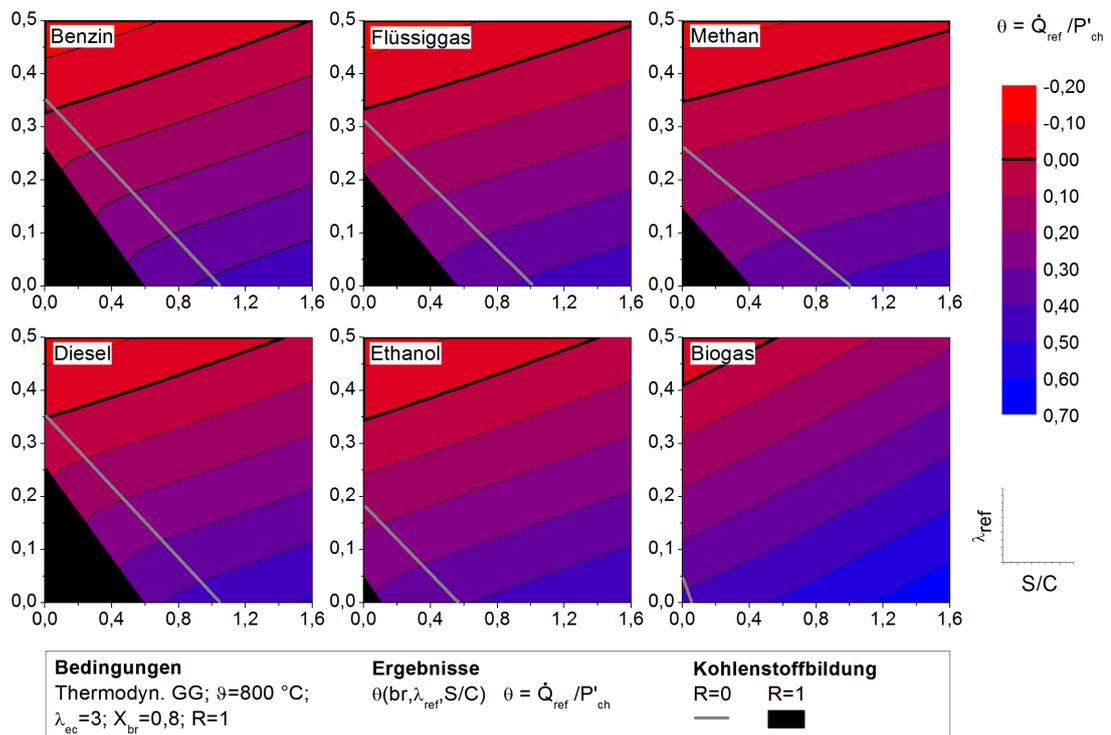


Abbildung 6.10: Bilanz der thermischen Energie des Reformingschrittes bei  $\vartheta = 800\text{ °C}$  mit  $X_{\text{br}} = 0,8$ ,  $R = 0 \dots 1$

auch die Bilanz der thermischen Energie eine starke Abhängigkeit von der Reformierluftzahl. Dies ist einfach durch die zunehmende Exothermie der Reaktion mit steigendem  $\lambda_{\text{ref}}$  zu erklären. Nicht wie bei  $\eta_{\text{el},id}$  und  $\chi$  verhält sich  $\theta$  jedoch bei zunehmendem  $S/C$ . Insbesondere die Verdampfungsenthalpie des Wassers führt zu hohem Bedarf an thermischer Leistung, der mit steigendem  $S/C$  auch weiter zunimmt. Die Erhöhung des  $S/C$  führt damit zwar mit nur kleiner Verringerung des  $\eta_{\text{el},id}$  zu einer Verminderung der Möglichkeit der Kohlenstoffbildung an ggf. kälteren Stellen. Die in den Reformier einzukoppelnde thermische Leistung steigt allerdings stark und stellt damit auch Herausforderungen an den konstruktiven Aufbau.

Der Spezialfall Autothermes Reforming ist als breitere Linie in der Abbildung zu sehen. Hier kann der Reaktor ohne wärmetechnische Anbindung an das restliche System betrieben werden.

Ein Vergleich mit Abbildung 6.7 lässt klar den Zusammenhang von hohem  $\eta_{\text{el},id}$  und hohem  $\theta$  erkennen. Ein besonders hoher elektrischer Wirkungsgrad fordert also einen großen Wärmeeintrag und damit eine gut abgestimmte interne Wärmenutzung.

### 6.3 Diskussion der thermodynamischen Analyse

Abschließend wird das aufgestellte thermodynamische Modell genutzt, um den jeweiligen Einfluss der verfahrenstechnisch beeinflussbaren Parameter Temperatur, Reformier-

luftzahl, Wasser-zu-Kohlenstoff-Verhältnis, Brennstoffumsatzgrad und Rezirkulationsverhältnis und der internen Wärmenutzung auf den idealen elektrischen Wirkungsgrad  $\eta_{el,id} = f(br, \vartheta, \lambda_{ref}, S/C, X_{br}, R)$  zu untersuchen. Der Einfluss des Brennstoffes wird in jeder der folgenden Einzelanalysen untersucht.

### 6.3.1 Einfluss der verfahrenstechnisch beeinflussbaren Parameter

**Einfluss von  $\vartheta$ ,  $\lambda_{ref}$  und  $S/C$  auf  $\eta_{el,id}$**  Für die Einflussanalyse der Temperatur auf den elektrischen Wirkungsgrad wird diese im Bereich  $\vartheta = 600 \dots 800 \text{ } ^\circ\text{C}$  variiert. Das resultierende  $\eta_{el,id}$  wird für reines Steam-Reforming und reine Partielle Oxidation (mit Wasser- bzw. Sauerstoffzufuhr von außerhalb des Systems) in den Abbildungen 6.11 respektive 6.12 dargestellt. Damit muss gleichzeitig eine Bewertung des jeweiligen Einflusses von  $\lambda_{ref}$  und  $S/C$  erfolgen.

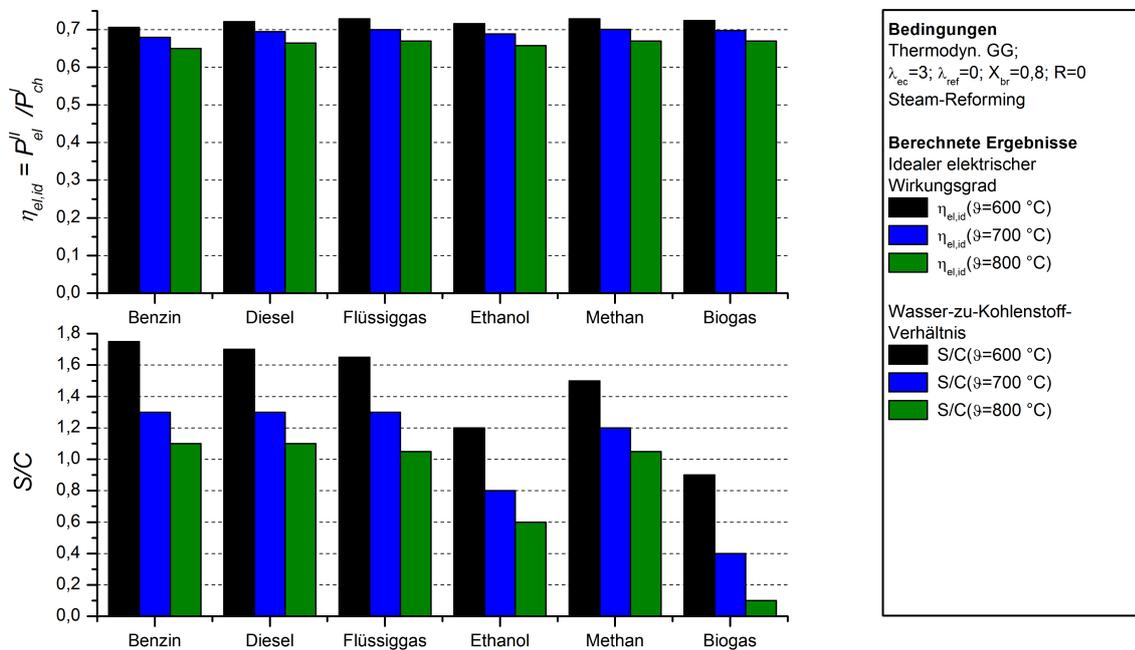


Abbildung 6.11: Einfluss von  $\vartheta$  und  $S/C$  auf  $\eta_{el,id}$

Beim Einsatz von Steam-Reforming lässt sich deutlich erkennen, dass die Verwendung von unterschiedlichen Brennstoffen kaum Auswirkungen auf den Wirkungsgrad hat. Das ist einfach zu begründen, da bei verschiedenen Brennstoffen lediglich das  $S/C$  verändert werden muss, um einen Betrieb zu ermöglichen. Weiter liefern alle Brennstoffe an ihrer Kohlenstoffbildungsgrenze bei reinem Steam-Reforming sehr ähnliche Stoffmengenanteile von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  (siehe Abbildung 6.6) was wiederum zu sehr ähnlichen Wirkungsgraden führt. Die deutlich unterschiedlichen Wasser-zu-Kohlenstoff-Verhältnisse geben auch Auskunft darüber, wie sehr ein Brennstoff thermodynamisch zur Kohlenstoffbildung neigt (siehe hierzu auch Abbildung 6.4).

Die Untersuchung des Temperatureinflusses lässt sich anhand von Gleichung 6.34 erläutern. Eine Temperaturabsenkung führt wegen der Temperaturabhängigkeit der Freien

Reaktionsenthalpie von H<sub>2</sub>- und CO-Oxidation bei gleicher Gaszusammensetzung zur Erhöhung der Spannung. Diese Erhöhung geht auch in den elektrischen Wirkungsgrad ein und wird nur durch die notwendige Erhöhung des  $S/C$  und den damit höheren Wasseranteil gemindert. Wie bereits im Zusammenhang mit Abbildung 6.7 erläutert, ist dieser Einfluss gering. Bei Nutzung von Steam-Reforming steigt der Wirkungsgrad somit deutlich bei Temperaturabsenkung.

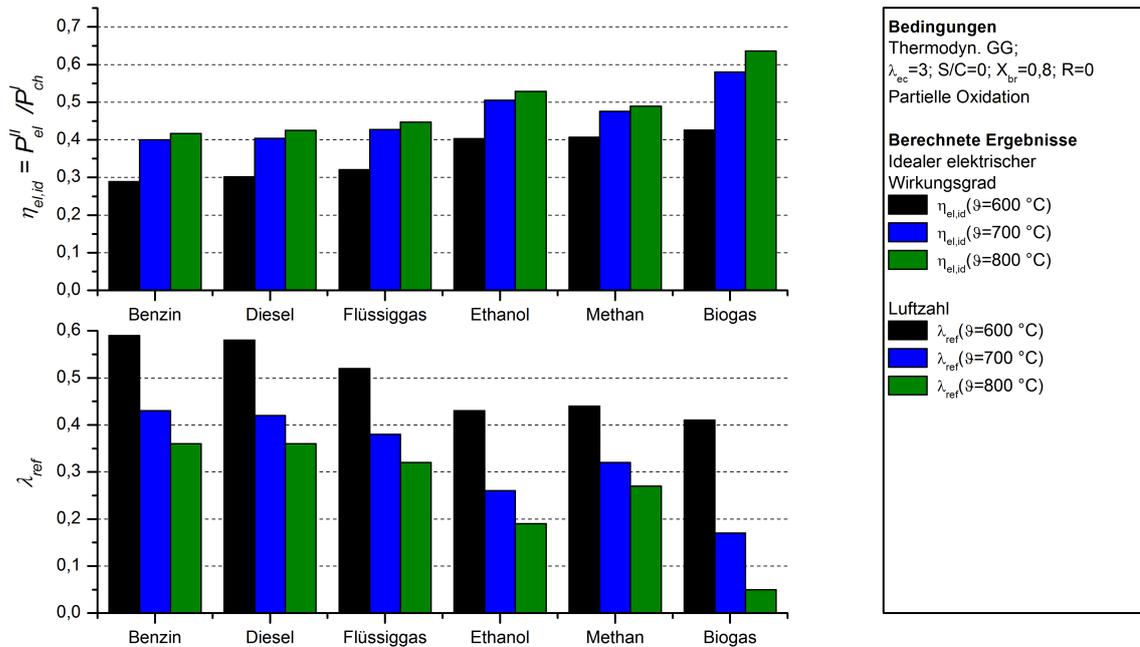
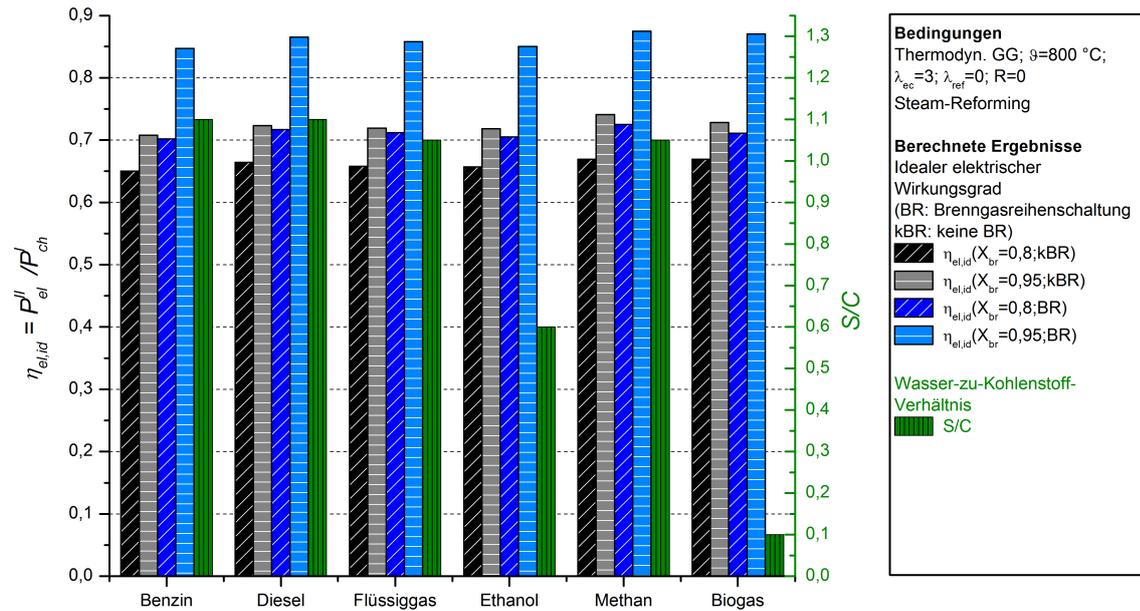


Abbildung 6.12: Einfluss von  $\vartheta$  und  $\lambda_{ref}$  auf  $\eta_{el,id}$

Der direkte Vergleich der Wasser-zu-Kohlenstoff-Verhältnisse  $S/C$  mit den Reformertluftzahlen  $\lambda_{ref}$  zeigt, dass diese den selben grundsätzlichen Verlauf besitzen. Um Kohlenstoffbildung zu vermeiden, muss das Absenken der Temperatur mit einem Anheben der Luftzahl einhergehen. Die reine Temperaturabsenkung erhöht den Wirkungsgrad, die notwendige Erhöhung der Luftzahl jedoch hat einen größeren, wirkungsgradmindernden Einfluss. Bei Nutzung von Partieller Oxidation sinkt der Wirkungsgrad somit drastisch bei Temperaturabsenkung.

Damit ist die Haupteinflussgröße bei Temperaturänderungen die Reformertluftzahl. Je stärker ein Prozess in Richtung Partieller Oxidation hin ausgelegt ist, desto stärker sinkt auch der elektrische Wirkungsgrad mit der Temperatur. Je stärker ein Prozess in Richtung Steam-Reforming ausgelegt ist, desto eher kann der elektrische Wirkungsgrad mit der Temperatur steigen. Dabei ist die Absenkung bei Partieller Oxidation größer als das Ansteigen bei Steam-Reforming.

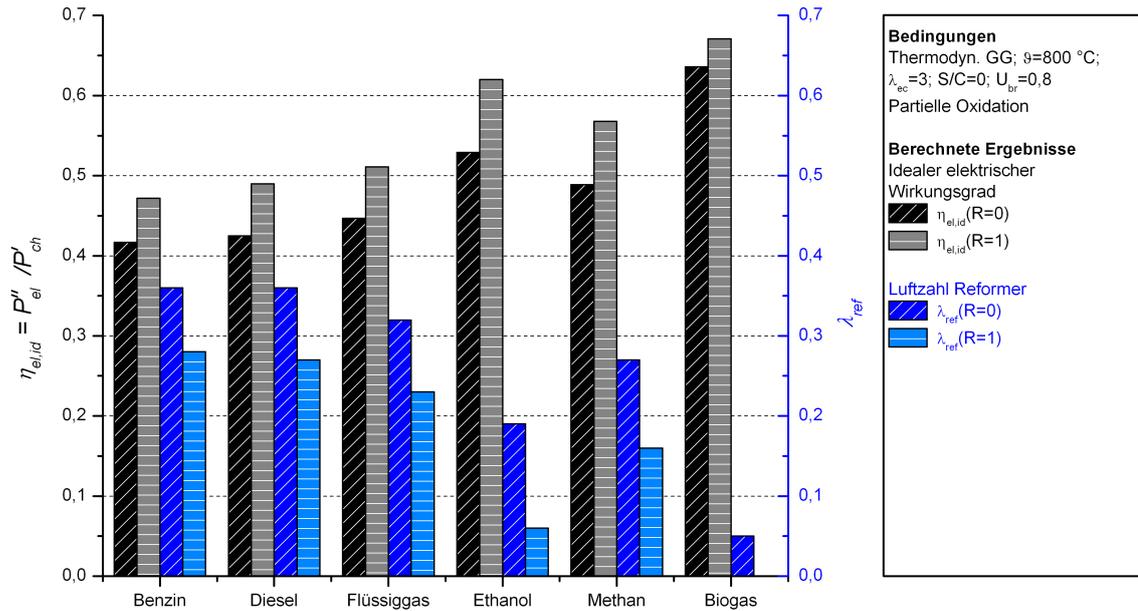
**Einfluss von  $X_{br}$  und Brenngasreihenschaltung auf  $\eta_{el,id}$**  Der Einfluss von Brenngasumsatz und Brenngasreihenschaltung wird anhand von reinem Steam-Reforming (mit Wasserzufuhr von außerhalb des Systems) bei  $\vartheta = 800\text{ °C}$  untersucht. Abbildung 6.13 zeigt

Abbildung 6.13: Einfluss von  $X_{br}$  und Brenngasreihenschaltung auf  $\eta_{el,id}$ 

zunächst die starke Abhängigkeit des Wirkungsgrades vom Brenngasumsatz. Dabei führt das Anheben des Umsatzgrades von  $X_{br} = 0,8$  auf  $X_{br} = 0,95$  zum deutlichen Wirkungsgradzuwachs von  $\Delta\eta_{el,id} > 0,05$ . Der Einfluss von Brenngasreihenschaltung auf  $\eta_{el,id}$  ist auch zu erkennen, wobei das Maß der Wirkungsgradsteigerung mit zunehmendem Brenngasumsatz steigt. Dies liegt daran, dass der Integralterm in Gleichung 6.37 mit steigendem  $X_{br}$  (selbst bei zum maximalen  $X_{br}$  hin sinkender lokaler Spannung  $U^*$ ) stets weiter steigt. Hier wird es wichtig den bei der Aufstellung des Modells schon geäußerten Hinweis zu wiederholen. Die hier beschriebene Brenngasreihenschaltung beschreibt für die jeweiligen Parameter das absolute, thermodynamisch nicht überschreitbare Maximum, welches nur mit Stromabnahme auf unendlich vielen hintereinandergeschalteten Spannungsniveaus funktionieren würde. Eine real durchführbare Maßnahme ist daher die Leistungsabnahme auf mehreren Spannungsniveaus, was z.B. durch die Hintereinanderschaltung von elektrochemischen Reaktoren geschehen kann. Realistisch ableitbar ist hier jedoch die Forderung der Systemtechnik nach elektrochemischen Reaktoren, die einen möglichst hohen Brenngasumsatz  $X_{br} > 0,8$  erlauben.

**Einfluss von  $R$  auf  $\eta_{el,id}$**  Als letzte Einflussgröße wird das Rezirkulationsverhältnis  $R$  untersucht<sup>9</sup>. Rezirkulation verschiebt die Kohlenstoffbildungsgrenze hin zu niedrigeren Reformerluftzahlen und Wasser-zu-Kohlenstoff-Verhältnissen. Da jedoch ein durch eine neue Kohlenstoffbildungsgrenze erlaubtes Absenken des  $S/C$  keinen starken Einfluss auf den Wirkungsgrad hat, ist die Maßnahme Rezirkulation bei allen Reformingverfahren, die auf den Einsatz von externem Sauerstoff verzichten, nicht dazu geeignet, den Wirkungsgrad zu

<sup>9</sup>Hier der erneute Hinweis, dass die Größe  $R$  der Übersicht halber dimensionslos, d.h. ohne ihre Einheit  $[R] = 10^{-6} \text{ mol}/(\text{sW})$ , dargestellt wird.

Abbildung 6.14: Einfluss von  $R$  auf  $\eta_{el,id}$ 

steigern. Lediglich um die externe Wasserzufuhr zu verringern, ist die Maßnahme sinnvoll einsetzbar. In Abbildung 6.14 wird daher Augenmerk auf die Partielle Oxidation gelegt, bei der ein Senken des  $\lambda_{ref}$  eine stark wirkungsgradsteigernde Maßnahme ist. Zunächst ist zu erkennen, dass Rezirkulation bei  $R = 1$  es erlaubt, die Reformierluftzahl deutlich zu senken. Mit dem nun bekannten starken Einfluss von  $\lambda_{ref}$  geht auch die Wirkungsgradsteigerung einher. Rezirkulation schon in geringem Maß ist also eine Möglichkeit, mit geringerer Luftzahl einen höheren Wirkungsgrad zu erreichen. Des weiteren ist zu erkennen, dass die Rezirkulation desselben Stoffmengenstromes  $\dot{n}_R$  (der Bezug des Rezirkulationsstromes auf die chemische Eingangsleistung macht diesen direkten Vergleich möglich) bei verschiedenen Brennstoffen zu verschiedenen Ergebnissen führt. So fällt bei Ethanol auf, dass das  $\lambda_{ref}$  am stärksten gesenkt werden kann und damit der Wirkungsgrad am stärksten steigt.

Um dies zu erklären, müssen die Einflussmöglichkeiten der Brennstoffeigenschaften auf die Rezirkulationswirkung untersucht werden. Zunächst ist zu vermuten, dass das unterschiedliche Verhalten beim Einsatz verschiedener Brennstoffe auf den rezirkulierten Stoffmengenstrom zurückzuführen ist. Es wird betrachtet, wie groß der bei vollständiger Oxidation entstehende, kumulierte Stoffmengenstrom aus Wasser und Kohlenstoffdioxid  $\dot{n}''_{H_2O} + \dot{n}''_{CO_2}$  bezogen auf eine konstante Eintrittsleistung  $P'_{ch}$  ist (siehe Tabelle 6.4). Je geringer die entstehenden Produktmengen, desto geringer ist auch die Rezirkulationswirkung. Da jedoch bei gleichem  $R$  auch der gleiche Stoffmengenstrom  $\dot{n}_R$  rezirkuliert wird, kann dies für den vorliegenden Fall keine Auswirkungen haben. Als weitere Einflussmöglichkeit wird ein etwaiger Unterschied der Reformingwirkung von  $H_2O$  und  $CO_2$  untersucht. Bildet man das Verhältnis dieser beiden Stoffmengenströme im Abgasstrom bei vollständiger Oxidation, lassen sich große Unterschiede ausmachen. Da das trockene  $CO_2$ -Reforming endothermer ist als das Steam-Reforming (siehe Gleichungen 5.8 und 5.10),

Brennstoff	Summenformel	$\left. \frac{\dot{n}''_{H_2O} + \dot{n}''_{CO_2}}{P'_{ch}} \right _{\lambda=1}$	$\left. \frac{\dot{n}''_{H_2O}}{\dot{n}''_{CO_2}} \right _{\lambda=1}$	$\left. \frac{\dot{n}_C}{P'_{ch}} \right _{\lambda=0, \vartheta=800^\circ C}$
		$/10^{-6} \frac{mol/s}{W}$	/1	$/10^{-6} \frac{mol/s}{W}$
Benzin	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub>	3,19	0,929	1,59
Diesel	C <sub>13,4</sub> H <sub>26,3</sub>	3,29	0,981	1,59
LPG	C <sub>3,05</sub> H <sub>8,1</sub>	3,42	1,32	1,39
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	3,91	1,50	0,797
Erdgas	CH <sub>4</sub>	3,74	2,00	1,15
Biogas	CH <sub>2</sub> O	4,99	1,00	0,216

Tabelle 6.4: Größen mit möglichem Einfluss auf die Rezirkulationswirkung (im thermodynamischen Gleichgewicht)

könnte hier ein Unterschied herrühren. In der hier berechneten Variante wird dem Reforming jedoch immer die gesamte benötigte thermische Energie zur Verfügung gestellt. Zuletzt wird bei  $\lambda_{ref} = S/C = 0$  der Stoffmengenstrom an im thermodynamischen Gleichgewicht bei  $\vartheta = 800^\circ C$  gebildetem Kohlenstoff  $\dot{n}_C$  auf die Eintrittsleistung bezogen berechnet. Diese Größe gibt Aufschluss darüber, wie stark die Neigung eines Brennstoffes ist, Kohlenstoff zu bilden. Je mehr Kohlenstoff gebildet wird, desto stärker muss dagegen mit Wasser- oder Sauerstoffbeimischung von außerhalb des Systems oder Rezirkulation vorgegangen werden. Genau dieser Effekt ist in Abbildung 6.14 zu sehen. Bei Stoffen, die zu geringer Kohlenstoffbildung neigen, wie z.B. Ethanol, kann bei gleichem  $R$  und damit gleichem  $\dot{n}_R$  die Gegenmaßnahme (dort: Sauerstoffbeimischung über  $\lambda_{ref}$ ) stärker zurückgenommen werden. Konkret ist mit der letzten Spalte von Tabelle 6.4 eine Rangliste aufgestellt, die beschreibt, wessen Rezirkulation den größten Effekt hat.

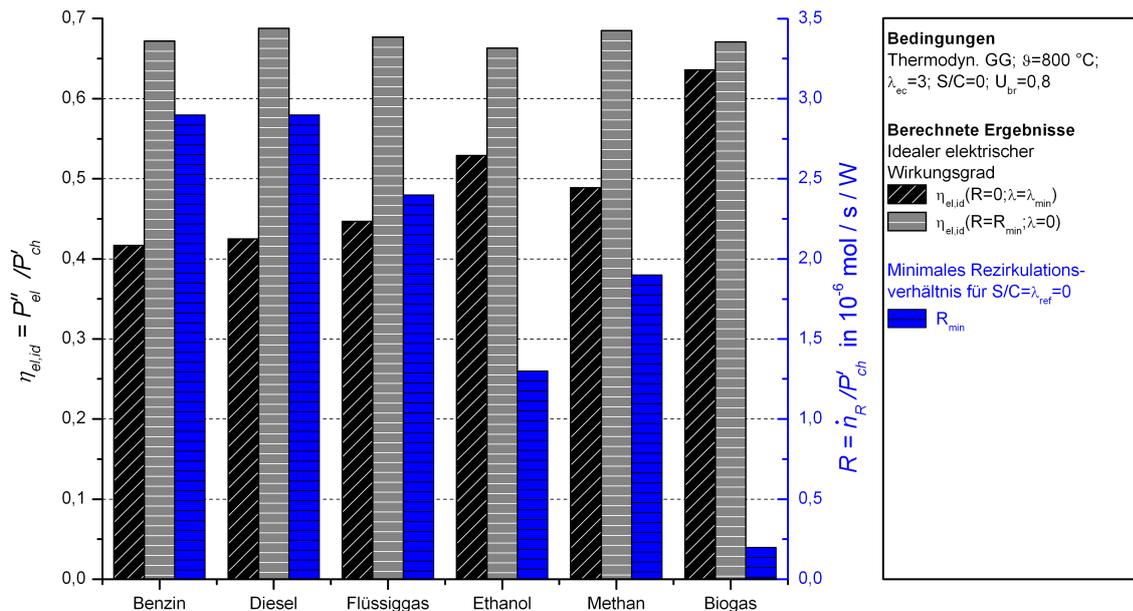


Abbildung 6.15: Idealer el. Wirkungsgrad bei  $R_{min}$  und damit  $\lambda_{ref} = S/C = 0$

Eine weitere besonders interessante Fragestellung ist, ab welchem  $R_{min}$  man beim jeweiligen Brennstoff dem Gesamtprozess von außen weder Wasser noch Sauerstoff zuführen muss. Das  $R$  wird so lange erhöht, bis der gesamte Kohlenstoffbildungsbereich verschwindet. Da Wassermanagement stets größte Probleme bereitet, ist dies ein sehr attraktives Verfahrenskonzept. Das  $R_{min}$  muss sich auch an der mit Tabelle 6.4 aufgestellten Rangliste orientieren. Ein kleiner Mengenstrom produzierten Kohlenstoffes sollte demnach zu einem geringen  $R_{min}$  führen. Der Blick in Abbildung 6.15 bestätigt das Verhalten. Während bei Biogas mit einer Kleinstmenge Rezirkulates schon der Kohlenstoffbildungsbereich verschwindet, so geschieht dies bei Benzin und Diesel erst bei einem weitaus größeren Rezirkulationsstrom  $\dot{n}_R$ . Schlussendlich ist auch zu erkennen, dass sich bei Betrieb mit  $R_{min}$  erneut die elektrischen Wirkungsgrade annähern und auf einem sehr ähnlichen Niveau liegen. Dies ist erneut auf die geringe Abhängigkeit des Wirkungsgrades vom  $S/C$  bzw. in diesem Fall vom kumulierten Anteil von  $H_2O$  und  $CO_2$  zurückzuführen.

**Einfluss der internen Wärmenutzung auf  $\eta_{el,id}$**  Nach der Untersuchung des Einflusses der verfahrenstechnisch beeinflussbaren Parameter soll zuletzt noch auf die interne Wärmenutzung eingegangen werden. Sämtliche bisher diskutierten verfahrenstechnischen Konzepte, die zu einem hohen elektrischen Wirkungsgrad führen, haben großen Wärmebedarf am Reformier. Dass dieser Bedarf zu decken ist, um die dargelegten Wirkungsgrade zu erreichen, wurde eingehend aufgezeigt. Betrachtet man allerdings exemplarisch die Energieflussdiagramme für einen Prozess mit niedrigerem idealem elektrischem Wirkungsgrad (Diesel-POx, siehe Abbildung 6.16) und einen mit hohem (Biogas-POx, siehe Abbildung 6.17), werden erst so die Implikationen für das Gesamtsystem sichtbar. Eine große che-

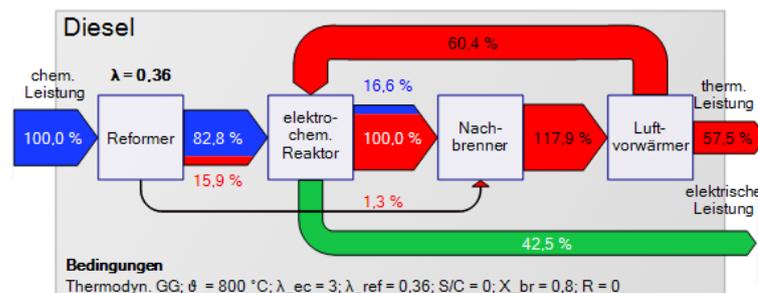


Abbildung 6.16: Geringe interne Wärmenutzung (Diesel-POx)

mische Leistung am Reformeraustritt  $P''_{ref,ch} = P'_{ec,ch}$  benötigt einen großen thermischen Energiestrom hin zum Reformier  $\dot{Q}_{ref} > 0$ . Ob dieser wie dargestellt vom Nachbrenner oder einer anderen Systemkomponente zur Verfügung gestellt wird, ist dabei unerheblich. Es muss insgesamt ein großer Strom thermischer Energie von einem nachgelagerten zu einem vorgelagerten Prozessschritt transportiert werden. Ein hoher elektrischer Wirkungsgrad geht daher immer mit intensiver interner Wärmenutzung im Gesamtkontext einher. Gut erkennbar ist dies bei Betrachtung der Abbildungen A.8 und A.9. Dort ist jeweils für die

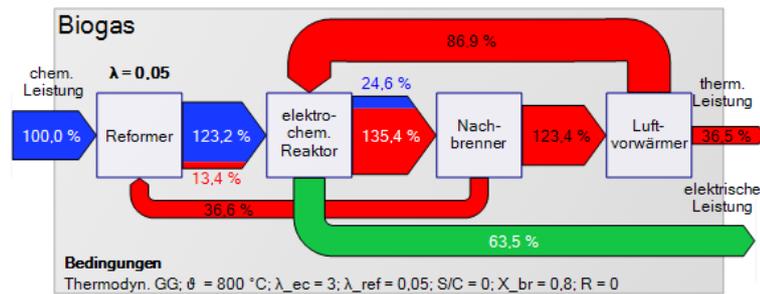


Abbildung 6.17: Intensive interne Wärmenutzung (Biogas-POx)

Bedingungen  $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{ref,min}$  bzw.  $S/C_{min}$ ,  $X_{br} = 0,8$  und  $R = 0$  der ideale elektrische Wirkungsgrad für reine Partielle Oxidation und reines Steam-Reforming dargestellt. Der gesamte zirkulierte thermische Energiestrom muss für einen hohen elektrischen Wirkungsgrad zwangsweise groß sein, was zum einen gute Isolation und zum anderen effektive Wärmeübertrager notwendig macht.

### 6.3.2 Zusammenfassung der thermodynamischen Analyse

Mit dem aufgestellten Modell wurden Wirkungsgradvergleichsbetrachtungen der verschiedenen verfahrenstechnisch sinnvollen Systemkonzepte durchgeführt. Mit allen betrachteten Brennstoffen können für  $\vartheta = 600 \dots 800 \text{ }^\circ\text{C}$  beim Einsatz von Steam-Reforming ideale, also nicht verlustbehaftete, elektrische Wirkungsgrade  $\eta_{el,id} = 0,65 \dots 0,72$  erreicht werden. Der Einsatz der Partiiellen Oxidation führt erwartungsgemäß zu niedrigeren idealen elektrischen Wirkungsgraden. Diese sind stark von der Neigung des jeweiligen Brennstoffes abhängig, Kohlenstoff zu bilden, die mit abnehmender Temperatur drastisch zunimmt. Bei  $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  erlaubt die relativ niedrige Reformertluftzahl im Falle von Ethanol  $\lambda_{ref,min} = 0,19$  ein  $\eta_{el,id} > 0,5$  und die sehr niedrige im Falle von Biogas  $\lambda_{ref,min} = 0,05$  gar ein  $\eta_{el,id} > 0,6$ . Besonders attraktiv daran ist, dass mit Partieller Oxidation grundsätzlich auf Wassermanagement verzichtet werden kann.

Die Untersuchung der Einflüsse der verfahrenstechnisch beeinflussbaren Parameter auf den idealen elektrischen Wirkungsgrad ergab klare Wirkzusammenhänge. Die wichtigsten Erkenntnisse sind folgend zusammengefasst.

- Der Brennstoffumsatzgrad  $X_{br}$  geht fast proportional in  $\eta_{el,id}$  ein und sollte daher so hoch wie derzeit technisch möglich gewählt werden.
- Grundsätzlich ist der stationäre Betrieb eines SOFC-Systems im Bereich der Kohlenstoffbildung (C-Bereich) nicht möglich. Daher müssen die Parameter Temperatur  $\vartheta$ , Reformertluftzahl  $\lambda_{ref}$ , Wasser-zu-Kohlenstoff-Verhältnis  $S/C$  und Rezirkulationsverhältnis  $R$  so gewählt werden, dass thermodynamisch kein Kohlenstoff entstehen kann.

### 6.3 Diskussion der thermodynamischen Analyse

- Vernachlässigt man, dass die Änderung eines der Parameter  $\vartheta$ ,  $\lambda_{ref}$  und  $S/C$  ggf. zwangsläufig zu Änderungen bei einem oder beiden der anderen führt, lassen sich die folgenden Zusammenhänge aufzeigen (viele Pfeile, starker Einfluss).

$\vartheta$	↓	$\eta_{el,id}$	↑↑	C-Bereich	↑
$\lambda_{ref}$	↑	$\eta_{el,id}$	↓↓↓	C-Bereich	↓
$S/C$	↑	$\eta_{el,id}$	↓	C-Bereich	↓
$R$	↑	$\eta_{el,id}$	↓	C-Bereich	↓
$X_{br}$	↑	$\eta_{el,id}$	↑↑	C-Bereich	→

- Wird der Gesamtprozess nahe der Kohlenstoffbildungsgrenze betrieben, erfordert jede Maßnahme, die Kohlenstoffbildung fördert, notwendigerweise eine Gegenmaßnahme.

Zuletzt wurden alle Prozesse einer Energiestromanalyse unterzogen. Dabei wurde deutlich, dass ein hoher elektrischer Wirkungsgrad nur erreicht werden kann, wenn der dafür notwendige, stets große, thermische Energiestrom dem Reformier zur Verfügung steht. Dazu muss auch der gesamte zirkulierte thermische Energiestrom zwangsweise groß sein, was zum einen gute Isolation und zum anderen eine effektive Wärmeübertragung notwendig macht.



# 7 Experimentelle Untersuchungen am Brennstoff Biogas

Der Zielsetzung der Arbeit folgend geschieht in diesem Kapitel die Verifikation des Wirkungsgradziels eines der Ergebnisse der vorangegangenen theoretischen Analyse. Eine technische Lösung für eine der ersten Hauptanwendungen der SOFC-Technologie – dezentrale Strom- und Wärmeerzeugung oder dezentrale bzw. mobile Stromerzeugung – wird als verfahrenstechnisch einfaches, robustes System erarbeitet und wissenschaftlich ausgewertet.

Aus vielen Gründen bietet sich der Brennstoff Biogas in Kombination mit dem Reformingkonzept der Partiellen Oxidation mit intensiver interner Wärmenutzung an. Kommerzielle Biogasanlagen werden derzeit ausschließlich mit Verbrennungsmotoren betrieben. Diese erreichen einen elektrischen Nettowirkungsgrad von durchschnittlich  $\eta_{el,net} \cong 0,36$  wobei über 80 % der Anlagen  $\eta_{el,net} < 0,4$  erreichen (siehe [Weiland, 2010, Seiten 113 ff.] und Tabelle A.1). Partielle Oxidation von Biogas bietet die Möglichkeit, ein verfahrenstechnisch einfaches, robustes System zur dezentralen Strom- oder Strom- und Wärmeerzeugung mit einem höheren elektrischen Wirkungsgrad zu entwerfen.

Für die experimentellen Untersuchungen wurden zwei Systemgenerationen entworfen, ausgelegt, betrieben und analysiert. Die erste Generation wurde nach längerem Betrieb durch einige Verbesserungsmaßnahmen (siehe Abschnitt 7.3.1.3) erweitert. Die zweite Systemgeneration ist auf Basis der theoretischen Untersuchungen und experimentellen Ergebnisse der ersten entstanden.

Für die Betrachtung der gesamten Prozesskette von der Biomasse bis zu elektrischem Strom und Wärme wird folgend kurz auf Gewinnung und Aufbereitung von Biogas eingegangen.

## 7.1 Biogaserzeugung

Der Begriff Biogas wird hier für alle energiereichen Gase, die durch mikrobiologische Umsetzung von organischem Material entstehen, verwendet. Dabei wird das in Kläranlagen in der Klärschlammfaulung erzeugte Gas als Klär- oder Faulgas bezeichnet. Auf Mülldeponien entstehen Deponiegase, die gesammelt und verwertet werden können. Aktuell wird Biogas hauptsächlich durch die mikrobiologische Umsetzung von organischem Material in Biogasanlagen hergestellt. Teilweise wird auch durch Vergasung von Biomasse hergestelltes Gas als Biogas bezeichnet. Die Ausgangsstoffe werden Substrate genannt und setzen sich zu etwa zwei Dritteln aus nachwachsenden Rohstoffen (Mais- und Grassilage, Ge-

## 7 Experimentelle Untersuchungen am Brennstoff Biogas

treide) und einem Drittel aus Wirtschaftsdünger (Gülle, Mist) zusammen [Weiland, 2010]. Die Hauptbestandteile des so erzeugten Biogases und ihre Schwankungsbreiten sind in Tabelle 7.1 aufgeführt [FNR, 2011]. Die möglicherweise im Biogas enthaltenen Spurenstoffe bzw. Kontaminanten sind Schwefelverbindungen, Aromaten und weitere Kohlenwasserstoffe, Siloxane, Ammoniak und Halogenverbindungen. Die Schwankungen der jeweiligen Komponenten werden im Wesentlichen durch die verschiedenen Zusammensetzungen der Substrate hervorgerufen [Rasi, 2007].

Bestandteil	Summenformel	$x_i / \%$
Methan	CH <sub>4</sub>	50–75
Kohlenstoffdioxid	CO <sub>2</sub>	25–45
Wasser	H <sub>2</sub> O	2–7
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	< 2
Stickstoff	N <sub>2</sub>	< 2
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	< 1
Schwefelwasserstoff	H <sub>2</sub> S	< 1

Tabelle 7.1: Hauptbestandteile von aus nachwachsenden Rohstoffen und/oder Wirtschaftsdünger mikrobiologisch erzeugtem Biogas [FNR, 2011]

Die mikrobiologische, anaerobe Umsetzung der Substrate erfolgt in vier aufeinander folgenden Schritten – Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese, Methanogenese. Bei der Hydrolyse zerlegen hydrolytische Bakterien die langen Makromoleküle der Kohlenhydrate, Fette oder Proteine enzymatisch in kürzere Ketten zu Oligo- oder Monomeren wie Zucker, Aminosäuren oder langkettigen Fettsäuren. Während der Acidogenese werden diese durch fermentative Bakterien zum einen zu Alkoholen und kurzkettigen Fettsäuren (Essigsäure, Buttersäure, Propionsäure) sowie zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff umgesetzt. Bei der Acetogenese werden die bisher entstandenen Zwischenprodukte durch acetogene Bakterien zu Essigsäure, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff umgesetzt. In der letzten Phase, der Methanogenese, wandeln methanogene Archeen auch Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid insbesondere aber die vorhandene Essigsäure in die letztlichen Produkte Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasser um [Gerber, 2009] [Hundt, 2010].

## 7.2 Aufbereitung für SOFC

**Kontaminanten und Anforderungen** Da das Vorhandensein der jeweiligen Kontaminanten im Biogas vom Substrat abhängt, kann abhängig von diesem auch die Aufbereitung gewählt werden. Schwefelverbindungen, insbesondere Schwefelwasserstoff H<sub>2</sub>S, sind in aller Regel in fermentativ gewonnenen Biogasen vorhanden, da Schwefel organisch gebunden oder als Sulfat in den meisten Substraten vorliegt. Bei anaeroben Abbauprozessen entsteht parallel zu den gewünschten Produkten auch H<sub>2</sub>S. Schwefelverbindungen sind besonders in wasserhaltiger Atmosphäre stark korrosiv und wirken zudem als sog. Katalysatorgift, da sie auf katalytisch aktiven Flächen adsorbieren und diese blockieren. Das kann sowohl im Reforming als auch beim elektrochemischen Umsatz zu drastischen Degradationser-

scheinungen führen [Kavurucu Schubert, 2012]. Aromaten, weitere Kohlenwasserstoffe, Siloxane, Halogenverbindungen und Ammoniak (kann auch fermentativ entstehen) gelangen über Verunreinigungen im Substrat direkt ins Biogas. Die Kohlenwasserstoffe (insbesondere BTX: Benzol, Toluol, Xylol) können als Katalysatorgift wirken und auch sog. Rußvorläufer sein, die bei Betriebstemperaturen einer SOFC als Kohlenstoff ausfallen und Strömungskanäle und aktive Flächen blockieren. Weiter können Aromaten, z.B. Naphthalin, auch die Reformierung anderer Kohlenwasserstoffe verhindern. Dies kann zu einem starken Ansteigen der Brenngasausnutzung und damit Degradation durch Brenngasverarbeitung führen [Frank, 2009]. Siloxane gelangen über Kosmetika und andere Konsumgüter ins Biogas (bzw. Klär- oder Faulgas). Sie bilden bei Oxidation Siliziumdioxid  $\text{SiO}_2$ , welches zum einen Strömungsquerschnitte verjüngen und zum anderen abrasiv wirken kann. Auch Halogenverbindungen wirken als Katalysatorgifte und sind als hochgradig toxische Emissionen nicht erwünscht [Arnold, 2009] [Schneider, 2007] [Trogisch, 2004]. Ammoniak ist für die SOFC ungefährlich. Es kann als Brennstoff verwendet werden, da es bei SOFC-Betriebstemperaturen endotherm zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  dissoziiert.

