Fraunhofer
IKTS

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR KERAMISCHE TECHNOLOGIEN UND SYSTEME IKTS

Schriftenreihe
Kompetenzen in Keramik Band 25

Publication Series
Competencies in Ceramics

Alexander Michaelis (Hrsg.)

Sebastian Reuber

Ein systemtechnischer Ansatz zur ein- und multikriteriellen Optimierung von Energiesystemen am Beispiel der SOFC-Prozesssynthese

FRAUNHOFER VERLAG

Fraunhofer-Institut für
Keramische Technologien und Systeme IKTS

Schriftenreihe
Kompetenzen in Keramik

Publication Series
Competencies in Ceramics

Herausgegeben von
Prof. Alexander Michaelis

Band 25

Sebastian Reuber

Ein systemtechnischer Ansatz zur ein- und multikriteriellen Optimierung von Energiesystemen am Beispiel der SOFC-Prozesssynthese

FRAUNHOFER VERLAG

Kontaktadresse:
Fraunhofer-Institut für
Keramische Technologien und Systeme IKTS
Winterbergstraße 28
01277 Dresden
Telefon 03 51 25 53-77 00
Telefax 03 51 25 53-76 00
E-Mail info@ikts.fraunhofer.de
URL 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 (Print): 978-3-8396-0825-8

D 14

Zugl.: Dresden, TU, Diss., 2014

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

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

© by FRAUNHOFER VERLAG, 2015
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
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.

Ein systemtechnischer Ansatz zur ein- und multikriteriellen Optimierung von Energiesystemen am Beispiel der SOFC-Prozesssynthese

Von der Fakultät für Maschinenwesen
der Technischen Universität Dresden
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

angenommene

Dissertation

von

Dipl.-Ing. (FH) Sebastian Reuber

geboren am 1. August 1980 in Fulda

Tag der Einreichung:	12. August 2013
Tag der Verteidigung:	03. Februar 2014
Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. habil. Achim Dittmann Prof. Dr.-Ing. Olaf Strelow
Vorsitzende der Promotionskommission:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Cornelia Breitkopf

„Change is easy. Improvement is far more difficult.“

Ferdinand Anton Ernst Porsche
(1909 - 1998)

Danksagung

Auf dem Weg zur erfolgreichen Promotion habe ich die Unterstützung vieler Menschen erfahren, welchen ich auf diesem Wege meinen Dank aussprechen möchte.

Meinem Doktorvater und Freund Prof. Olaf Strelow gilt mein größter Dank. In all der Zeit stand er mir mit Rat und Tat bei inhaltlichen oder methodischen Fragen zu Seite. Sein großer Wissensschatz und seine Art und Weise, Dinge kritisch zu hinterfragen, hat immer mein Interesse geweckt und mich motiviert selbst auch mal unbequeme Wege einzuschlagen.

Besonderer Dank gebührt meiner Gruppenleiterin und Fachbetreuerin Dr. Mareike Wolter. Ihre vielen Anregungen und kritischen Kommentare haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Mareike, vielen Dank für den „roten Faden“ in der gemeinsamen Zeit.

Herr Prof. Achim Dittmann gilt mein herzlicher Dank für die fachliche Betreuung und kritische Begutachtung der Promotion. Meinem Institutsleiter Herr Prof. Alexander Michaelis danke ich für die Möglichkeit zur Promotion am Fraunhofer IKTS.

Ohne den beruflichen Freiraum beim Verfassen der Promotion, wäre die Arbeit noch nicht fertig. Hier möchte ich besonders Thomas Pfeifer sowie dem Team der OE 451 für die Unterstützung in dieser Phase danken. Ein großes Dankeschön für das sorgfältige Korrekturlesen und viele kritische Kommentare geht an meine Vorgesetzten und Kollegen Dr. Christian Wunderlich, Dr. Sebastian Groß, Laura Nousch, Mathias Hartmann und Markus Kunkis.

Schließlich danke ich vor allem auch meinen Eltern Hildegard und Heinrich Reuber, die mich stets unterstützt, mich in meinen Entscheidungen bestärkt und mir damit die Freiheit für meinen eigenen Weg gelassen haben.

Meiner Frau Vera danke ich für die Geduld an der Seite eines Doktoranden, die Unterstützung an den vielen arbeitsreichen Wochenenden mit unserer Tochter Klara und auch für den „Push“ zum Ende, um die Promotion endlich gut abzuschließen. Wir haben es gemeinsam geschafft.

Vielen, lieben Dank!