Tabelle 7.2 zeigt die Kontaminanten mit ihrer Schwankungsbreite und typischen Massenkonzentrationen für fermentativ aus nachwachsenden Rohstoffen und Wirtschaftsdünger hergestelltes Biogas [Scholwin, 2006]. Aufgrund der enormen Unterschiede der in der Literatur zu findenden Toleranzen, die sowohl sich stark unterscheidenden Materialzusammensetzungen von SOFC-Anoden als auch dem Fehlen von vereinheitlichten Versuchsbedingungen geschuldet sind, wird für die angeführten Kontaminanten i.d.R. aus Sicherheit  $x_i < 1 \text{ ppm}$  bzw. gar  $x_i = 0 \text{ ppm}$  (insbesondere für Siloxane) als Grenze angesetzt<sup>10 11</sup>.

Kontaminanten	Schwankung / $\text{mg m}^{-3}$	typisch / $\text{mg m}^{-3}$
Schwefelwasserstoff	10...30000	500
weitere S-Verbindungen	< 0,1...30	< 0,1
Siloxane	< 0,1...5	< 0,1
Halogenverbindungen	k.A.	0
BTX	< 0,1...5	< 0,1

Tabelle 7.2: Typische Massenkonzentrationen und deren Schwankungsbreite von Biogaskontaminanten [Scholwin, 2006]

**Aufbereitungstechnik** Entschwefelungsverfahren lassen sich in biologische und chemisch-physikalische gliedern. Die biologischen Verfahren erreichen langzeitstabil keine ausreichend niedrigen Konzentrationen für den SOFC-Betrieb. Sie sind jedoch kostengünstig und daher als erste Reinigungsstufe sinnvoll, da das Maß des Einsatzes der nachfolgend in jedem Fall einzusetzenden, kostenintensiveren chemisch-physikalischen Verfahren re-

<sup>10</sup>Aufgrund der nicht bekannten Zusammensetzung der in Tabelle 7.2 aufgeführten Kontaminanten können deren Massenkonzentrationen hier nicht in Volumenanteile (*ppm*) umgerechnet angegeben werden.

<sup>11</sup>Kaum überprüfbare Literaturzusammenstellungen sind bei Panopoulos et al. [Panopoulos, 2006] und Hohenwarter et al. [Hohenwarter, 2006] zu finden.

duziert werden kann. Von diesen verhindert die Fällung durch direkte Beimengung von Eisensalzen in das Substrat die Schwefelwasserstoffbildung, Eisenoxide und -hydroxide in Festbettadsorbern können im Rohbiogasstrom eingesetzt werden. Beiden Verfahren lassen Stoffmengenanteile bis  $x_{H_2S} > 10 \text{ ppm}$  erreichen. Für die Feinreinigung muss ggf. dotierte bzw. imprägnierte Aktivkohle eingesetzt werden. Imprägnierung bzw. Dotierung durch Metallsalze unterstützt die Adsorption, wodurch höhere Raumgeschwindigkeiten und Beladungen erreicht werden [Schneider, 2007] [Urban, 2009].

Aromaten und weitere höhere Kohlenwasserstoffe kommen sehr selten in Biogas vor, da sie dazu schon im Substrat vorhanden sein müssen. Die Entfernung kann über Aktivkohle oder Reaktion ins Gleichgewicht in den Hochtemperaturreaktoren vor dem elektrochemischen Reaktor erfolgen. Auf die Entfernung kann i.d.R. verzichtet werden, da die zu erwartenden Stoffmengenanteile keine Degradation bei SOFCs hervorrufen [Frank, 2009].

Siloxane und Halogenverbindungen finden ihren Weg in Klär- und Deponiegase. Abkühlen des Biogases bis zum Gefrieren des enthaltenen Wassers kann zur Absorption der Siloxane im Wassereis führen. Beide erwähnten Kontaminanten, können auch durch Adsorption an Aktivkohle entfernt werden [Trogisch, 2004]. Weitere Verfahren sind bisher nicht großtechnisch kommerziell erhältlich.

### 7.3 Erste Systemgeneration (Biogas v1)

#### 7.3.1 Beschreibung der ersten Systemgeneration

Das hier beschriebene System wurde im Rahmen zweier von der Europäischen Union (EFRE) und dem Freistaat Sachsen geförderten Projekte<sup>12</sup> für den Betrieb mit Biogas ausgelegt, aufgebaut und betrieben. Das System wurde sowohl mit synthetischem als auch mit fermentativ erzeugtem Biogas in Kopplung an eine Biogasanlage betrieben. Da sich dadurch die Notwendigkeit ergibt, das gesamte System mit seiner Laborumgebung mobil zu gestalten, wurde es in einem Laborcontainer aufgebaut. Obwohl das System nicht explizit dafür ausgelegt war, konnte es auch mit reinem Methan ohne Kohlenstoffdioxid betrieben werden.

##### 7.3.1.1 Prozessbeschreibung

Der vollständige Prozess mit dem aus Biogas Strom und Wärme bereitgestellt werden kann, umfasst bei Biogas v1 Gasaufbereitung, Reforming, elektrochemischen Umsatz in der Brennstoffzelle, Nachverbrennung und Wärmeauskopplung. Zunächst erfolgt hier eine systematische Einordnung der Systemkonzepte gemäß Abschnitt 5.8. Es handelt sich bei Biogas v1 um ein System ohne Rezirkulation und Wassermanagement. Das Refor-

<sup>12</sup>Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen mit integrierter Abwasser- und Klärschlammverwertung zur regenerativen Energieerzeugung über BHKW und Brennstoffzelle; Verbesserung der Wirtschaftlichkeit der Biogasproduktion durch Nutzung alternativer biogener Substrate, durch energieeffiziente Substratvorbehandlung und innovative Prozessführung einschließlich Biogasnutzung in einer SOFC Brennstoffzelle; sowie Förderhinweis Abbildung A.17.



### 7.3.1.2 Konstruktive Umsetzung

**Gasaufbereitung** Die Gasaufbereitung ist nur bei der Kopplung an eine reale Biogasanlage notwendig. Die für diesen Betriebsfall erforderlichen Prozessschritte Speicherung gefolgt von Trocknung, Entschwefelung und Verdichtung (siehe Abbildung A.10) wurden in zwei separate Container integriert. Beim Betrieb mit synthetischem Biogas wurde auf diese Prozessschritte verzichtet.

**Reformer** Die Reformer sind direkt an die Adapterplatte der Stacks angeflanscht, um ein Auskühlen des Reformates durch Kopplung der endothermen und exothermen Verfahrensschritte zu verhindern. Dies sollte den Betrieb bei möglichst niedriger Luftzahl nahe an der Kohlenstoffbildungsgrenze ermöglichen. Als Gehäuse dienen dem Reforming zwei baugleiche Rohrreaktoren aus hochtemperaturfestem Stahl (1.4841). Als Katalysatorträger fungiert eine Stahlmatrix (1.4767) mit durchgängigen, voneinander getrennten Kanälen in einer Stahlhülse (1.4301) [Oberland Mangold] mit  $d = 30 \text{ mm}$  und  $l = 150 \text{ mm}$ . Der Katalysator FCR-HC35B ist eine Zubereitung aus nicht spezifizierten Edelmetallen, Aluminiumoxid ( $x_{Al_2O_3} = 0,05 \dots 0,1$ ) und Ceroxid ( $x_{Ce_xO_y} = 0,1 \dots 0,2$ ) [Süd Chemie].

**SOFC-Stacks** Für die hier beschriebene erste Systemgeneration finden zwei am Fraunhofer IKTS entwickelte und gefertigte planare Stacks der Entwicklungsnummer MK300 mit 40 aktiven Ebenen Verwendung. Diese Stacks werden im Kreuzstrom betrieben und besitzen internes Manifolding, d.h. sowohl Kathoden- als auch Anodenvolumenstrom werden durch Langlöcher innerhalb der Stacks zu- und abgeführt.

Als MEAs dienen elektrolytgetragene Zellen. Sie besitzen eine aktive Fläche von  $A = 81 \text{ cm}^2$ . Die Elektrolyte bestehen aus mit Scandium und Cer dotiertem Zirconiumdioxid (10Sc1CeSZ), die Anoden aus NiO-Cermet (NiO wird beim Fügen der Stacks unter reduzierender Atmosphäre zu Ni reduziert) und die Kathoden aus  $La_xSr_yMnO_3$  [Kerafol]. Die MEAs werden durch Interkonnektoren aus CFY (Cr5FeY) [Plansee] miteinander verbunden. Gasdichtheit gewährleisten am Fraunhofer IKTS entwickelte Glaslote.

**Start- und Nachbrenner** Der in die hier beschriebene Systemgeneration eingesetzte Brenner ist ein kombinierter Start-, Nach- und Zusatzbrenner. Damit hat dieser mehrere Funktionen zu erfüllen (siehe Abschnitt 5.4 und 5.8.2):

- Einsatz als Startbrenner zur Erwärmung des Systems mit einer maximalen Leistung von  $P_{ch} = 4 \text{ kW}$ .
- Einsatz als Nachbrenner zum Umsatz von heißem, niederkalorischem Anodenabgas einer Leistung der Größenordnung  $P_{ch} \cong 0,5 \text{ kW}$  im Nennbetrieb, mit dem Ziel der geringen Schadstoffemission  $x_{CO, tr, \lambda=1} < 100 \text{ ppm}$  im Abgas.
- Vorwärmung des Kathodengasstromes in beiden Betriebsfällen.

- Einsatz als Zusatzbrenner für die zusätzliche Auskopplung thermischer Energie (wurde mit positivem Ergebnis im Rahmen einer studentischen Arbeit untersucht [Kaiser, 2009]).

Ein Brenner aus hochtemperaturstabilem Stahl (1.4841) wird eingesetzt. Eine am IKTS entwickelte und hergestellte offenzellige Schaumkeramik aus Siliziumcarbid (SiC) wird in dessen Brennraum verwendet. Die Flammenstabilisierung der Verbrennung im porösen Medium wird durch Geschwindigkeitsstabilisierung in einem Einlasskonus realisiert. Um den Kathodengasstrom weiter zu erwärmen, wird dieser nach einer ersten Vorwärmstufe im Kathodengasstromvorwärmer durch einen im Brenner integrierten Ringspalt geleitet. Danach erfolgt eine geometrische Aufteilung des Stromes auf die Kathodeneinlasskanäle der beiden Stacks. Der Brenner ist zwischen den beiden Stack/Reformer-Einheiten angebracht. Ziel dieser Anordnung ist es, den unteren Bereich des Brenners über Wärmestrahlung mit den Reformern zu koppeln.

**Wärmeübertrager** Das System beinhaltet neben dem im Brenner integrierten Wärmeübertrager drei weitere. Diese sind der Kathodengasstromvorwärmer, der Nutzwärmeübertrager und der im vereinfachten Prozessfließbild nicht aufgeführte Reformerluftvorwärmer, der in der Version Biogas v1.0 als Rohr-in-Rohr-Wärmeübertrager zum Einsatz kommt. In dessen innerem Rohr strömt das gesamte Abgas und in dessen zwei Ringspalten getrennt voneinander jeweils die Reformerluft der zwei Reformer. Kathodengasstromvorwärmer und Nutzwärmeübertrager sind in eine separate Hotbox integriert. Diese befindet sich an der Rückseite der Systemhotbox. Der Kathodengasstromvorwärmer ist als Plattenwärmeübertrager, der Nutzwärmeübertrager als Lamellenwärmeübertrager ausgeführt [EBZ].

**Isolation und Instrumentierung** Als Isolation dienen Platten aus mikroporösem Dämmmaterial (siehe Abschnitt 5.6). Zu jeder Seite ist eine Platte mit einer Dicke von  $l = 50 \text{ mm}$  angebracht. Durchbrüche für die Instrumentierung (Druckmessstellen, Thermoelemente, Einzelspannungsmessungen am Stack etc.) und die Medienzu- und abfuhr sind auf Vorder- und Rückseite sowie an Ober- und Unterseite vorhanden.

**Anlagenperipherie** Die grundsätzliche Beschreibung von Anlagenperipherien für SOFC-Systeme ist in Abschnitt 5.7 zu finden. Die konkrete Beschreibung von Wirkungsweise und Ausführung der eingesetzten Sensoren und Aktoren befindet sich im Anhang in den Abschnitten A.3.1 und A.3.3. Die den eingesetzten Sensoren und Aktoren zugehörige Fehlerbetrachtung schließlich ist im Abschnitt 7.3.1.5 dargestellt.

### 7.3.1.3 Verbesserungsmaßnahmen (Biogas v1.1)

Nach dem Dauerbetrieb in Kopplung an die Biogasanlage wurde eine Revision des Systems durchgeführt. Etliche Probleme wurden adressiert und gelöst, von denen hier die wesent-

## 7 Experimentelle Untersuchungen am Brennstoff Biogas

lichen Erwähnung finden. Abbildung 7.2 zeigt den Aufbau Biogas v1.1 vor der ersten Wiederinbetriebnahme.

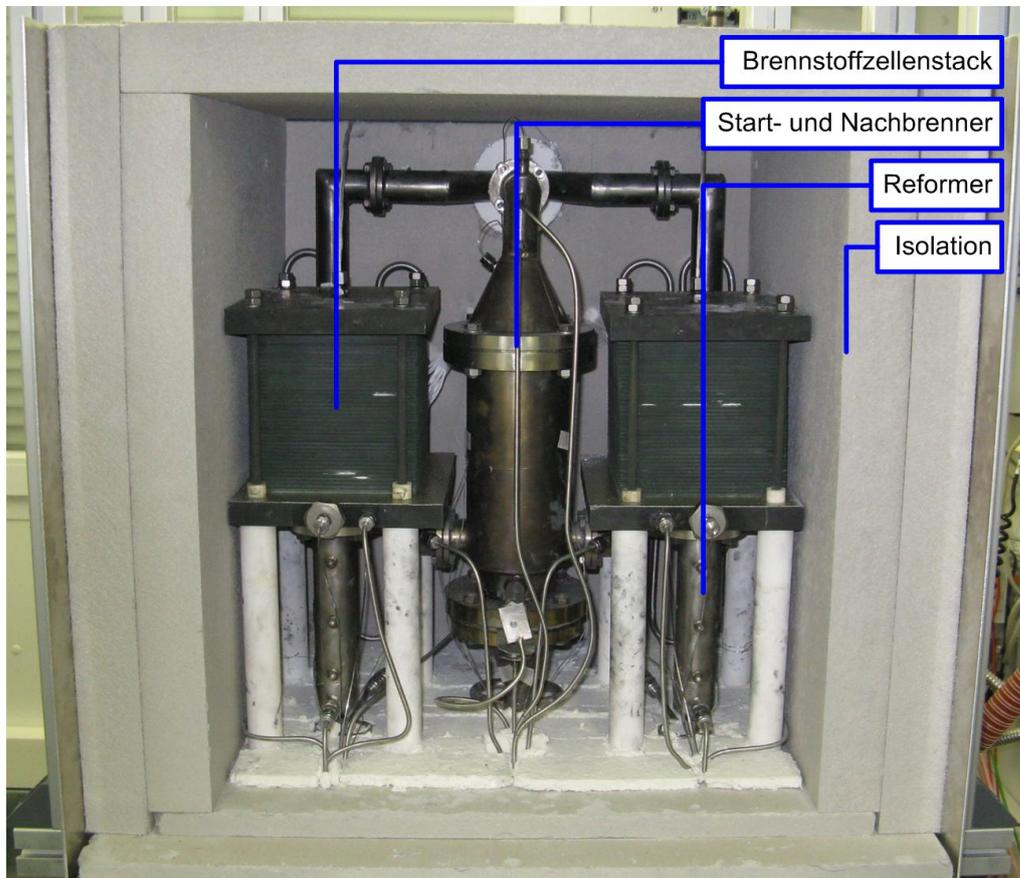


Abbildung 7.2: Biogas v1.1: Systemaufbau

**Regelungskonzept für die Stacktemperatur** Eine der wichtigsten Verbesserungsmaßnahmen ist die Installation eines Kaltluftbypasses für den Kathodengasstrom. Damit kann die Eintrittstemperatur des Kathodengasstromes  $\vartheta'_{ka}$  auf einen kleineren Wert geregelt werden. Dies ist für die meisten Stacktemperaturregelungskonzepte dringend erforderlich.

**Gasmischstrecke** Die im Biogas v1.0 eingesetzte Methode der Gasmischung in den Reaktoren, eine Rohr-in-Rohr-Variante, brachte keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Besonders beim Brenner ist dies bewertbar. Aufgrund der schlechten Durchmischung von Luft und Brenngas ist hier die heißeste Verbrennungszone nicht im Konus, sondern weit darüber anzutreffen. Die neue Variante, die für Brenner und Reformer Einsatz fand, folgt einem einfachen aber wirkungsvollen Prinzip. In der Gasmischstrecke wird der Fluidstrom A geometrisch hälftig aufgeteilt und im rechten Winkel von einander gegenüberliegenden Seiten dem Fluidstrom B mit möglichst hohem Impuls zugeführt (siehe Abbildung A.11).

**Wärmeübertrager** Bilanzierungen der Anlage Biogas v1.0 zeigen, dass durch den Reformerluftvorwärmer so gut wie keine thermische Energie an die Reformerluft abgegeben wurde. Daher ist dieser im nächsten Schritt als Rohrschlangen ( $d_a = 6 \text{ mm}$ ;  $l = 1 \text{ m}$ ; 1.4841) in die Systemhotbox direkt hinter den Stacks integriert (siehe Abbildung A.12). Die Länge ist so bemessen, dass die Reformerluft die Stacktemperatur annimmt. Das Ende der Rohrschlangen ist jeweils direkt an den Reformer angeschlossen. Ein erneutes Abkühlen der Luft ist somit nicht möglich.

**Isolation und Instrumentierung** Auch im Bereich Isolation zeigt die Bilanzierung der Gesamtanlage große Defizite auf. Besonders Durchbrüche durch Seitenwände, Grundplatte und Deckplatte der Hotbox für Messzugänge und Rohrleitungen sind dafür verantwortlich. Durch die einlagige Ausführung der Isolationsplatten ist es an den Stößen zu einer durchgehenden Spaltbildung gekommen. In der Version Biogas v1.1 ist die Hotbox zweilagig konstruiert. Ziel ist es, durchgehende Spalte an den Stößen der Platten zu verhindern. Um die Spaltbreite zu minimieren, wird die Isolation von außen verspannt.

Weiter werden Durchführungen durch die Hotbox auf die Rückwand und die Grundplatten beschränkt sowie die Anzahl der Druck- und Temperaturmessstellen deutlich reduziert. Um die Anzahl der Durchführungen durch die Hotbox zu minimieren, werden die Thermolemente für Brenner und Reformer durch deren Gasmischstrecken geführt. Dies hat zusätzlich den Vorteil, dass die Abdichtung der Thermolemente gegenüber den Prozessgasen in einem niedrigen Temperaturbereich liegt. Sonstig benötigte Thermolemente werden durch schon vorhandene Öffnungen in der Hotbox (z.B. für Rohrleitungen) geführt. Die Druckmessstellen werden mit Rohren ( $d_a = 4 \text{ mm}$ ) durch die Grundplatten nach außen geführt (siehe Abbildung 7.2).

**Zündsysteme** Obwohl der Anschluss der eingesetzten kommerziellen Zündelektrode von Biogas v1.0 durch die Hotbox nach außen geführt wurde, hielt diese den Temperaturbedingungen nicht stand. Eine erneute Marktrecherche zeigte, dass es keine kommerziellen Zündelektroden für das geforderte Temperaturniveau gibt. Daraufhin wurden zwei unterschiedliche Zündkonzepte zur Integration in die Hotbox entwickelt.

Das erste Zündsystem besteht aus einem in die untere Flanschverbindung des Brenners integrierten Elektrodenring. Das zweite Zündsystem besteht aus einer der Länge nach aufgebohrten Schraube (1.4841). In die Schraube wird ein keramisches Rohr, in das ein Elektrodenstab eingeführt ist, eingeklebt. Der Spannungsanschluss beider Zündsysteme erfolgt über ein Rohr ( $d_a = 4 \text{ mm}$ ), welches durch die Hotboxgrundplatten nach außen geführt wird. Bei beiden Systemen fungiert der Brennerkorpus als Gegenpotential (Masse).

**Verarbeitung** Entlang der Schweißnähte des Nachbrenners sowie bei einem Teil der Rohre sind Undichtigkeiten durch Risse aufgetreten (siehe Abbildung A.13). Die Risse sind vermutlich auf eine unsachgemäße Verarbeitung zurückzuführen. Auch deuten die Risse direkt in der Schweißnaht auf die Verwendung eines falschen Schweißzusatzes hin. Für das

## 7 Experimentelle Untersuchungen am Brennstoff Biogas

System Biogas v1.1 wurde der Fertiger gewechselt und die Verarbeitung im Vorwege und Nachgang genauer überwacht und unterstützt.

### 7.3.1.4 Labor- und Versuchsumgebung

Für das entwickelte System wurde ein Laborcontainer aufgebaut, um es auch an einer realen Biogasanlage betreiben zu können (siehe Abbildungen A.15 und A.16).

**Laborsicherheit** Die Laborsicherheit wird von einem Laborsicherheitssystem unabhängig von der System-SPS überwacht. Dazu gehören Rauchmelder und die Überwachung von Gaskonzentrationen in der Raumluft ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ ). Für Prozessabluft und Prüfstandsventilation existiert eine explosionsgeschützte Absaugung. Für den notwendigen Raumluftwechsel sorgt eine Belüftungsanlage.

**Laborausstattung** Zur Laborausstattung gehört neben der Medienbereitstellung auf dem gewünschten Druckniveau auch der auf dem Dach des Containers installierte Wärmeübertrager zur Abgabe der durch das System gelieferten thermischen Energie an die Umgebung. Um Stromausfälle von mindestens einer halben Stunde zu überbrücken, sind die für den Betrieb der Anlage notwendigen Labor- und Anlagensysteme an eine ausreichend dimensionierte unterbrechungsfreie Spannungsversorgung (USV) angeschlossen.

**Anlagenausstattung** Die Testanlage selbst ist unter der o.g. Prüfstandsabsaugung aufgestellt. Sie ist an den Laborwärmeübertrager, die Gaseversorgung, die SPS und zwei steuerbare elektrische Widerstände angeschlossen. Die SPS befindet sich neben der Anlage in einem Schaltschrank. Der Prozessleitstand ist mit drei Monitoren versehen, auf denen sich Visualisierung und Benutzerschnittstelle befinden (siehe Abschnitt 5.7).

### 7.3.1.5 Fehlerbetrachtung

Eine Fehlerbetrachtung aller Messgrößen im Sinne einer Fehlerfortpflanzungsrechnung ist im Fall der hier betriebenen komplexen Systeme extrem aufwändig. Schon die Fehler der verwendeten Sensoren und damit die konkreten Fehler der Messwerte sind mit rechtfertigbarem Aufwand nicht zu bestimmen. Es sind lediglich Fehlergrenzen bekannt, zu denen jedoch keine Wahrscheinlichkeitsangaben beschaffbar sind. Weiter sind alle Fehlergrenzen vom jeweiligen Betriebspunkt abhängig. Für eine Auswertung, die etliche Betriebspunkte beinhaltet, müssten daher die Fehlergrenzen für jeden solchen Punkt angegeben werden. Es soll dennoch eine Fehlerbetrachtung angeboten werden mithilfe derer es möglich ist, die Auswertung und Ergebnisdarstellung einer Plausibilitätsprüfung zu unterziehen.

Die Auswertung der Versuche erfolgt in Form von Energiestrom- und Stoffstrombilanzen. Die Messgrößen, die in diese Bilanzen einfließen, sind elektrische Spannung  $U$ , elektrischer Strom  $I$ , die Eintrittsvolumenströme  $\dot{V}'_i$  und die Temperaturen  $\vartheta_x$  an den konkreten Orten  $x$ . Mit Hilfe der Bilanzen lassen sich so die Ergebnisgrößen bestimmen. Welche

Messgrößen zur Bestimmung welcher Ergebnisgrößen erforderlich sind, ist in Abbildung 7.3 dargestellt.

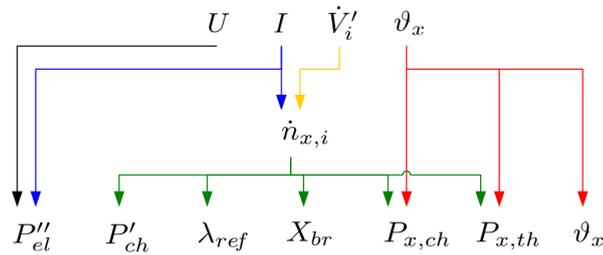


Abbildung 7.3: Biogas v1: Darstellung der Mess- und Ergebnisgrößen

Für eine Plausibilitätsprüfung werden für die wichtigsten Ergebnisgrößen die maximalen relativen und absoluten Abweichungen am Nennbetriebspunkt aus den dafür nötigen Messwerten und ihren maximalen Abweichungen berechnet und in Tabelle 7.3 dargestellt. Die erforderlichen Grenzabweichungen sind bei den entsprechenden Geräten der Anlagenperipherie im Anhang in Abschnitt A.3 aufgeführt. Die größten möglichen Fehler sind somit bei Luftzahl und Umsatzgrad zu finden, überschreiten jedoch selbst im ungünstigsten Fall nicht  $\Delta X = \pm 3\%$ .

Zu den hier aufgeführten Fehlern können noch weitere hinzukommen. Die durch eine SPS aufgenommenen und an die Messdatenspeicherung weitergegebenen Werte unterliegen dem der SPS eigenen Quantisierungsfehler. Weiter kann auch die Messwernerfassung einer SPS fehlerbehaftet sein, insbesondere bei Temperaturwechseln der SPS selbst. Letztlich können Fehler durch elektrische und elektromagnetische Effekte entstehen. Eine Prüfung der elektromagnetischen Verträglichkeit wurde daher durchgeführt. Die durch die SPS möglichen Fehler wurden schon bei der Geräteauslegung minimiert. Fehler aufgrund von elektromagnetischer Unverträglichkeit können weder ausgeschlossen noch beziffert werden.

Messgrößen				Ergebnisgrößen			
Größe	$X/[X]$	$\Delta X/\%$	$\Delta X/[X]$	Größe	$X/[X]$	$\Delta X/\%$	$\Delta X/[X]$
$\vartheta'_{ka}$	813,8	$\pm 0,682$	$\pm 5,55$	$\vartheta'_{ka}$	813,8	$\pm 0,682$	$\pm 5,55$
$\dot{V}'_{ref,br}$	5,017	$\pm 1,5$	$\pm 0,0755$	$\lambda_{ref}$	0,2635	$\pm 3,00$	$\pm 0,0079$
$\dot{V}'_{ref,Luft}$	6,293	$\pm 1,5$	$\pm 0,0944$	$P'_{ch}$	1,497	$\pm 1,50$	$\pm 0,022$
$I$	16,900	$\pm 0,2$	$\pm 0,034$	$X_{br}$	0,6374	$\pm 2,76$	$\pm 0,0176$
$U_{\Sigma}$	29,910	$\pm 0,142$	$\pm 0,0425$	$P''_{el}$	505,3	$\pm 0,368$	$\pm 1,86$

Tabelle 7.3: Biogas v1: Grenzabweichungen ausgewählter Mess- und Ergebnisgrößen (einheitenlose Darstellung)

### 7.3.2 Versuchsplanung

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Ergebnisse einer vergleichenden Wirkungsgradanalyse vorgestellt. Entsprechend der Zielsetzung für die experimentellen Untersuchungen

soll das thermodynamische Modell validiert und die Wirkungsgradprognose der vorangegangenen thermodynamischen Analyse verifiziert werden. Der Entwicklungsprozess sowie die Ergebnisse der direkten Kopplung mit fermentativ erzeugtem Biogas (verbunden mit der Herausforderung einer schwankenden Gaszusammensetzung) und des Langzeitbetriebes wurden u.a. durch Bley et al. [Bley, 2009] und Kaden [Kaden, 2008] dokumentiert und vorgestellt. Aufgrund der Robustheit des Systems war es möglich, sowohl den Betrieb mit Biogas als auch den mit Methan ohne Kohlenstoffdioxid zu realisieren [Kaden, 2009] [Kaiser, 2009]. Damit entsteht die Möglichkeit, anhand einer vergleichenden Wirkungsgradanalyse für den Betrieb mit Biogas und für den mit reinem Methan sowohl das Betriebsverhalten zu charakterisieren als auch die Validität des thermodynamischen Modells aufzuzeigen. Beides geschieht anhand der folgend beschriebenen Versuchskampagne.

### **Versuchskampagne: Modulation der Eintrittsleistung**

Ziel des Versuchs ist es, mit den Brennstoffen Biogas und Methan den gesamten Leistungsbereich des Systems zu erfassen. Der Leistungsbereich ist durch die stationäre Betriebbarkeit gekennzeichnet, d.h. Betrieb ohne Temperaturdrift hin zu zu niedrigen oder zu hohen Temperaturen und generelles Einhalten der Betriebsgrenzen.

**Vorgaben und Restriktionen** Die stationären Betriebszustände sind von Betriebsparametern begrenzt, für die technisch bedingte Wertebereiche vorgegeben sind.

1. Die Reformierluftzahl  $\lambda_{ref}$  ist so niedrig wie möglich einzustellen. Die Grenzen hierbei stellen die Reformeraustritts- und sämtliche Stacktemperaturen dar. Sie sollen während der Versuche zur Sicherheit um  $\vartheta > 30\text{ K}$  höher liegen, als es die in Abbildung 6.5 dargestellten Grenztemperaturen zulassen würden.
2. Keine der Reformertemperaturen darf kurzzeitig  $\vartheta_{ref} = 1100\text{ °C}$  und im Dauerbetrieb  $\vartheta_{ref} = 950\text{ °C}$  überschreiten, da sonst mit einer Desaktivierung des Katalysators zu rechnen ist [Süd Chemie].
3. Die Einzelzellspannungen der Stacks dürfen  $U = 0,7\text{ V}$  nicht unterschreiten. Diese sehr konservative Maßnahme soll einen möglichst langen Versuchsbetrieb ermöglichen, da unterhalb dieses Wertes die Gefahr von lokaler Brenngasunterversorgung an den Anoden (durch Brenngasumsatz sowie ungleichmäßige Anströmung) besteht. Dies kann zur Nickeloxidation durch Sauerstoffionen und damit zu einer Schädigung des Anodenmaterials führen.
4. Die Temperatur im Nachbrenner darf  $\vartheta_{nb} = 1300\text{ °C}$  (auch nach aktuelleren Erkenntnissen) nicht dauerhaft überschreiten, um eine Oxidation der offenzelligen Schaumkeramik aus Siliziumcarbid (SiC) zu verhindern [Füssel, 2011].
5. Bei der Dosierung des Kathodengasstromes sind zwei gegenläufige Effekte zu beachten. Zu einem Absinken der Zellspannungen führen ein zu geringer Volumenstrom aufgrund von Sauerstoffunterversorgung und ein zu hoher Volumenstrom aufgrund übermäßiger Kühlung.

**Versuchsdurchführung** Zu Beginn des Versuches wird der stationäre Betriebspunkt der Eintrittsleistung von  $P'_{ch} = 3 \text{ kW}$  mit dem Brennstoff Biogas und den o.g. Vorgaben eingestellt. Daraufhin wird die Eintrittsleistung in Schritten von  $P'_{ch} = 0,2 \text{ kW}$  bzw.  $P'_{ch} = 0,4 \text{ kW}$  verringert, bis keine elektrische Leistung  $P''_{el}$  mehr bereitgestellt wird. Dies geschieht aufgrund des Absinkens der stationären Stacktemperaturen bis  $\vartheta_{ec} \cong 700 \text{ }^\circ\text{C}$ . In diesem Bereich besitzen die Elektrolyte eines Stacks mit elektrolytgetragenen Zellen eine nur noch sehr geringe Leitfähigkeit für Sauerstoffionen. Das gleiche Vorgehen gilt auch für den Bereich  $P'_{ch} > 3 \text{ kW}$  bis zu einem Betriebspunkt, an dem keine signifikante Steigerung von  $P''_{el}$  mehr erzielt werden kann. Die so bestimmten stationären Betriebspunkte werden dann mit dem Brennstoff Methan eingestellt. Da durch die Veränderung von Betriebsparametern infolge der thermischen Trägheit des Systems erst nach mehreren Stunden wieder stationärer Betrieb herrscht, beträgt die gesamte Versuchsdauer etwa vier Wochen.

### 7.3.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse Biogas v1

Die Auswertung der Versuchskampagne geschieht in drei Teilen. Im ersten Teil wird die Leistungsmodulation selbst untersucht und der Betrieb mit Biogas und Methan vergleichend ausgewertet. Weiter wird für den jeweiligen Nennbetrieb eine Analyse des Systemverhaltens anhand eines Vergleichs von Energiestromdiagrammen durchgeführt. Im letzten Teil erfolgt die Validierung des thermodynamischen Modells.

**Bilanzierungsdurchführung** Zur Durchführung der Bilanzierung werden die Werte der Ergebnisgrößen aus den Messdaten errechnet. Dies geschieht anhand einer globalen Energiebilanz, die im Anhang in Abbildung A.18 dargestellt ist. Für jede dargestellte Komponente der globalen Bilanz muss zuvor eine Komponentenbilanz berechnet werden. Die verwendeten tabellenkalkulatorischen Berechnungsblätter für Komponenten und System sind im Anhang in Abschnitt A.3.5 abgebildet.

#### 7.3.3.1 Analyse der Modulation der Eintrittsleistung

Die Abbildungen 7.4 bis 7.11 sowie A.24 bis A.26 zeigen jeweils die Ergebnisgrößen für dieselben Betriebspunkte.

**Elektrischer Wirkungsgrad und Brenngasausnutzung** Bei Nutzung von Biogas ist ein Betrieb mit einer chemischen Eingangsleistung von  $P'_{ch} = 1,2 \dots 4,8 \text{ kW}$  realisierbar (siehe Abbildung 7.4). Für ein geringeres  $P'_{ch}$  sinken die Stacktemperaturen weit unter  $\vartheta = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der höchste elektrische Bruttowirkungsgrad ergibt sich mit  $\eta_{el} = 0,34$  bei  $P'_{ch} = 3 \text{ kW}$ . Mit Methan kann der Nennbetrieb nur im Bereich  $P'_{ch} = 1,6 \dots 4,8 \text{ kW}$  realisiert werden. Unterhalb von  $P'_{ch} = 1,6$  ist ein sicherer Betrieb der Reformer nicht mehr gewährleistet, da entweder die Mindesttemperatur zur Verhinderung von Kohlenstoffbildung unterschritten oder bei Erhöhung der Luftzahl der Katalysator durch Überschreitung der Maximaltemperatur von  $\vartheta = 950 \text{ }^\circ\text{C}$  geschädigt werden würde.

## 7 Experimentelle Untersuchungen am Brennstoff Biogas

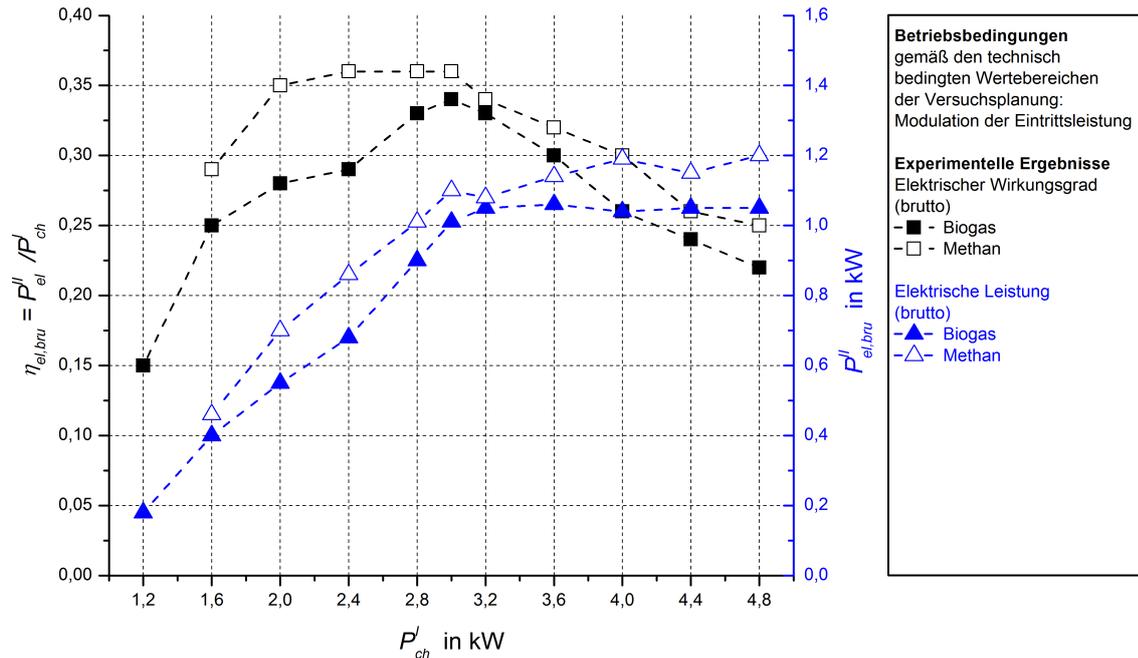


Abbildung 7.4: Biogas v1.1: Elektrischer Wirkungsgrad und elektrische Leistung

Im Bereich  $P'_{ch} = 2 \dots 3 \text{ kW}$  Eingangsleistung kann beim Methanbetrieb ein nahezu konstanter elektrischer Wirkungsgrad erzielt werden, beim Biogasbetrieb hingegen gelingt das nur im kleineren Bereich von zwischen  $P'_{ch} = 2,8 \dots 3,2 \text{ kW}$ . Die Gründe hierfür liegen zum einen im Brennstoffumsatzgrad  $X_{br}$ , der bei Biogasbetrieb mit  $P'_{ch} = 2 \dots 2,8 \text{ kW}$  nicht auf das Niveau des Methanbetriebs eingestellt werden kann, da sonst die minimale Einzelzellspannung unter  $U = 0,7 \text{ V}$  sinken würde (siehe Abbildung 7.5). Zum anderen ist das Verhältnis der chemischen Leistungen am Reformier bei  $P'_{ch} = 2 \dots 2,4 \text{ kW}$  niedriger als bei  $P'_{ch} = 2,8 \dots 3,2 \text{ kW}$  (siehe Abbildung 7.6). Dies wiederum liegt an der Reformierluftzahl  $\lambda_{ref}$  und besonders an der niedrigen, die Reformierzusammensetzung definierenden Reformieraustrittstemperatur  $\vartheta''_{ref}$  (siehe Abbildung 7.7).

Der grundsätzliche Verlauf des elektrischen Wirkungsgrades und auch seine Größe hängen direkt mit dem Brenngasumsatz zusammen. Im unteren Leistungsbereich  $P'_{ch} < 2 \text{ kW}$  sind die Stacktemperaturen noch so niedrig, dass kein hoher Brenngasumsatz möglich ist – der resultierende elektrische Wirkungsgrad ist niedrig. Im mittleren Leistungsbereich  $P'_{ch} = 2 \dots 3,2 \text{ kW}$  sind die Stacktemperaturen ausreichend hoch. Mit den vorhandenen Stacks ist ein Brenngasumsatzgrad von  $X_{br} \geq 0,8$  noch nicht möglich (siehe folgenden Abschnitt: Zellspannungen) – der resultierende elektrische Wirkungsgrad erreicht sein Maximum. Ab einer Eintrittsleistung von  $P'_{ch} = 3 \text{ kW}$  ist keine Steigerung des elektrischen Wirkungsgrades mehr möglich. Die eingesetzten Stacks haben ihr Leistungsmaximum erreicht. Bei beinahe konstanter elektrischer Austrittsleistung  $P'_{el}$  sinkt nun der Brennstoffumsatzgrad  $X_{br}$  nahezu linear und damit auch der elektrische Wirkungsgrad  $\eta'_{el,bru}$ .

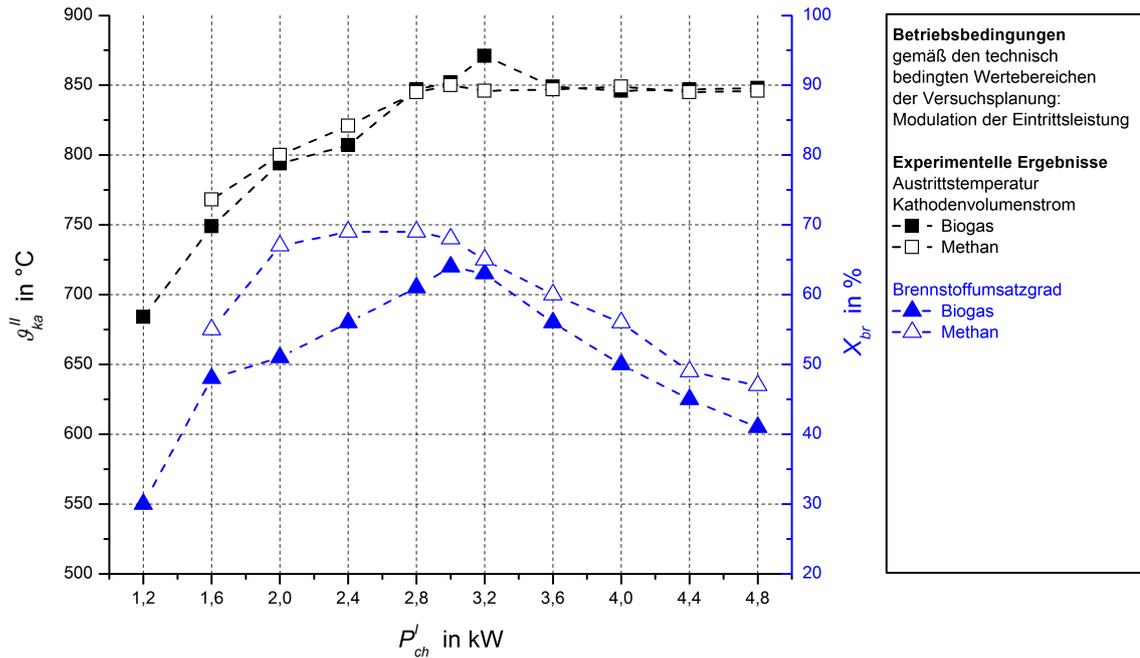


Abbildung 7.5: Biogas v1.1: Temperatur Kathodenaustritt und Brennstoffumsatzgrad

**Zellspannungen** Die mittleren Einzelzellspannungen liegen an allen Betriebspunkten bei  $\bar{U} = 0,76 V$ . Dieser Wert ergibt sich hauptsächlich aus der Tatsache, dass die jeweils untersten aktiven Ebenen der Stacks eine deutlich niedrigere Spannung  $\Delta U > 0,05 V$  liefern als die restlichen aktiven Ebenen. Somit begrenzen die untersten Ebenen wegen der Einzelzellspannungsrestriktion das Leistungsverhalten der Stacks. Der Grund für das schlechte Verhalten dieser Ebenen liegt bei der verwendeten Stackgeneration (technologischer Stand: Mitte 2008) an der mangelhaften Abdichtung der Stacks zur Adapterplatte, die durch Glimmer realisiert wurde, um Stackwechsel zu ermöglichen. Dadurch kommt es, im Falle des hier vorhandenen Drucksystemes, zu Brenngasunterversorgung und Überhitzung durch direkte Oxidation der Brenngase und damit einer weiteren Verschlechterung. Eine einfache Lösung für die Dichtung von Stacks und Gasanschlüssen ist der Einsatz von Glasloten auch an dieser Stelle. Damit ist im Entwicklungsbetrieb jedoch der teilweise notwendige Wechsel von Stacks enorm schwierig.

**Stacktemperaturen** Jeder eingesetzte Stack hat ein komplexes, betriebsabhängiges, dreidimensionales Temperaturprofil. Als charakteristische Stacktemperatur wird im vorliegenden Fall die Temperatur des austretenden Kathodengasstromes  $\vartheta''_{ka}$  verwendet. Aufgrund des guten Wärmeübergangs zwischen Stack und Kathodengasstrom (niedrige Strömungsgeschwindigkeit, große Festkörperoberfläche) und der besonders guten Wärmeleitung der Interkonnektoren wird angenommen, dass sich  $\vartheta''_{ka}$  der maximalen Stacktemperatur annähert. Bei einer Eintrittsleistung von  $P'_{ch} < 2 kW$  sind angestrebte Stacktemperaturen  $\vartheta_{ec} > 800 °C$  nicht erreichbar. Es war nicht möglich, abschließend zu klären, warum trotz annähernd gleicher Stacktemperaturen im Biogasbetrieb im Leistungsbereich  $P'_{ch} < 3 kW$

der Brennstoffumsatz signifikant geringer war. Möglicherweise ist es zu Brenngasunterver-  
sorgungen gekommen, da sich im Vergleich zum Betrieb mit reinem Methan der anoden-  
seitige Volumenstrom ändert und sich damit auch die Strömungsführung ändern kann.

**Thermischer Wirkungsgrad und Gesamtwirkungsgrad** Thermischer Wirkungsgrad und  
Gesamtwirkungsgrad sind im Anhang in Abbildung A.24 dargestellt. Der thermische Wir-  
kungsgrad  $\eta_{th,net}$  wird im Nutzwärmekreis ermittelt und ist damit ein Nettowirkungsgrad.  
Der Messwert von  $\eta_{th,net}$  ist in allen Betriebszuständen mindestens um  $\Delta\eta_{th,net} = 0,2$   
geringer als der zu erwartende Wert. Ein Grund dafür wird schon während des Betriebs  
vermutet und in der späteren Post-mortem-Analyse bestätigt. Am im Verfahrensfliessbild  
in Abbildung 7.1 als LuVo (Luftvorwärmer) bezeichneten Wärmeübertrager rissen meh-  
rere Schweißnähte beider Medienströme (siehe Abbildung A.14) und dies wahrscheinlich  
schon am Anfang der Versuchskampagne. Die in Abbildung A.24 dargestellten Wirkungs-  
grade sind daher ausschließlich für qualitative Aussagen verwendbar. Ein weiterer Grund  
liegt bei der Systemisolation, wie den Energieflussdiagrammen der Abbildungen 7.8 und  
7.9 sowie den Erklärungen im Abschnitt 7.3.3.2 zu entnehmen ist.

**Verhältnis der chemischen Leistungen am Reformier und Bilanz der thermischen Ener-  
gie des Reformingschrittes** Das Verhältnis der chemischen Leistungen am Reformier  $\chi$   
sowie die Reformierluftzahl  $\lambda_{ref}$  sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Die Zusammensetzung  
des Reformatstromes wird über Gleichgewichtsberechnungen in Abhängigkeit von der im  
Experiment eingestellten Luftzahl  $\lambda_{ref}$  und der gemessenen Austrittstemperatur am Re-  
formier  $\vartheta''_{ref}$  berechnet. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen die theoretischen Er-

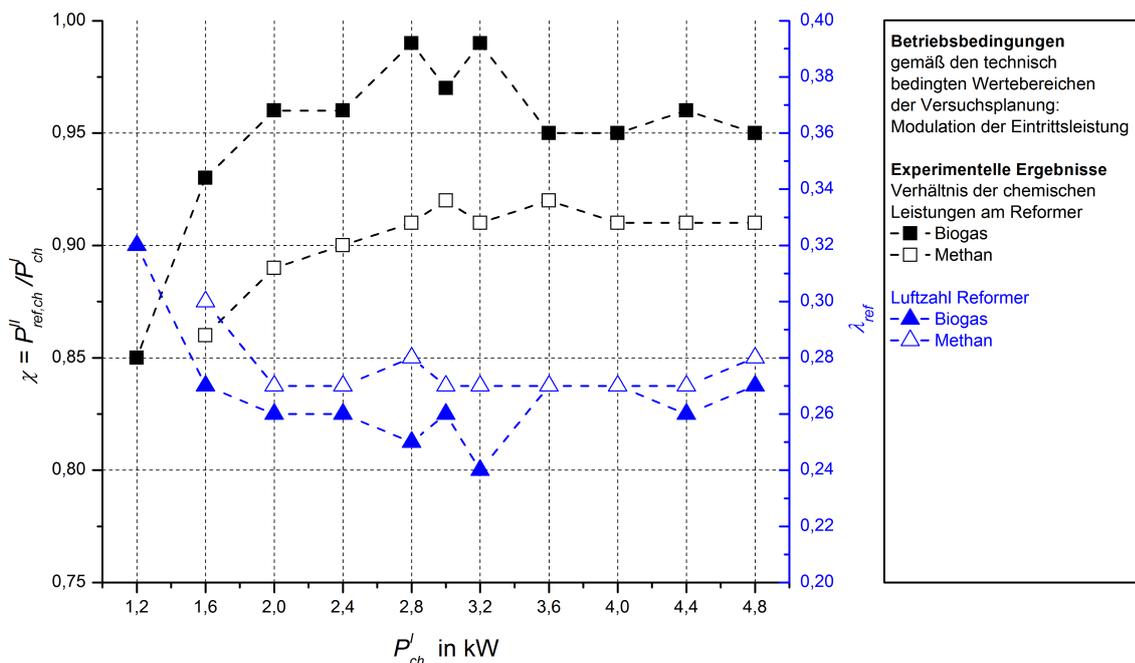


Abbildung 7.6: Biogas v1.1: Verhältnis chemischer Leistungen und Luftzahl am Reformier

gebnisse insbesondere aus Abbildung 6.9 dahingehend, dass die Reformierung von Biogas grundsätzlich mit einem höheren chemischen Leistungsverhältnis durchführbar ist als die Reformierung von Methan. Weiter wird die Abhängigkeit des Verhältnisses der chemischen Leistungen am Reformier von der Luftzahl deutlich. Abbildung 7.6 lässt erkennen, dass eine Absenkung der Luftzahl immer eine Erhöhung des chemischen Leistungsverhältnisses am Reformier nach sich zieht.

Beim Betrieb mit Methan konnte die Luftzahl im Rahmen der oben genannten technisch bedingten Wertebereiche an der unteren Begrenzung von  $\lambda_{ref} = 0,27$  eingestellt werden. Beim Betrieb mit Biogas gelang dies nicht, da den Reformieren die dafür benötigte Wärme nicht zugeführt werden konnte. Abbildung 7.7 zeigt die an beiden Reformieren kumuliert durchgeführte Bilanz der thermischen Energie. Wie in Abschnitt 6.3 beschrieben, ist für einen Reformierbetrieb bei niedrigeren Luftzahlen als den im Experiment realisierten eine weit größere Wärmezufuhr zum Reformier notwendig. Ein Absenken der Reformiertemperatur, um den Wärmeeintrag zu erhöhen, war aufgrund der Kohlenstoffbildungsgrenze nicht möglich.

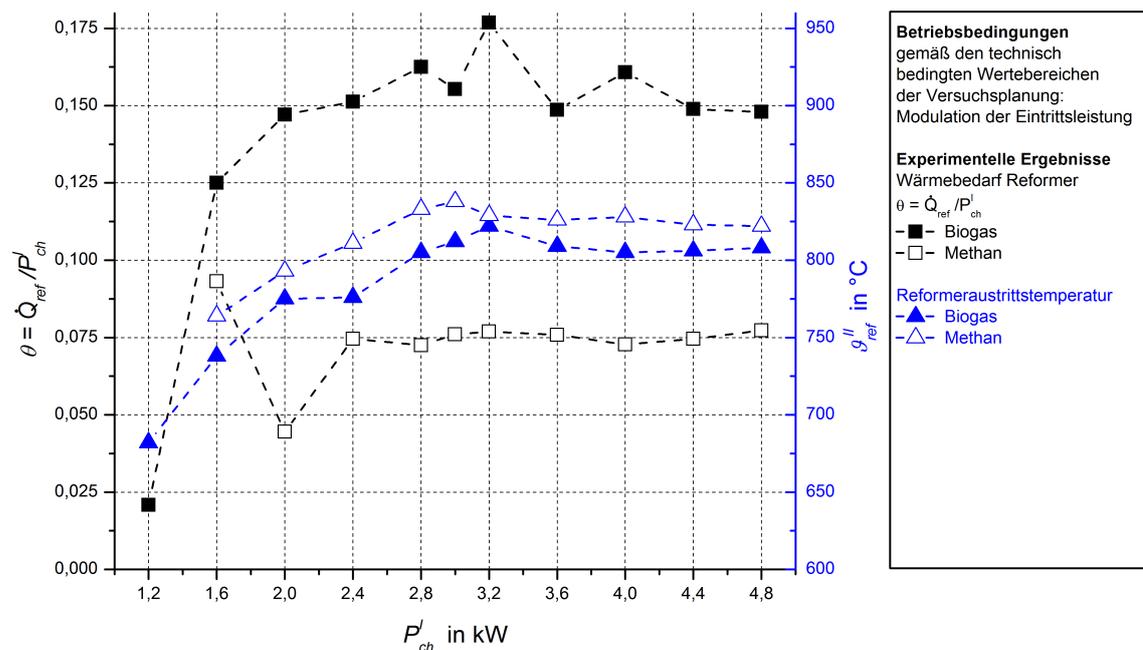


Abbildung 7.7: Biogas v1.1: Bilanz thermischer Energie und Austrittstemperatur Reformier

An dieser Stelle ist das grundsätzliche Problem der Systemversion Biogas v1 zu erkennen. Es gelingt nicht, den Reaktoren die für den Reformingschritt erforderliche thermische Energie zuzuführen. Es wurde jedoch gezeigt, dass bei einer weit positiveren Bilanz der thermischen Energie am Reformier auch das Verhältnis der chemischen Leistungen am Reformier  $\chi$  steigt. In einem verbesserten System muss  $\chi$  sehr groß werden, indem der Reformingschritt so integriert wird, dass ein ausreichender Wärmestrom den Reformierbetrieb mit sehr niedriger Luftzahl zulässt. Das hohe chemische Leistungsverhältnis  $\chi$

## 7 Experimentelle Untersuchungen am Brennstoff Biogas

wiederum führt besonders bei hohen Stoffmengenanteilen von  $H_2$  und  $CO$  zu einem hohen elektrischen Wirkungsgrad des Gesamtsystems.

### 7.3.3.2 Energiestromanalyse des Gesamtsystems

Eine exakte Energiestromanalyse aller Komponenten, um diese im Systemkontext zu betrachten, erweist sich wegen des defekten Wärmeübertragers als schwierig. Während für die oben gezeigte Analyse hauptsächlich Systembilanzgrößen verwendet werden, ist das für die genauere Energiestromanalyse notwendige Schließen der einzelnen Komponentenbilanzen nicht immer möglich. Die dargestellten Energiestromdiagramme sollen daher hauptsächlich qualitativ und vor allem vergleichend ausgewertet werden.

Die Abbildungen 7.8 und 7.9 zeigen die auf die Eintrittsleistung normierten Energiestromdiagramme für Nennbetrieb mit Methan und Biogas bei  $P'_{ch} = 3 \text{ kW}$ .

**Thermische Verluste** Zunächst fallen die hohen thermischen Verluste auf, die beide Betriebsfälle kennzeichnen. Bei der Gesamtsystembilanz sind diese Verluste in der Größenordnung  $P'_{th,verl}/P'_{ch} = 0,41 \dots 0,46$  bereits aufgefallen. Anhand der Abbildungen ist zusätzlich zu erkennen, dass nicht der gesamte Teil auf den Defekt am Wärmeübertrager zurückzuführen ist. Offensichtlich gibt es auch große thermische Verluste in der Größenordnung  $P'_{th,verl}/P'_{ch} = 0,14 \dots 0,17$  an der Systemisolation an sich.

**Kreislauführung thermischer Energie** Wie die theoretischen Energieflussdiagramme im Anhang auf den Seiten A12 und A13 deutlich zeigen, muss in einem SOFC-System viel thermische Energie im Kreis geführt werden. Die Energieflussdiagramme des realen Systembetriebs zeigen, dass diese thermische Energie mit dem Kathodengasstrom geführt wird. Dass bei einem solch großen Energiestrom nur geringe Verluste auftreten, muss demnach durch Führung, Abdichtung und thermische Isolation des Kathodengasstromes gewährleistet werden.

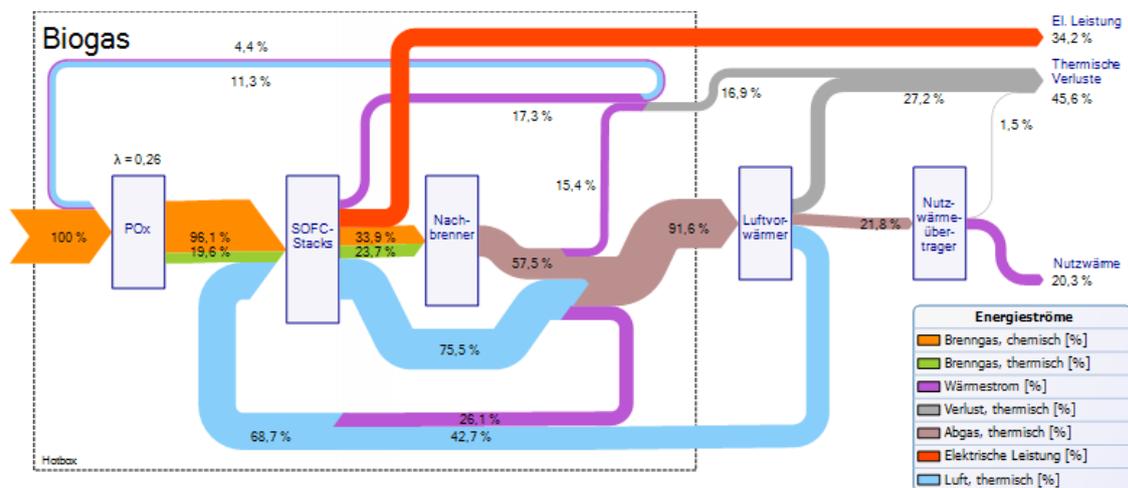


Abbildung 7.8: Biogas v1.1: Energieströme beim Nennbetrieb mit Biogas  $P'_{ch} = 3 \text{ kW}$

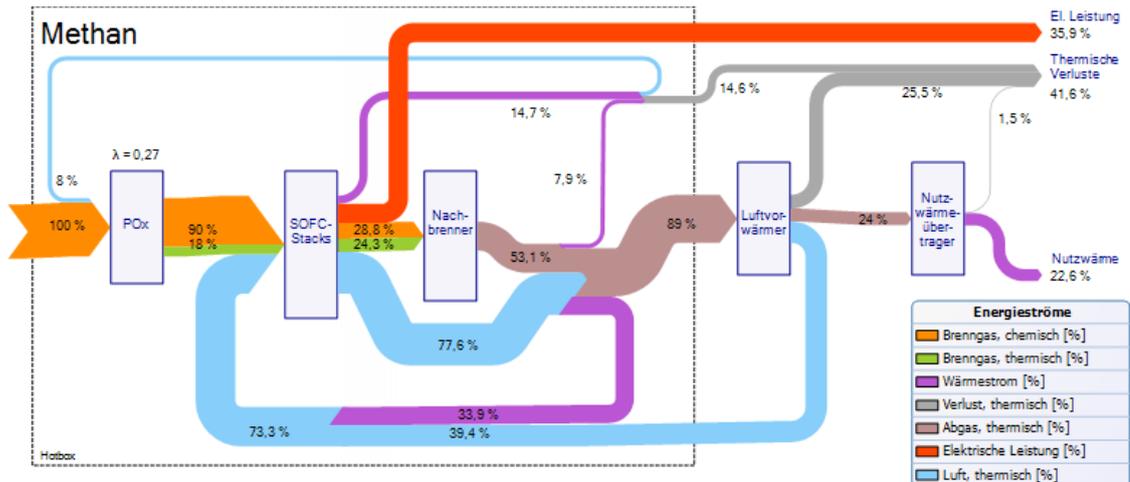


Abbildung 7.9: Biogas v1.1: Energieströme beim Nennbetrieb mit Methan  $P'_{ch} = 3 \text{ kW}$

**Bilanz der thermischen Energie am Reformier** Die im Abschnitt 6.1.6.2 beschriebene theoretische Analyse des Reformierbetriebes geht davon aus, dass die Medien dem Reformier bei Umgebungstemperatur zugeführt werden. Wird thermische Energie des Systems genutzt, um die Medienströme vorzuwärmen, so ist der Anteil thermischer Energie in diesen Medienströmen zum theoretischen Wärmestrom  $\dot{Q}_{ref}$  und damit auch zum normierten Wärmestrom  $\theta$  hinzuzurechnen. Durch die Normierung der Größen ist das Leistungsverhältnis  $\theta$  durch Summation der thermischen Zuströme direkt ablesbar. Der Strom thermischer Energie in den Reformier ist also vorhanden, jedoch insbesondere im Vergleich zum theoretischen Betrieb an der unteren Luftzahlgrenze (siehe Abbildung 6.17) viel zu klein.

**Verhältnis der chemischen Leistungen am Reformier** Die Energieflussdiagramme des Systembetriebs lassen auch das Verhältnis der chemischen Leistungen am Reformier  $\chi$  gut erkennen und durch die Normierung direkt ablesen. Für einen hohen elektrischen Wirkungsgrad wird  $\chi > 1,1$  angestrebt (siehe Energieflussdiagramme Seiten A12 und A13). Für solch ein hohes  $\chi$  ist jedoch das  $\theta$  in beiden dargestellten Betriebsfällen nicht hoch genug. Klar erkennbar ist, dass  $\chi$  im Biogasbetrieb größer ist als im Methanbetrieb, aber u.a. aufgrund des geringeren Brenngasumsatzes nicht zu einem höheren elektrischen Wirkungsgrad umgesetzt wird.

### 7.3.3.3 Modellvalidierung

Ein Ziel der theoretischen Untersuchungen ist es, ein Modell zu entwickeln, mit dem auf Grundlage von vorgegebenen bzw. experimentell bestimmten Betriebsgrößen für stationären Betrieb eine Voraussage bezüglich der Unterschiede des elektrischen Wirkungsgrades beim Einsatz verschiedener Brennstoffe getroffen werden kann. Um das Modell zu validieren, wird der ideale elektrische Wirkungsgrad, wie in Abschnitt 6.1.5 beschrieben, mit den an den untersuchten Betriebspunkten experimentell ermittelten Betriebsdaten berechnet.

Dazu werden die Mess- und Ergebnisgrößen  $\vartheta''_{ka}$ ,  $X_{br}$ ,  $\lambda_{ref}$  und die durch die Gleichungen

## 7 Experimentelle Untersuchungen am Brennstoff Biogas

6.2, 6.4 und 6.17 bekannten  $x''_{ec,i}$  in Gleichung 6.34 eingesetzt. Für die Gegenüberstellung von Modell und Experiment in Abbildung 7.10 wird die Differenz zwischen dem elektrischen Wirkungsgrad bei Methanbetrieb und dem elektrischen Wirkungsgrad bei Biogasbetrieb gebildet. Diese Wirkungsgraddifferenz der Brennstoffe  $\Delta\eta_{el,br}$  wird sowohl für die experimentellen Messwerte als auch für die anhand der Messwerte modellierten Werte zwischen Methan und Biogas berechnet und dargestellt.

$$\Delta\eta_{el,br} = \eta_{el,CH_4} - \eta_{el,bio} \quad (7.1)$$

Da das Modell außer dem Spannungsabfall durch Brenngasumsatz keine Spannungsmin- derungs- bzw. Verlustmechanismen beinhaltet, ist davon auszugehen, dass die Wirkungs- graddifferenz der Brennstoffe des modellierten Falls grundsätzlich größer sein wird als die der rein experimentellen Werte. Da weiter die wichtigsten nicht modellierten Spannungs- minderungsmechanismen (nämlich Ionen- und Elektronenleitwiderstand, Aktivierung und Gastransportvorgänge) direkt stromdichteabhängig sind, kann vermutet werden, dass die Wirkungsgraddifferenz der Brennstoffe dort groß ist, wo der Betrieb mit Methan und Biogas die größten Unterschiede in der Stromdichte aufweist. Daher wird die Stromdich- tedifferenz der Brennstoffe  $\Delta i_{br}$  gebildet und durch Bezug auf die maximal auftretende Stromdichtedifferenz  $\Delta i_{br,max}$  standardisiert.

$$\frac{\Delta i_{br}}{\Delta i_{br,max}} \quad , \text{ mit } \Delta i_{br} = i_{CH_4} - i_{bio} \quad (7.2)$$

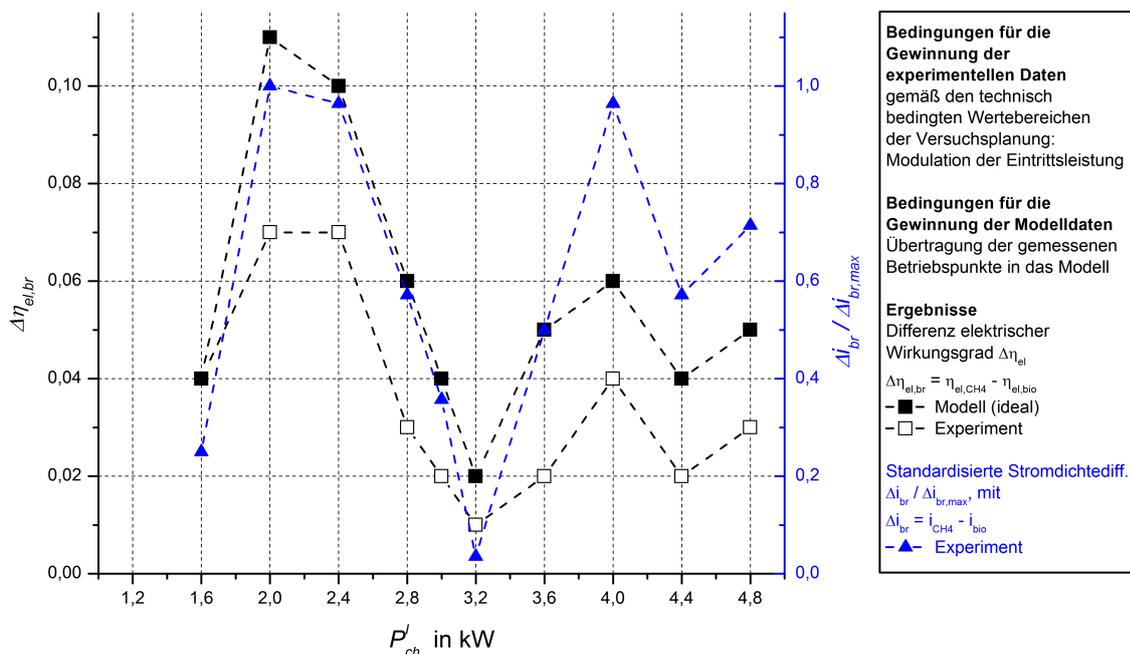


Abbildung 7.10: Biogas v1.1: Wirkungsgrad- und Stromdichtedifferenzen

Zwei Erkenntnisse sind Abbildung 7.10 zu entnehmen. Zum einen haben modellierte und reale Differenz in der Tat denselben qualitativen Verlauf. Das Modell sagt den Verlauf also korrekt voraus. Zum anderen sind die Abweichungen zwischen Modell und Experiment dort groß, wo die normierte Stromdichtedifferenz zwischen Methan- und Biogasbetriebspunkten groß ist. Dadurch kommen diejenigen stromdichteabhängigen Spannungsminde-rungsmechanismen stärker zum Tragen, die im Modell nicht erfasst sind.

Es ist nun also angezeigt, weitere stromdichteabhängige Effekte zu berücksichtigen. Wie in Abschnitt 6.1.5.4 beschrieben, kann z.B. anhand von Stackmessdaten außerhalb der Systemumgebung die Spannungsminderung ermittelt werden, die nicht auf den reinen Brenngasumsatz zurückzuführen ist. Ein genauer Abgleich erfordert jedoch dieselben Bedingungen bei Stack- und Systemversuch. Im vorliegenden Fall wurden Stackdaten im Vorwege nur für die Nennbetriebstemperatur  $\vartheta \approx 850 \text{ }^\circ\text{C}$  bei variiertem Brenngasumsatz aufgenommen. Diese Werte können zur Validierung im Leistungsbereich  $P'_{ch} > 2,4 \text{ kW}$  verwendet werden. Beim reinen Stackbetrieb wurde jedoch eine andere Brenngaszusammensetzung  $x'_{ec,H_2} = x'_{ec,H_2O} = 0,5$  verwendet. Im Systembetrieb ist die kumulierte Eduktzusammensetzung stets im Bereich  $x'_{ec,H_2} + x'_{ec,CO} = 0,48 \dots 0,56$ . Die Anteile der Produktgase waren jedoch maßgeblich anders, da bei Partieller Oxidation ein großer Anteil von Stickstoff im Reformat vorhanden ist, der nicht in die Nernstsche Spannung einfließt. Die Umsatzgrad-Spannungs-Kennlinie hat somit einen anderen Ausgangswert, aber aufgrund des sehr ähnlichen Eduktanteils einen sehr ähnlichen Verlauf. Es ist somit möglich, die nicht ideale, also verlustbehaftete, umsatzabhängige Spannungsminderung  $\Delta U_{verl}$  (siehe Abschnitt 6.1.5.4) zu erhalten, welche im Modell nicht erfasst wird (siehe Abbildung A.25 im Anhang). Für Werte des Bereichs  $X_{br} = 0,56 \dots 0,7$  musste extrapoliert werden.

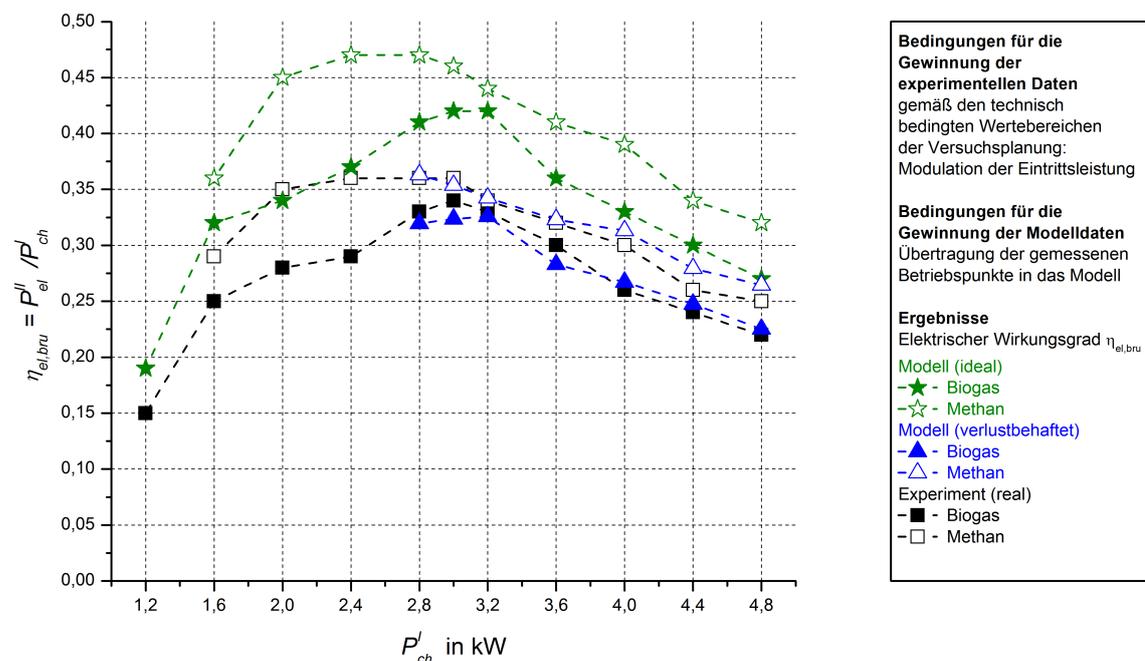


Abbildung 7.11: Biogas v1.1: Gemessene und berechnete elektrische Wirkungsgrade

## 7 Experimentelle Untersuchungen am Brennstoff Biogas

Es wird nun der im Experiment ermittelte, reale elektrische Wirkungsgrad und der durch Übertragen der Messdaten in das Modell berechnete ideale elektrische Wirkungsgrad über der Eingangsleistung aufgetragen. Abbildung 7.11 zeigt deutlich, dass der Verlauf durch das Modell nahezu exakt beschrieben wird. Wird das Modell nun für den zulässigen Bereich um die vorher berechnete verlustbehaftete Spannungsminderung ergänzt, wird die Abweichung zwischen Modell und Experiment sehr gering.

$$\Delta\eta_{el,id} = \eta_{el,id} - \eta_{el,real} \quad (7.3)$$

$$\Delta\eta_{el,verl} = \eta_{el,verl} - \eta_{el,real} \quad (7.4)$$

Trägt man letztendlich nur diese Abweichungen  $\Delta\eta_{el,id}$  und  $\Delta\eta_{el,verl}$  über der Eingangsleistung auf, sind die maximalen, absoluten Abweichungen zwischen Modell und Experiment im gesamten überprüfaren Bereich sowohl für Methan- als auch Biogasbetrieb kleiner als  $\Delta\eta_{el,verl} = 0,02$  (siehe Abbildung A.26 im Anhang).

### 7.4 Zweite Systemgeneration (Biogas v2)

In die zweite Systemgeneration sollen die Erfahrungen aus den Systemversuchen mit der ersten Systemgeneration und sämtliche Erkenntnisse der thermodynamischen Analyse einfließen. Eine Definition der Entwicklungsziele erfolgt in Abschnitt 7.4.1.2 nach der Prozessauslegung und -beschreibung. Um die Ziele der zweiten Systemgeneration zu erreichen, wird die Systementwicklung bei den für die Zielerreichung kritischen Verfahrensschritten durch Komponentenversuche unterstützt. Erst nach einem Funktionsnachweis werden die Komponenten im System eingesetzt.

Die experimentellen Untersuchungen schließen mit der Analyse eines stationären Betriebspunktes sowie einer Variation der elektrischen Leistung  $P''_{el}$  ab.

#### 7.4.1 Beschreibung der zweiten Systemgeneration

Das System soll sowohl mit synthetischem als auch mit fermentativ erzeugtem Biogas in Kopplung an eine Biogasanlage betrieben werden können. Daher ist auch Biogas v2 in einem Laborcontainer aufgebaut.

##### 7.4.1.1 Prozessbeschreibung

Der vollständige Prozess mit dem aus Biogas Strom und Wärme bereitgestellt werden kann, umfasst bei Biogas v2 Reforming, elektrochemischen Umsatz in der Brennstoffzelle, Nachverbrennung und Wärmeauskopplung. Zunächst erfolgt auch hier eine systematische Einordnung der Systemkonzepte gemäß Abschnitt 5.8. Es handelt sich bei Biogas v2 um ein System ohne Rezirkulation und Wassermanagement. Das Reformingkonzept ist die externe Partielle Oxidation mit niedriger Luftzahl. Aufgrund des hohen Gehaltes an  $\text{CO}_2$

handelt es sich dabei um oxidatives trockenes CO<sub>2</sub>-Reforming. Das Verbrennungskonzept sieht die heterogen katalysierte Nachverbrennung mit Kathodenabgas und den Startbrenneranschluss an den Kathodeneingang vor. Für den elektrochemischen Umsatz werden keine wirkungsgraderhöhenden oder verfahrensvereinfachenden Konzepte umgesetzt. Die Medienversorgung erfolgt mit Unterdruck (ugs. Saugsystem).

An der zu verwendenden Stackgeneration des Fraunhofer IKTS (Stand: Mitte 2011) sind Untersuchungen zum vollständigen internen Steam-Reforming noch nicht abgeschlossen; ferner liegen solche zum internen oxidativen trockenen CO<sub>2</sub>-Reforming noch nicht vor. Aus diesem Grund wird externes Reforming gewählt, welches in enger Kopplung an die exotherme Reaktion und den großen zu erwartenden thermischen Energiestrom auf hohem Temperaturniveau im Nachbrenner durchgeführt werden soll. Da keine elektrische Leistungsvorgabe existiert, wird der am weitesten im Komponententest erprobte Stack (30 aktive Ebenen) verwendet.

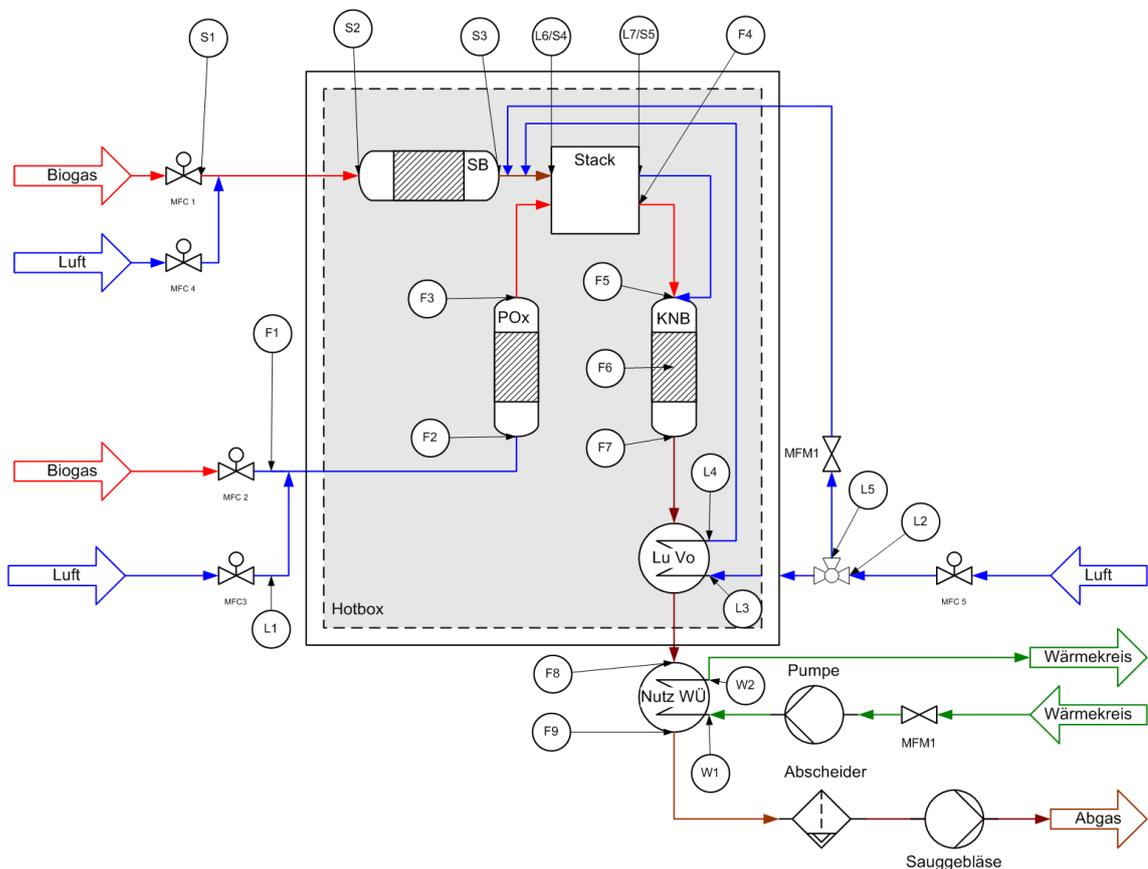


Abbildung 7.12: Biogas v2: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild

Das vereinfachte Prozessflussdiagramm (PFD) in Abbildung 7.12 stellt den gesamten Prozess dar. Das Gebläse prägt dem System einen Unterdruck  $p > -75 \text{ mbar}$  auf. Die Mediendosierung erfolgt weiterhin mit MFCs für eine bessere Bilanzierbarkeit. Im Startbetrieb strömt das Startbrennerabgas direkt durch die offene Kathode, gelangt durch den Nachbrenner in die Wärmeübertrager, durchläuft vor dem Gebläse eine Kondensations-

stufe und verlässt am Ende über einen Abgastrakt das System. Im Normalbetrieb wird der Startbrenner nicht verwendet, und es werden Medien durch den Reformer dosiert. Zur Unterstützung der Dynamik bei gewünschter Temperaturanhebung am Stack kann der Startbrenner auch im Normalbetrieb zugeschaltet werden. Zur Kühlung des Stacks wird der Kathodengasstrom genutzt. Der gesamte Strom wird dosiert und über ein Ventil aufgeteilt auf Wärmeübertrager und Bypass. Über diese Aufteilung kann die Temperatur am Kathodeneintritt eingestellt werden. Haben Reformat und Luft den Stack passiert, werden diese im katalytischen Nachbrenner zusammengeführt. Reformer und Nachbrenner sind thermisch eng gekoppelt. Das zusammengeführte Abgas verlässt wie das Startbrennerabgas über den Abgastrakt das System.

Zur Auslegung der Komponenten, Rohrquerschnitte, Aktoren, Sensoren etc. wurde eine stationäre Prozessauslegung (siehe Anhang Seite A30) angefertigt. Die zugehörigen Prozessschritte sind in Abbildung 7.12 wiederzufinden. Detaillierter ist der Prozess im Rohrleitungs- und Instrumentierungsfließbild (P&ID) (siehe Anhang Seite A31) dargestellt.

### 7.4.1.2 Definition der Entwicklungsziele

Mit abgeschlossener Prozessauslegung ist vor Aufbau und Inbetriebnahme eine Definition der Entwicklungsziele insbesondere unter Nutzung der Erkenntnisse der thermodynamischen Analyse und der ersten Systemgeneration sinnvoll. Für die stationäre Prozessauslegung wird für Biogas v2 das Modell genutzt, anhand dessen eine Wirkungsgradprognose durchgeführt werden kann. Dazu ist die Kenntnis der verlustbehafteten, umsatzabhängige Spannungsminderung  $\Delta U_{verl}$  (siehe Abschnitt 6.1.5.4) erforderlich. Für die exakten Bedingungen (insbesondere Temperatur und Gaszusammensetzung) im Systembetrieb ist  $\Delta U_{verl}$  nicht verfügbar. Anhand der dokumentierten Versuche lässt sich jedoch ein Bereich angeben, innerhalb dessen  $\Delta U_{verl}$  liegen wird [Megel, 2011, insb. Abbildung 10]. Für  $X_{br} = 0,75$  kann  $\Delta U_{verl} = 0,06 \dots 0,16 \text{ V}$  ermittelt werden. Am angestrebten Betriebspunkt (siehe Prozessauslegung:  $\vartheta_{ec} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\lambda_{ref} = 0,1$ ;  $X_{br} = 0,75$ ) sind somit  $\eta_{el,id} = 0,572$ ,  $\eta_{el,verl,max} = 0,532$  und  $\eta_{el,verl,min} = 0,465$ . Selbst für die Erreichung des geringsten realen Wirkungsgrades darf das Reforming keine weiteren Verluste verursachen.

Zusammenfassend sollen die folgend aufgeführten Aspekte in besonderem Maße bei der Bearbeitung Beachtung finden:

- Aus systemverfahrenstechnischer Sicht soll mindestens der mit dem Systemkonzept Biogas-POx bei Einsatz der aktuellen Stackgeneration erreichbare elektrische Bruttowirkungsgrad von  $\eta_{el,bru} = 0,465$  eingestellt werden.
- Zur Erreichung des ersten Zieles soll der Wärmestrom  $\theta$  erhöht werden, um damit die niedrige Reformierluftzahl von  $\lambda_{ref} = 0,1$  einstellen zu können.
- Der Gesamtwirkungsgrad soll auf mindestens  $\eta_{ges} = 0,85$  erhöht werden.

### 7.4.1.3 Beschreibung der verfahrens- und reaktionstechnischen Komponentenauslegung und konstruktiven Umsetzung

**Systemmodul** Die Hauptbaugruppen sind in Abbildung 7.13 als Schnittmodell dargestellt. Die Einheit dieser Hauptbaugruppen wird Brennstoffzellen- oder Systemmodul genannt. Der größte Medienstrom ist der Kathodengasstrom. Dessen druckverlustarme Medienführung hat daher Priorität. Der Wärmeübertrager für Kathodengasstrom und Abgas (gelb) ist direkt an den Kathodeneintrittsraum angeschlossen. Der Volumenstrom verlässt auf der anderen Seite des Stacks (grau, unten) den Kathodenaustrittsraum nach oben in den Nachbrenner, wo am Brenneintritt das Anodenabgas einströmt. Das Abgas verlässt die Einheit aus Nachbrenner und Reformer (grün) wieder in Richtung Wärmeübertrager und dann über Nutzwärmeübertrager und Gebläse das Gesamtsystem. Der Reformer (blau) ist innerhalb des Nachbrenners angeordnet. Der Startbrenner (rot) ist mit dem Kathodengasstrombypass direkt an den Kathodeneintrittsraum angeschlossen. Abbildung A.27 zeigt die Einbindung des Systemmoduls in das Gesamtgerät.

Als Reaktormaterial wird für alle Bauteile bis auf Wärmeübertrager und Stack die hochtemperaturstabile Nickelbasislegierung (2.4633) verwendet, welche im Betriebstemperaturbereich weniger zur Versprödung neigt.

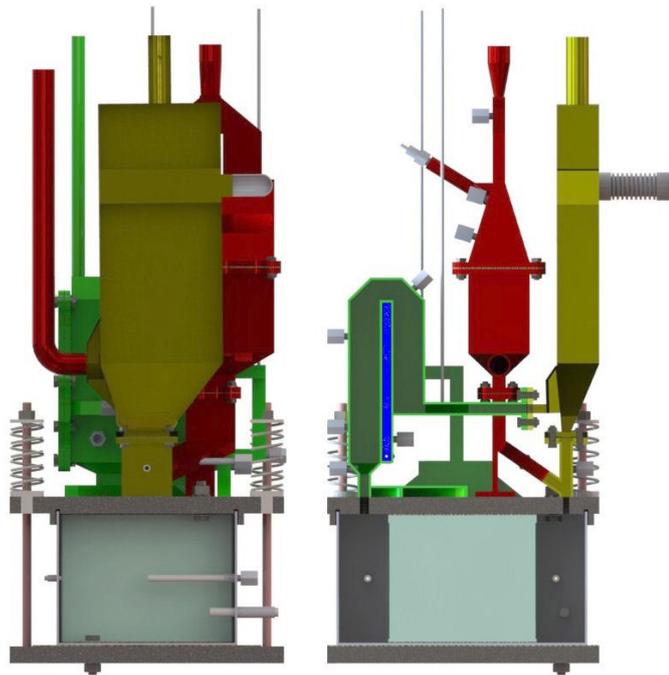


Abbildung 7.13: Biogas v2: Schnittdarstellung mit Stack (grau, unten), Reformer (blau), Nachbrenner (grün), Startbrenner (rot) und Wärmeübertrager (gelb)

**Startbrenner** Der eingesetzte Brenner ist ein ausschließlicher Startbrenner. Der angestrebte Leistungsbereich ist  $P'_{ch} = 0,5 \dots 4 \text{ kW}$ . Wieder soll die homogene Verbrennung im porösen Medium Siliziumcarbid (SiC) realisiert werden. Die Flamme soll im konischen

## 7 Experimentelle Untersuchungen am Brennstoff Biogas

Einlass strömungsstabilisiert werden. Die Form des Startbrenners soll, wie die der anderen Reaktoren, eine möglichst geringe Systembaugröße erlauben. Wegen des vorhandenen Platzes soll der Brenner damit einen rechteckigen Querschnitt erhalten. Da keine Erfahrungen mit einer solchen Geometrie vorliegen, wird hier ein Komponententest für den angestrebten Leistungsbereich vorgesehen.

**Reformer** Die Zielsetzung sieht ein drastisches Absenken der Reformierluftzahl vor, wodurch ein großer Wärmestrom in den Reformingschritt notwendig ist. Aus den Möglichkeiten der Kopplung endothermer und exothermer Prozesse (siehe Abschnitt 5.8.1) ist die Kopplung des Reformings an die Anodenabgasoxidation und den Kathodenaustrittsvolumenstrom vorgesehen. Damit wird nicht nur das Reforming auf ein hohes Temperaturniveau gehoben, sondern auch das der Nachverbrennung gesenkt.

Um den Wärmeübergang so groß wie möglich zu gestalten, wird ein hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis des Reformers gewählt. Da aufgrund der guten Eignung als Katalysatorträger (hohe Wärmeleitfähigkeit, große aktive Oberfläche) eine offenzellige Schaumkeramik aus Siliziumcarbid (Porenzahl: 20 Poren pro Zoll; Porosität:  $V_f/V_{ges} = 0,75$ ) eingesetzt werden sollte, bestimmt die minimal herstellbare Dicke einer solchen Scheibe einen Teil der Geometrie. Der Reformerrinnenraum wird damit bei Nutzung der genannten Porenzahl  $l = 8 \text{ mm}$  schmal. Als katalytische Beschichtung dient erneut FCR-HC35B, eine Zubereitung aus nicht spezifizierten Edelmetallen, Aluminiumoxid ( $x_{Al_2O_3} = 0,05 \dots 0,1$ ) und Ceroxid ( $x_{Ce_xO_y} = 0,1 \dots 0,2$ ) [Süd Chemie]. Dem Reformingschritt soll eine ausreichend große Verweilzeit für die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes geboten werden, ohne intensive Komponententests vor auszustellen. Insbesondere existiert keine Strömungsoptimierung des Reaktors, weswegen ggf. große Bereiche ungenutzt bleiben könnten. Daher wird eine Raumgeschwindigkeit der Größenordnung  $GHSV = 5.000 \text{ h}^{-1}$  gewählt. Mit dem Nennvolumenstrom steht damit die Gesamtgeometrie des Reaktorraumes fest (Höhe  $l = 140 \text{ mm}$ ; Breite  $l = 125 \text{ mm}$ ; Dicke  $l = 8 \text{ mm}$ ;). Der angestrebte Leistungsbereich des Reformers beginnt bei einer sehr kleinen Leistung für den Systemstart und endet zur Sicherheit oberhalb der Nennbetriebsleistung. Da bisher keine Erfahrungen mit der in einer solchen Geometrie vorliegenden Reaktionskinetik vorhanden sind und die Funktion dieser Komponente wirkungsgradbestimmend ist, wird hier ein Komponententest für den angestrebten Leistungsbereich  $P'_{ch} = 0,25 \dots 2 \text{ kW}$  vorgesehen. Der Luftzahlbereich des Reformers soll im Normalbetrieb den Bereich  $\lambda_{ref} = 0,05 \dots 0,2$  nicht verlassen, im Komponententest soll der Betriebsbereich auf  $\lambda_{ref} = 0,05 \dots 0,3$  erweitert werden.

**Nachbrenner** Der Nachbrenner legt sich um den Reformer. Wird für den Nennbetrieb eine Reformierluftzahl von  $\lambda_{ref} = 0,1$  eingestellt, so ist gemäß Abbildung 6.10 bei nicht vorgewärmten Edukten ein normierter Wärmestrom  $\theta \approx 0,3$  bzw. ein Wärmestrom  $\dot{Q}_{ref} = 0,45 \text{ kW}$  an den Reformer abzugeben. Der Abgasstrom transportiert chemische und thermische Energie. Wird, um  $\dot{Q}_{ref}$  zu erreichen, diesem Strom sämtliche chemische Ener-

gie und ein Anteil thermische Energie entnommen, so ist mit einer Abkühlung von nur  $\Delta T = 23 \text{ K}$  des Abgasstromes zu rechnen (siehe stationäre Prozessauslegung Seite A30). Der Nachbrenner ist in seiner Durchströmrichtung in zwei Teile auf beiden Seiten des Reformers geteilt. Beide Teile enthalten eine offenzellige Schaumkeramik aus Siliziumcarbid (Porenzahl: 20 Poren pro Zoll; Porosität:  $V_f/V_{ges} = 0,75$ ). Im ersten Teil ist diese nicht beschichtet, was zur homogenen Verbrennung im porösen Medium führt. Der zweite Teil ist mit einem in der Arbeitsgruppe Systemverfahrenstechnik des Fraunhofer IKTS entwickelten edelmetallfreien Katalysatorsystem aus Washcoat (Calciumaluminat) und Katalysator (Manganoxid) beschichtet, womit hier hauptsächlich eine heterogen katalysierte Reaktion ablaufen wird. Damit soll die CO-Emissionsrichtlinie des Blauen Engel (siehe Abschnitt 5.4.3) eingehalten werden. Die Erreichung der Ziele geringer  $\text{NO}_x$ -Emissionen soll durch die Absenkung der Verbrennungstemperatur durch die Kopplung an den endothermen Reformingschritt ermöglicht werden. Aus denselben Gründen wie beim Reformier wird eine Raumeschwindigkeit der Größenordnung  $GHSV = 5.000 \text{ h}^{-1}$  gewählt. Mit dem Nennvolumenstrom steht damit die Gesamtgeometrie der beiden Reaktorräume fest (Eintritt: Breite  $l = 143 \text{ mm}$ ; Höhe  $l = 144 \text{ mm}$ ; Dicke  $l = 22 \text{ mm}$ ; Austritt: Breite  $l = 143 \text{ mm}$ ; Höhe  $l = 100 \text{ mm}$ ; Dicke  $l = 22 \text{ mm}$ ).

**SOFC-Stack** Für die zweite Systemgeneration wird ein am Fraunhofer IKTS entwickelter und gefertigter planarer Stack der Entwicklungsnummer MK351 mit 30 aktiven Ebenen verwendet [Megel, 2011]. Diese Stacks werden im Kreuzstrom betrieben und besitzen internes Manifolding für den Brenngasstrom. Der Kathodengasstrom wird direkt in die sog. offene Kathode geleitet.

Als MEAs dienen elektrolytgetragene Zellen mit einer aktiven Fläche von  $A = 127 \text{ cm}^2$ . Die Elektrolyte bestehen aus scandiumdotiertem Zirconiumdioxid (10ScSZ) [Kerafol], die Anoden aus NiO/GDC-Cermet [H.C. Starck] (NiO wird beim Fügen der Stacks unter reduzierender Atmosphäre zu Ni reduziert) und die Kathoden aus 8YSZ/LSM [H.C. Starck]. Ein so zusammengestelltes MEA ist als ESC10 erhältlich [Kerafol]. Die MEAs werden durch Interkonnektoren aus CFY (Cr5FeY) [Plansee] miteinander verbunden. Gasdichtigkeit gewährleisten am Fraunhofer IKTS entwickelte Glaslote.

Aufgrund der offenen Kathode wird der Stack ummantelt, und das Manifolding geschieht direkt über die Grundplatte des Systems, an der die restlichen Systemkomponenten angebracht sind. Das Verspannkonzepkt beruht auf Zugstangen und keramischen Druckfedern, die durch die Masse der Komponenten unterstützt werden. Perspektivisch ist hier wegen der hohen Kosten der keramischen Federn ein anderes Konzept zu entwickeln.

**Wärmeübertrager** Das System verfügt über zwei Wärmeübertrager. Diese sind der Kathodengasstromvorwärmer und der Nutzwärmeübertrager. Der Kathodengasstromvorwärmer ist in das Systemmodul, der Nutzwärmeübertrager in eine separate Hotbox integriert. Diese befindet sich an der Rückseite der Systemhotbox. Der Kathodengasstromvorwärmer ist als Plattenwärmeübertrager [Bosal] (wegen der Probleme bei Biogas v1 wurde

## 7 Experimentelle Untersuchungen am Brennstoff Biogas

der Lieferant gewechselt), der Nutzwärmeübertrager als Lamellenwärmeübertrager [EBZ] ausgeführt.

**Isolation und Instrumentierung** Die hohen thermischen Verluste beim Betrieb der ersten Systemgeneration (siehe Abschnitt 7.3.3.2) führen zu etlichen Änderungen des Isolations- und Instrumentierungskonzeptes. Zunächst werden drei Lagen mikroporöser Isolationsplatten mit einer Gesamtdicke  $l = 100 \text{ mm}$  verwendet. Die gesamte Medienzuführung und Instrumentierung erfolgt nur noch über eine Seite, die Deckplatte. Das Abgas wird seitlich aus dem Systemmodul in eine weitere Hotbox geführt. Diese beinhaltet den Nutzwärmeübertrager und bildet eine durchgängig isolierte Einheit mit der Systemmodulhotbox. Letztlich werden beide Hotboxen komplett mit mikroporösem Schüttmaterial ausgefüllt. Zusätzlich dazu wird das Gesamtgerät (siehe Abbildung A.27) mit Blechen verschlossen und der Kathodengasstrom an der Elektronik und dem Systemmodul vorbeigeleitet, um die dort auftretende Abwärme bereits zur Vorwärmung zu verwenden.

**Anlagenperipherie** Die grundsätzliche Beschreibung von Anlagenperipherien für SOFC-Systeme ist in Abschnitt 5.7 zu finden. Die konkrete Beschreibung von Wirkungsweise und Ausführung der eingesetzten Sensoren und Aktoren befindet sich im Anhang in den Abschnitten A.3.1 und A.3.9. Die den eingesetzten Sensoren und Aktoren zugehörige Fehlerbetrachtung ist im Abschnitt 7.4.1.5 dargestellt.

### 7.4.1.4 Labor- und Versuchsumgebung

**Versuchsumgebung Komponentenversuche Startbrenner** Die Startbrennerversuche finden in einem Brennerteststand statt, der in Abbildung A.28 zu sehen ist. Der für den Komponententest konstruierte Brenner ist in Abbildung A.29 im Betrieb dargestellt. Für die Versuche zum Funktionsnachweis wird die Hotbox geschlossen und wie später im Systemmodul mit mikroporöser Schüttung aufgefüllt. Die für die Dosierung der Medien verwendeten MFCs sind in Tabelle A.7 aufgezeigt. Da bei hohen Leistungen der maximale Luftvolumenstrom überschritten wird, kann in diesem Fall ein baugleicher MFC zusätzlich parallel betrieben werden.

**Versuchsumgebung Komponentenversuche Reformer** Die Reformerversuche finden in einer Ofenumgebung statt (die genaue Erklärung erfolgt in Abschnitt 7.4.2.2). Abbildung A.30 zeigt die für die Reformerversuche konstruierte Komponente, an der die Temperaturmessstellen rot markiert sind, Abbildung A.31 zeigt diese in ihrer Versuchsumgebung. Die für die Dosierung der Medien verwendeten MFCs sind in Tabelle A.8 zu finden. Da die zu überprüfenden Leistungs- und Luftzahlbereiche groß sind und eine möglichst genaue Einstellung der Volumenströme erfolgen soll, werden unterschiedliche MFCs für unteren und oberen Arbeitsbereich genutzt. Der Wechsel zwischen den MFCs muss durch Umbau der Zuleitungen geschehen. Die Überprüfung der sich einstellenden Gaszusammensetzung erfolgt mit einer Gasanalytik, deren Eigenschaften in Tabelle A.9 zu finden sind.

**Labor- und Versuchsumgebung Systemversuche** Für die Systemversuche wurde wie für Biogas v1 der in Abschnitt 7.3.1.4 beschriebene Laborcontainer verwendet. Auch hier gilt alles dort Aufgeführte. Einziger Unterschied bei Biogas v2 ist die Integration der SPS in das Gerät.

#### 7.4.1.5 Fehlerbetrachtung

**Fehlerbetrachtung Komponentenversuche** Die bei den Komponentenversuchen möglicherweise fehlerbehafteten Größen sind Temperatur  $\vartheta$ , Volumenstrom  $\dot{V}$  und damit die chemische Eingangsleistung  $P'_{ch}$  und die Luftzahlen  $\lambda_{sb}$  und  $\lambda_{ref}$ . Im Falle der Reformerversuche kommt die Messung der Gaszusammensetzung mit den Stoffmengenanteilen  $x_i$  hinzu.

Die verwendeten MFCs und die Gasanalytik sind in Abschnitt A.3.8 im Anhang spezifiziert.

Für die Temperaturmessung gelten die in Abschnitt A.3.1 aufgeführten Grenzabweichungen. Die kumulierte Grenzabweichung beträgt bei den Reformerversuchen (Einsatz Thermoelemente Typ N)  $\Delta\vartheta = \pm 5,5 \text{ K}$  und bei den Startbrennerversuchen (Einsatz Thermoelemente Typ S)  $\Delta\vartheta = \pm 4 \text{ K}$ .

Für die Volumenstrommessung gelten die in Abschnitt A.3.1 aufgeführten Grenzabweichungen. Die daraus resultierenden relativen Abweichungen betragen für die Reformerversuche  $\Delta P'_{ch}/P'_{ch} = \pm 1,5 \%$  und  $\Delta\lambda_{ref}/\lambda_{ref} = \pm 3 \%$ , für die Startbrennerversuche  $\Delta P'_{ch}/P'_{ch} = \pm 1 \%$  und  $\Delta\lambda_{ref}/\lambda_{ref} = \pm 2 \%$ .

Für die Messung der Gaszusammensetzung gelten die in Tabelle A.9 aufgeführten Grenzabweichungen. Das bedeutet eine relative Grenzabweichung für die Messung von Wasserstoff von  $\Delta x_{H_2}/x_{H_2} < 2 \%$ , für die Messung von Methan, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid von  $\Delta x_i/x_i < 1 \%$ .

**Fehlerbetrachtung Systemversuche** Für die Fehlerbetrachtung für Biogas v2 gilt die in Abschnitt 7.3.1.5 durchgeführte Plausibilitätsprüfung. Der Einsatz einer anderen SPS für Biogas v2 [Bachmann] führt zu geringeren Abweichungen. Die Medienförderung per Unterdruckgebläse hat keine Auswirkungen auf die Volumenstrommessungen, da diese weiterhin von MFCs vorgenommen werden.

#### 7.4.2 Versuchsplanung

Ziel der Komponentenversuche ist es, die Komponenten unter möglichst systemnahen Bedingungen zu prüfen und jeweils den Funktionsnachweis zu führen. Weitergehende Untersuchungen und Auswertungen sind bei Reichelt [Reichelt, 2010] zu finden. Die Bewertung des Systembetriebs erfolgt anhand eines stationären Betriebspunktes und der Variation der elektrischen Leistung.

#### 7.4.2.1 Startbrenner

**Versuchsziele** Für den Startbrenner ist ein grundsätzlicher Funktionsnachweis zu führen sowie ein Betriebskennfeld für stationären, sicheren Betrieb aufzunehmen. Das Betriebskennfeld soll Aufschluss darüber geben, innerhalb welcher Luftzahlgrenzen der Brenner im Betriebsbereich  $P'_{ch} = 0,5 \dots 4 \text{ kW}$  stationär und sicher betrieben werden kann.

**Restriktionen** Der stationäre, sichere Betrieb ist durch das Einhalten der Temperaturgrenzen und den Verbleib des Reaktionsortes (ugs. Flammenfront) innerhalb des porösen Mediums charakterisiert. Gegenüber Biogas v1 wird die Temperaturgrenze aufgrund des Degradationsverhaltens von  $\vartheta_{max} = 1300 \text{ °C}$  auf  $\vartheta_{max} = 1200 \text{ °C}$  gesenkt. Die Flammenfront kann zum Eintritt oder Austritt hin das poröse Medium verlassen. Ersteres wird Flammenrückschlag genannt, ist wegen der Bildung thermischer Energie im Mischbereich der Gase gefährlich und kann insbesondere bei kleinen Leistungen und Luftzahlen auftreten. Letzteres wird Austragen oder Ausblasen der Flamme genannt, ist wegen der Bildung thermischer Energie im Kathodenraum unerwünscht und kann insbesondere bei großen Leistungen und Luftzahlen auftreten.

#### 7.4.2.2 Reformer

**Versuchsziele** Das gesamte Betriebsfeld des Reformers ist zu charakterisieren ( $P'_{ch} = 0,25 \dots 2 \text{ kW}$ ;  $\lambda_{ref} = 0,05 \dots 0,3$ ). Für den geplanten Betriebsbereich ist ein Funktionsnachweis zu führen ( $P'_{ch} = 0,25 \dots 1,5 \text{ kW}$ ;  $\lambda_{ref} = 0,1 \dots 0,2$ ).

**Restriktionen** Die Funktion des Reformers gilt dann als nachgewiesen, wenn die folgenden Kriterien erfüllt sind.

- Für alle Eintrittsleistungen wird die von der Reformeraustrittstemperatur abhängige Gleichgewichtszusammensetzung erreicht.
- Alle Eintrittsleistungen bis zum geplanten Nennbetriebspunkt können so eingestellt werden, dass die Temperatur am Reformeraustritt oberhalb der Kohlenstoffbildungsgrenze liegt.
- Nach der gesamten Versuchsreihe soll sich auf dem Katalysator kein Kohlenstoff gebildet haben.

**Versuchsaufbau** Wie bei der Beschreibung der Komponente Nachbrenner im Abschnitt 7.4.1.3 erwähnt wird, ist die Umgebungstemperatur des Reformers im System unter idealen Bedingungen  $\vartheta_{ref,umg} = 847 \dots 870 \text{ °C}$ . Um diese Umgebung nachzustellen, wird der Reformer in einen Ofen eingebracht. Da im realen System mit Verlusten zu rechnen ist, wird der Ofen so eingestellt, dass die Temperatur im nicht durchströmten Reaktor  $\vartheta_{ref} = 800 \text{ °C}$  beträgt.

**Versuchsdurchführung** Zunächst werden alle Betriebspunkte des Kennfeldes eingestellt, für die alle Temperaturen im Reaktor oberhalb der jeweiligen Kohlenstoffbildungsgrenze liegen. Ist eine anschließende Reproduktion erfolgreich, werden auch die Punkte im thermodynamischen Kohlenstoffbildungsbereich eingestellt. Abschließend werden alle Punkte reproduziert. Nach Versuchsende wird der Reaktor unter Durchströmung mit Stickstoff abgekühlt, um die Oxidation von möglicherweise vorhandenem Kohlenstoff zu verhindern. Die Versuchsdurchführung beginnt stets bei hohem und endet bei niedrigem  $\lambda_{ref}$ .

#### 7.4.2.3 System

**Versuchsziele** Die experimentellen Untersuchungen schließen mit der Analyse eines stationären Betriebspunktes und der Variation der elektrischen Leistung ab. Daher ist das Versuchsziel das Erreichen des stabilen stationären Betriebes an den für diese Untersuchungen notwendigen Betriebspunkten. Anhand der Untersuchungen ist das Erreichen der in Abschnitt 7.4.1.2 definierten Entwicklungsziele zu überprüfen. Eine erneute Modellvalidierung ist an wenigen Betriebspunkten nicht möglich und daher nicht vorgesehen.

**Vorgaben und Restriktionen** Der stabile stationäre Betrieb ist bei Biogas v2 durch eine geringere Zahl an Restriktionen beschränkt.

- Die Reformertluftzahl  $\lambda_{ref}$  ist für den einzelnen Betriebspunkt so niedrig wie möglich, aus Gründen der Vorsicht jedoch nicht geringer als  $\lambda_{ref} = 0,05$  einzustellen. Für die Variation der elektrischen Leistung ist  $\lambda_{ref} = 0,08$  einzustellen. In jedem Fall ist darauf zu achten, dass auch hier die Grenzen durch die Reformeraustritts- und sämtliche Stacktemperaturen dargestellt sind. Sie sollen während der Versuche zur Sicherheit um  $\vartheta > 30 \text{ K}$  höher liegen, als es die in Abbildung 6.5 dargestellten Grenztemperaturen zulassen würden ( $\lambda_{ref} = 0,05 \rightarrow \vartheta_C \cong 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\lambda_{ref} = 0,08 \rightarrow \vartheta_C \cong 750 \text{ }^\circ\text{C}$ ).
- Die Einzelzellspannungen der Stacks dürfen  $U = 0,7 \text{ V}$  nicht unterschreiten. Diese sehr konservative Maßnahme soll einen möglichst langen Versuchsbetrieb ermöglichen, da unterhalb dieses Wertes die Gefahr von lokaler Brenngasunterversorgung an den Anoden (durch Brenngasumsatz sowie ungleichmäßige Anströmung) besteht. Dies kann zur Nickeloxidation durch Sauerstoffionen und damit zu einer Schädigung des Anodenmaterials führen.
- Die Temperatur im Nachbrenner darf zunächst  $\vartheta = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht dauerhaft überschreiten, um die Degradation am Katalysator möglichst gering zu halten.
- Die Austrittstemperatur des Kathodengasstromes darf  $\vartheta''_{ka} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht überschreiten, um Schädigungen an Glasloten und MEAs zu vermeiden.

**Versuchsdurchführung** Für den einzelnen Betriebspunkt soll ein möglichst hoher elektrischer Wirkungsgrad bei möglichst hoher elektrischer Leistung erreicht werden. Bei der Variation der elektrischen Leistung soll für jede Leistungsstufe der maximale elektrische

## 7 Experimentelle Untersuchungen am Brennstoff Biogas

Wirkungsgrad gefunden werden, indem die Brenngasausnutzung so lange erhöht wird, bis eine der oben genannten Restriktionen verletzt wird. Als erste Leistungsstufe wird  $P_{el}'' = 750 \text{ W}$  gewählt. Die Leistung wird dann in Schritten von  $\Delta P_{el}'' = 50 \text{ W}$  gesenkt, bis sich die Austrittstemperatur des Kathodengasstromes nicht mehr über  $\vartheta_{ka}'' = 850 \text{ }^\circ\text{C}$  halten lässt.

### 7.4.3 Darstellung und Diskussion der Komponentenversuchsergebnisse

#### 7.4.3.1 Startbrenner

Nach Konstruktion, Fertigung und Versuchsdurchführung eines kleineren Brenners, der die Leistungsvorgaben nicht erfüllte, wurde der oben beschriebene Brenner gefertigt und getestet. Über den gesamten Leistungsbereich wurden Luftzahlen gefunden, bei denen die Restriktionen nicht verletzt werden. Eine reproduzierbare Zündung war erst möglich, nachdem um die direkt in das poröse Medium eingebrachte Zündkerzenspitze ein Hohlraum mit  $d \cong 10 \text{ mm}$  eingebracht worden war. Dies ist auf die gute Wärmeleitfähigkeit von Siliziumcarbid zurückzuführen. Bei direkter Berührung mit der Zündkerze wird die thermische Energie sonst zu schnell abgeleitet. Innerhalb des Hohlraumes wird die thermische Energie weniger schnell abgeleitet, und die notwendige Zündenergie ist vorhanden. Die normalerweise problemlos zur Zündung führende Positionierung von Zündkerze oder -elektrode hinter dem porösen Medium ist aus Platzgründen beim hier beschriebenen System nicht möglich.

Abbildung 7.14 zeigt das Betriebskennfeld des Startbrenners im Komponentenversuch. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei hohen Leistungen der Luftzahlbereich für einen sta-

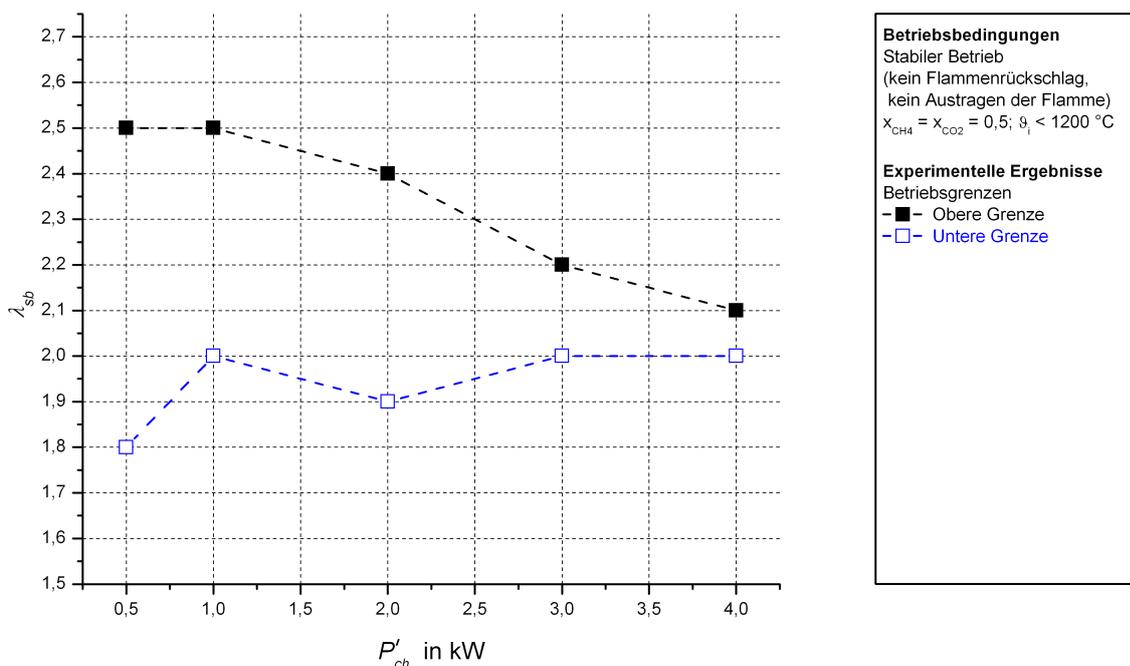


Abbildung 7.14: Biogas v2: Betriebskennfeld Komponententest Startbrenner

tionären, sicheren Betrieb sehr klein wird. Die Übertragung auf das System könnte, noch bessere Isolation voraussetzend, einen kleineren Leistungsbereich ergeben. Abbildung A.33 zeigt die Temperaturverteilung im Startbrenner für jeweils minimale und maximale Luftzahl  $\lambda_{sb}$  für minimale, mittlere und maximale Leistung  $P'_{ch}$ .

**Funktionsnachweis** Der Startbrenner kann innerhalb seines Betriebsbereichs  $P'_{ch} = 0,5 \dots 4 \text{ kW}$  stationär und sicher betrieben werden. Die dazu erforderlichen Parameter werden in den Abbildungen 7.14 und A.33 dargestellt.

#### 7.4.3.2 Reformer

Die Reformerversuche sind gemäß der Versuchsplanung erfolgt. Die Reproduktion zeigt ausreichend kleine Abweichungen bei der Messung der Temperaturen ( $\Delta\vartheta = \pm 10 \text{ K}$ ) und Reformatzusammensetzungen ( $\Delta x_i/x_i = \pm 3 \%$ ).

**Reformatqualität** Für alle Leistungen mit zugehörigen Luftzahlen  $\lambda_{ref} \geq 0,1$  stellt sich das temperaturabhängige thermodynamische Gleichgewicht ein. Lediglich bei Einstellung der Luftzahl  $\lambda_{ref} = 0,05$  treten Abweichungen vom Gleichgewicht bei allen Gasen mit einer maximalen Höhe von  $\Delta x_i/x_i = 5,5 \%$  auf.

Der Versuch, die Kohlenstoffbilanz an diesen Betriebspunkten zu schließen, gelingt. Eine Fehlmessung ist somit unwahrscheinlich. Die Abweichungen treten bei Edukten nach oben hin und bei Produkten nach unten hin auf. Die Zusammensetzung nähert sich dem Gleichgewicht, erreicht es jedoch nicht ganz. Abbildungen A.34 und A.35 zeigen die theoretisch und experimentell ermittelten Stoffmengenanteile in Abhängigkeit von der Luftzahl.

**Temperaturverhalten** Das Temperaturverhalten für das gesamte Betriebsfeld ist in Abbildung 7.15 dargestellt. Die neun Diagramme sind an den Positionen der Thermoelemente angeordnet (siehe auch Abbildung A.31). Dabei befindet sich wie im Experiment die Einströmung in den Reaktor oben links und die Ausströmung unten rechts. Jedes Einzeldiagramm zeigt die jeweilige Temperatur für jede Leistung und jede Luftzahl. Weiter ist innerhalb des Einzeldiagramms auch die temperatur- und luftzahlabhängige Kohlenstoffbildungsgrenze eingetragen.

Die Abbildung zeigt, dass für mittlere bis kleine Leistungen  $P'_{ch} = 0,25 \dots 1 \text{ kW}$  die Austrittstemperatur selbst für die kleinste Luftzahl  $\lambda_{ref} = 0,05$  noch ausreichend hoch ist. Und selbst für die über der Nennleistung liegende Maximalleistung  $P'_{ch} = 2 \text{ kW}$  wird für die Nennluftzahl  $\lambda_{ref} = 0,1$  die Austrittstemperatur nicht zu niedrig. Anhand der dargestellten Temperaturprofile lässt sich jedoch auch erkennen, dass die Strömungsverteilung im Reaktor mangelhaft ist. Unten links im Reaktor zeigen sich kaum Temperaturveränderungen, die sich bei guter Verteilung wegen der ablaufenden endothermen Reaktionen einstellen würden. Dies spricht nicht gegen eine grundsätzliche Eignung. Das Reaktorverhalten kann aber nach Überarbeitung ggf. mit Hilfe von CFD-Rechnungen erheblich verbessert werden.

## 7 Experimentelle Untersuchungen am Brennstoff Biogas

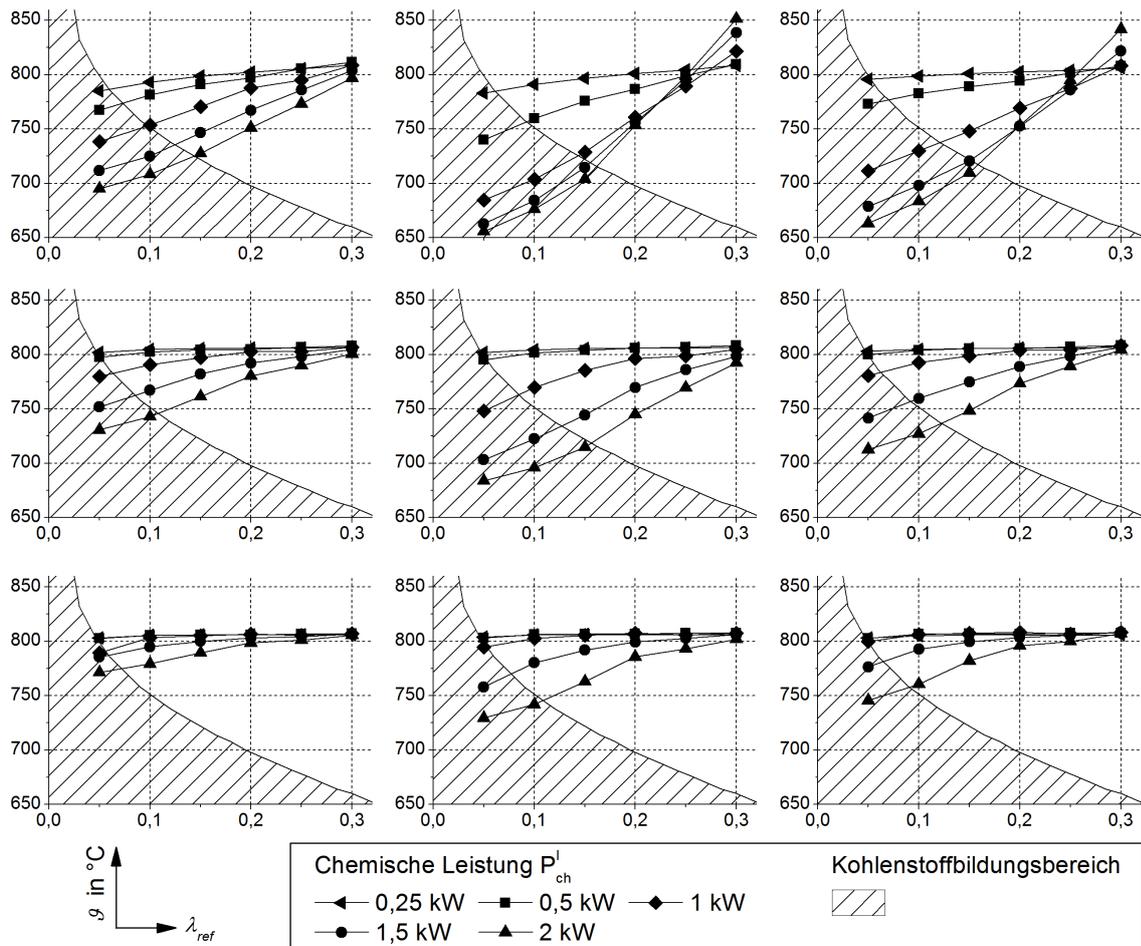


Abbildung 7.15: Biogas v2: Betriebskennfeld Komponententest Reformer

**Kohlenstoffbildung** Nach den Versuchen und dem Herunterkühlen in inerter Atmosphäre konnte kein Kohlenstoff auf dem Katalysator nachgewiesen werden. Die Kontrolle geschah optisch. Kleinstmengen von Kohlenstoff mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl.: energy dispersive x-ray spectroscopy, EDX) oder Elementaranalyse nachzuweisen, ist nicht möglich, da Siliziumcarbid selbst Kohlenstoff enthält. Abbildung A.36 zeigt den eingesetzten Katalysator vor und nach dem Einsatz. Die Poren blieben optisch frei von Kohlenstoff.

Einen weiteren Hinweis darauf, dass sich kein Kohlenstoff im Betrieb bildete, geben andere in den Reaktor eingesetzte, nicht in dieser Arbeit diskutierte Katalysatoren. Diese enthielten unter anderem Nickel als aktive katalytische Komponente. Wie es durchaus zu erwarten war (siehe Abschnitt 5.3.2), zeigten diese nickelhaltigen Katalysatoren nach dem Ausbau insbesondere im Einlassbereich stark mit Kohlenstoff zugesetzte Poren [Reichelt, 2010].

**Funktionsnachweis** Für den geplanten Betriebsbereich ( $P'_{ch} = 0,25 \dots 1,5 \text{ kW}$ ;  $\lambda_{ref} = 0,1 \dots 0,2$ ) werden die in 7.4.2.2 definierten Versuchsziele erfüllt.

#### 7.4.4 Darstellung der Ergebnisse Biogas v2 und abschließende Diskussion

Zum Abschluss der experimentellen Arbeiten erfolgt die Untersuchung eines stationären Betriebspunktes anhand einer Energiestromanalyse sowie einer Variation der elektrischen Leistung. Es wird das Erreichen der in Abschnitt 7.4.1.2 definierten Entwicklungsziele überprüft.

Zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit wurde das System in Betrieb genommen und wenige Betriebspunkte wurden eingestellt. Die Erstinbetriebnahme mit folgenden ersten Betriebsstunden zeigt Abbildung 7.16. Die Inbetriebnahme ist grundsätzlich positiv verlaufen, und das System wurde direkt in den automatisierten Dauerbetrieb überführt. Eine Zündkerze wurde gewechselt, weil der Startbrenner zu heiß betrieben worden war. Im Verlauf der ersten Betriebstage wurden Umbauten an der Abgasstrecke hinter dem Gebläse vorgenommen. Dazu wurde das System abgeschaltet, was keine messbaren Auswirkungen auf den Stack oder das Gesamtbetriebsverhalten hatte.

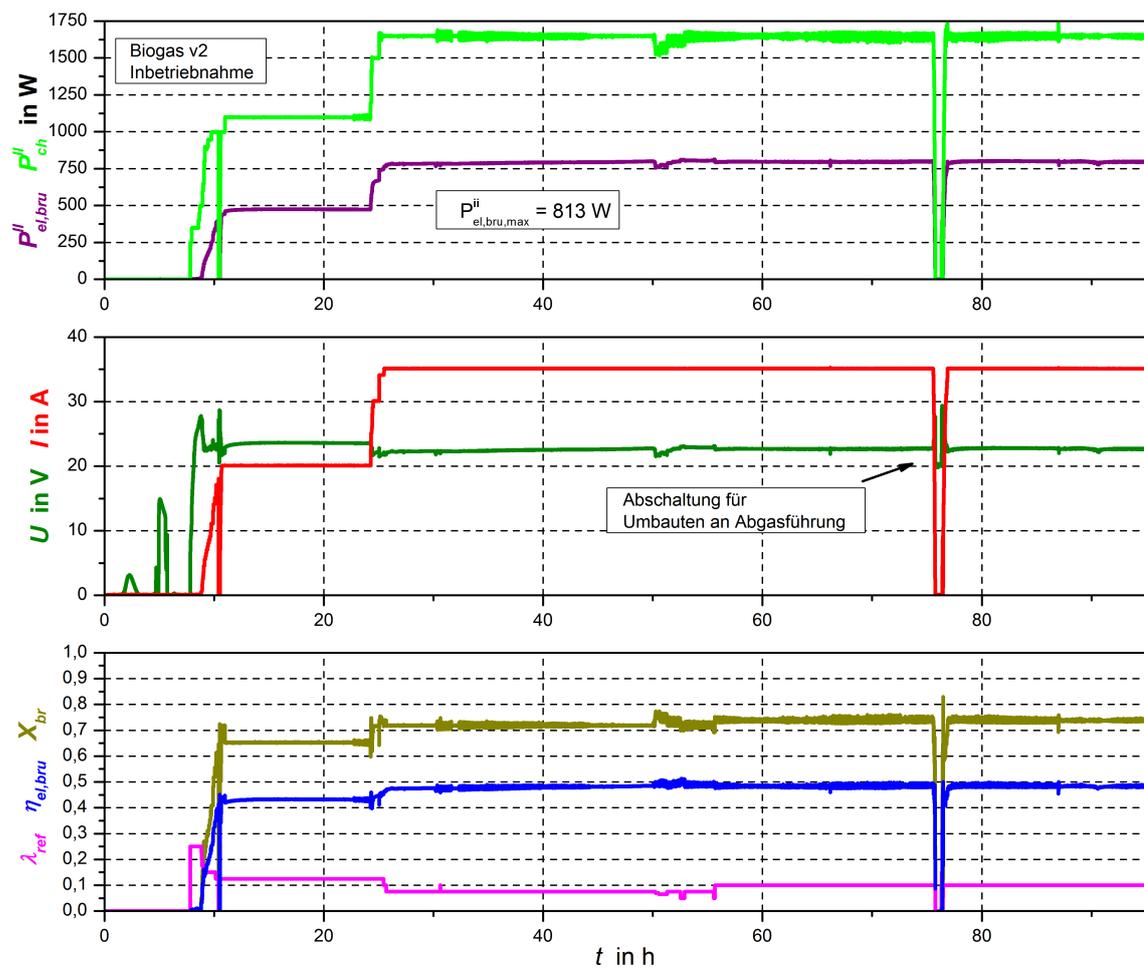


Abbildung 7.16: Biogas v2: Inbetriebnahme und erste Betriebsstunden

**Energiestromanalyse des stationären Betriebs** Wie in Abbildung 7.16 zu sehen ist, war für die meiste Zeit des stationären Betriebs eine Reformertluftzahl von  $\lambda_{ref} = 0,075$  bzw.  $\lambda_{ref} = 0,1$  eingestellt. In dieser Zeit, in der insbesondere die Regelalgorithmen der Systemregelung eingestellt und erprobt wurden, betrug der elektrische Bruttowirkungsgrad  $\eta_{el,bru} = 0,475 \dots 0,513$ . Für die Energiestromanalyse ist der für etwa eine Stunde eingestellte Betriebspunkt mit  $\lambda_{ref} = 0,05$  gewählt. Alle den Betriebspunkt definierenden Vorgaben, Mess- und Ergebnisgrößen sowie dem Modell entnommene Größen sind in Tabelle 7.4 aufgeführt. Die vollständige Dokumentation der Bilanzierung ist im Anhang in Abbildungen A.32 zu finden.

System		Reformer		Stack	
$x_{CH_4}$	0,5	$\lambda_{ref}$	0,05	$X_{br}$	0,730
$x_{CO_2}$	0,5	$\vartheta''_{ref}$	858 °C	$\vartheta''_{ec}$	890 °C
$P'_{ch}$	1577 W	$\chi$	1,23	$I$	35,11 A
$P''_{el,bru}$	808,6 W	$\theta$	0,380	$U_{ges}$	23,03 V
$P''_{th,net}$	630,8 W			$\bar{U}$	0,768 V
$\eta_{el,bru}$	0,513			$U_{id}(X_{br})$	0,847 V
$\eta_{th,net}$	0,400			$\Delta U_{verl}$	0,079 V
$\eta_{ges,bru}$	0,913				
$\eta_{el,id}$	0,570				

Tabelle 7.4: Biogas v2: Mess- und Ergebnisgrößen am analysierten Betriebspunkt

Abbildung 7.17 zeigt das Energieflussdiagramm des ausgewählten Betriebspunktes. Anhand von Tabelle 7.4 und Abbildung 7.17 kann das Erreichen der in Abschnitt 7.4.1.2 beschriebenen Entwicklungsziele bestätigt werden. Ein elektrischer Bruttowirkungsgrad innerhalb des vom Modell vorausgesagten Bereichs ist erreicht. Der dazu notwendige Wärmeeintrag in den Reformer ist ebenso erreicht. Der Reformer konnte sogar mit der sehr

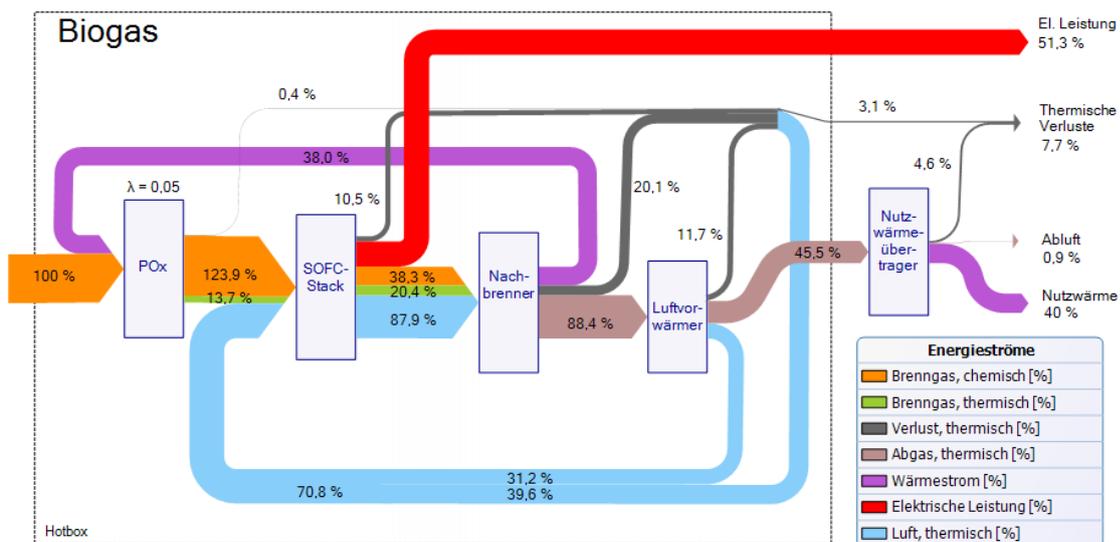


Abbildung 7.17: Biogas v2: Energieströme am analysierten Betriebspunkt

niedrigen Luftzahl  $\lambda_{ref} = 0,05$  bei sehr hoher Reformeraustrittstemperatur  $\vartheta''_{ref} = 858 \text{ }^\circ\text{C}$  betrieben werden. Nicht zuletzt konnte das System mit einem thermischen Wirkungsgrad  $\eta_{th,net} = 0,400$  bei noch nicht vollständig umgesetztem Isolationskonzept betrieben werden. Bei Nutzung der thermischen Verluste der BoP-Komponenten kann sich ein noch höherer thermischer Wirkungsgrad einstellen. Mit dem sich ergebenden Gesamtwirkungsgrad von  $\eta_{ges,bru} = 0,913$  sind damit alle Entwicklungsziele erreicht.

**Variation der elektrischen Leistung** Die durchgeführte Variation der elektrischen Leistung  $P''_{el,bru}$  ist in Abbildung 7.18 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass (ohne signifikante Änderung der Stacktemperatur ( $\Delta\vartheta''_{ka} = \pm 7,5 \text{ K}$ )) deutliche Unterschiede beim erreichbaren Brenngasumsatzgrad  $X_{br}$  zu verzeichnen sind. Diese Erhöhung um mehr als zehn Prozentpunkte geht mit einer fast ebenso großen Erhöhung des elektrischen Wirkungsgrades einher. Die Erklärung dafür ist erneut an Gleichung 6.34 zu erkennen. Für ein ideales System verhält sich der elektrische Wirkungsgrad  $\eta_{el,id}$  über einen großen Bereich nahezu proportional zur Brenngasausnutzung. Die Abhängigkeit der maximalen Brenngasausnutzung von der elektrischen Austrittsleistung ist u.a. durch unterschiedliche Strömungsverhältnisse im elektrochemischen Reaktor zu begründen. Es muss beispielsweise der Brenngasvolumenstrom zur Erhöhung der elektrischen Austrittsleistung bei annähernd gleicher Brenngasausnutzung vergrößert werden. Die Stacks zeigen außerhalb der Systemumgebung ein sehr ähnliches Verhalten, was für eine gute Systemintegration spricht [Megel, 2011].

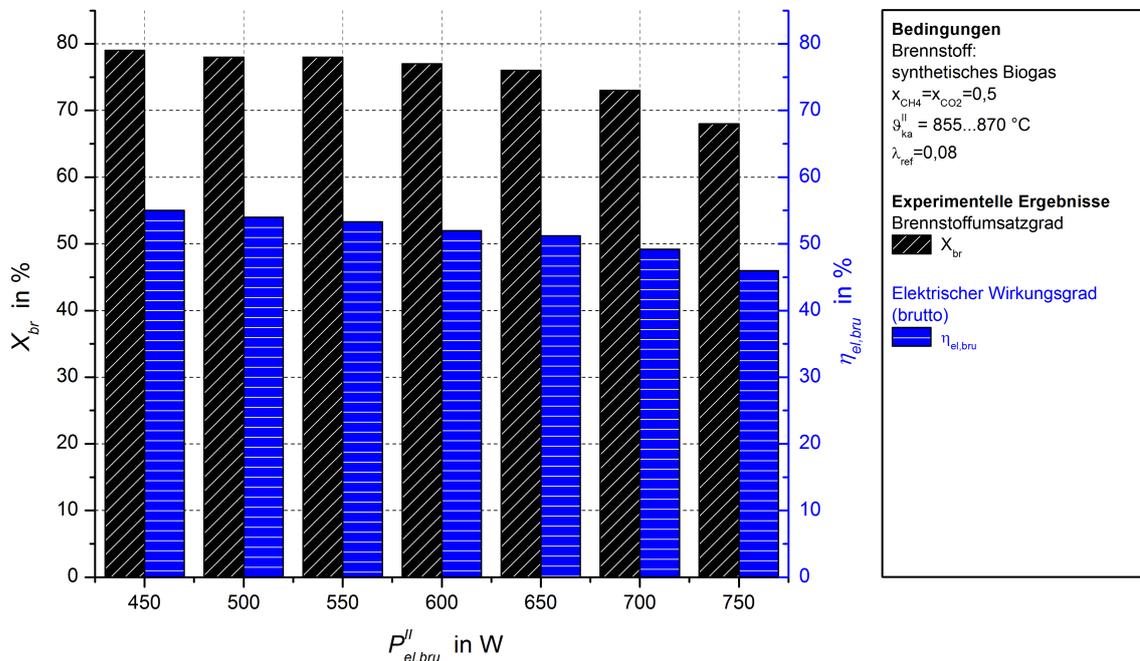


Abbildung 7.18: Biogas v2: Variation der elektrischen Leistung

**Reformerverhalten** Das Verhalten des Reformers ist in allen Betriebsituationen sehr zufriedenstellend. Es werden entlang der Strömungsrichtung drei Temperaturen in äquidis-

## 7 Experimentelle Untersuchungen am Brennstoff Biogas

tanten Abständen gemessen. Der große Wärmestrom  $\theta = 0,380$  und die damit verbundene hohe Austrittstemperatur lassen die begründete Vermutung zu, dass sich das System z.B. auch für den Steam-Reforming-Betrieb mit Erdgas eignet. Das dafür notwendige  $\theta$  wird problemlos erreicht.

**Druckverlust des Gesamtsystems** Obwohl diesem Aspekt kein besonderes Augenmerk in der vorliegenden Arbeit zuteil wurde, waren die Bemühungen groß, den Gesamtdruckverlust möglichst gering zu halten, da hauptsächlich Gebläse für den parasitären Verbrauch in SOFC-Systemen verantwortlich sind. Der Gesamtdruckverlust im Betriebszeitraum betrug bei abgeschaltetem Startbrenner stets  $\Delta p_{verl} < 33 \text{ mbar}$ . Bei einer Kommerzialisierung ließe sich der Druckverlust durch Ersatz der MFCs und Strömungsverbesserung durch CFD noch weiter absenken.

**Technische Spezifikationen Biogas v2** Abschließend zum Systembetrieb der zweiten Systemgeneration zeigt Tabelle 7.5 in Anlehnung an die aus einer Produktentwicklung hervorgebrachten Geräte die technische Spezifikation gemäß einem Produktdatenblatt. Selbstverständlich wird der elektrische Nettowirkungsgrad einige Prozentpunkte kleiner sein. Weiter werden aber auch Masse und äußere Abmessungen drastisch kleiner ausfallen können.

<b>Technische Daten (Nennbetrieb)</b>	
Brennstoff	Biogas
Anteil CH <sub>4</sub> und CO <sub>2</sub>	50 %
El. Leistung, brutto (pro eingesetztem Stack)	0,75 kW
El. Wirkungsgrad, brutto	0,45 ... 0,55
Therm. Wirkungsgrad	0,40 ... 0,48
Gesamtwirkungsgrad	0,88 ... 0,94
Stack	30 Ebenen CFY
Betriebstemperatur	850 °C
Reformerluftzahl	0,1
Brennstoffumsatz	75 %
Start-/Stop Fähigkeit	ja
Emissionen	gemäß [Blauer Engel]

Tabelle 7.5: Biogas v2: Technische Spezifikation

### 7.4.4.1 Zusammenfassung der experimentellen Untersuchungen

Die Auswirkungen der verschiedenen Einflussfaktoren auf den realen elektrischen Wirkungsgrad wurden zunächst theoretisch (siehe Abschnitt 6.3), dann experimentell untersucht. Insbesondere der Einfluss der verfahrenstechnisch direkt beeinflussbaren Größen Umsatzgrad  $X_{br}$  und Reformerluftzahl  $\lambda_{ref}$  wurde in den Experimenten analysiert und bestätigt. Beide Größen haben einen drastischen Einfluss auf den elektrischen Wirkungsgrad.

Dies zeigen sowohl das Modell (siehe Gleichung 6.43), als auch die praktischen Untersuchungen (siehe Abbildungen 7.5 und 7.6 und die dazugehörigen Erläuterungen in Abschnitt 7.3.3.1). Besonders großen Einfluss auf den erreichbaren elektrischen Wirkungsgrad hat der verwendete elektrochemische Reaktor. So ist der ideale elektrische Wirkungsgrad am untersuchten Betriebspunkt der zweiten Systemgeneration (siehe Abbildung 7.4)  $\eta_{el,id} \cong 0,57$ , der real erreichte  $\eta_{el,bru} \cong 0,51$ . Würden die im ersten Systemversuch eingesetzten Stacks verwendet, ergäbe sich gar ein Wirkungsgrad von  $\eta_{el,bru} \cong 0,41$  (bei Ungenauigkeiten aufgrund der nicht direkten Übertragbarkeit der Daten). Die verfahrenstechnischen Aspekte sind damit ausreichend untersucht, um die künftig noch leistungsstärkeren elektrochemischen Reaktoren für Systeme mit nahezu idealem elektrischen Wirkungsgrad zu nutzen. Schon der aktuelle Stand bietet sich für die Nutzung insbesondere mit dem Brennstoff Biogas an. Die durch Wettbewerbstechnologien erreichbaren elektrischen Wirkungsgrade (siehe Tabelle 2.1 bzw. Abschnitt A.1) werden problemlos überschritten.

Folgend sind die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zusammengefasst.

- Zwei Systemgenerationen wurden entworfen, ausgelegt, betrieben und analysiert.
- Das im theoretischen Teil der Arbeit aufgestellte Modell wurde für ein reales System angewendet und an der ersten Systemgeneration validiert.
- Die Ergebnisse der thermodynamischen Einflussanalyse wurden insbesondere für Umsatzgrad  $X_{br}$  und Reformertluftzahl  $\lambda_{ref}$  experimentell analysiert und bestätigt.
- Die Ergebnisse der ersten Generation und das aufgestellte Modell nutzend, wurden die Entwicklungsziele für die zweite Systemgeneration definiert.
- Das Erreichen der Entwicklungsziele wurde durch Komponentenversuche an Startbrenner und Reformer befördert.
- Die Entwicklungsziele wurden erreicht. Es wurden ein elektrischer Bruttowirkungsgrad gemäß Modellvoraussage von  $\eta_{el,bru} = 0,513$  und ein Gesamtwirkungsgrad, bei noch nicht vollständiger Dämmung, von  $\eta_{ges,bru} = 0,913$  erreicht.



# 8 Zusammenfassung und Ausblick

## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird zunächst der Stand der Entwicklung von SOFC-Systemen und möglichen Wettbewerbstechnologien untersucht und der Stand der Forschung von SOFC-Systemanalysen wiedergegeben. Die Untersuchung zeigt, dass Festoxid-Brennstoffzellen mittelfristig im Leistungsbereich  $P_{el} \cong 0,1 \dots 1000 \text{ kW}$  in den Bereichen „mobile, tragbare Stromerzeugung“, „Bordstromversorgung“, „dezentrale, stationäre Stromerzeugung“ und „Kraft-Wärme-Kopplung“ ihren Einsatz finden können. Alle Wettbewerbstechnologien erreichen hier geringere elektrische Wirkungsgrade.

Als Basis für die theoretischen und experimentellen Arbeiten werden zunächst die für SOFC-Systeme notwendigen Prozessschritte und die sich daraus ergebenden Komponenten mit einem system- und verfahrenstechnischen Fokus beleuchtet und die somit möglichen Systemkonzepte mit den Teilbereichen Reforming, Verbrennung, elektrochemischer Umsatz und Medienversorgung diskutiert.

Im theoretischen Teil wird eine Informationsgrundlage für Prozessentwicklung und Systemgestaltung bereitgestellt, mit der auch Anlagenbetreibern und Regelungsentwicklern Einflussanalysen der verfahrenstechnisch beeinflussbaren Betriebsparameter an die Hand gegeben werden. Dazu wird ein Modell aufgestellt, mit dem thermodynamische Wirkungsgradvergleichsbetrachtungen der verschiedenen verfahrenstechnisch sinnvollen Systemkonzepte an den Brennstoffen Benzin, Diesel, Flüssiggas, Ethanol, Erdgas und Biogas durchgeführt werden. Mit allen betrachteten Brennstoffen können für  $\vartheta = 600 \dots 800 \text{ }^\circ\text{C}$  beim Einsatz von reinem Steam-Reforming ideale, also nicht verlustbehaftete, elektrische Wirkungsgrade  $\eta_{el,id} = 0,65 \dots 0,72$  erreicht werden. Der Einsatz der Partiellen Oxidation führt erwartungsgemäß zu niedrigeren idealen elektrischen Wirkungsgraden. Diese sind stark von der Neigung des jeweiligen Brennstoffes abhängig, Kohlenstoff zu bilden, die mit abnehmender Temperatur drastisch zunimmt und für den ablagerungsfreien Betrieb mit einer wirkungsgradsenkenden Luftzahlerhöhung kompensiert werden muss. Bei  $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  erlaubt beispielhaft die relativ niedrige Reformierluftzahl im Falle von Ethanol  $\lambda_{ref,min} = 0,19$  ein  $\eta_{el,id} > 0,5$  und die sehr niedrige im Falle von Biogas  $\lambda_{ref,min} = 0,05$  gar ein  $\eta_{el,id} > 0,6$ . Besonders attraktiv daran ist, dass mit Partieller Oxidation grundsätzlich auf Wassermanagement verzichtet werden kann.

Die Untersuchung der Einflüsse der verfahrenstechnisch beeinflussbaren Parameter Temperatur  $\vartheta$ , Reformierluftzahl  $\lambda_{ref}$ , Wasser-zu-Kohlenstoff-Verhältnis  $S/C$ , Rezirkulationsverhältnis  $R$  und Umsatzgrad  $X_{br}$  auf den idealen elektrischen Wirkungsgrad  $\eta_{el,id}$  mithilfe des aufgestellten Modells ergab klare Wirkzusammenhänge. Dabei ist zu beachten, dass

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

stationärer Betrieb nur außerhalb des Kohlenstoffbildungsbereiches (C-Bereich) möglich ist und daher Maßnahmen, die diesen vergrößern, immer Gegenmaßnahmen mit eigenen Auswirkungen auf den elektrischen Wirkungsgrad erfordern.

$\vartheta$	↓	$\eta_{el,id}$	↑↑	C-Bereich	↑
$\lambda_{ref}$	↑	$\eta_{el,id}$	↓↓↓	C-Bereich	↓
$S/C$	↑	$\eta_{el,id}$	↓	C-Bereich	↓
$R$	↑	$\eta_{el,id}$	↓	C-Bereich	↓
$X_{br}$	↑	$\eta_{el,id}$	↑↑	C-Bereich	→

Zum Abschluss der thermodynamischen Analyse werden alle Prozesse einer Energiestromanalyse unterzogen. Dabei wird deutlich, dass ein hoher elektrischer Wirkungsgrad nur erreicht werden kann, wenn der dafür notwendige, stets große thermische Energiestrom dem Reformier zur Verfügung steht. Dazu muss auch der gesamte zirkulierte thermische Energiestrom zwangsweise groß sein, was zum einen gute Isolation und zum anderen eine effektive Wärmeübertragung notwendig macht.

Für die experimentellen Untersuchungen werden zwei Systemgenerationen entworfen, ausgelegt, betrieben und analysiert. An der ersten Systemgeneration wird das im theoretischen Teil der Arbeit aufgestellte Modell angewendet und validiert sowie die Einflussanalyse insbesondere für Umsatzgrad  $X_{br}$  und Reformierluftzahl  $\lambda_{ref}$  experimentell bestätigt. Die Ergebnisse der ersten Generation und das aufgestellte Modell werden genutzt, um die Entwicklungsziele für die zweite Generation zu definieren. Die Entwicklungsziele werden erreicht – auch durch die Unterstützung durch Komponentenversuche an Startbrenner und Reformier. Gemäß der Modellvoraussage wird ein elektrischer Bruttowirkungsgrad von  $\eta_{el,bru} = 0,513$  und ein Gesamtwirkungsgrad bei noch nicht vollständiger Dämmung von  $\eta_{ges,bru} = 0,913$  erreicht. Weiter wird durch die Kenntnis von Theorie und Experiment der elektrochemische Reaktor als eine weitere wichtige Einflussgröße auf den elektrischen Wirkungsgrad quantifizierbar gemacht, da leistungsschwache elektrochemische Reaktoren aktuellen Entwicklungsstandes, im Vergleich zu leistungsstarken, den elektrischen Wirkungsgrad um über zehn Prozentpunkte zu senken vermögen.

Mit der zweiten Systemgeneration wurde eine verfahrenstechnisch einfache und robuste technische Lösung für eine der ersten Hauptanwendungen der SOFC-Technologie (dezentrale Strom- und Wärmebereitstellung ( $\mu$ KWK) bzw. dezentrale Stromerzeugung) erarbeitet. Diese bietet sich – vorbehaltlich einer Wirtschaftlichkeitsprüfung – für die Produktentwicklung insbesondere mit dem Brennstoff Biogas an, da der elektrische Wirkungsgrad den von Wettbewerbstechnologien erreichten problemlos überschreitet.

### Ausblick

Grundsätzlich steht mit der vorliegenden Arbeit das Handwerkszeug für weitere Systementwicklungen und -analysen zur Verfügung. Für ein intensiveres Verständnis der elektrochemischen Reaktoren im Systembetrieb ist eine Erweiterung des Modells um einen Ansatz

zur genaueren Abbildung der Phänomene eines realen elektrochemischen Reaktors notwendig. Weiter ist das Überführen des Modells in eine geeignete Simulationsumgebung (z.B. MATLAB Simulink) attraktiv, um schnellere Multiparametervariation und -optimierung zu leisten. Insbesondere jedoch sollen die dargelegten Erkenntnisse für die Entwicklung modellbasierter, prädiktiver Regelungsalgorithmen genutzt werden.

An der zur Verfügung stehenden zweiten Systemgeneration folgt die wissenschaftliche Untersuchung des gesamten Betriebskennfeldes. Mit einer Ergänzung an der zweiten Systemgeneration soll zusätzlich Steam-Reforming von Erdgas untersucht werden, da der entworfene Reformingreaktor den unwesentlich endothermeren Betrieb unterstützt. Den Betrieb mit gänzlichem Verzicht auf externen Sauerstoff oder externes Wasser für das Reforming könnte mit Biogas durch sein sehr geringes notwendiges Rezirkulationsverhältnis geleistet werden, da bisherige Bemühungen zur Rezirkulation häufig an den großen notwendigen Rezirkulationsströmen scheiterten.



# A Anhang

## A.1 Übersicht zum Stand der Entwicklung

Hersteller	Brennstoff	Anw.	Stat.	$P_{el}$ /kW	$P_{th}$ /kW	$\eta_{el}$
<b>Verbrennungsmotor</b>						
2G Energietechnik	Erdgas (Biogas)	KWK	M	50	97	0,35
AISIN Seiki		KWK	M	0,3–4,6	11,7	0,29
Alturdyne Power Systems	Erdgas	KWK	M	40		
Buderus	Erdgas	KWK	M	19	34	0,34
Buderus	Erdgas	KWK	M	50	80	0,34
Coastintelligen	Erdgas	KWK	M	55	87,9	0,3
Comuna-metall	Erdgas, LPG, Klärgas, Biogas	KWK	M	50–112	90–240	0,33–0,34
Cummins Power Generation	Diesel, Erdgas	KWK	M	10		
DTE Energy	Erdgas, Diesel	KWK	M	10–1000		
EC Power A/S	Erdgas, LPG, Biogas	KWK	M	6–15,2	17–30	0,3
Energetix Genlec energiewerkstatt	Erdgas	KWK	E	1	8	0,1
	Erdgas, LPG, Klärgas, Biogas	KWK	M	14	32	
Eternal Energy	Rapsöl, Diesel	KWK	M	3–7	6–14	
ETW Energietechnik	Biogas, Erdgas, Deponiegas, Grubengas, Pyrolysegas	KWK	M	100–2000	130–2100	0,38–0,43
Fuchs Aggregatebau	Erdgas, Heizöl, Biogas, Pflanzenöl	KWK	M	2	3,3	
Giese Energie- und Regeltechnik	Erdgas, LPG	KWK	M	2,4–7,5	5,2–15	0,275
Giese Energie- und Regeltechnik	Heizöl, Biodiesel	KWK	M	2,5–15	6–30	0,275
Green Energy Solution	Heizöl, Erdgas, LPG	KWK	M	3–6,9	6,6–18,7	
H&V Energietechnik	Erdgas, Heizöl, Rapsöl	KWK	M	7,4–7,6	14,7–19,1	
Höfler Blockheizkraftwerke	Erdgas, LPG	KWK	M	30	60	0,31
Honda Motor	Benzin	mtS	M	0,7	0	0,2
Hörstrup & Vogt	Erdgas, LPG, Heizöl, Rapsöl	KWK	M	7,4–7,5	14,7–19,1	
intelli production	Erdgas	KWK	M	2,5	8,75	0,2
Kirsch Home Energy	Erdgas	KWK	M	2–4	5–12	

## A Anhang

Hersteller	Brennstoff	Anw.	Stat.	$P_{el}$ /kW	$P_{th}$ /kW	$\eta_{el}$
KraftWerk	Erdgas, LPG, Biogas	KWK	M	5–34	19–78	0,32
KW Energie Technik	Pflanzenöl, Erdgas, Heizöl	KWK	M	4–12	19–28	
MAN		KWK	M	100	125	0,31
Motoren-AT	Erdgas, LPG, Heizöl	KWK	M	2,5	5	
PowerPlus Technologies (Vaillant)	Erdgas, LPG	KWK	M	1,3–3	4–9	0,25
PowerPlus Technologies (Vaillant)	Erdgas, LPG	KWK	M	1,3–4,7	4–12,5	0,25
PowerTherm	Erdgas, Rapsöl	KWK	M	5–20	10–43	
proenvis	Erdgas, LPG	KWK	M	2–3,8	5,6–10,5	
Reindl	Heizöl	KWK	M	5,7	13,5	
RMB Energie	Erdgas, LPG	KWK	M	3,8–7,2	9,9–18,7	
SenerTec Kraft-Wärme-Energie- Systeme	Erdgas, LPG, Heizöl, Biodiesel, Rapsöl	KWK	M	5–5,5	10,3–14,9	0,26–0,3
Tecogen	Erdgas	KWK	M	60	129	0,264
Tokyo Gas	Erdgas	KWK	M	6		
Vaillant und Honda	Erdgas	KWK	M	1	2	0,263
Viessmann/ESS		KWK	E	5,5	12	
Volkswagen	Erdgas	KWK	E	20	34	
WätaS	Erdgas, LPG	KWK	M	3	3–17	
Yanmar Diesel Engine, Osaka Gas		KWK	M	9,8	23,7	0,24

### Verbrennungsmotor & Mikroturbine

Allison Engine		KWK	E			
Capstone	Erdgas, Propan, Diesel, Kerosin, Biogas	KWK, dsS	M	30	85	0,25
Elliot/Bowman	Erdgas, Propan, LPG, Butan	KWK	M	80	136	0,28
Honeywell Power Systems		KWK	M	75		
Kohler Power Systems		KWK	M	80		
Nothern Research and Engineering		KWK	M	30–250		
Teledyne Continental Motors		KWK	E			
Toyota	Erdgas, LPG, Kerosin	KWK	E	50	230	0,26
Turbec AB (Volvo + ABB) heute: API COM	Erdgas	KWK	M	105	167	0,3
Williams International		KWK	E			

### Stirlingmotor

Baxi Group	Erdgas, LPG	KWK	E	0,2–1	3,7–25,2	0,14
Bosch Thermotechnik/Enatec microcogen	Erdgas, LPG	KWK	E	0,3–1	3–29	0,1–0,13
Brötje (Microgen)	Erdgas, LPG	KWK	M	1	5	

## A.1 Übersicht zum Stand der Entwicklung

Hersteller	Brennstoff	Anw.	Stat.	$P_{el}$ /kW	$P_{th}$ /kW	$\eta_{el}$
Buderus		KWK	E	0,3–1	3–29	0,1–0,13
Cleanergy AB	Helium	KWK	M	9	26	0,25
DTE energy Technologies	Erdgas, Propan, Methan, Biogas	KWK	M	55	125	0,296
Enatec	Erdgas	KWK	M	1	6, 0–24	0,16
Navien (Microgen)	Erdgas	KWK	E	1	5	
Remeha (Microgen)	Erdgas, LPG	KWK	M	1	5	0,14
SennerTec Kraft-Wärme-Energie- Systeme (Microgen)	Erdgas, LPG	KWK	M	1	6	0,13
Sigma		KWK	M	3	9	0,25
SOLO	Erdgas	KWK	M	2–9	8–26	0,24
Sunmachine	Pellets	KWK	I	1,7–3	6,5–10,5	0,2
Sunpower	Biomasse (Holzpellets)	KWK	M	7		
Vaillant (Microgen)	Erdgas	KWK	E	1	24	0,14
Viessmann (Microgen)	Erdgas	KWK	M	1	6	0,15
WhisperGen/EHE	Erdgas, LPG, Heizöl	KWK	E	1	8,3	0,1–0,11
<b>Dampfmotor</b>						
Enginion		KWK	I			
OTAG	Erdgas, LPG, Heizöl, Holzpellets	KWK	M	0,3–2,2	3,5–16	0,16
<b>SOFC</b>						
Acumentrics Corporation	Erdgas, Propan	KWK	M	1–2,5	24	0,3
Acumentrics Corporation	Erdgas, Propan, Methan, LPG, Methanol, Ethanol, Wasserstoff	dsS	M	3–5		0,3–0,5
Adaptive Materials	Propan	mtS	M	0,05		
Adaptive Materials	Propan	mtS	M	0,25		
ALPPs	Diesel, Biodiesel, Kerosin	APU	F	1,5–100		
AVL	Diesel	APU	F	3	10	0,35
Blohm+VossNaval (SCHIBZ)	Diesel	APU	F	500		0,47
Bloom Energy	Biogas, Erdgas	dsS	E	100–500		0,5–0,6
Ceramic Fuel Cells Ltd	Erdgas	KWK	M	0–2	0,3–1	0,6
Ceramic Fuel Cells Ltd	Erdgas	dsS	M	0–2		0,6
Ceres Power	Erdgas	KWK	E	1		
CMR Prototech	Methan	KWK	E	3	1	0,6
Cummins Power Generation	Diesel	APU	E	10		
Dantherm, Topsoe Fuel Cell	Wasserstoff, Erdgas	KWK	E	1	1	0,45
Delphi	Biogas, Diesel, Biodiesel, Propan, Benzin	APU	F	5	0	0,40–0,50
DLR, ElringKlinger	Wasserstoff	APU	F	50		
Eberspächer, ElringKlinger, BEHR	Diesel, Erdgas, Bioethanol	APU	F	3–5		

## A Anhang

Hersteller	Brennstoff	Anw.	Stat.	$P_{el}$ /kW	$P_{th}$ /kW	$\eta_{el}$
EBZ	Erdgas, Biogas	KWK	E	1,5	6–8	0,35
EBZ, staxera	Methan	KWK	F	1,5		0,55
EBZ, staxera	Erdgas	KWK	F	3		0,5–0,6
ENEOS Celltech (ENE-FARM)	Erdgas	KWK	M	0,7		0,45
eZelleron	Propan, Butan	mtS	E	0,001–0,4		
Forschungszentrum Jülich (Blum)	Erdgas		F	20		
Global Thermoelectric		KWK		2		
Hydrovolt		KWK		3,5		0,5
Kansai Electric Power	Erdgas	KWK	F	1		0,41
Korea Electric Power Research Institute	Erdgas	KWK	F	1		0,35
Kyocera, Osaka Gas, TOTO, Toyota	Erdgas	KWK	E	0,7	0,58	0,45
Kyocera, TG, Rinnai, Gastar	Erdgas	KWK	F	2,5		0,56
Mitsubishi Heavy Industries	Erdgas, Stadtgas	KWK	F	200		
Mitsubishi Heavy Industries	Erdgas	dsS	F	75		0,52
Mitsubishi, TOTO, Kansai, AIST, Hitachi (NEDO)		KWK	F	0,7–8		
MTS, Elco, Acumentrics	Erdgas	KWK	F	1	2	0,25–0,3
New Enerday	Erdgas, LPG	APU	E	1		0,2
Nippon Oil		KWK	E	0,7		
Nissan	Benzin	APU	E	4		
Rolls-Royce Fuel Cell Systems	Erdgas, Biogas, Ethanol	dsS	E	250		
Siemens Westinghouse Power Generation	Erdgas	dsS	I	125	100	0,44–0,47
SOFCpower	Erdgas	KWK	E	0,5	1,1–1,3	0,25–0,32
SOFCpower, Htceramix, EPFL	Erdgas	KWK	F	1		0,3
Sulzer Hexis	Erdgas	KWK	E	1	2	0,3–0,35
Topsoe Fuel Cells	Erdgas	KWK	F	1,4		0,6
Topsoe Fuel Cells, Wärtsilä	Methanol, Biogas	APU	F	20		
Vaillant	Erdgas	KWK	F	1	2	0,3
Versa Power Systems	Erdgas, Propan, Diesel	KWK	F	3		0,35
VTT, Versa Power Systems	Erdgas	dsS	F	10		
Wärtsilä	Deponiegas	KWK, APU	E	20	14–17	0,42
Wärtsilä	Erdgas, Biogas	KWK, APU	E	50		
Webasto	Diesel	APU		1		
<b>PEMFC</b>						
Acculux	Wasserstoff	mtS	M	0,001– 0,003		
Baltic Fuel Cells	Wasserstoff	mtS	M	0,3		
Baxi Innotec	Erdgas	KWK	E	1	1,7	0,32

A.1 Übersicht zum Stand der Entwicklung

Hersteller	Brennstoff	Anw.	Stat.	$P_{el}$ /kW	$P_{th}$ /kW	$\eta_{el}$
BMW	Wasserstoff, Benzin	FA	E	135		
Daimler, Mercedes Benz	Wasserstoff, Methanol	FA	E	80		
Ebara Ballard, Sanyo Electric, Osaka Gas		KWK	I	1		
Ebara Ballard, Nippon Oil, Tokyo Gas	Wasserstoff	KWK	M	1	1,5	0,37
ENEOS Celltech (Nippon Oil), Sanyo	Erdgas, LPG	KWK	M	0,75		
enymotion	Propan, Butan, Bioethanol	APU	F	0,1–0,5		
Ford	Wasserstoff		E	75		
Hamburg Gas Consult, Dais Analytic		KWK	E	3,5		
Heliocentris	Wasserstoff	APU	M	4,5–16,5		0,51–0,53
Heliocentris (Ballard)	Wasserstoff	mtS	M	1,2		0,15
Honda	Wasserstoff	FA	E	86		
H-Power		KWK	M	4,5		
H-Power, Osaka Gas		KWK	M	0,5–1		
Hydrogenics		KWK		1–5		
Hynergreen	Wasserstoff	APU	F	56		
Inhouse Energy, RBZ	Erdgas	KWK	E	1–5	2–10	0,25–0,3
Japan Gas Association		KWK	M			
Kyocera, Osaka Gas, Toyota, Aisin	Erdgas	KWK	E	1	1,3	0,33
Matsushita Electric Industrial, Japan Gas Association	Erdgas	KWK	M	1,3	2	0,37
Mazda	Wasserstoff, Benzin	FA	E	82		
Morphic Exergy	Wasserstoff, LPG	KWK	F	30	50	
Nippon Oil & Energy (ENE-FARM)		KWK	E	0,25–0,7	0,25–0,9	0,45
Nissan	Wasserstoff	FA	E	75		
Nuvera, RWE, Best Water Technology, Mitsui	Wasserstoff, Erdgas	KWK, APU	M	1–90		
Opel	Wasserstoff	FA	E	94		
Osaka Gas (ENE-FARM)	Erdgas	KWK	M	0,25–0,7	0,25–0,9	0,35
Panasonic Corporation	Erdgas	KWK	M	0,3–1	0,4–1,4	0,35
Panasonic (ENE-FARM)	Erdgas	KWK	E	0,25–0,7	0,25–0,9	0,4
Plug Power, Vaillant	Erdgas	KWK	M	5	9	0,3
Proton Motor Fuel Cell	Wasserstoff	APU	M	2–8		
Reliant Energy		KWK		7,5		
Samsung SDI	LPG	mtS	F	0,2		0,23
Toshiba FCp	Erdgas, LPG	KWK	M	0,7		
Toyota	Wasserstoff	FA	E	90		
Truma Gerätetechnik	Methan, LPG	APU	E	0,25		
UltraCell	Methanol	mtS	M	0,18–13,9		
UTC Fuel Cell	Erdgas	KWK	M	400	100–200	0,4
Viessmann	Erdgas	KWK	E	2	3,5	0,3
VW	Wasserstoff	FA	E	75		

## A Anhang

Hersteller	Brennstoff	Anw.	Stat.	$P_{el}$ /kW	$P_{th}$ /kW	$\eta_{el}$
<b>DMFC</b>						
Forschungszentrum Jülich, Jungheinrich	Methanol	APU	E			
Idatech	Methanol	KWK	E	4		
MTI Micro	Methanol	mtS	E			
Nokia	Methanol	mtS	E	66E-6		
NTT Docomo, Fujitsu	Methanol	mtS	E	0,0038		
Protonex	Methanol		E	0,25		
Samsung Advanced Institute of Technology, Samsung Electronics	Methanol	mtS	E	0,028		
Smart Fuel Cell	Methanol	mtS	M	0,025– 0,250		0,23
Toshiba	Methanol	mtS	E	0,012– 0,02		
Vetrix	Methanol	mtS	E	0,8		
<b>MCFC</b>						
FuelCell Energy	Erdgas,Biogas, Biodiesel, Propan	KWK		300, 1400, 2800	300, 1400, 2800	0,47
MTU onsite energy	Erdgas, Biogas		I	345		
Posco Power, FCE	Erdgas, Biogas	KWK		350, 1400, 2800		

Tabelle A.1: Gesamtübersicht Stand der Entwicklung

Anwendung: mtS: mob., tragb. Stromerzeugung, APU: Bordstromversorgung,  
FA: Fahrzeugantrieb, dsS: dez., stat. Stromerzeugung, KWK: Kraft-Wärme-  
Kopplung;

Status: F Forschung, E Entwicklung, M Marktverfügbarkeit, I Isolvenz

## A.2 Ergänzungen zur thermodynamischen Analyse

### A.2.1 Beispielberechnung idealer elektrischer Wirkungsgrad

Die Berechnung des idealen elektrischen Wirkungsgrades wird hier beispielhaft am Brennstoff Biogas für Reforming bei  $\vartheta_{ref} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\lambda_{ref} = 0,1$  durchgeführt. Zunächst wird mit Hilfe von FactSage das thermodynamische Gleichgewicht bei  $\vartheta_{ref} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  und damit die Reformatzusammensetzung berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.2 dargestellt.

H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
0,3756	0,3746	0,0418	0,0458	0,2100

Tabelle A.2: Mit FactSage berechnete Stoffmengenanteile  $x''_{ref,i} = x'_{an,i}$  von Biogasreformat bei  $\vartheta_{ref} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $\lambda_{ref} = 0,1$

Die Berechnung der Nernstschen Spannung soll hier über die H<sub>2</sub>-Oxidation erfolgen. Unter Verwendung der in Abschnitt 6.1.5.1 aufgeführten Berechnungsvorschriften können die

Gleichgewichtsstoffmengenanteile im elektrochemischen Reaktor für verschiedene Brenngasausnutzungen  $X_{br}$  berechnet werden. Die bei den zugrunde gelegten Bedingungen im elektrochemischen Reaktor ( $\vartheta_{ec} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\lambda_{ec} = 3$ ) für die Berechnung benötigten Werte für die Freie Standardreaktionsenthalpie und die Gleichgewichtskonstante der Wassergas-Shift-Reaktion sind in Tabelle A.3 dargestellt.

$$\frac{\Delta_r g_{H_2-Ox}^0}{-188.548 \text{ J/mol}} \quad K_{wgs} \quad 1,09871$$

Tabelle A.3: Werte der für die Berechnung benötigten Größen  $\Delta_r g_{H_2-Ox}^0$  und  $K_{wgs}$

Tabelle A.4 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen. In Abhängigkeit vom Brenngasumsatz sind die Stoffmengenanteile, die resultierende Nernstsche Spannung, die unter Verwendung der Software OriginPro 8.1G SR1 numerisch integrierten Spannungen und die daraus resultierenden Wirkungsgrade (der Zusatz BR steht für Brenngasreihenschaltung) dargestellt. Interpretationen der Ergebnisse sind in Abschnitt 6.3 zu finden. Die in jedem Abschnitt abgebildeten Diagramme des Wirkungsgrades basieren bei Variation eines der Parameter Brenngasausnutzung  $X_{br}$ , Brennstoff  $br$ , Rezirkulationsverhältnis  $R$  und Brenngasreihenschaltung auf jeweils 1600–1900 tabellenkalkulatorischen und, im Falle der Spannungsintegration, numerischen Einzelrechnungen. Die Rechnungen wurden stets mit mindestens zwölf signifikanten Stellen durchgeführt.

$X_{br}$	$x_{H_2}^*$	$x_{CO}^*$	$x_{H_2O}^*$	$x_{CO_2}^*$	$x_{O_2}^*$	$U^*/V$	$\bar{U}/V$	$\eta_{el,id}$	$\eta_{el,id,BR}$
0	0,3756	0,3746	0,0418	0,0458	0,2100	1,0422	1,0422	0,000	0,000
0,05	0,3576	0,3551	0,0598	0,0653	0,2072	1,0231	1,0326	0,044	0,045
0,1	0,3395	0,3357	0,0779	0,0847	0,2044	1,0081	1,0241	0,087	0,089
0,2	0,3030	0,2971	0,1144	0,1233	0,1988	0,9845	1,0102	0,170	0,175
0,3	0,2662	0,2589	0,1512	0,1615	0,1931	0,9649	0,9984	0,251	0,259
0,4	0,2292	0,2210	0,1882	0,1994	0,1872	0,9471	0,9878	0,328	0,342
0,5	0,1918	0,1833	0,2256	0,2371	0,1813	0,9298	0,0978	0,402	0,042
0,6	0,1540	0,1460	0,2634	0,2744	0,1754	0,9117	0,9684	0,473	0,503
0,7	0,1160	0,1091	0,3014	0,3113	0,1693	0,8916	0,9589	0,540	0,581
0,8	0,0776	0,0724	0,3398	0,3480	0,1631	0,8666	0,9489	0,600	0,657
0,9	0,0390	0,0360	0,3784	0,3844	0,1569	0,8289	0,9376	0,646	0,730
0,95	0,0195	0,0180	0,3979	0,4024	0,1537	0,7941	0,9310	0,653	0,766
0,999	0,0004	0,0004	0,4170	0,4200	0,1506	0,6107	0,9198	0,528	0,795

Tabelle A.4: Gleichgewichtsstoffmengenanteile  $x_i^*$ , Nernstsche Spannungen  $U^*$ ,  $\bar{U}$  und Wirkungsgrad  $\eta_{el,id}$

A.2.2 Ergänzende Abbildungen zur thermodynamischen Analyse

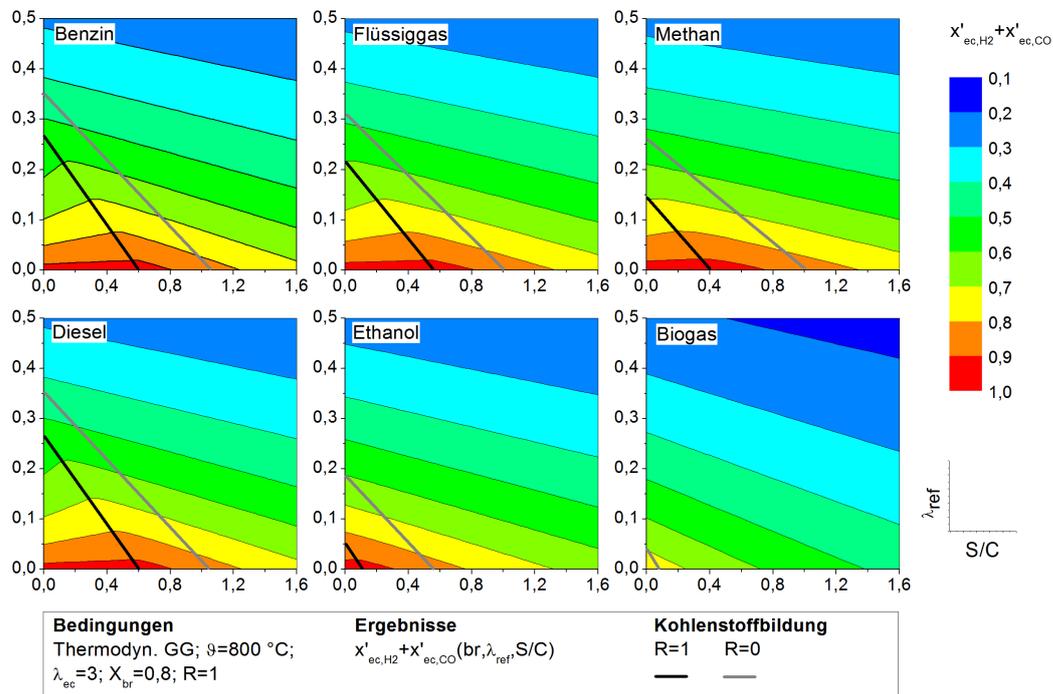


Abbildung A.1: Kumulierte Stoffmengenanteile von H<sub>2</sub> und CO im Reformat bei  $\vartheta = 800\text{ °C}$  mit  $X_{br} = 0,8$ ,  $R = 1$

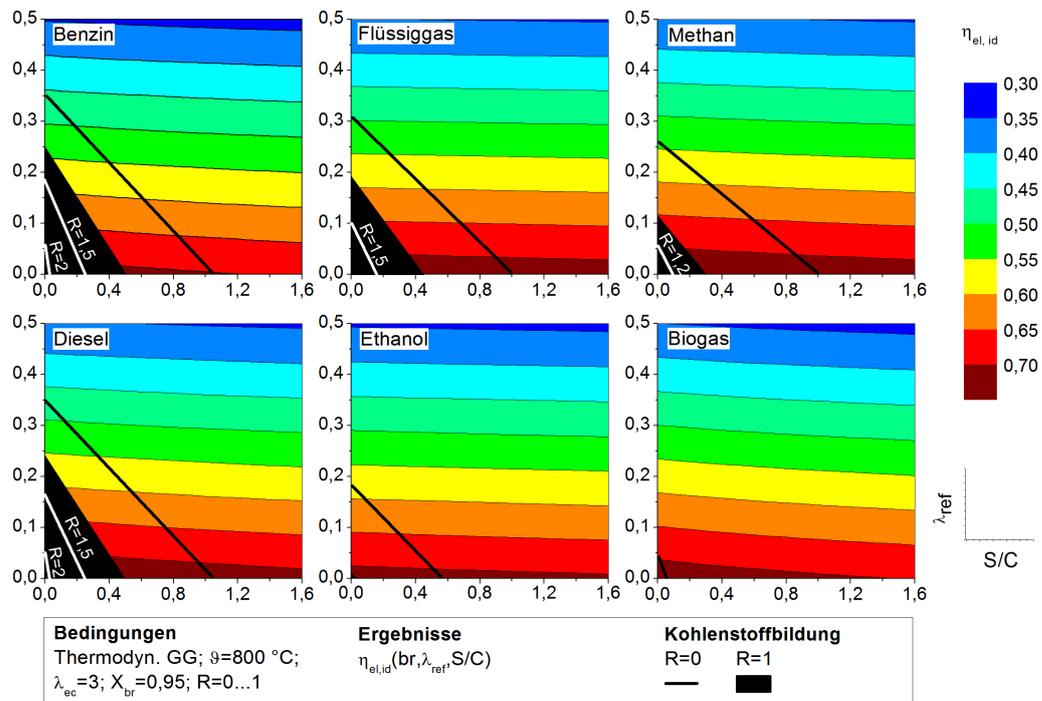


Abbildung A.2: Idealer el. Wirkungsgrad bei  $\vartheta = 800\text{ °C}$  mit  $X_{br} = 0,95$ ,  $R = 0 \dots 1$ , kBR

## A.2 Ergänzungen zur thermodynamischen Analyse

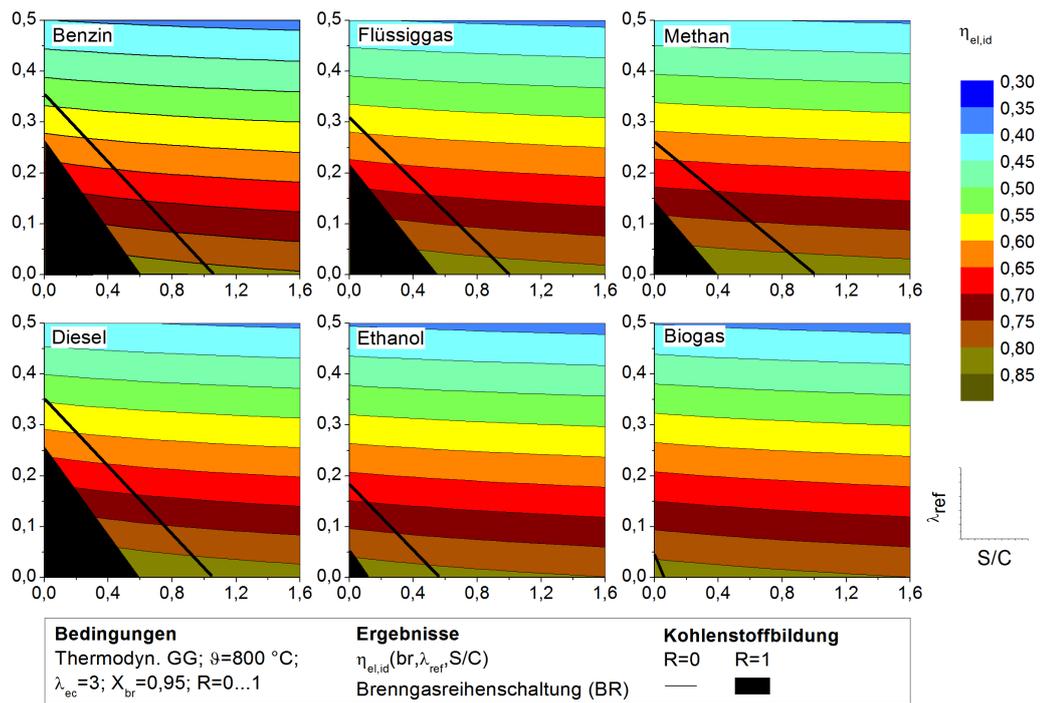


Abbildung A.3: Idealer el. Wirkungsgrad bei  $\vartheta = 800\text{ °C}$  mit  $X_{br} = 0,95$ ,  $R = 1$ , BR

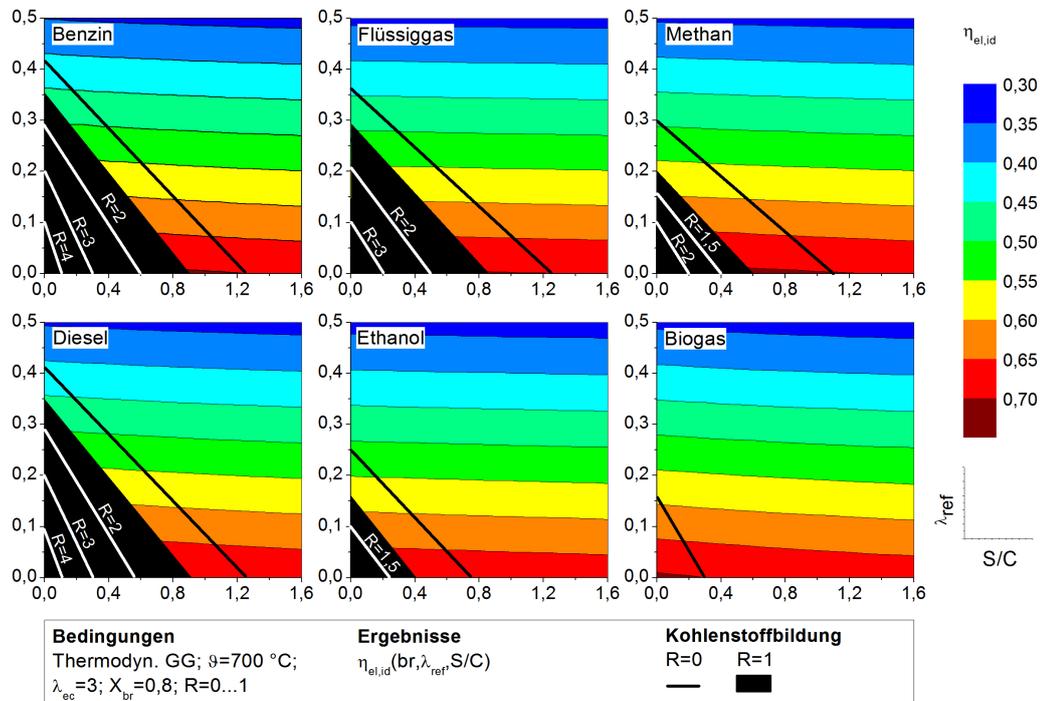


Abbildung A.4: Idealer el. Wirkungsgrad bei  $\vartheta = 700\text{ °C}$  mit  $X_{br} = 0,8$ ,  $R = 1$ , kBR

# A Anhang

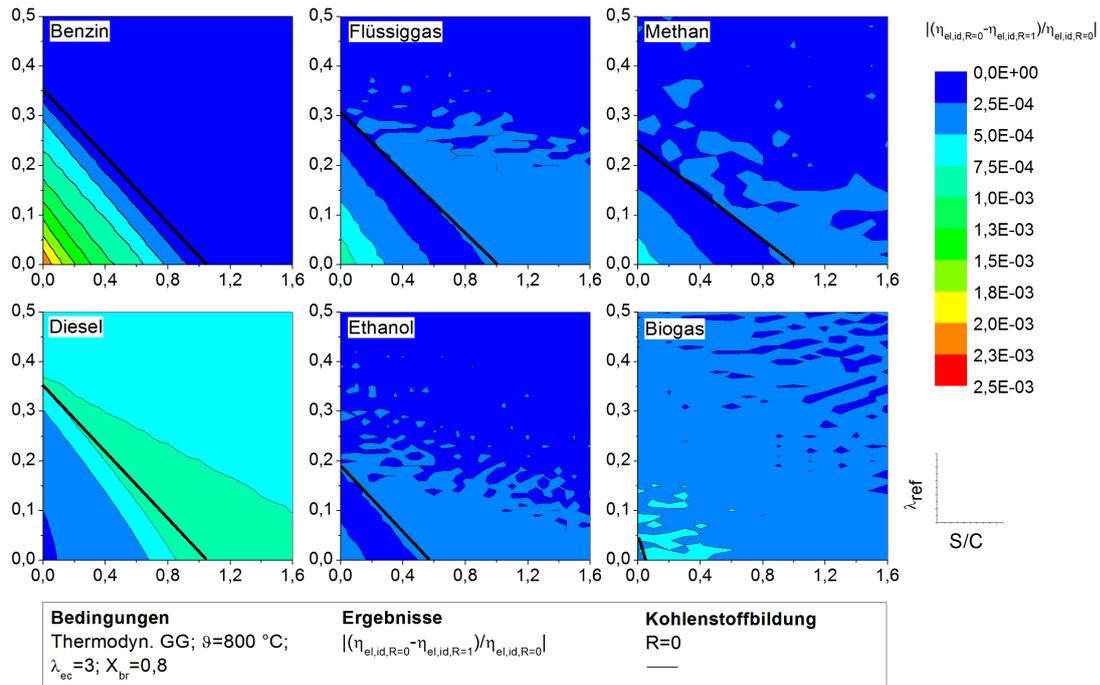


Abbildung A.5: Relativer Unterschied  $\eta_{el,id}(R=0)$  und  $\eta_{el,id}(R=1)$  bei  $\vartheta = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $X_{br} = 0,8$ , kBR

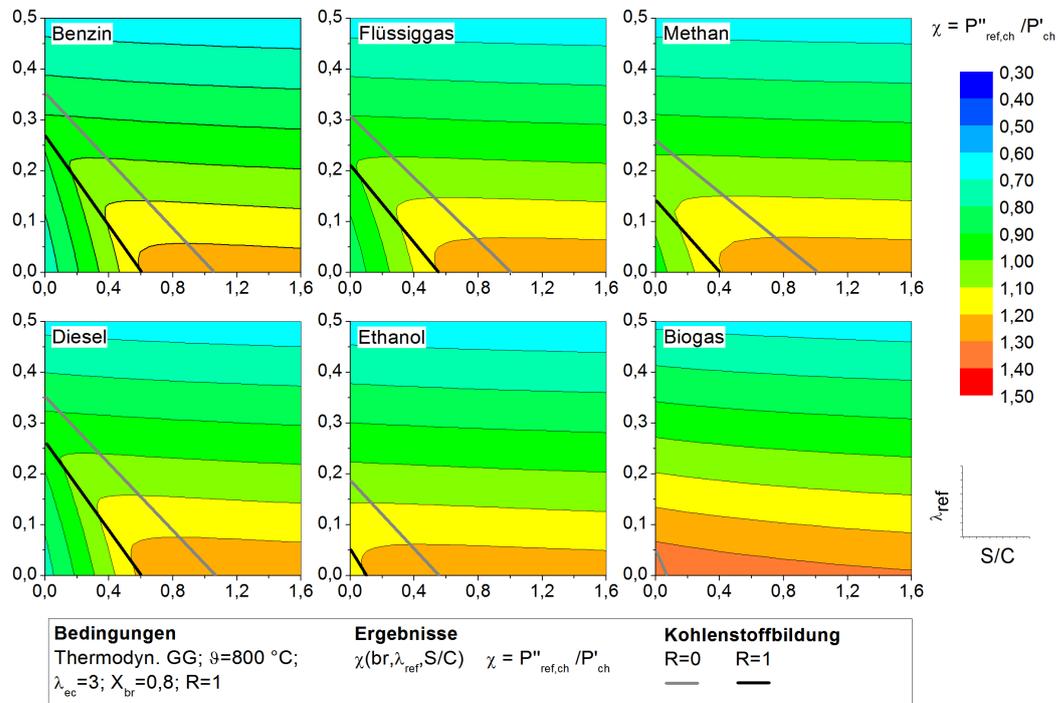


Abbildung A.6: Verhältnis der chemischen Leistungen am Reformier bei  $\vartheta = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $X_{br} = 0,8$ ,  $R = 1$

## A.2 Ergänzungen zur thermodynamischen Analyse

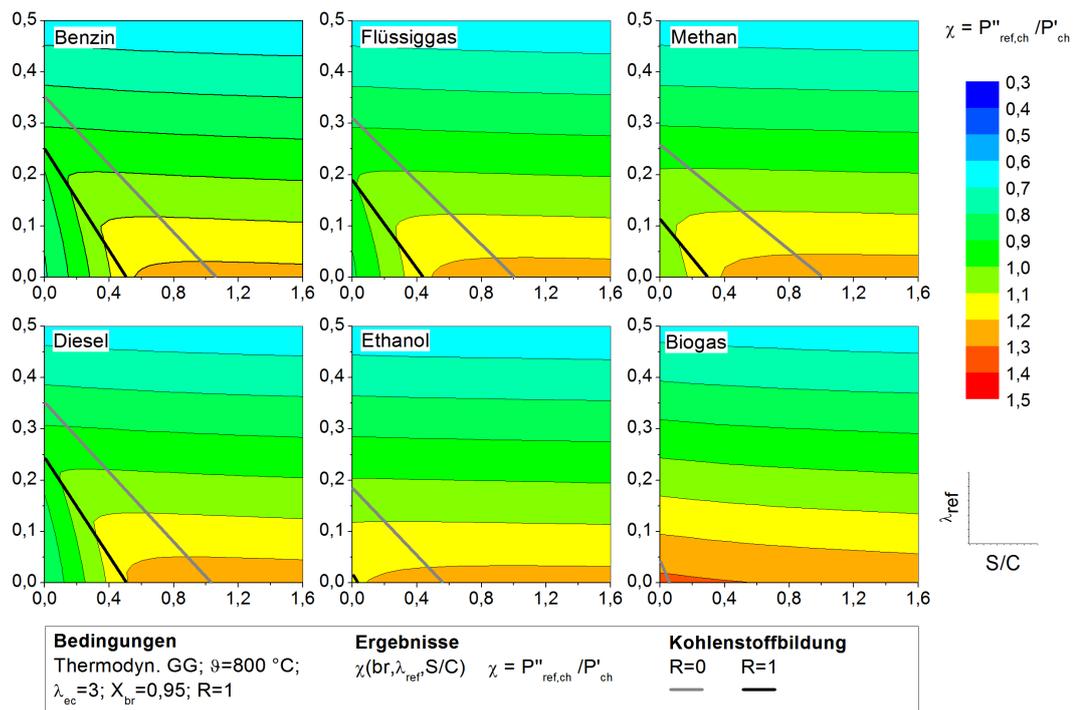


Abbildung A.7: Verhältnis der chemischen Leistungen am Reformier bei  $\vartheta = 800\text{ °C}$  mit  $X_{br} = 0,95$ ,  $R = 1$

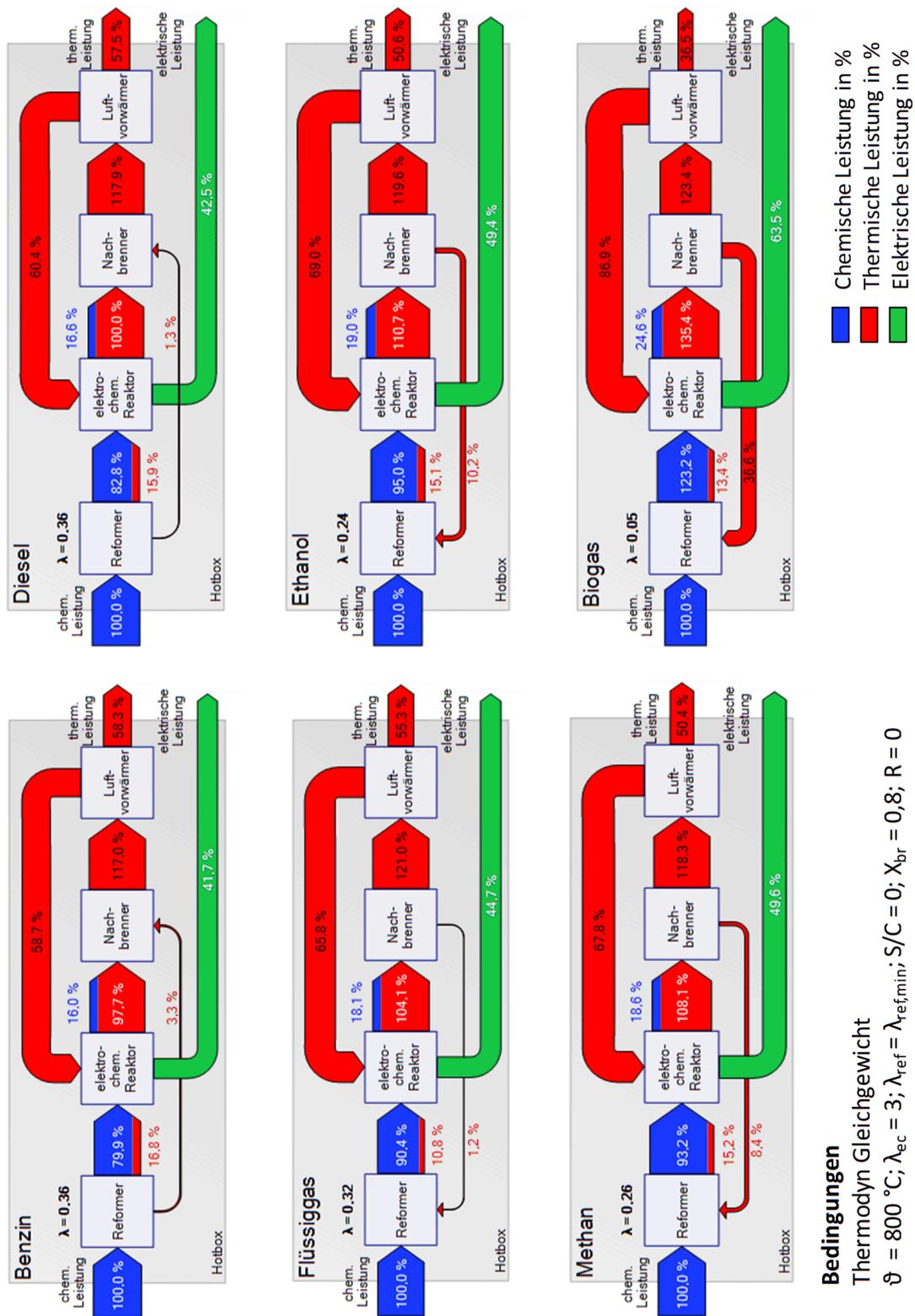


Abbildung A.8: Systemenergieflussdiagramme für Partielle Oxidation bei  $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $X_{br} = 0,8$ ,  $R = 0$ , kBR

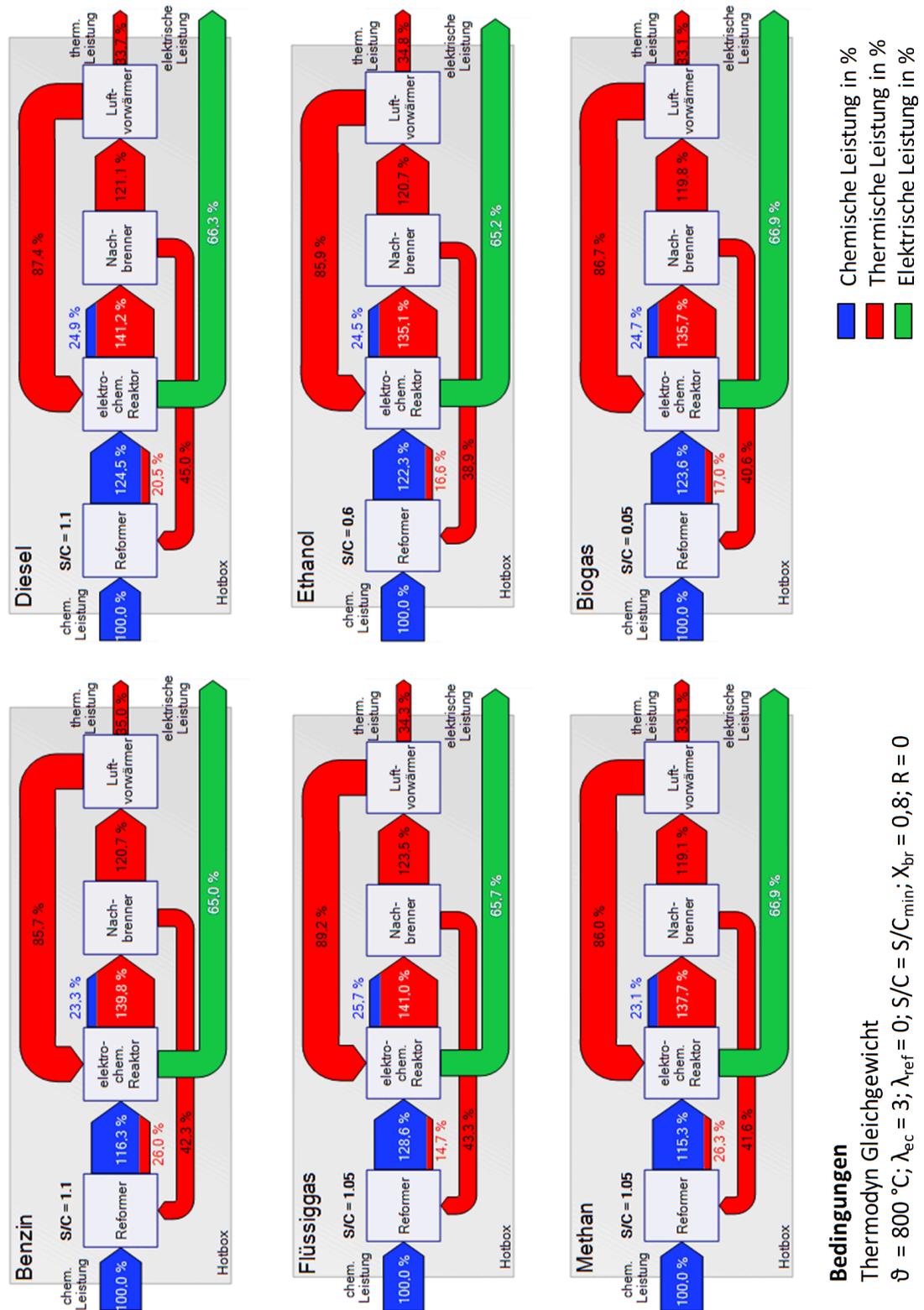


Abbildung A.9: Systemenergieflussdiagramme für Steam-Reforming bei  $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $X_{br} = 0,8$ ,  $R = 0$ , kBR

## A.3 Ergänzungen zu den experimentellen Untersuchungen

### A.3.1 Beschreibung der Anlagenperipherien Biogas v1 und Biogas v2

Die folgend aufgeführten Komponenten wurden für beide Systementwürfe genutzt. Solche Komponenten, die nur in der ersten, aber nicht in der zweiten Systemgeneration verwendet wurden, sind in Abschnitt A.3.3 angegeben. Solche Komponenten, die nur in der zweiten, aber nicht in der ersten Systemgeneration verwendet wurden, sind in Abschnitt A.3.9 angegeben.

**Temperatursensoren** Für die Temperaturmessungen werden Mantelthermoelemente verwendet. Bei Thermoelementen wird an den freien Enden der beiden miteinander verbundenen Leiter, die aus unterschiedlichen Materialien bestehen müssen, bei einer Temperaturdifferenz entlang der Leiter aufgrund des Seebeck-Effekts eine elektrische Spannung erzeugt. Die Verbindungsstelle und die freien Enden müssen somit unterschiedliche Temperaturen aufweisen. Die Thermoelementpaarungen werden von einem Mantelrohr aus auf die jeweiligen Einsatzbereiche abgestimmten Materialien (i.d.R. hochtemperaturbeständige Eisen- oder Nickelbasislegierungen) umhüllt. Isolierend getrennt werden Mantel und Thermoelementpaarungen durch dicht gepresstes Magnesiumoxid (MgO). Die hier verwendeten Thermoelementpaarungen sind vom Typ N (NiCrSi-NiSi, Grenzabweichung<sup>13</sup> nach DIN IEC 584-2:  $\Delta\vartheta = \pm 2,5 \text{ K}$  oder  $\Delta\vartheta = \pm(0,00375 |\vartheta|) \text{ K}$ , Messbereich  $\vartheta = -40 \dots 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und für Messstellen mit höheren Temperaturen vom Typ S (PtRh-Pt, Grenzabweichung nach DIN IEC 584-2:  $\Delta\vartheta = \pm 1 \text{ K}$  oder  $\Delta\vartheta = \pm(0,00125 |\vartheta|) \text{ K}$ , Messbereich  $\vartheta = 0 \dots 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Für die zweite Systemgeneration mussten keine Thermoelemente vom Typ S verwendet werden. Hinzu kommen noch die Grenzabweichungen der Ausgleichsleitungen in Höhe von  $\Delta\vartheta = \pm 2,5 \text{ K}$ , mit denen die Thermoelemente an die Messwerterfassung angeschlossen sind [B+B].

**Drucksensoren** Die verwendeten Drucksensoren erfassen Differenzdrücke piezoresistiv. Sie enthalten einen Dehnungsmessstreifen und werden überwiegend aus Silizium hergestellt. Kommt es zu einer Krafteinwirkung, ändert sich der Widerstand der Dehnungsmesswiderstände (wegen der Längenänderung der Dehnungsmessstreifen) und damit die gemessene Spannung. Die Grenzabweichung wird mit  $\Delta p = \pm 1,5 \% \text{ vMB}$  angeführt [Kalinsky].

**Ventile** Die in den Versuchen verwendeten Ventile sind entweder Absperrventile oder Ventile, die mit einer Volumenstrommessung gekoppelt sind. Die für die Fehlerbetrachtung relevanten Angaben sind daher bei den Volumenstromsensoren zu finden.

---

<sup>13</sup>Die zulässigen Grenzabweichungen sind in Grad Celsius sowie in Prozent angegeben. Es gilt der jeweils höhere Wert.

**Volumenstromsensoren** Massendurchflussregler (engl.: mass flow controller, MFC) sind integrierte Systeme, die aus den Komponenten Durchflusssensor, Stellglied (Proportionalventil) und Regelelektronik bestehen. Mit ihnen können Massendurchflüsse von Gasen unabhängig von Störeinflüssen (wie z.B. Druck- und Temperaturschwankungen) konstant gehalten oder einem vorgegebenen Sollwertprofil nachgeführt werden.

Es werden thermische Massendurchflusssensoren (Hauptausführungsvariante von MFCs) verwendet. Dabei sind zwei direkt im Medienstrom befindliche Widerstände mit präzise spezifiziertem Temperaturkoeffizienten sowie drei außerhalb der Strömung befindliche Widerstände zu einer Brücke verschaltet. Der erste Widerstand im Medienstrom misst die Fluidtemperatur, der zweite, niederohmigere Widerstand wird stets gerade soweit aufgeheizt, dass er auf einer festen, vorgegebenen Übertemperatur zur Fluidtemperatur gehalten wird. Der dazu jeweils erforderliche Heizstrom ist ein Maß für die Wärmeabfuhr durch das strömende Gas und stellt die primäre Messgröße dar. Der Sensor misst also den Wärmekapazitätsstrom des Gases, was die Kalibrierung auf die jeweilige Gasart dringend notwendig macht. Die Regelelektronik vergleicht Soll- und Istwert und errechnet das Stellsignal für das Proportionalventil.

Die Grenzabweichung der verwendeten Geräte beträgt  $\Delta\dot{V}_n = \pm 1,5 \%$  *vMW* bzw.  $\Delta\dot{V}_n = \pm 0,3 \%$  *vMB*. Es gilt der jeweils höhere Wert [Bürkert]. Für die Reformerversuche werden teilweise, für die Startbrennerversuche ausschließlich MFCs eines anderen Herstellers verwendet. Die Grenzabweichung dieser Geräte beträgt  $\Delta\dot{V}_n = \pm 0,8 \%$  *vMW* bzw.  $\Delta\dot{V}_n = \pm 0,2 \%$  *vMB*. Beide Werte sind zu kumulieren [Bronkhorst].

**Gassensoren** Die meisten Messungen konnten ohne Gassensoren durchgeführt werden, da die Eintrittsgase aus Druckgasflaschen mit MFCs dosiert wurden. Nur der Betrieb mit fermentativ erzeugtem Biogas erforderte eine Eingangsgasanalytik, da der Methangehalt des Brenngases  $x'_{br,CH_4}$  zur Regelung der chemischen Leistungen  $P'_{ch}$ , der Sauerstoffgehalt des Brenngases  $x'_{br,O_2}$  zur Regelung der Luftzahlen  $\lambda$  und der Schwefelwasserstoffgehalt zur Prüfung einer ggf. angezeigten Abschaltung erforderlich sind. Auch die Abgasanalytik wurde nicht permanent, sondern nur zeitweise eingesetzt.

Gasart	Messbereich / $x_i$	Grenzabweichung	Messverfahren
CH <sub>4</sub>	0 ... 1	$\pm 2 \%$ <i>vMB</i>	nichtdispersiv Infrarot
CO <sub>2</sub>	0 ... 1	$\pm 2 \%$ <i>vMB</i>	nichtdispersiv Infrarot
O <sub>2</sub>	0 ... 0,25	$\pm 2 \%$ <i>vMB</i>	paramagnetisch
H <sub>2</sub> S	0 ... 1000 ppm	$\pm 5 \%$ <i>vMB</i>	elektrochemisch

Tabelle A.5: Biogas v1&2: Messtechnische Eigenschaften der Biogas-Eintrittsanalytik [Pronova]

<b>Gasart</b>	<b>Messbereich / <math>x_i</math></b>	<b>Grenzabweichung</b>	<b>Messverfahren</b>
CH <sub>4</sub>	0 ... 0,05	±2 % <i>vMW</i>	nichtdispersiv Infrarot
CO	0 ... 0,25	±5 % <i>vMW</i>	nichtdispersiv Infrarot
CO	0 ... 10.000 <i>ppm</i>	±40 <i>ppm</i>	nichtdispersiv Infrarot
CO <sub>2</sub>	0 ... 0,40	±5 % <i>vMW</i>	elektrochemisch
O <sub>2</sub>	0 ... 0,21	±0,002	elektrochemisch

Tabelle A.6: Biogas v1&2: Messtechnische Eigenschaften der Abgasanalytik [MRU]

**Elektrische Energiewandler** Um die System- und vor allem die Regelkomplexität der Forschungsanlage zu begrenzen, wird die bereitgestellte elektrische Energie durch steuerbare elektrische Widerstände (sog. elektronische Lasten) in thermische Energie gewandelt. Den durch Einspeisung in das Niederspannungsnetz auftretenden Besonderheiten (z.B. netzbedingtes kurzzeitiges Rückeinspeiseverbot) muss somit nicht Rechnung getragen werden. Die Grenzabweichung der elektronischen Lasten ist mit  $\Delta I = \pm 0,2 \%$  *vMW* angegeben.

### A.3.2 Auslegungsdaten Biogas v1

Auf den folgenden zwei Seiten befinden sich die Auslegungsdaten der ersten Systemgeneration. Seite A17 zeigt die stationäre Prozessauslegung, Seite A18 das Rohrleitungs- und Instrumentierungsfließbild.

### Roßwein-SOFC: überschlägige Systemauslegung

(benötigt prop.xia & Solver)

N\_Stack = 2  
N\_Cell = 40  
A\_Cell = 81  
R\_ext. = 1,158

je Stack  
cm<sup>2</sup>  
Ω

U\_Cell = 0,67  
U\_Stack = 26,8  
j = 285,4  
I\_Stack = 23,1

V  
V  
mA/cm<sup>2</sup>  
A

Grün: FactSage-Input/Output  
Violett: Solver-VZ  
Blau: Prozessparameter / StackoScope

Projekt: 148423  
Bearbeiter: MHed  
Datum: 30.07.2007

Biogas		CPO		vor Stack		nach Stack		Nachbrenner		LuVo		WÜ1		WÜ2		Abgas		
Vorgaben und Randbedingungen	CH4 [x] = 0,55 H2S [ppm] = 200 BG [kW] = 4 Hu [kJ/mol] = 432,4	Δn = 1,4594 LMB_CPO = 0,18 SIC = 0,03	n Air/Fuel = 4,609276039 LMB_Stack = 3,0665 A [mol/s] = 0,012958 K [mol/s] = 0,059726	FU = 0,586 η_DC = 0,313 A [mol/s] = 0,0119 K [mol/s] = 0,0526	LMB_NB = 1,583219336 η_WÜ = 0,75 dT [K] = 350	KAG-Split = 1 η_WÜ = 0,9												
Solver-ZZ/NB																		0,00E+00

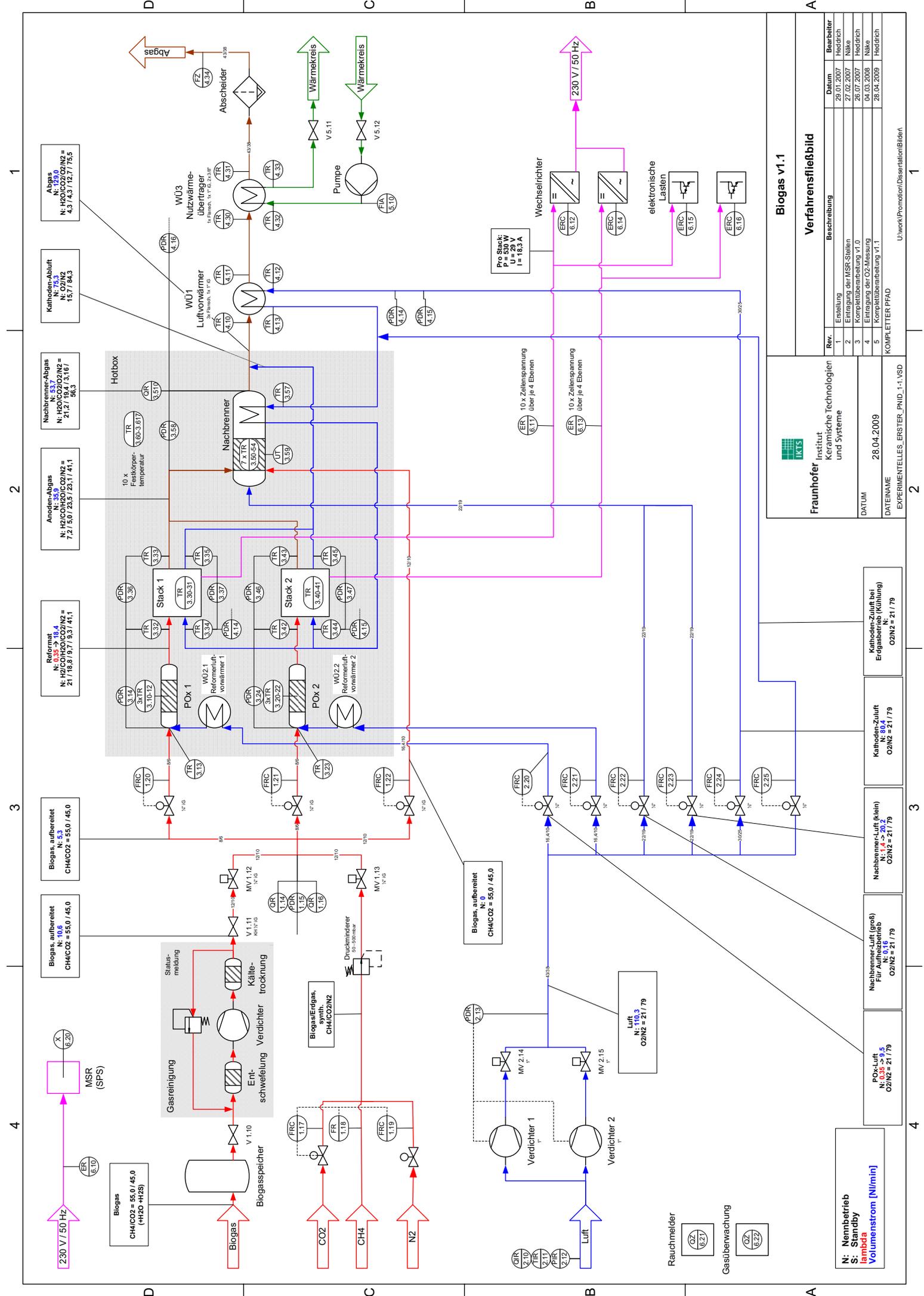
Label	F1 Biogas feucht	F2 Biogas trocken	F3 Brenngas	F4 Gemisch	F5 Reformat	L5 Stack-Luft	F6 Anoden-abgas	L6 Kathoden-abgas	F7 Gemisch	F8 adiabate Verbr.	F9 NB" (Abgas)	F10 Gemisch	F11 LuVo" (Abgas)	F12 WÜ1" (Abgas)	F13 WÜ2" (Abgas)	F14 System-abgas
P	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325
T	25	25	25	400	800	750	850	850	517	1364	965	887	412	85	85	85
VN	13,54	13,27	13,27	26,02	38,01	175,22	34,96	154,17	65,80	61,75	61,75	215,92	215,92	215,92	0,00	215,92
V	13,54	13,27	13,27	58,85	136,96	601,88	132,16	581,34	174,73	340,22	287,14	841,70	496,82	259,54	0,00	259,54
H	-2,02	-1,98	-1,98	-1,76	-1,11	2,69	-3,38	2,71	-3,48	-3,48	-4,19	-1,48	-3,87	-5,37	0,00	-5,37

n_ges	x_i	n_ges	x_i	n_ges	x_i	n_ges	x_i	n_ges	x_i	n_ges	x_i	n_ges	x_i	n_ges	x_i	n_ges	x_i	
141	0,5389	122	0,4409	101	0	101	0	101	0	101	0	101	0	101	0	101	0	
122	0,4409	101	0	101	0	101	0	101	0	101	0	101	0	101	0	101	0	
101	0	101	0	101	0	101	0	101	0	101	0	101	0	101	0	101	0	
121	0	101	0	101	0	101	0	101	0	101	0	101	0	101	0	101	0	
161	0,02	0,00	0,0000	0,0082	0,0562	0,21	0,2750	0,1740	0,1557	0,2308	0,0378	0,0661	0,0661	0,1350	0,1740	0,1350	0,0661	
102	0	0	0	0,1011	0	0,79	0,2609	0,8260	0,0963	0,0378	0,0378	0,1350	0,1350	0,1350	0,1740	0,1350	0,0661	
103	0	0	0	0,3802	0,2615	0,79	0,2609	0,8260	0,5011	0,5336	0,5336	0,7423	0,7423	0,7423	0,8260	0,7423	0,7423	
162	0,0002	0,0002	0,0002	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Σ	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Label	L1 CPO-Luft	L2 NB-Luft	L3 LuVo' (Zuluft)	L4 NB' (Zuluft)	Label	W1 Kühlwasser	W2 Kühlwasser
P	101325	101325	101325	101325	P	101325	101325
T	25	25	25	615	T'	55	55
					T''	75	75
VN	12,75	30,84	175,22	175,22	V	1,042	0,000
V	12,75	30,84	175,22	522,20	h'	-283,6	-283,6
H	-0,04	-0,10	0,00	2,15	h''	-282,1	-282,1

Bilanz	Leistungen [kW]	Wirkungsgrade, Stromkennziffer
P_DC =	1,238	η_DC = 0,309
P_AC =	1,114	η_INV = 0,900
P_BOP =	0,500	η_MECH = 0,551
P_net =	0,614	η_el = 0,154
Q =	1,428	η_th = 0,357
B =	4,000	η_ges = 0,511
		σ = 0,430

n_ges	x_i	n_ges	x_i
31,3	0,0168	3409,3	0,0
161	0,0168	201	1
102	0,2065	1,0000	1,0000
103	0,7767	Σ	1,0000
Σ	1,0000		



**Biogas v1.1**

**Verfahrensfließbild**

Rev.	Beschreibung	Datum	Bearbeiter
1	Erstellung	29.01.2007	Hedrich
2	Ertragung der MSR-Stellen	27.02.2007	Nike
3	Kompetitüberarbeitung v1.0	26.07.2007	Hedrich
4	Ertragung der O <sub>2</sub> -Messung	04.03.2008	Nike
5	Kompetitüberarbeitung v1.1	28.04.2009	Hedrich

DATEINAME: 28.04.2009  
 EXPERIMENTELLES\_ERSTER\_PND\_1-1\_VSD

**Fraunhofer** Institut Keramische Technologien und Systeme

**IKTS**

**N: Nennbetrieb**  
**S: Standby**  
**lamdba**  
**Volumenstrom [Nl/min]**

**POx-Luft**  
 N: 0.16  
 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 21 / 79

**Nachbrenner-Luft (klein) für Aufheizbetrieb**  
 N: 0.27  
 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 21 / 79

**Kathoden-Zuluft Erdgasbetrieb (Kühlung)**  
 N: 0.04  
 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 21 / 79

1  
2  
3  
4

D  
C  
B  
A

### A.3.3 Beschreibung der Anlagenperipherie Biogas v1

**Pumpen und Gebläse** Zwei Seitenkanalverdichter vom Typ Variair Speedflow 1.50/1 (einer davon redundant) mit Frequenzumformer dienen der Prozessluftzuführung. Über die Vorgabe des Luftvordrucks im Bereich  $p = 0 \dots 230 \text{ mbar}$  wird die Wellenleistung automatisch so geregelt, dass der eingestellte Luftvordruck konstant bleibt. Die maximale Fördermenge beträgt  $\dot{V}_{n,max} = 733 \text{ l/min}$  (ohne Gegendruck). Der Luftvordruck wird mindestens so hoch gewählt, dass die MFCs ohne Fehler dosieren können. Dazu war im Nennbetrieb eine Vorgabe von  $p = 120 \text{ mbar}$  notwendig. Damit befand sich der Verdichter in einem Betriebspunkt mit  $P_{el} = 51 \%$  seiner Maximalleistung, was einer elektrischen Leistungsaufnahme von  $P_{el} = 120 \text{ W}$  entspricht [Becker].

**Automatisierung** Für die Automatisierung der Anlage wird eine SPS der Serie Simatic S7 der Firma Siemens verwendet [Siemens]. Die Steuerung wird im Handbetrieb vom Benutzer übernommen. Dabei können über eine grafische Bedienoberfläche Eingaben gemacht werden, welche die SPS am System umsetzt. Im Automatikbetrieb überwacht und regelt diese SPS das System. Deren elektrische Leistungsaufnahme beträgt im Automatikbetrieb  $P_{el} = 157 \text{ W}$ . Die für die Einzelspannungsmessung verwendeten Trennverstärker haben eine Grenzabweichung von  $\Delta U = \pm 0,05 \%$  vMB bzw.  $\Delta U = \pm 0,005 \text{ V}$  aufgrund des Messbereiches von  $U = 10 \text{ V}$ .

### A.3.4 Bilddokumentation Biogas v1

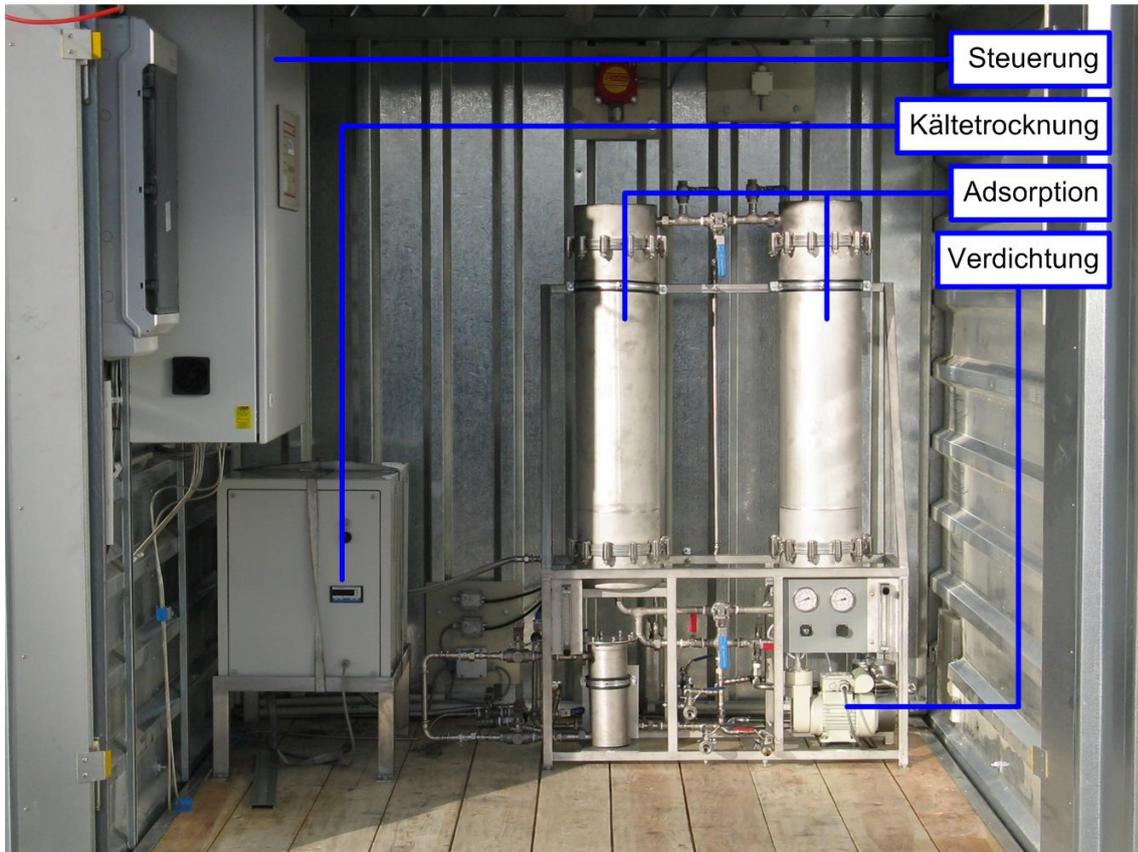


Abbildung A.10: Biogas v1.0: Gasaufbereitung für den Einsatz an der Biogasanlage

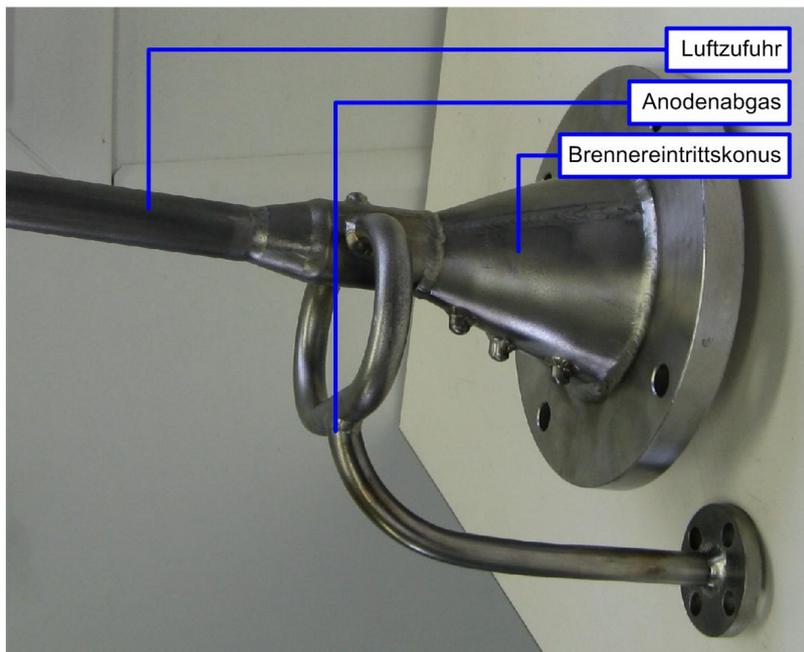


Abbildung A.11: Biogas v1.1: Einlasskonus Start- und Nachbrenner mit Gemischbildung

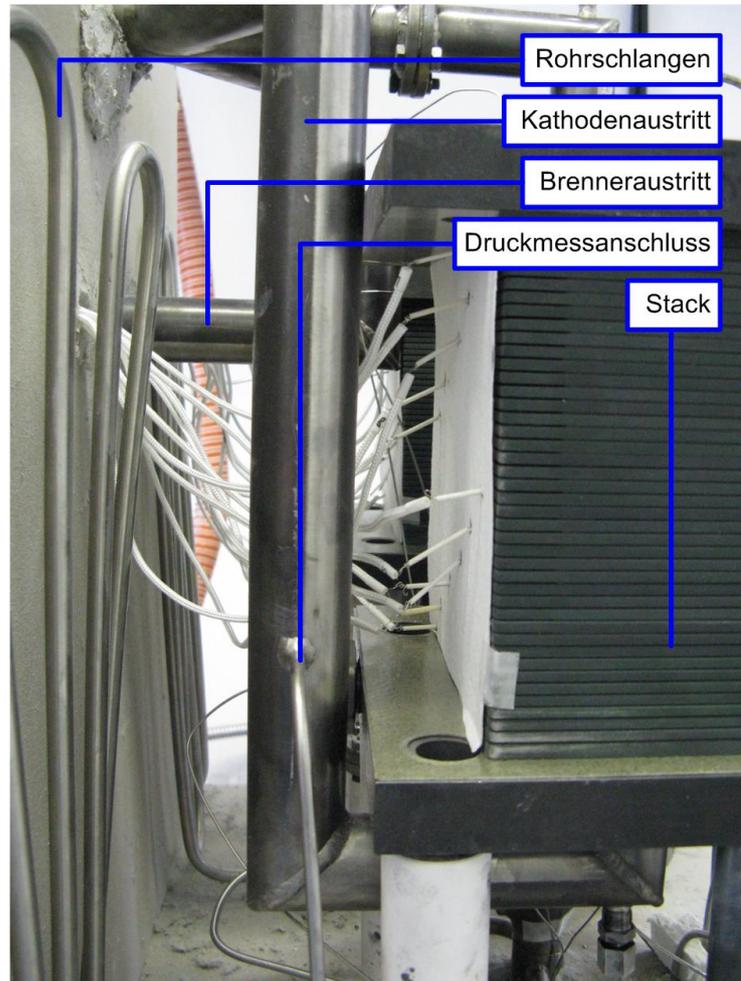


Abbildung A.12: Biogas v1.1: Innenansicht Systemhotbox Biogas v1.1



Abbildung A.13: Biogas v1.0: Schweißnaht am Start- und Nachbrenner

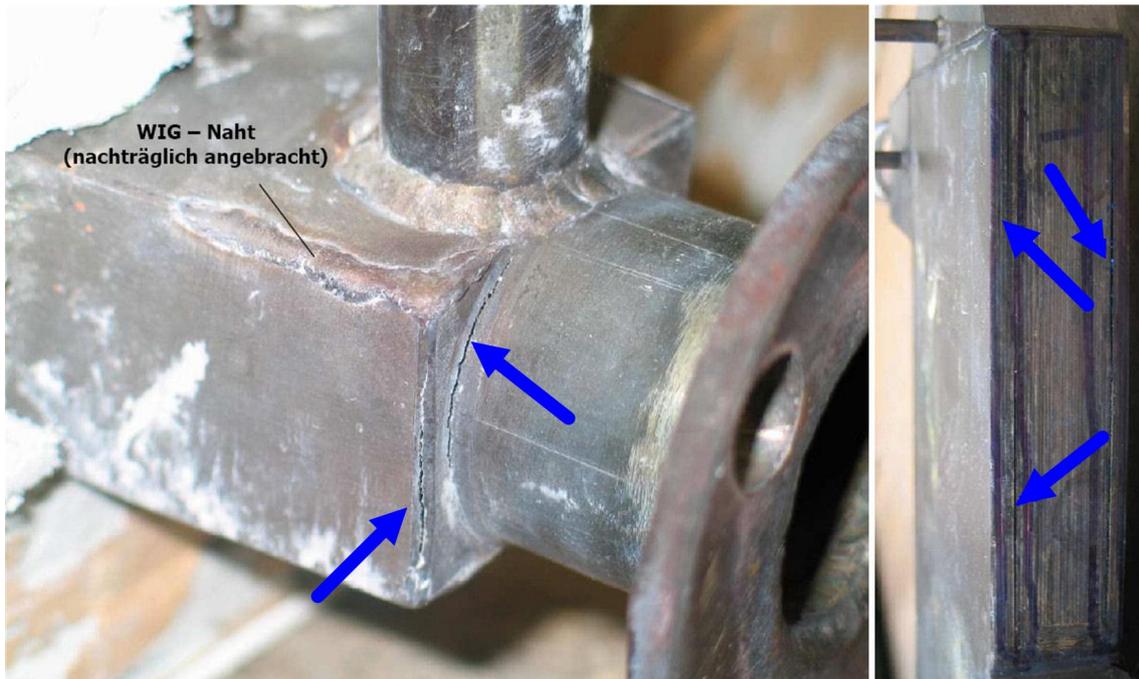


Abbildung A.14: Biogas v1.1: Schweißnahttrisse am Wärmeübertrager Kathodengasstrom



Abbildung A.15: Biogas v1.0: Laborcontainer bei der Aufstellung auf der Kläranlage Roßwein



Abbildung A.16: Biogas v1.0: Innenansicht Laborcontainer kurz vor Fertigstellung



Abbildung A.17: Biogas v1: Förderungshinweis

A.3.5 Dokumentation der Versuchsauswertung Biogas v1

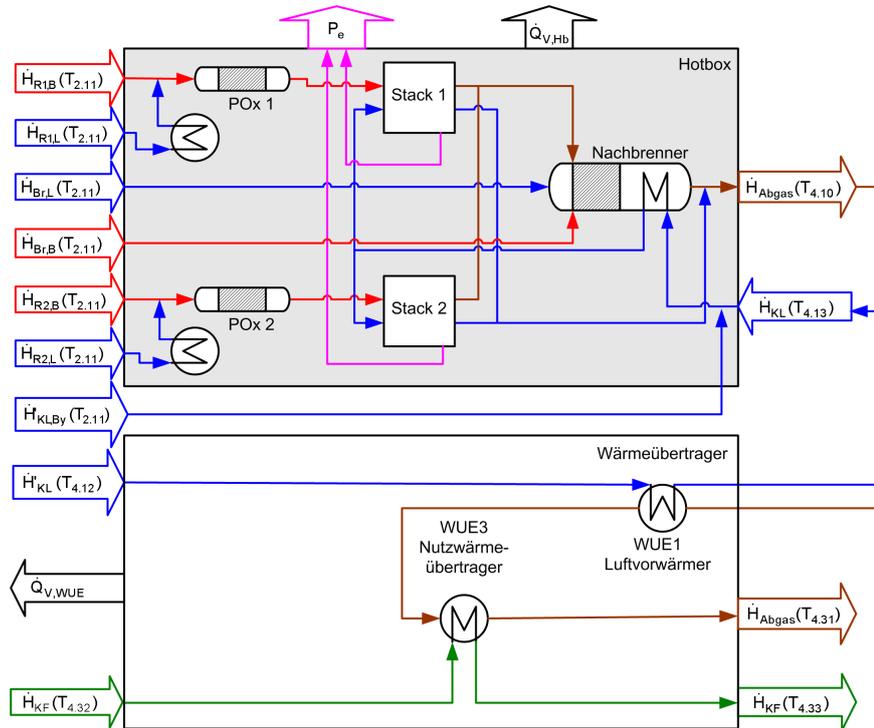


Abbildung A.18: Biogas v1.1: Darstellung der globalen Energiebilanz

Wärmeübertrager											
<b>Konstanten:</b>			<b>Messgrößen</b>				<b>(T 3.34+)</b>				
cp Ethylenglycol [kJ/kg/K]	2,4		<b>T 4.12 [°C]</b>	<b>T 4.13 [°C]</b>	<b>T 3.57 [°C]</b>	<b>T 3.44)</b>	<b>T 3.44)</b>				
cp H2O [kJ/kg/K]	4,187		38,8	611,4	716,9	832,05					
rho Etykenglycol [g/cm³]	1,125		311,95	884,55	990,05	1105,2					
rho H2O [g/cm³]	1		<b>T 4.10 [°C]</b>	<b>T 4.11 [°C]</b>	<b>T 4.30 [°C]</b>	<b>T 4.31 [°C]</b>					
Verhältnis Ethylenglycol zu Wasser in der Kühlflüssigkeit	0,33		792,8	194,9	202,5	31					
			1065,95	468,05	475,65	304,15					
			<b>V 5.10</b>	<b>T 4.32 [°C]</b>	<b>T 4.33 [°C]</b>						
			2,2	26,3	30,8						
				299,45	303,9						
<b>Kathodenluft</b>											
<b>Name</b>	<b>CMP</b>	<b>M [g/mol]</b>	<b>n' L St [mol/s]</b>	<b>n' L St By [mol/s]</b>	<b>H L St By (T 2.11) [W]</b>	<b>H L St (T 2.11) [W]</b>	<b>H L St (T 4.12) [W]</b>	<b>H L St (T 4.13) [W]</b>	<b>H L St (T 3.57) [W]</b>	<b>H L St (T 3.34/3.44) [W]</b>	
O2	102	32	0,01952982	0,0007907	0,01277198	0,32823271	7,92543266	365,396658	454,286537	536,398518	
N2	103	28,01	0,07346931	0,0175679	0,28139616	1,45820057	29,5339106	1302,57725	1924,12146	2269,37166	
			Summe	0,09299912	0,0183586	0,29416814	1,78643328	37,4593433	1667,97391	2378,40799	2805,77018
<b>Abgas gesamt</b>											
<b>Name</b>	<b>CMP</b>	<b>M [g/mol]</b>	<b>n Ab [mol/s]</b>	<b>H Ab (T 4.10) [W]</b>	<b>H Ab (T 4.11) [W]</b>	<b>H Ab (T 4.30) [W]</b>	<b>H Ab (T 4.31) [W]</b>	<b>H Ab (T 2.11) [W]</b>			
O2	102	32	0,01714369	428,811273	87,3603496	91,3752675	3,02319439	0,27691815			
N2	103	28,01	0,09210721	2176,20965	457,317359	477,951992	16,099954	1,47533947			
CO2	122	44,01	0,0074	-2638,2361	-2861,0593	-2858,598	-2910,408	-2911,9117			
H2O(v)	161	18,02	0,0074	-1576,8297	-1746,6174	-1744,6527	-1788,0797	-1789,4349			
			Summe	0,1240509	-1610,0448	-4062,9989	-4033,9234	-4679,3645	-4699,5944		
<b>Kühlflüssigkeit</b>	<b>H' KF (T 4.32) [W]</b>	<b>H'' KF (T 4.33) [W]</b>									
H=V*rho*cp*T	40530,2248	41132,5273									
				<b>Q Wü1, KL</b>	<b>1630,51457</b>		<b>Q Wü3, KF</b>	<b>602,302556</b>			
				<b>Q Wü1, V</b>	<b>822,439561</b>		<b>Q Wü3, V</b>	<b>43,1385416</b>			

Abbildung A.19: Biogas v1.1: Bilanzierung des Nennbetriebes – Wärmeübertrager



Stack 1				Stack 2			
<b>Konstanten:</b>		<b>Messgrößen</b>		<b>Konstanten:</b>		<b>Messgrößen</b>	
p N [Pa]	101325	V 2,24 ist [NI/min]	125,0695	p N [Pa]	101325	V 2,24 ist [NI/min]	125,0695
T N [K]	273,15	V 2,25 ist [NI/min]	5,063657	T N [K]	273,15	V 2,25 ist [NI/min]	5,063657
V N [m³/kmol]	22,4141	U S1 [V]	29,90648	V N [m³/kmol]	22,4141	U S2 [V]	30,3963
x O2 L [mol O2/mol ges]	0,21	T 3,32 [°C]	813,8	x O2 L [mol O2/mol ges]	0,21	T 3,42 [°C]	811,8
x N2 L [mol N2/mol ges]	0,79	T 3,33 [°C]	851,4	x N2 L [mol N2/mol ges]	0,79	T 3,43 [°C]	850,6
F [C/mol]	96485,3399	T 3,34 [°C]	833	F [C/mol]	96485,3399	T 3,44 [°C]	831,1
Anzahl Ebenen	40	T 3,35 [°C]	856,2	Anzahl Ebenen	40	T 3,45 [°C]	846,9
h <sub>0</sub> H2 [kJ/mol]	241,72						
h <sub>0</sub> CO [kJ/mol]	282,91						
<b>Vorgabegrößen</b>	<i>ist</i>			<b>Vorgabegrößen</b>	<i>ist</i>		
I S1 [A]	16,89722			I S2 [A]	16,72361		
FU [%]	64,6044942			FU [%]	63,3048565		
<i>Kathodenluft ein</i>				<i>Kathodenluft ein</i>			
<b>Name</b>	<b>n' K1</b>	<b>H' K1</b>		<b>Name</b>	<b>n' K1</b>	<b>H' K1</b>	
O2	32	0,01016026	268,540429	O2	32	0,01016026	267,858125
N2	28,01	0,03822192	954,001198	N2	28,01	0,03822192	951,587046
<b>Anodenabgas aus</b>	<b>Summe</b>	<b>1222,54241</b>	<b>1,39572423</b>	<b>Anodenabgas aus</b>	<b>Summe</b>	<b>1219,44517</b>	<b>1,39572423</b>
<b>Name</b>	<b>n'' A1</b>	<b>H'' A1 (T 3,33) [W]</b>	<b>m'' K1 [g/s]</b>	<b>Name</b>	<b>n'' A1</b>	<b>H'' A1 (T 3,43) [W]</b>	<b>m'' K1 [g/s]</b>
CO2	44,01	0,00275127	-971,95815	CO2	44,01	0,00273328	-965,72315
H2	2,016	0,00094873	23,2158377	H2	2,016	0,00096672	23,6324259
CO	28,01	0,00094873	-80,326231	CO	28,01	0,00096672	-81,875843
H2O(v)	18,02	0,00275127	-579,40698	H2O(v)	18,02	0,00273328	-575,71131
N2	28,01	0,0037	94,6179096	N2	28,01	0,0036	91,96461
<b>Kathodenluft aus</b>	<b>Summe</b>	<b>-1513,8576</b>	<b>0,30278495</b>	<b>Kathodenluft aus</b>	<b>Summe</b>	<b>-1507,7133</b>	<b>0,29940809</b>
<b>Name</b>	<b>n' K1</b>	<b>H' K1 (T 3,35) [W]</b>	<b>m' K1 [g/s]</b>	<b>Name</b>	<b>n' K1</b>	<b>H' K1 (T 3,45) [W]</b>	<b>m' K1 [g/s]</b>
O2	32	0,00840898	229,158212	O2	32	0,00842698	226,87269
N2	28,01	0,03822192	983,548486	N2	28,01	0,03822192	971,691412
<b>Kathodenluft ein</b>	<b>Summe</b>	<b>1212,7067</b>	<b>1,33968349</b>	<b>Kathodenluft ein</b>	<b>Summe</b>	<b>1198,5641</b>	<b>1,34025927</b>
<b>Q S1 [W]</b>		<b>371,72786</b>		<b>Q S1 [W]</b>		<b>370,416909</b>	
<b>H''th -H'th [W]</b>		<b>41,7062817</b>		<b>H''th -H'th [W]</b>		<b>30,5778567</b>	
<b>P e S1 [W]</b>		<b>505,336372</b>		<b>P e S1 [W]</b>		<b>508,336867</b>	
<b>Σ m i [g/s]</b>		<b>-7,005E-06</b>		<b>Σ m i [g/s]</b>		<b>-6,933E-06</b>	

Abbildung A.21: Biogas v1.1: Bilanzierung des Nennbetriebes – Stacks

Nachbrenner										
<b>Konstanten:</b>										
p N [Pa]	101325									
T N [K]	273,15									
V N [m <sup>3</sup> /kmol]	22,4141									
x O <sub>2</sub> L [mol O <sub>2</sub> /mol ges]	0,21									
x N <sub>2</sub> L [mol N <sub>2</sub> /mol ges]	0,79									
H im [J/mol]	802800									
<b>Vorgabegrößen</b>	<i>ist</i>									
λ Br	1,12									
P Br [kW]	0,01									
Anodenabgas ein										
<b>Name</b>	<b>CMP</b>	<b>M [g/mol]</b>	<b>n<sup>l</sup> Br [mol/s]</b>	<b>H<sup>l</sup> Br (T 3.33/T 3.43) [g/s]</b>	<b>m<sup>l</sup> Br [g/s]</b>					
CO <sub>2</sub>	122	44,01	0,00548455	-1937,6817	0,24137519					
H <sub>2</sub>	101	2,016	0,00191545	46,8484837	0,00386154					
CO	121	28,01	0,00191545	-162,20183	0,05365166					
H <sub>2</sub> O(v)	161	18,02	0,00548455	-1155,1186	0,09883165					
N <sub>2</sub>	103	28,01	0,0073	186,581182	0,204473					
			<b>Summe</b>	<b>-3021,5725</b>	<b>0,60219304</b>					
<b>Brenngas ein</b>										
<b>Name</b>	<b>CMP</b>	<b>M [g/mol]</b>	<b>n<sup>l</sup> Br [mol/s]</b>	<b>H<sup>l</sup> Br (T 2.11) [W]</b>	<b>m<sup>l</sup> Br [g/s]</b>					
CH <sub>4</sub>	141	16,04	1,0865E-05	-0,813283	0,00017427					
CO <sub>2</sub>	122	44,01	1,1094E-05	-4,3653549	0,00048823					
O <sub>2</sub>	102	32	0	0	0					
N <sub>2</sub>	103	28,01	-1,27E-08	-2,034E-07	-3,557E-07					
			<b>Summe</b>	<b>-5,1786382</b>	<b>0,00066215</b>					
<b>Brennerluft ein</b>										
<b>Name</b>	<b>CMP</b>	<b>M [g/mol]</b>	<b>n<sup>l</sup> L Br [mol/s]</b>	<b>H<sup>l</sup> L Br (T 2.11) [W]</b>	<b>m<sup>l</sup> L Br [g/s]</b>					
O <sub>2</sub>	102	32	0,00222317	0,03591043	0,07114156					
N <sub>2</sub>	103	28,01	0,00836337	0,13396136	0,23425793					
			<b>Summe</b>	<b>0,16987178</b>	<b>0,30539949</b>					
<b>Brennerabgas</b>										
<b>Name</b>	<b>CMP</b>	<b>M [g/mol]</b>	<b>n<sup>l</sup> Br [mol/s]</b>	<b>H<sup>l</sup> Br (T 4.10) [W]</b>	<b>m<sup>l</sup> Br [g/s]</b>	<b>m<sup>l</sup> Br [g/s]</b>	<b>x<sup>l</sup> Br</b>			
O <sub>2</sub>	102	32	0,00030773	7,69710491	0,00497064	0,00984726	0,01000052			
N <sub>2</sub>	103	28,01	0,01566337	370,077136	0,25089008	0,43873093	0,50902862			
CO <sub>2</sub>	122	44,01	0,0074	-2638,2361	-2911,9117	0,325674	0,24048543			
H <sub>2</sub> O(v)	161	18,02	0,0074	-1576,8297	-1789,4349	0,133348	0,24048543			
			<b>Summe</b>	<b>0,03077109</b>	<b>-3837,2915</b>	<b>-4701,0907</b>	<b>0,90760019</b>			<b>1</b>

Abbildung A.22: Biogas v1.1: Bilanzierung des Nennbetriebes – Nachbrenner

Bilanzierungsergebnisse SOFC-System RoSy	
<b>Betriebsparameter</b>	
P ch [kW]	2,98
λ R	0,26
FU [%]	63,95
V Zelle [V]	0,75
T Kathodenausgang [°C]	851,55
<b>Leistung</b>	
P e in kW	1,01367224
P th in kW	0,60230256
P ges in kW	1,61597479
<b>Wirkungsgrade</b>	
η el	0,34050495
η th	0,20232083
η ges	0,54282578
<b>Verlustwärmeströme</b>	
Q V,Hb in kW	0,50222711
Q V,Wü in kW	0,82243956
Q V,Ab in kW	0,02022983
Q V, ges in kW	1,34489649
<b>Gesamtbilanzen zur Kontrolle</b>	
Σ m, Sys [g/s]	0,0029282
Σ P, Sys [W]	16,0963739

Abbildung A.23: Biogas v1.1: Bilanzierung des Nennbetriebes – Zusammenfassung

A.3.6 Ergänzende Abbildungen zur Versuchsauswertung Biogas v1

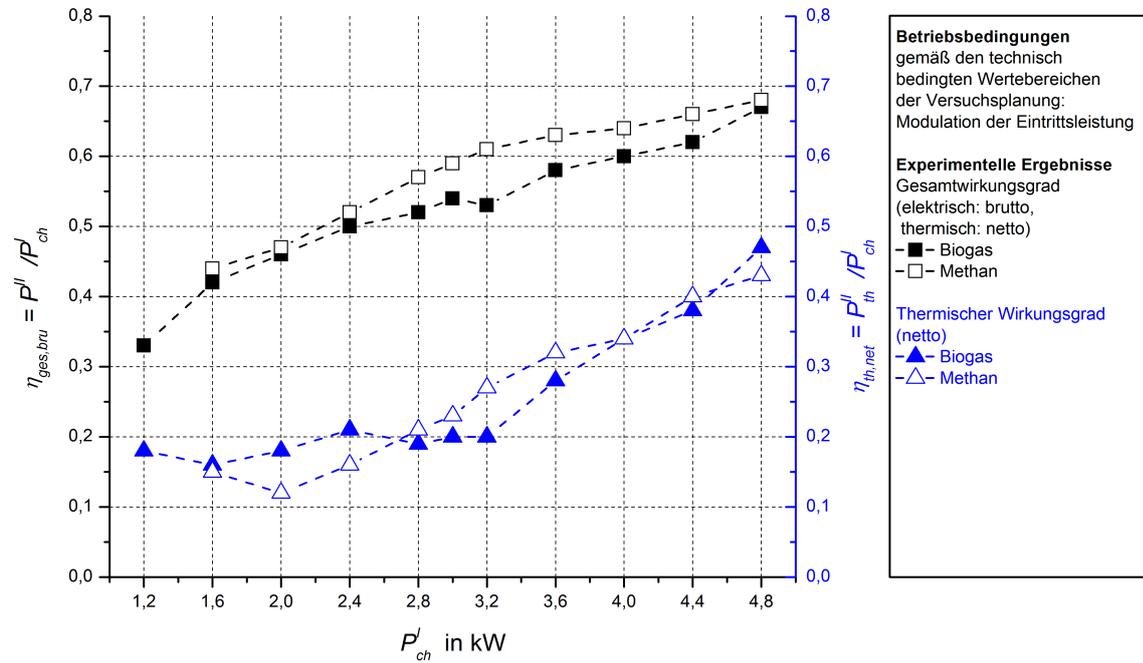


Abbildung A.24: Biogas v1.1: Gesamtwirkungsgrad und thermischer Wirkungsgrad

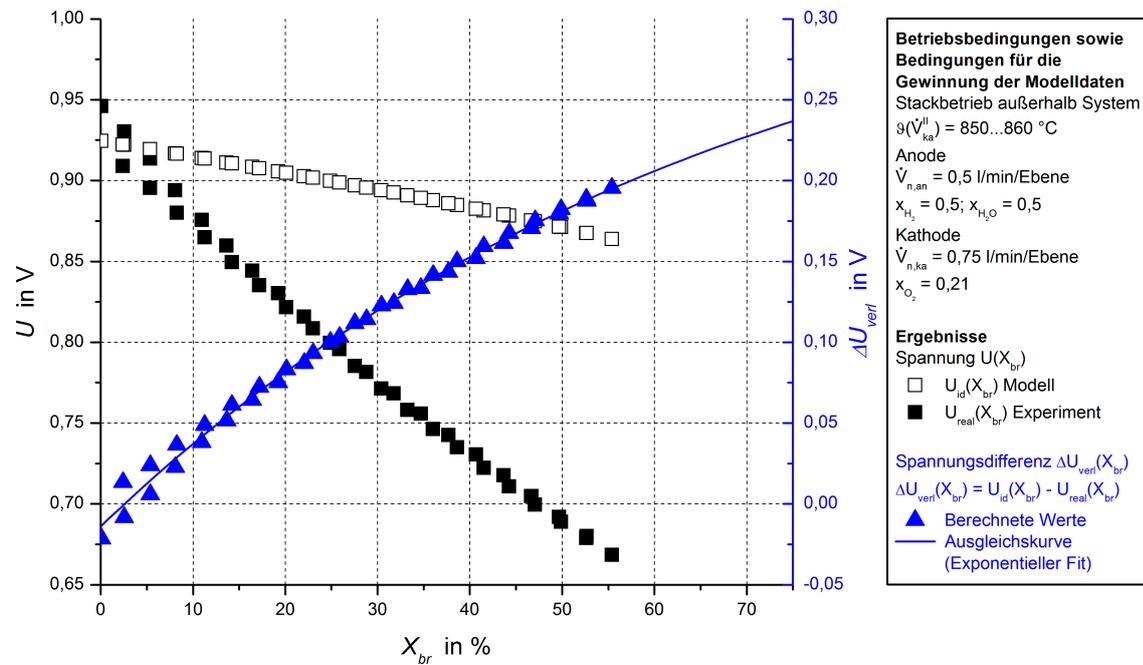


Abbildung A.25: Biogas v1.1: Gemessene und ideale Spannung der Stacks vor System-einsatz

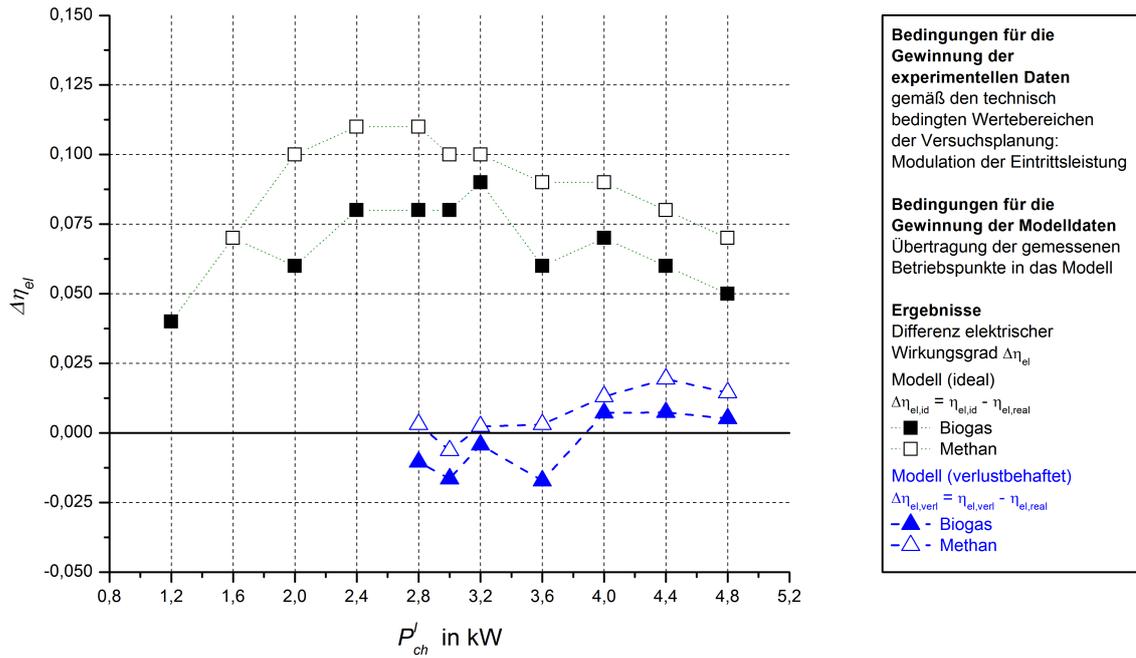


Abbildung A.26: Biogas v1.1: Abweichungen idealer und realer elektrischer Wirkungsgrad

### A.3.7 Auslegungsdaten Biogas v2

Auf den folgenden zwei Seiten befinden sich die Auslegungsdaten der zweiten Systemgeneration. Seite A30 zeigt die stationäre Prozessauslegung, Seite A31 das Rohrleitungs- und Instrumentierungsfließbild.

# Biogas v2 Stationäre Prozessauslegung

(benötigt prop.xla & Solver)

N\_Stack = 1  
N\_Cell = 30  
F [C/mol] = 96485,3399

U\_Cell = 0,750  
U\_Stack = 22,5

Projekt: Eigen

Bearbeiter: MHed  
Datum: 10.09.2011

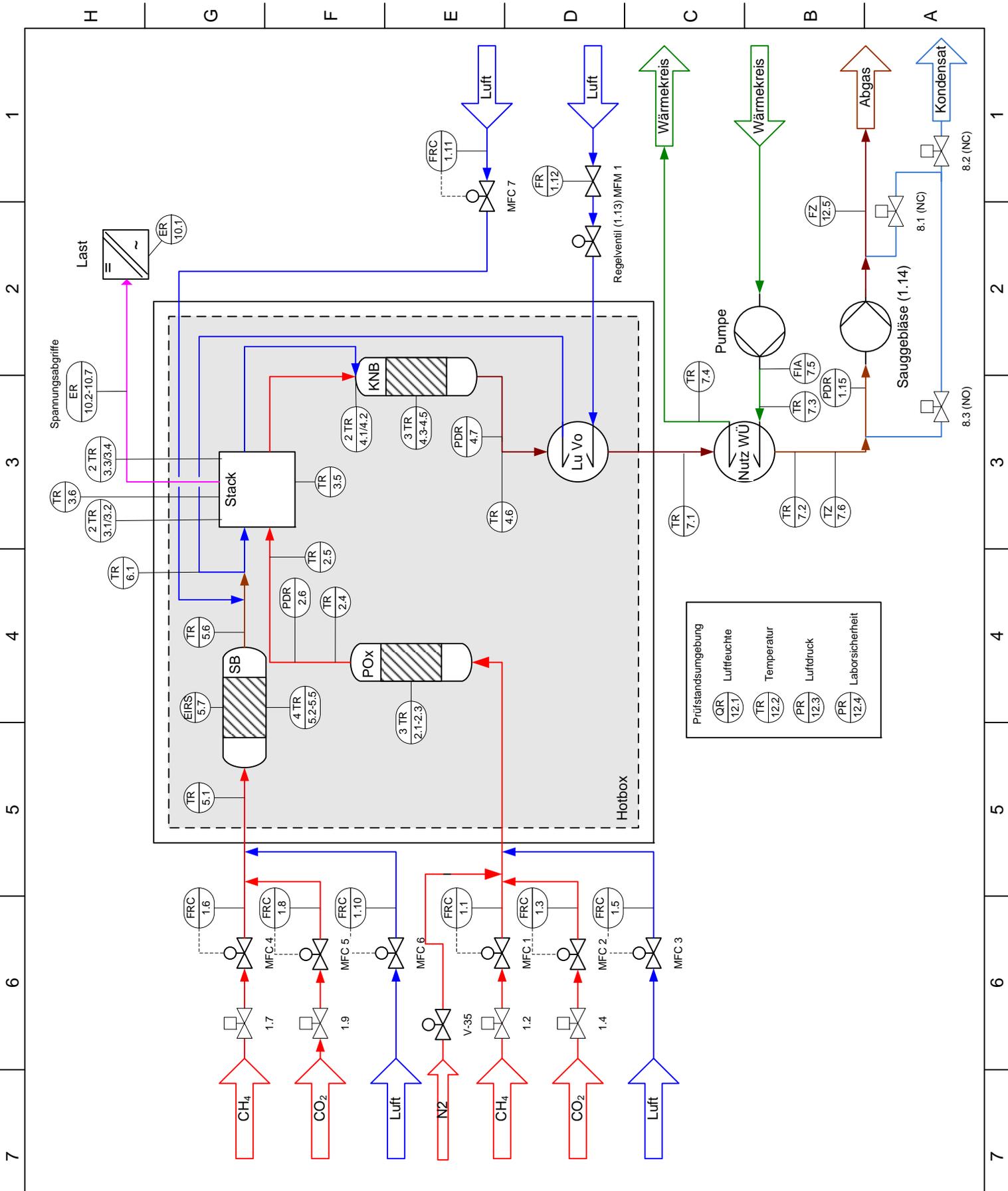
Biogas		CPO			vor Stack		nach Stack			LuVo		Nutz-Wü	
Vorgaben und Randbedingungen	CH4 [x] = 0,5 CO2 [x] = 0,5 O2 [x] = 0 BG [kW] = 1,5 Hu [kJ/mol] = 401,3	LMB_CPO = 0,1 S/C = 0,00 T_CPO-Luft [°C] = 26 Hu H2 [kJ/mol] = 241,72 Hu CO [kJ/mol] = 282,91	LMB_Stack = 3,0	U_br [1] = 0,754 I [A] = 32,5 PeI [W] = 731	KAG-Split = 1 η_WÜ = 1 T"Luft [°C] = 750	VN_KW [Nl/min] = 2 η_WÜ = 1							
0,024388338													

Label	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9				
Beschreibung	Brenngas	Gemisch	Reformat	Anoden-abgas	LuVo" (Luft)	Stack-Luft Bypass	Gemisch	Kathoden-abgas	Gemisch	adiabate Verbr.	NB" (Abgas)	LuVo" (Abgas)	Nutz Wü" (Abgas)
p [Pa]	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325
T [°C]	25	25	800	870	750	26	750	870	750	1097	847	249	-8
VN [Nl/min]	5,01	7,41	11,88	11,83	63,91	0,00	63,91	60,56	72,39	71,28	71,28	71,28	71,28
V [dm³/min]	5,47	8,10	46,72	49,76	239,72	0,00	239,72	253,76	303,61	358,19	292,80	136,50	69,17
dH/dt [kJ/s]	-0,88	-0,88	-0,40	-1,64	1,07	0,00	1,07	1,19	-0,44	-0,44	-0,92	-1,99	-2,41

n_ges [mol/h]	x_i	n_ges [mol/h]	x_i	n_ges [mol/h]	x_i	n_ges [mol/h]	x_i	n_ges [mol/h]	x_i	n_ges [mol/h]	x_i	n_ges [mol/h]	x_i
CH4	CO2	H2	CO	H2O	O2	N2	H2S	Σ	CH4	CO2	H2	CO	H2O
13,5	6,4	19,9	31,8	171,3	0,000	171,3	194,1	191,2	0,05	0,02	0,02	0,05	0,14
0,50	0,50	0,34	0,38	0,09	0,09	0,32	0,16	1,00	0,07	0,07	0,07	0,12	0,74
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Label	L2	L3	W1	W2
Beschreibung	Stack-Luft gesamt	LuVo' (Luft)	Kühlwasser	Kühlwasser
p [Pa]	101325	101325	101325	101325
T [°C]	25	25	30	33
VN [Nl/min]	63,91	63,91	2,000	2,004
V [dm³/min]	69,78	69,78	-527,1	-526,7
H [kJ/s]	0,00	0,00		
n_ges [mol/h]	171,3	171,3	6647,1	6647,1
x_i				
H2O	0,00	0,00	1	1
O2	0,2090	0,209		
N2	0,7910	0,791		
Σ	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Bilanz	Wärmeströme [kW]	Wirkungsgrad
Q_R =	-0,476	eta_el = 48,8
Q_S =	0,312	
Q_B =	0,481	
Q LuVo =	1,070	
Q Nutz =	0,417	
Q Verlust =	0,352	



**Fraunhofer**  
IKTS

PROJEKT: Eigen

DATUM: 24.10.2011

DATEINAME: EXPERIMENTELLES\_ZWEITER\_PNID.VSD

Biogas v2			
Verfahrensfließbild			
REV.	BESCHREIBUNG	DATUM	NAME
1.0	Erstellung	09.02.2011	Heddrich

KOMPLETTER PFAD

### A.3.8 Ergänzungen zu den Komponentenversuchen Biogas v2

Gas	$\dot{V}_{n,max}$ in <i>l/min</i>	$\dot{V}_n$ für Versuche in <i>l/min</i>
CH <sub>4</sub>	7	0,84–6,7
CO <sub>2</sub>	30	0,84–6,7
Luft	150	14,4–153,2

Tabelle A.7: Biogas v2: Für die Startbrennerversuche verwendete MFCs

Gas	$\dot{V}_{n,max}$ in <i>l/min</i>	$\dot{V}_n$ für Versuche in <i>l/min</i>
CH <sub>4</sub>	7	0,84–6,7
CO <sub>2</sub>	30	0,84–6,7
Luft	150	14,4–153,2

Tabelle A.8: Biogas v2: Für die Reformerversuche verwendete MFCs

Gasart	Messbereich / $x_i$	Grenzabweichung	Messverfahren
CH <sub>4</sub>	0 ... 0,05	±1 % <i>vMB</i>	nichtdispersiv Infrarot
CO <sub>2</sub>	0 ... 0,3	±1 % <i>vMB</i>	nichtdispersiv Infrarot
CO	0 ... 0,35	±1 % <i>vMB</i>	nichtdispersiv Infrarot
CO	0 ... 1000 <i>ppm</i>	±1 % <i>vMB</i>	nichtdispersiv Infrarot
H <sub>2</sub>	0 ... 0,6	±2 % <i>vMB</i>	Wärmeleitung

Tabelle A.9: Biogas v2: Messtechnische Eigenschaften der Reformertest-Gasanalytik [Pro-nova]

### A.3.9 Beschreibung der Anlagenperipherie Biogas v2

**Gebläse** Zwei in Reihe geschaltete Gebläse vom Typ HRG134 mit Frequenzumformer dienen der gesamten Medienförderung. Sie können dem Prozess einen Gesamtunterdruck im Bereich  $p = -76 \dots 0 \text{ mbar}$  aufprägen. Dabei wird der Unterdruck so geregelt, dass bei der Mediendosierung keine Probleme auftreten. Damit wird die Gebläseleistung je nach Betriebspunkt auf einem Wert nahe dem Minimum gehalten. Dazu regelte die SPS im Nennbetrieb einen Unterdruck von  $p \cong -33 \text{ mbar}$  ein. Damit befanden sich die Gebläse in einem Betriebspunkt mit einer gemeinsamen elektrischen Leistungsaufnahme von  $P_{el} \approx 60 \text{ W}$  [ebm-papst].

**Automatisierung** Für die Automatisierung der Anlage wird eine SPS der Serie MX213 der Firma Bachmann verwendet [Bachmann]. Die Steuerung wird im Handbetrieb vom Benutzer übernommen, wobei über eine grafische Bedienoberfläche Eingaben gemacht werden können, welche die SPS am System umsetzt. Im Automatikbetrieb überwacht und regelt diese SPS das System. Die für die Einzelspannungsmessung verwendeten Trennverstärker haben eine Grenzabweichung von  $\Delta U = \pm 0,05 \% \text{ vMB}$  bzw.  $\Delta U = \pm 0,005 \text{ V}$  aufgrund des Messbereiches von  $U = 10 \text{ V}$ .

**Parasitäre Verbraucher** Die Anlage Biogas v2 läuft im Nennbetrieb mit einem elektrischen parasitären Gesamtleistung von  $P_{el,vert} \cong 180 \text{ W}$ . Davon entfallen  $P_{el,vert} \approx 50 \text{ W}$  auf beide Gebläse. Die restliche Leistung teilt sich auf SPS, Magnetventile und MFCs auf. Im Zuge einer Produktentwicklung kann insbesondere die Vermeidung der Verwendung von SPS und MFCs und der Einsatz von Magnetventilen mit geringer Leistungsaufnahme sowie eines genau auf den Betrieb ausgelegten Gebläses den parasitären Verbrauch stark reduzieren.

### A.3.10 Bilddokumentation Biogas v2

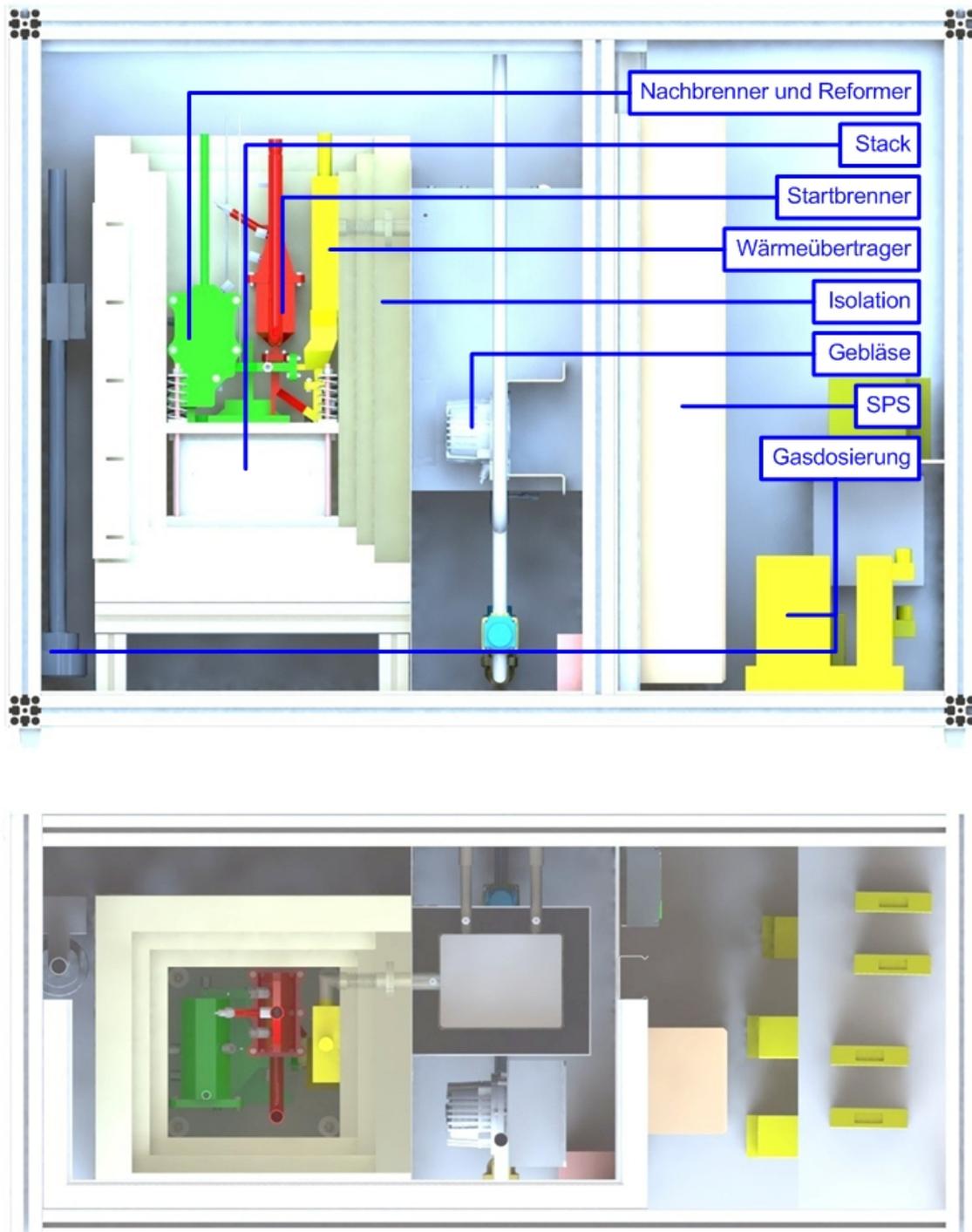


Abbildung A.27: Biogas v2: Seitenansicht und Draufsicht des Gerätes Biogas v2



Abbildung A.28: Biogas v2: Brennerteststand Startbrennerversuche



Abbildung A.29: Biogas v2: Teststandsstartbrenner in offener, unbefüllter Hotbox

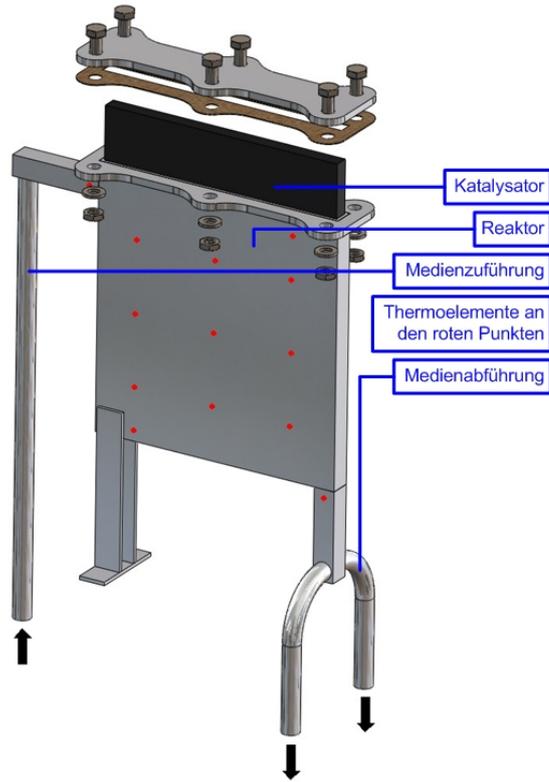


Abbildung A.30: Biogas v2: Konstruktionsdarstellung des Teststandsreformers

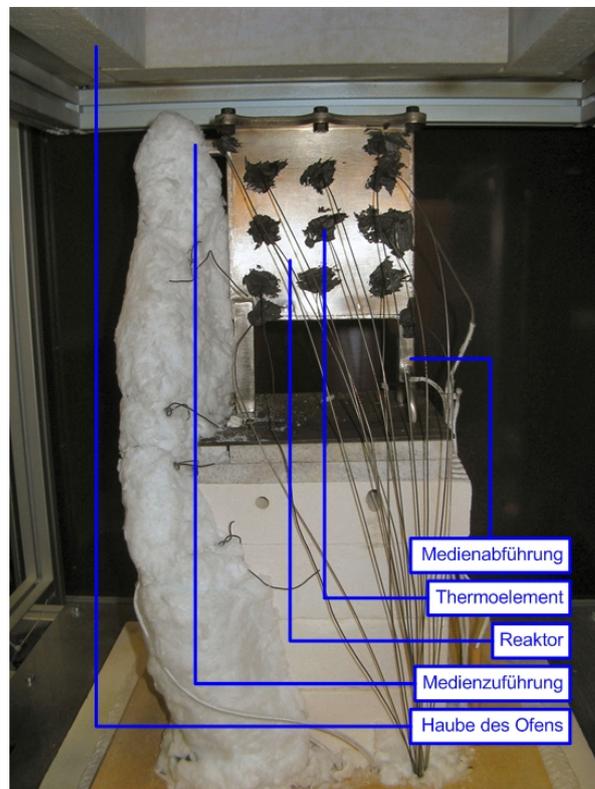


Abbildung A.31: Biogas v2: Stackteststand mit eingebautem Reformer

A.3.11 Dokumentation der Versuchsauswertung Biogas v2

Messdaten	
variable Prozessparameter	
$U_{br}$	0,73046
$P'_{ch,ref}$ in kW	1,5774
$\lambda_{ref}$	0,0500
$T''_{ref}$ in °C (T2.3)	858,05
$V_{ka,luft}$ in NI/min	19,88735
$V_{Bypass}$ in NI/min	12,22429
$V_{Leck, geschätzt}$ in NI/min	40
$T''_{LuVo}$ in °C (T6.1)	693,35303
$T'_{ka, Luft}$ in °C (T3.1)	794,01416
$T''_{ka, Luft}$ in °C (T3.3)	891,24963
$T_{s, ein}$ in °C (T2.5)	836,86267
$T''_{an}$ in °C ((T3.3+2.5)/2)	864,05615
$T''_{NB}$ in °C (T4.6)	735,09753
$T'_{KF}$ in °C	29,674
$T''_{KF}$ in °C	32,351
$V_{KF}$ in NI/min	3,928
$\rho_{KF}$ in kg/m <sup>3</sup>	1039,6
$M_{KF}$ in g/mol	35,637168
$I$ in A	35,10619
$U$ in V	23,03241
feste Prozessparameter	
$p$ in Pa	101325
Anzahl Ebenen	30
Konstanten	
$\tau$ (CH <sub>4</sub> )	8
$H_{i,m,br}$ (CH <sub>4</sub> ) in kJ/mol	802,6
$F$ in As/mol	96458,34

Bilanz um Reformier								
Gaszusammensetzung am Ein- und Austritt (T2.3)								
Edukte				Produkte				
Stoff	$n$ in mol (FactSage)	$n_{ein}$ in mol/h (Pchem, ein)	$x_i$	Stoff	Index	$n_{aus}$ in mol/h (Pchem, ein)	$x_i$	Heizwert in kJ/mol
CH <sub>4</sub>	0,5000	7,0753	0,4038	H <sub>2</sub>	101	13,2334	0,4294	241,72
CO <sub>2</sub>	0,5000	7,0753	0,4038	CO	121	13,3712	0,4338	282,91
O <sub>2</sub>	0,0500	0,7075	0,0404	CO <sub>2</sub>	122	0,7092	0,0230	0
N <sub>2</sub>	0,1881	2,6617	0,1519	H <sub>2</sub> O	161	0,7760	0,0252	0
				N <sub>2</sub>	103	2,6613	0,0863	0
				CH <sub>4</sub>	141	0,0701	0,0023	802,60
				gesamt		30,8220		

$P''_{ch,ref}$ in W	1954,96	= $n''_{ges} * \sum x_i * H_{u,i}$
$P''_{th,ref}$ in W	222,39	= $n''_{ges,ref} * c_{p,m,i} * \Delta T$
$Q_{ref}$ in W	599,95	= $P''_{ch,ref} + P''_{th,ref} - P'_{ch,ref}$
$Q_{V,ref-ec}$ in W	6,03	= $P''_{th,ref} - P'_{th,an}$
$X$	1,229	= $P''_{ch,ref}/P'_{ch,ref}$
$\theta$	0,380	= $Q_{ref}/P'_{ch,ref}$

Bilanz um Stack		
$P''_{ch,ec}$ in W	604,0830875	= $P'_{ch,ec} * (1 - U_{br})$
$P''_{ei}$ in W	808,5801616	= $U * I$
$P'_{th,an}$ in W	216,361205	= $n''_{ges,ref} * c_{p,m,i} * \Delta T$
$P''_{th,an}$ in W	322,2601812	= $n''_{ec,an} * c_{p,m,i} * \Delta T$
$P'_{th,ka}$ in W	1105,377426	= $n''_{ec,ka} * c_{p,m,i} * \Delta T$
$P''_{th,ka}$ in W	1386,276844	= $n''_{ec,ka} * c_{p,m,i} * \Delta T$
$Q_{V,ec}$ in W	155,4998048	= $P''_{ch,ref} + P'_{th,an} + P'_{th,ka} - P'_{ch,ec} - P''_{ei} - P''_{th,ka} - P''_{th,an}$

Bilanz um Nachbrenner		
$P''_{th,NB}$ in W	1395,128217	= $n''_{ges,NB} * c_{p,m,i} * \Delta T$
$Q_{V,NB}$ in W	317,541853	= $P''_{th,ka} + P''_{th,an} + P''_{ch,ec} - Q_{ref} - P''_{th,NB}$

Bilanz um Luftvorwärmer		
$P''_{th,luft}$ in W	492,7135923	= $n''_{ges,luft} * c_{p,m,i} * \Delta T$
$P''_{th,abgas}$ in W	718,4990115	= $n''_{ges,NB} * c_{p,m,i} * \Delta T$
$Q_{V,LuVo}$ in W	183,9156131	= $P''_{th,NB} - P''_{th,luft} - P''_{th,abgas}$

Bilanz um Nutzwärmeübertrager		
$P'_{th,KF}$ in W	71351,62277	= $n_{KF} * c_{p,m,i} * \Delta T$
$P''_{th,KF}$ in W	71982,37956	= $n_{KF} * c_{p,m,i} * \Delta T$
$P''_{th,abgas}$ in W	14,67280925	= $n''_{ges,LuVo} * c_{p,m,i} * \Delta T$
$Q_{V,NWÜ}$ in W	73,0694123	= $P''_{th,NB} + P'_{th,KF} - P''_{th,KF} - P''_{th,abgas}$

Bilanz um Systemgrenze		
$P'_{ch,ref}$ in W	1577,4	Prozessparameter
$Q_{V,ges}$ in W	123,39	= $Q_{V,ref-NB} + Q_{V,ec} + Q_{V,NB} + Q_{V,LuVo} + Q_{V,NWÜ} - (P'_{th,ka} - P''_{th,luft})$
$P''_{th,abgas}$ in W	14,67280925	= $n''_{ges,LuVo} * c_{p,m,i} * \Delta T$
$P''_{th,Nutz}$ in W	630,7567899	= $P''_{th,KF} - P'_{th,KF}$
$P''_{ei}$ in W	808,5801616	= $U * I$

Abbildung A.32: Biogas v2: Bilanzierung am analysierten Betriebspunkt

A.3.12 Ergänzende Abbildungen zur Versuchsauswertung Biogas v2

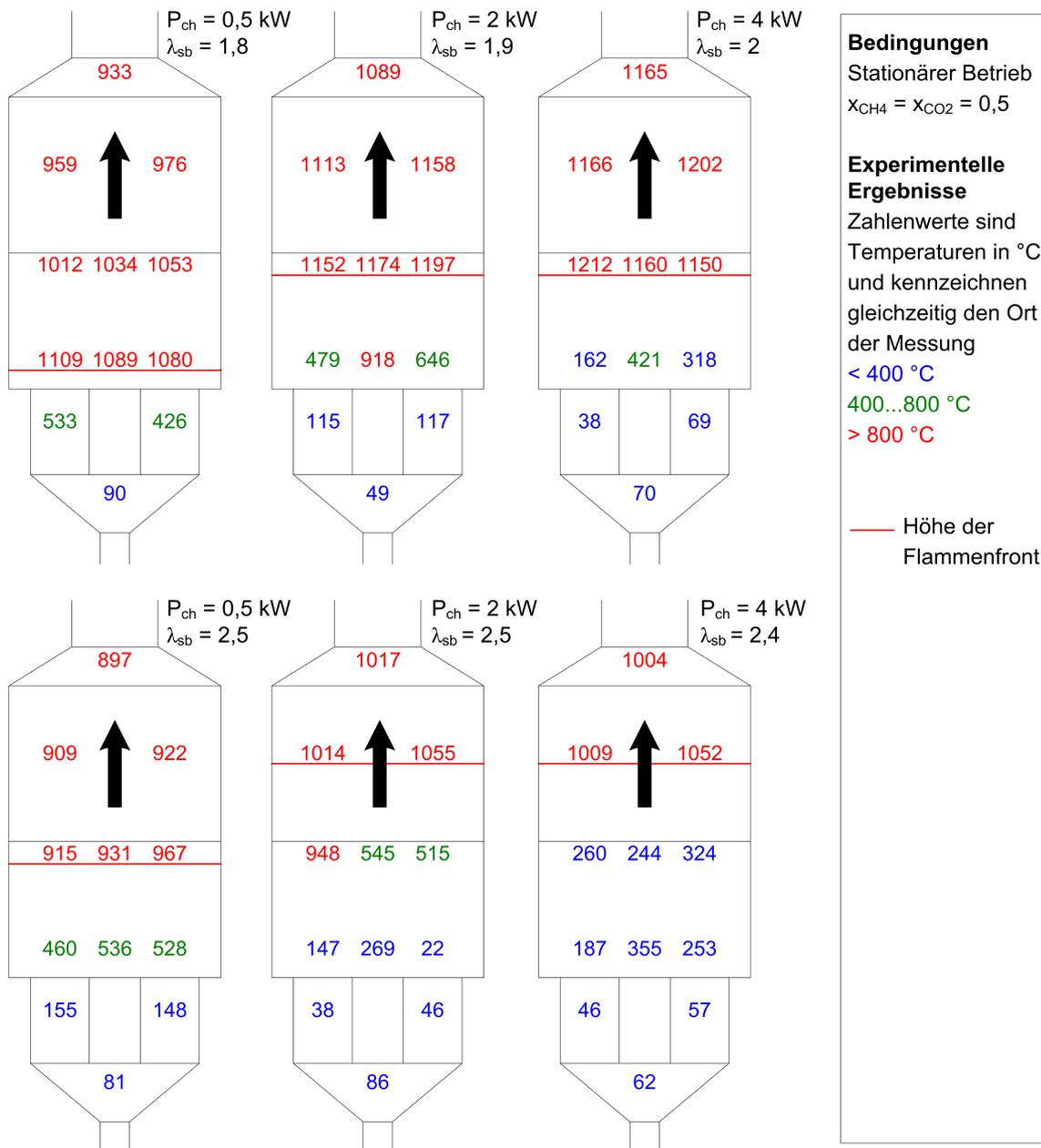


Abbildung A.33: Biogas v2: Temperaturverteilung im Komponentenversuch Startbrenner

### A.3 Ergänzungen zu den experimentellen Untersuchungen

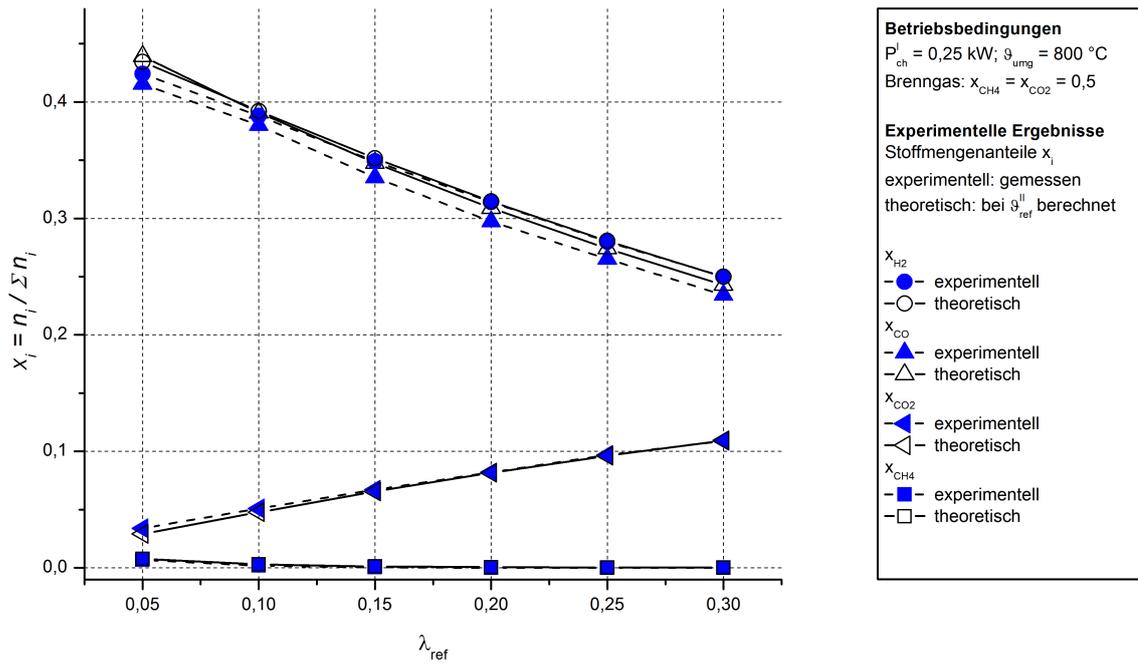


Abbildung A.34: Biogas v2: Reformiercharakterisierung Teillast

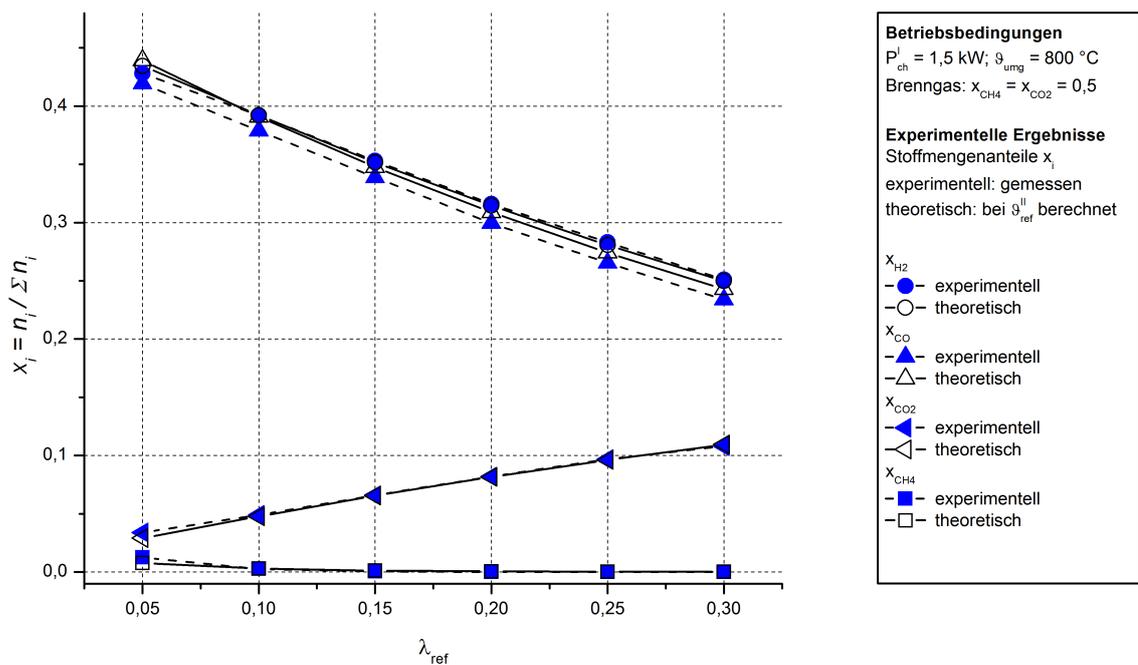


Abbildung A.35: Biogas v2: Reformiercharakterisierung Nennlast

*A Anhang*



Abbildung A.36: Biogas v2: Reformingkatalysator vor (l) und nach (r) den Komponentenversuchen

## B Literaturverzeichnis

- [**Atkins, 2001**] Atkins, Peter W.:  
*Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA  
3. Auflage, Weinheim 2001
- [**Arnold, 2009**] Arnold, Mona:  
*Reduction and monitoring of biogas trace compounds*  
VTT Tiedotteita – Research Notes 2496
- [**Badding, 2011**] Badding, M.E.; Bouton, W.J.; Brown, J.L.; Kester, L.; Pollard, S.C.;  
Tanner, C.W.; Tepesch, P.D.:  
*Ultra-Low Mass Planar SOFC Design*  
ECS Transactions 35 (1) 465-471 (2011) 10.1149/1.3570022
- [**Bae, 2006**] Bae, Joongmyeon; Kang, Inyong; Bae, Gyujong:  
*Performance comparison of autothermal reforming for liquid hydrocarbons, gasoline and diesel for fuel cell applications*  
Journal of Power Sources 163 (2006) 538-546
- [**Baehr, 2004**] Baehr, Hans Dieter; Stephan, Karl:  
*Wärme- und Stoffübertragung*, Springer  
4. Auflage, Berlin Heidelberg 2004
- [**Baerns, 1999**] Baerns, Manfred; Hofmann, Hanns; Renken, Albert:  
*Chemische Reaktionstechnik*, Thieme  
3. Auflage (durchgesehen), Stuttgart New York 1999
- [**Bale, 2009**] Bale, C.W.; Bélisle, E.; Chartrand, P.; Deckerov, S.A.; Eriksson, G.; Hack,  
K.; Jung, I.-H.; Kang, Y.-B.; Melançon, J.; Pelton, A.D.; Robelin, C.; Petersen, S.:  
*FactSage thermochemical software and databases – recent developments*  
Calphad, Volume 33, Issue 2, June 2009, Pages 295-311, Tools for Computational Thermodynamics
- [**Baugh, 1997**] Baugh, Peter J.; Engewald, Werner; Struppe, Hans Georg:  
*Gaschromatographie: Eine anwenderorientierte Darstellung*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH  
1. Auflage, Braunschweig Wiesbaden 1997
- [**Bley, 2009**] Bley, Thomas (Hrsg.):  
*Biotechnologische Energieumwandlung – Gegenwärtige Situation, Chancen und künftiger Forschungsbedarf*, Springer  
1. Auflage, Berlin Heidelberg 2009
- [**Bobrova, 2007**] Bobrova, L.; Zolotarsky, I.; Sadykov, V.; Sobyenin, V.:  
*Hydrogen-rich gas production from gasoline in a short contact time catalytic reactor*  
International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 3698-3704

## B Literaturverzeichnis

- [**Brand, 2006**] Brand, Michael; Frey, Günther; Gross, Bodo; Horst, Juri; Kimmerle, Klaus; Leprich, Uwe:  
*Sachverständigenauftrag (Projekt Nr. 85/05) – Analyse und Bewertung von Instrumenten zur Markteinführung stationärer Brennstoffzellen*  
Institut für ZukunftsEnergieSysteme gGmbH, im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit  
Saarbrücken, 2006
- [**de Haart, 2011**] de Haart, L.G.J.; Vinke, I.C.:  
*Long-term Operation of Planar Type SOFC Stacks*  
ECS Transactions 35 (1) 187-194 (2011) 10.1149/1.3569993
- [**Dietrich, 2010**] Dietrich, Ralph-Uwe; Oelze, Jana; Lindermeir, Andreas; Spitta, Christian; Steffen, Michael; Küster, Torben; Chen, Shaofei; Schlitzberger, Christian; Leithner, Reinhard:  
*Efficiency Gain of SOFC Systems by Using Anode Offgas Recycle - Results for a Small Scale Propane Driven Unit*  
Proceedings of the 9th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Luzern 2010
- [**Dikwal, 2009**] Dikwal, Chinnan Maclean:  
*Cycling Studies of Micro-tubular Solid Oxide Fuel Cells*  
Dissertation, University of Birmingham, Birmingham 2009
- [**DIN 1343, 1990**] DIN 1343:1990-01  
*Referenzzustand, Normzustand, Normvolumen*, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH  
Berlin 1990
- [**DIN 51857, 1997**] DIN 51857:1997-03  
*Berechnung von Brennwert, Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex von Gasen und Gasgemischen*, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH  
Berlin 1997
- [**DIN 13686, 2005**] DIN EN ISO 13686:2005  
*Erdgas – Bestimmung der Beschaffenheit*, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH  
Berlin 2005
- [**Dörrer, 2008**] Dörrer, L.; Argirusis, C.; Borchardt, G.; Stagger, H.; Beck, H.-P.; Schmid, C.; Hamje, J.; Wesling, V.; Lindermeir, A.:  
*Architecture of Planar SOFC Stacks with Parallel-Connected Cells*  
Proceedings of the Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference 2008, Nancy 2008
- [**Emig, 2005**] Emig, Gerhard; Klemm, Elias:  
*Technische Chemie – Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, Springer  
5. Auflage, Berlin Heidelberg 2005
- [**FNR, 2011**] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.:  
*Biogas – Pflanzen, Rohstoffe, Produkte*, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.  
7. Auflage (vollständig überarbeitet), Gülzow 2011

- [**Faino, 2011**] Faino, Nicolaus; Rosensteel, Wade; Gorman, Brian; Sullivan, Neal P.:  
*Progress Toward Inkjet Deposition of Segmented-in-Series Solid-Oxide Fuel Cell Architectures*  
 ECS Transactions 35 (1) 593-600 (2011) 10.1149/1.3570037
- [**Frank, 2009**] Frank, Nadine P.R.:  
*Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in SOFCs*  
 Dissertation, Technische Universität München, München 2009
- [**Füssel, 2011**] Füssel, A.; Böttge, D.; Adler, J.; Marschallek, F.; Michaelis, A.:  
*Cellular Ceramics in Combustion Environments*  
 Advanced Engineering Materials 2011, 13, No. XX
- [**Gerber, 2009**] Gerber, Mandy:  
*Ganzheitliche stoffliche und energetische Modellierung des Biogasbildungsprozesses*  
 Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum 2009
- [**Hagen, 2004**] Hagen, Jens:  
*Chemiereaktoren – Auslegung und Simulation*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA  
 1. Auflage, Weinheim 2004
- [**Halinen, 2011**] Halinen, M.; Rautanen, M.; Saarinen, J.; Pennanen, J.; Pohjoranta, A.;  
 Kiviaho, J.; Pastula, M.; Nuttall, B.; Rankin, C.; Borglum, B.:  
*Performance of a 10 kW SOFC Demonstration Unit*  
 ECS Transactions 35 (1) 113-120 (2011) 10.1149/1.3569985
- [**Heddrich, 2006**] Heddrich, Marc Philipp:  
*Untersuchungen zum Betriebsverhalten eines SOFC-Stacks zur Vorbereitung des Einsatzes in einem propanbetriebenen SOFC-System*  
 Diplomarbeit, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld 2006
- [**Heddrich, 2007**] Heddrich, Marc Philipp; Dörrer, Lars; Dietrich, Ralf-Uwe; Borchardt,  
 Günter; Argiris, Christos:  
*A Simple Model for Prediction of Polarization Loss Phenomena in a SOFC Stack*  
 ECS Transactions 7 (1) 1987-1993 (2007) 10.1149/1.2729311
- [**Heinisch, 1993**] Heinisch, Rudolf; Rogowski, Andreas; Schütt, Ehrenfried:  
*Arbeit in der technischen Thermodynamik*  
 Forschung im Ingenieurwesen Bd. 59 (1993) Nr. 11/12
- [**Heinisch, 1994**] Heinisch, Rudolf; Rogowski, Andreas; Schütt, Ehrenfried:  
*Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik - ein Sonderfall der Energiebilanz*  
 Forschung im Ingenieurwesen Bd. 60 (1994) Nr. 1/2
- [**Heuck, 2010**] Heuck, Klaus; Dettmann, Klaus-Dieter; Schulz, Detlef:  
*Elektrische Energieversorgung*, Vieweg+Teubner Verlag  
 8. Auflage (überarbeitet und aktualisiert), Wiesbaden 2010
- [**Hohenwarter, 2006**] Hohenwarter, Ulrich; Renetzeder, Paul; Timmerer, Helmut:  
*Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerk für anaerobes Biogas – 1. Zwischenbericht*  
 Technische Universität Graz, Institut für Wärmetechnik
- [**Hosoi, 2011**] Hosoi, K.; Ito, M.; Fukae, M.:  
*Status of National Project for SOFC Development in Japan*  
 ECS Transactions 35 (1) 11-18 (2011) 10.1149/1.3569974

- [**Hundt, 2010**] Hundt, Bärbel:  
*Energie- und Klimateffizienz von Biogasanlagen mit Biogasaufbereitung und -einspeisung unter Nutzung von Silomais – Untersuchungen am Beispiel der Biogasanlage der HSE AG in Darmstadt-Wixhausen –*  
Dissertation, Justus-Liebig-Universität, Gießen 2010
- [**Jacob, 2011**] Jacob, K. T.:  
*A New Type of SOFC for Conversion of High Temperature Heat to Electricity without Carnot Limitation*  
ECS Transactions 35 (1) 573-582 (2011) 10.1149/1.3570035
- [**Joos, 2006**] Joos, Franz:  
*Technische Verbrennung – Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*, Springer  
1. Auflage, Berlin Heidelberg 2006
- [**Kaden, 2008**] Kaden, Conrad:  
*Experimentelle Untersuchungen an einem mit Biogas betriebenen Brennstoffzellensystem*  
Interdisziplinäre Projektarbeit, Technische Universität Dresden, Dresden 2008
- [**Kaden, 2009**] Kaden, Conrad:  
*Betriebsverhalten eines SOFC-Systems auf Erd- bzw. Biogasbasis*  
Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, Dresden 2009
- [**Kaiser, 2009**] Kaiser, Daniel:  
*Experimentelle Untersuchungen und Wirkungsgradvergleichsbetrachtungen an einem mit Erdgas gespeisten  $\mu$ KWK-SOFC-System*  
Diplomarbeit, Fachhochschule Gießen Friedberg, Gießen 2009
- [**Karan, 2009**] Karan, Kunal; Parmar, Rajesh D.; Kundu, Arunabha:  
*Thermodynamic analysis of diesel reforming process: Mapping of carbon formation boundary and representative independent reactions*  
Journal of Power Sources 194 (2009) 1007-1020
- [**Kavurucu Schubert, 2012**] Kavurucu Schubert, Sena:  
*Effects of hydrogen sulfide in fuel gas on SOFC stack performance with nickel containing anodes*  
Dissertation, Technische Universität Dresden, Dresden 2012
- [**Larminie, 2003**] Larminie, James; Dicks, Andrew:  
*Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons Ltd.  
2. Auflage, Chichester 2003
- [**Mai, 2011**] Mai, Andreas; Iwanschitz, Boris; Weissen, Ueli; Denzler, Roland; Haberstock, Dirk; Nerlich, Volker; Schuler, Alexander:  
*Status of Hexis' SOFC Stack Development and the Galileo 1000 N Micro-CHP System*  
ECS Transactions 35 (1) 87-95 (2011) 10.1149/1.3569982
- [**Megel, 2011**] Megel, Stefan; Kusnezoff, Mihails; Trofimenko, Nikolai; Sauchuk, Viktar; Michaelis, Alexander; Venskutonis, Andreas; Rissbacher, Klaus; Kraussler, Wolfgang; Brandner, Marco; Bienert, Christian; Sigl, Lorenz S.:  
*High Efficiency CFY-Stack for High Power Applications*  
ECS Transactions 35 (1) 269-277 (2011) 10.1149/1.3570002

- [Müller, 2001] Müller, Ingo:  
*Grundzüge der Thermodynamik*, Springer  
 3. Auflage, Berlin Heidelberg 2001
- [Onovwiona, 2006] Onovwiona, H.I.; Ugursal, V.I.:  
*Residential cogeneration systems: review of the current technology*  
 Renewable and Sustainable Energy Reviews 10 (2006) 389-431
- [Panopoulos, 2006] Panopoulos, K.D.; Fryda, L.E.; Karl, J.; Poulou, S.; Kakaras, E.:  
*High temperature solid oxide fuel cell integrated with novel allothermal biomass gasification Part I: Modelling and feasibility study*  
 Journal of Power Sources 159 (2006) 570-585
- [Price, 2004] Price, Philip; Guo, Shengmin; Hirschmann, Martin:  
*Performance of an evaporator for a LPG powered vehicle*  
 Applied Thermal Engineering 24 (2004) 1179-1194
- [Rasi, 2007] Rasi, S.; Veijanen, A.; Rintala, J.:  
*Trace compounds of biogas from different biogas production plants*  
 Energy 32 (2007) 1375-1380
- [Reichelt, 2010] Reichelt, Erik:  
*Entwicklung eines mit Biogas betriebenen SOFC-Systems mit dem Ziel der Wirkungsgradsteigerung durch hohe Reaktorenintegration*  
 Diplomarbeit, Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden, Dresden 2010
- [Saleh, 2008] Saleh, H.E.:  
*Effect of variation in LPG composition on emissions and performance in a dual fuel diesel engine*  
 Fuel 87 (2008) 3031-3039
- [Schiel, 2006] Schiel, Johannes:  
*Im Fokus: Brennstoffzellen aus dem Netzwerk*  
 VDMA Nachrichten 02-2006
- [Schimanke, 2011] Schimanke, Danilo; Posdziech, Oliver; Mai, Björn Erik; Kluge, Stefan; Strohbach, Thomas; Wunderlich, Christian:  
*Demonstration of a Highly Efficient SOFC System with Combined Partial Oxidation and Steam Reforming*  
 ECS Transactions 35 (1) 231-242 (2011) 10.1149/1.3569998
- [Schneider, 2007] Schneider, Ralf L.:  
*Biologische Entschwefelung von Biogas*  
 Dissertation, Technische Universität München, München 2007
- [Scholwin, 2006] Scholwin, Frank; Hofmann, Frank; Plättner, André; Ebert, Marcel:  
*Förderung der Biogaseinspeisung in Luxembourg – Gesamtbericht*  
 Institut für Energetik und Umwelt gGmbH
- [Schütt, 1990] Schütt, Ehrenfried; Nietsch, Thomas; Rogowski, Andreas:  
*Prozeßmodelle: Bilanzgleichungen in der Verfahrenstechnik und Energietechnik*, VDI Verlag GmbH  
 1. Auflage, Düsseldorf 1990

- [**Seidler, 2011**] Seidler, Stephanie; Henke, Moritz; Kallo, Josef; Bessler, Wolfgang G.; Maier, Uwe; Friedrich, K. Andreas:  
*Pressurized solid oxide fuel cells: Experimental studies and modeling*  
Journal of Power Sources 196 (2011) 7195-7202
- [**Shiratori, 2011**] Shiratori, Y.; Tran, T.Q.; Takahashi, Y.; Sasaki, K.:  
*Application of Biofuels to Solid Oxide Fuel Cell*  
ECS Transactions 35 (1) 2641-2651 (2011) 10.1149/1.3570264
- [**Sidwell, 2005**] Sidwell, Roderick W.; Coors, W. Grover:  
*Large limits of electrical efficiency in hydrocarbon fueled SOFCs*  
Journal of Power Sources 143 (2005) 166-172
- [**Stagge, 2009**] Stagge, H.; Bengler, R.; Dörrer, L.; Beck, H.-P.:  
*Parallel Connection of Single Solid Oxide Fuel Cells to Increase Availability*  
Proceedings of the European Fuel Cell Forum 2009, Luzern 2009
- [**Steinberger-Wilckens, 2009**] Steinberger-Wilckens, Robert:  
*European SOFC R&D - Status and Trends*  
ECS Transactions 25 (2) 3-10 (2009) 10.1149/1.3205502
- [**Steinberger-Wilckens, 2011**] Steinberger-Wilckens, Robert:  
*European SOFC Technology - Status and Trends*  
ECS Transactions 35 (1) 19-29 (2011) 10.1149/1.3569975
- [**UBA, 2011**] Umweltbundesamt:  
*Strommix in Deutschland*  
Bundesrepublik Deutschland, vertreten durch das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, dieses vertreten durch den Präsidenten des Umweltbundesamtes, Dessau-Roßlau 2011
- [**Urban, 2009**] Urban, Wolfgang; Lohmann, Heiko; Girod, Kai:  
*Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007-2008*  
Abschlussbericht BMBF-Verbundprojekt Biogaseinspeisung Band 4
- [**Verband der Elektrizitätswirtschaft, 2005**] Verband der Elektrizitätswirtschaft – VDW – e.V.; Verband der Netzbetreiber – VDN – e.V.:  
*Eigenerzeugungsanlagen am Niederspannungsnetz – mit VDN-Ergänzungen*, VWEW Energieverlag GmbH  
4. Ausgabe, Frankfurt am Main Berlin Heidelberg 2001 (VDN-Ergänzungen 2005)
- [**Vlachos, 2008**] Vlachos, Dionisios G.; Maestri, Matteo; Beretta, Alessandra; Groppi, Gianpiero; Tronconi, Enrico:  
*Steam and dry reforming of methane on Rh: Microkinetic analysis and hierarchy of kinetic models*  
Journal of Catalysis 259 (2008) 211-222
- [**Vora, 2011**] Vora, S.D.:  
*Recent Developments in the SECA Program*  
ECS Transactions 35 (1) 3-9 (2011) 10.1149/1.3569973

[**Wedler, 2007**] Wedler, Gerd:

*Lehrbuch der physikalischen Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA  
5. Auflage, 1. Nachdruck, Weinheim 2007

[**Weiland, 2010**] Weiland, Peter; Gemmeke, Burga; Rieger, Christa; Schröder, Jens:

*Biogas-Messprogramm II – 61 Biogasanlagen im Vergleich*, Fachagentur Nachwachsende  
Rohstoffe e.V.

1. Auflage (aktualisiert), Gülzow 2010

[**Zweck, 2010**] Zweck, Axel; Eickenbusch, Heinz:

*Studie zur Entwicklung eines Markteinführungsprogramms für Brennstoffzellen in Speziellen Märkten*

VDI Technologiezentrum GmbH, im Auftrag Bundesministeriums für Verkehr, Bau  
und Stadtentwicklung, vertreten durch den Projektträger Jülich und Projektbegleitung  
durch die NOW GmbH

Düsseldorf, 2010

## Stand der Forschung: Monographien und Lehrbücher im Bereich FC und SOFC

- [**Adamson, 2007**] Adamson, K.-A.:  
*Stationary Fuel Cells: An Overview*, Elsevier  
1. Auflage, Oxford 2007
- [**Bove, 2008**] Bove, R.:  
*Modeling Solid Oxid Fuel Cells (Methods, Procedures and Techniques)*, Springer  
1. Auflage, k.A. 2008
- [**Droste-Franke, 2008**] Droste-Franke, B.:  
*Brennstoffzellen und Virtuelle Kraftwerke: Energie-, umwelt- und technologiopolitische Aspekte einer effizienten Hausenergieversorgung (Ethics of Science and Technology Assessment)*, Springer  
1. Auflage, Berlin 2008
- [**Gummert, 2005**] Gummert, G.:  
*Stationäre Brennstoffzellen: Technik und Markt*, Müller (C.F.)  
1. Auflage, Heidelberg 2005
- [**Hoogers, 2011**] Hoogers, G.:  
*Fuel Cell Technology Handbook, (Handbook Series for Mechanical Engineering)*, CRC Press  
2. Auflage, Boca Raton London New York Washington D.C. 2011
- [**Milewski, 2011**] Milewski, J., Swirski, K., Santarelli, M., Leone, P.:  
*Advanced Methods of Solid Oxide Fuel Cell Modeling*, Springer  
1. Auflage, London Dordrecht Heidelberg New York 2011
- [**O'Hayre, 2009**] O'Hayre, Ryan:  
*Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons  
2. Auflage, New York 2009
- [**Shekhawat, 2011**] Shekhawat, Dushyant; Spivey, J.J.; Berry, David:  
*Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*, Elsevier  
1. Auflage, Oxford Amsterdam 2011
- [**Singhal, 2003**] Singhal, S. C.:  
*High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier Science  
1. Auflage, Oxford 2003
- [**Spiegel, 2007**] Spiegel, C.:  
*Designing and Building Fuel Cells*, McGraw-Hill Professional  
1. Auflage, New York 2007
- [**Srinivasan, 2010**] Srinivasan, S.:  
*Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Springer  
1. Auflage, New York 2010
- [**Trogisch, 2004**] Trogisch, Steven, Baaske, Wolfgang M.:  
*Biogas Powered Fuel Cells*, Trauner Verlag  
1. Auflage, Linz 2004

[**U.S. Department of Energy, 2004**] U.S. Department of Energy:  
*Fuel Cell Handbook*, EG&G Technical Services, Inc.  
7. Auflage, Morgantown 2004

[**Winkler, 2002**] Winkler, W.:  
*Auslegung von Brennstoffzellenanlagen*, Springer  
1. Auflage, Berlin 2002

## Stand der Forschung: Wissenschaftliche Zeitschriftenbeiträge und Dissertationen im Forschungsbereich SOFC-Systeme

- [**Akkaya, 2009**] Akkaya, A. V.; Sahin, B.; Erdeme, H. H.:  
*Thermodynamic model for exergetic performance of a tubular SOFC module*  
Renewable Energy 34 (2009), 1863-1870
- [**Assabumrungrat, 2008**] Assabumrungrat, S.; Piroonlerkgul, P.; Laosiripojana, N.;  
Adesina, A. A.:  
*Selection of appropriate fuel processor for biogas-fuelled SOFC system*  
Chemical Engineering Journal 140 (2008), 341-351
- [**Bang-Møller, 2010**] Bang-Møller, C.; Rokni, M.:  
*Thermodynamic performance study of biomass gasification, solid oxide fuel cell and micro gas turbine hybrid systems*  
Energy Conversion and Management 51 (2010), 2330-2339
- [**Chan, 2005**] Chan, S. H.; Ding, O. L.:  
*Simulation of a solid oxide fuel cell power system fed by methane*  
International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005), 167-179
- [**Cocco, 2009**] Cocco, D.; Tola, V.:  
*Use of alternative hydrogen energy carriers in SOFC-MGT hybrid power plants*  
Energy Conversion and Management 50 (2009), 1040-1048
- [**Dincer, 2007**] Dincer, I.; Granovskii, M.; Rosen, M. A.:  
*Performance comparison of two combined SOFC-gas turbine systems*  
Journal of Power Sources 165 (2007), 307-314
- [**Douvartzides, 2003**] Douvartzides, S.L.; Coutelieris, F.A.; Demin, A.K.; Tsiakaras,  
P.E.:  
*Fuel Options for Solid Oxide Fuel Cells: A Thermodynamic Analysis*  
AIChE Journal 49 (2003), 248-257
- [**Finkenrath, 2005**] Finkenrath, M.:  
*Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens von Kraftwerken mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC)*  
Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich 2005
- [**Hamdullahpur, 2010**] Hamdullahpur, F.; Farhad, S.; Yoo, Y.:  
*Performance evaluation of different configurations of biogas-fuelled SOFC micro-CHP systems for residential applications*  
International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010), 3758-3768
- [**Ivanov, 2007**] Ivanov, P.:  
*Thermodynamic modeling of the power plant based on the SOFC with internal steam reforming of methane*  
Electrochimica Acta 52 (2007), 3921-3928
- [**Jiang, 2006**] Jiang, W.; Fang, R.; Khana, J. A.; Dougal, R. A.:  
*Parameter setting and analysis of a dynamic tubular SOFC model*  
Journal of Power Sources 162 (2006), 316-326

- [**Jungbluth, 2007**] Jungbluth, C. J.:  
*Kraft-Wärme-Kopplung mit Brennstoffzellen in Wohngebäuden im zukünftigen Energiesystem*  
 Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich 2007
- [**Klein, 2007**] Klein, J.-M.; Bultel, Y.; Georges, S.; Pons, M.:  
*Modeling of a SOFC fuelled by methane: From direct internal reforming to gradual internal reforming*  
 Chemical Engineering Science 62 (2007), 1636-1649
- [**Kupecki, 2010**] Kupecki, Jakob:  
*Integrated Gasification SOFC Hybrid Power System Modeling*  
 Dissertation, VDM Verlag Dr. Müller, Saarbrücken 2010
- [**Lanzini, 2010**] Lanzini, A.; Leone, P.:  
*Experimental investigation of direct internal reforming of biogas in solid oxide fuel cells*  
 International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010), 2463-2476
- [**Marnellos, 2011**] Marnellos, G. E.; Vakouftsi, E.; Athanasiou, C.; Coutelieris, F.:  
*CFD modeling of a biogas fuelled SOFC*  
 Solid State Ionics 192 (2011), 458-463
- [**Miklis, 2010**] Miklis, T.:  
*Solid oxide fuel cell system control: Modeling and Control Study of a Catalytic Partial Oxidation (CPOX) Reactor*  
 Dissertation, VDM Verlag Dr. Müller, Saarbrücken 2010
- [**Pingel, 2007**] Pingel, L.:  
*Brennstoffzellennutzung in der Biogastechnik: Eine technische und ökonomische Analyse*, Diplomica Verlag  
 1. Auflage, 2007
- [**Rokni, 2010**] Rokni, Masoud:  
*Thermodynamic analysis of an integrated solid oxide fuel cell cycle*  
 Energy Conversion and Management 51 (2010), 2724-2732
- [**Samuelsen, 2005**] Samuelsen, G. S.; Yi, Y.; Rao, A. D.; Brouwer, J.:  
*Fuel flexibility study of an integrated 25kW SOFC reformer system*  
 Journal of Power Sources 144 (2005), 67-76
- [**Santarelli, 2006**] Santarelli, M. G. L.; Cali, M.; Leone, P.:  
*Computer experimental analysis of the CHP performance of a 100kWe SOFC Field Unit by a factorial design*  
 Journal of Power Sources 156 (2006), 400-413
- [**Shiratori, 2010**] Shiratori, Y.; Ijichi, T.; Oshima, T.; Sasaki, K.:  
*Internal reforming SOFC running on biogas*  
 International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010), 7905-7912
- [**Sucipta, 2007**] Sucipta, M.; Kimijima, S.; Suzuki, K.:  
*Performance analysis of the SOFC-MGT hybrid system with gasified biomass fuel*  
 Journal of Power Sources 174 (2007), 124-135

- [**Timmermann, 2009**] Timmermann, H.:  
*Untersuchungen zum Einsatz von Reformat aus flüssigen Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC*  
Dissertation, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe 2009
- [**Tsutsumi, 2003**] Tsutsumi, A.; Kuchonthara, P.; Bhattacharya, S.:  
*Energy recuperation in solid oxide fuel cell (SOFC) and gas turbine (GT) combined system*  
Journal of Power Sources 117 (2003), 7-13
- [**van Herle, 2003**] Van Herle, J.; Marechal, F.; Leunenberger, S.; Favrat, D.:  
*Energy balance model of a SOFC cogenerator operated with biogas*  
Journal of Power Sources 118 (2003) 375-383
- [**Wächter, 2008**] Wächter, Christian:  
*Modellierung, Regelung und Simulation des Betriebsverhaltens eines SOFC/GT-Hybridkraftwerks*  
Dissertation, Helmut-Schmidt-Universität, Hamburg 2008
- [**Zhu, 2006**] Zhu, Huayang; Kee, Robert J.:  
*Thermodynamics of SOFC efficiency and fuel utilization as functions of fuel mixtures and operating conditions*  
Journal of Power Sources 161 (2006), 957-964

## Unternehmen, Verbände

[**B+B**] B+B Thermo-Technik GmbH

Heinrich-Hertz-Straße 4, 78166 Donaueschingen  
[www.bubthermo.de](http://www.bubthermo.de)

[**Bachmann**] Bachmann electronic GmbH

Kreuzäckerweg 33, 6800 Feldkirch, Österreich  
[www.bachmann.info](http://www.bachmann.info)

[**Becker**] Becker GmbH

Über dem Dieterstedter Bach 4, 99510 Apolda  
[www.becker-international.com](http://www.becker-international.com)

[**Blauer Engel**] RAL gGmbH

*RAL-UZ 61: Vergabegrundlage für Umweltzeichen – Emissionsarme und energiesparende Gas-Brennwertgeräte*  
Siegburger Straße 39, 53757 Sankt Augustin  
[www.blauer-engel.de](http://www.blauer-engel.de)

[**Bloom Energy**] Bloom Energy

1252 Orleans Drive, Sunnyvale, California 94089, USA  
[www.bloomenergy.com](http://www.bloomenergy.com)

[**Bosal**] Bosal Research

Dellestraat 20-B-3560, Lummen, Belgien  
[www.bosal.com](http://www.bosal.com)

[**Bronkhorst**] Bronkhorst High-Tech B.V.

Nijverheidsstraat 1A, NL-7261 AK Ruurlo, Niederlande  
[www.bronkhorst.com](http://www.bronkhorst.com)

[**Bürkert**] Bürkert GmbH und Co. KG

Christian-Bürkert-Str. 13-17, 74653 Ingelfingen  
[www.buerkert.de](http://www.buerkert.de)

[**Callux**] Callux - Praxistest Brennstoffzelle fürs Eigenheim

c/o Calovini GmbH, Postfach 0140, 58314 Schwelm, Ernst-Adolf-Str. 41  
[www.callux.net](http://www.callux.net)

[**DWV**] Deutscher Wasserstoff und Brennstoffzellen-Verband e.V.

Tietzenweg 85/87, 12205 Berlin  
[www.dwv-info.de](http://www.dwv-info.de)

[**ebm-papst**] ebm-papst Landshut GmbH

Hofmark-Aich-Str. 25, 84030 Landshut  
[www.ebmpapst.com](http://www.ebmpapst.com)

[**EBZ**] EBZ GmbH

Seifhennersdorfer Str. 16, 01099 Dresden  
[www.ebz-dresden.de](http://www.ebz-dresden.de)

[**FCH-JU**] Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking

Avenue Marnix 23, 1000 Brussels, Belgien  
[www.fch-ju.eu](http://www.fch-ju.eu), [www.fchindustry-jti.eu](http://www.fchindustry-jti.eu)

*B Literaturverzeichnis*

- [FuelCellEurope]** FuelCellEurope  
44 rue des Palais, Bte 71, B-1030 Brussels, Belgien  
[www.fuelcelleurope.org](http://www.fuelcelleurope.org)
- [H.C. Starck]** H.C. Starck Ceramics GmbH & Co. KG  
Lorenz-Hutschenreuther-Str. 81, 95100 Selb  
[www.hcstarck.com](http://www.hcstarck.com)
- [IBZ]** Initiative Brennstoffzelle  
EWE Aktiengesellschaft, Donnerschweer Straße 22-26, 26123 Oldenburg, Volker Diebels,  
(V.i.S.d.P.)  
[www.ibz-info.de](http://www.ibz-info.de)
- [Kalinsky]** Kalinsky Sensor Elektronik  
Mittelhäuser Straße 87, 99089 Erfurt  
[www.drucksensorik.de](http://www.drucksensorik.de)
- [Kerafol]** Kerafol GmbH  
Industriegebiet Stegenthumbach 4-6, 92676 Eschenbach i. d. Opf.  
[www.kerafol.com](http://www.kerafol.com)
- [MRU]** MRU GmbH  
Fückshalde 8, 74172 Neckarsulm-Obereisesheim  
[www.mru.eu](http://www.mru.eu)
- [NOW]** Nationale Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie GmbH  
Fasanenstr. 5, 10623 Berlin  
[www.now-gmbh.de](http://www.now-gmbh.de)
- [Oberland Mangold]** Oberland Mangold GmbH  
In der Enz 1, 82438 Eschenlohe  
[www.oberland-mangold.de](http://www.oberland-mangold.de)
- [Plansee]** PLANSEE SE  
6600 Reutte, Österreich  
[www.plansee.com](http://www.plansee.com)
- [Pronova]** Pronova Analystechnik GmbH & Co. KG  
Groninger Straße 25, 13347 Berlin  
[www.pronova.de](http://www.pronova.de)
- [Siemens]** Siemens AG  
Wittelsbacherplatz 2, 80333 München  
[www.siemens.com](http://www.siemens.com)
- [Süd Chemie]** Süd Chemie AG  
Lenbachplatz 6, 80333 München  
[www.sud-chemie.com](http://www.sud-chemie.com)
- [VDMA Brennstoffzellen]** VDMA Brennstoffzellen  
Friedrichstraße 95, 10117 Berlin  
[www.vdma.org/brennstoffzellen](http://www.vdma.org/brennstoffzellen)

# Danksagung

Ich bedanke mich bei den Herren Prof. Dr. Günter Borchardt, Prof. Dr. Alexander Michaelis und Prof. Dr. Thomas Turek, die mir die Möglichkeit gegeben haben, diese Arbeit zu erstellen. Ganz besonders danke ich Herrn Dr. Matthias Jahn für die wissenschaftliche Betreuung und die anregenden Diskussionen während der gesamten Promotionszeit.

Für die Unterstützung bei Anlagenplanung, -aufbau und Versuchsbetrieb danke ich meinen Kollegen Frau Aniko Weder und den Herren Ralf Näke, Felix Marschallek, Holger Krügel sowie selbstverständlich allen weiteren Kollegen, die ebenso mit Kompetenz, Begeisterung und Tatkraft mithalfen. Für die gute Zusammenarbeit bedanke ich mich bei den Herren Dr. Mihail Kusnezoff und Dr. Stefan Megel, für den intensiven fachlichen Austausch bei den Herren Dr. Lars Dörrer und Andreas Reinert.

Ausdrücklich danke ich zudem meinen ehemaligen studentischen Mitarbeitern, den Herren Erik Reichelt, Conrad Kaden, Daniel Kaiser und André Presser ohne die diese Arbeit nicht hätte entstehen können.

Die Entwicklung effizienterer Energiewandlungstechnologien zur Bereitstellung von elektrischem Strom wird aufgrund weltweit knapper werdender Energiereserven zur Notwendigkeit. Vorzugsweise sind Technologien von Interesse, die für eine Koppelung mit erneuerbaren Energien gut geeignet sind. Die Brennstoffzellentechnologie und insbesondere Festoxid-Brennstoffzellen (engl.: solid oxide fuel cell, SOFC) bieten die Chance dazu.

Die vorliegende Arbeit leistet hier den Beitrag das grundsätzliche verfahrenstechnische Verständnis des Einsatzes der SOFC-Technologie in Systemen zu stärken. Die möglichen SOFC-Systemkonzepte werden, den Einsatz derzeit verfügbarer Brennstoffe berücksichtigend, erklärt und bewertet, um Systementwicklern und -operatoren die Potentiale und Möglichkeiten der SOFC-Technologie aufzuzeigen. Dazu wird ein thermodynamisches Systemmodell aufgestellt. Ein Abgleich mit Messdaten betriebener Systeme dient der Modellvalidierung und der Analyse realen Systemverhaltens.

ISBN 978-3-8396-0466-3



9 783839 604663