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis **xi**

Tabellenverzeichnis **xiii**

Symbolverzeichnis **xv**

1 Einleitung und Motivation **1**

1.1 Struktur der Arbeit 3

2 Systemtechnische Verfahrensentwicklung **5**

2.1 Grundlagen der Systemtechnik 6

2.1.1 Elemente der Prozesssynthese 8

2.2 Systemverfahrenstechnische Prozesssynthese 14

2.2.1 Evolutionäre Vorgehensweise 15

2.2.2 Systematische Methoden 15

2.2.3 Überstrukturbasierte, mathematische Methoden 17

2.3 Zusammenfassung 21

3 Prozesssynthese in der Brennstoffzellenanwendung **23**

3.1 Aufbau eines Brennstoffzellensystems 24

3.1.1 Verfahrenstechnische Prozesseinheiten 26

3.2 Publikationen zur Synthese und Optimierung von Brennstoffzellen . . 33

3.2.1 Prozesssyntheseprobleme 36

3.2.2 Parametersynthese für einzelne Zellen und Systeme 39

3.3 Diskussion der Aufgabenstellung 45

3.3.1 Ableitung der Aufgabenstellung 47

4 Prozessmodellierung **49**

4.1 Thermochemische Stoffdatenbibliothek 51
4.2 Funktionsmodellierung der Prozesseinheiten 51
4.2.1 Gaskonditionierungsmodelle 51
4.2.2 Modellierung des SOFC-Stapels 59
4.2.3 Hilfsaggregate für den Systembetrieb 64
4.3 Validierung der Hauptkomponenten 66
4.4 Energetische Bewertung von SOFC-Prozessen 69
4.4.1 Komponentenwirkungsgrade 70
4.4.2 Systemwirkungsrade 71

5 Analyse von SOFC-Konzepten mittels Variantenvergleich 73
5.1 Entwurf und Auslegung eines Batterieladers 74
5.1.1 Technologieauswahl und Systemkonzept 74
5.1.2 Variantenvergleich und Bewertung 80
5.2 Konzeption eines hocheffizienten Systems mit Abwärmenutzung . . . 82
5.2.1 Beschreibung der Systemkonzepte 83
5.2.2 Allgemeine Vergleichsgrundlage 87
5.2.3 Analyse und Bewertung der Prozessvarianten 87
5.3 Weiterführende Anforderungen an die Prozessentwicklung 99

6 Der Optimierungsansatz am energietechnischen Beispiel 101
6.1 Gesamtmodells zur Betriebsoptimierung 103
6.1.1 Systematik der Variablen und Parameter 105
6.1.2 Bilanzierung der Flussgrößen 107
6.2 Das Strukturmodell der Bilanzgleichungen 109
6.2.1 Darstellung als gerichteter Graph 110
6.3 Ableitung des Verflechtungsmodells 113
6.4 Prozessoptimierung des Beispiels 118

7 Ein- und multikriterielle Parametersynthese am Beispiel 123
7.1 Verflechtungs- und Funktionsmodell 125
7.1.1 Visualisierung der Zielfunktion 129
7.2 Bewertung der Systemkosten 132
7.2.1 Zielfunktion der Gesamtkosten 132
7.2.2 Sensitivität der Kostenparameter 136

7.2.3 Kostenanalyse bei veränderlicher Zellfläche 138
7.3 Programmtechnische Umsetzung 141
7.4 Einkriterielle Betriebsoptimierung 144
7.4.1 Evolutionäre Optimierungsalgorithmen (EA) 145
7.4.2 Maximierung des Systemwirkungsgrades 146
7.4.3 Minimierung der Investitionskosten 153
7.5 Multikriterielle Betriebsoptimierung 156
7.5.1 Multikriterielle Optimierungsverfahren 156
7.5.2 Pareto-Optimierung der Prozesskonzepte 159

8 Kurzbeschreibung der Methodik **165**

9 Zusammenfassung **167**

Literaturverzeichnis **171**

A Anhang **185**
A.1 Ansätze zur Prozessbewertung 185
A.1.1 Ökonomische Bewertung 185
A.1.2 Thermodynamische Bewertung 186
A.2 Mathematische Methoden zur Prozesssynthese 187
A.2.1 B&B-Verfahren für MILPs / MINLPs 187
A.2.2 Deterministische Verfahren für konvexe MINLPs 187
A.2.3 B&B-Verfahren für nicht-konvexe MINLPs 188
A.2.4 Kombinatorische Algorithmen für MINLPs 189
A.3 PROP.DLL - Die IKTS-Stoffdatenbibliothek 190
A.4 LAGRANGE-Verfahren zur Minimierung der freien Enthalpie 193
A.5 Optimierung mittels FIBUNACCI-Suche 197
A.6 Analytische Ableitung des Verflechtungsmodells 199
A.7 Detaillierte Ergebnisse des Variantenvergleiches 202
A.7.1 Prozesssimulation der Batterie-Lade-Einheit 202
A.7.2 Prozesssimulation des SOFC-KWK-Systems 204
A.8 Förderung der Kraft-Wärme-Kopplung 208
A.9 Kostenminimierung der KWK-Konzepte 209

Abbildungsverzeichnis

2.1 Systematik des Vorgehensmodells 7
2.2 Methoden der Prozesssynthese 15

3.1 Prinzipdarstellung eines Brennstoffzellensystems 24
3.2 Das eneramic® SOFC-System 25
3.3 Explosionsdarstellung des eneramic® SOFC-Stacks 30

4.1 Komponenten der Stoffdatenbibliothek 50
4.2 Schema des Reformermodells 53
4.3 Programmablaufplan des Reformermodells 55
4.4 Bilanzierung der Nachverbrennung und der Wärmeübertrager 58
4.5 Modelle für Mischung, Teilung und Verdichter 64
4.6 GGW-Zusammensetzung eines CPOx-Reformates 66
4.7 Validierung des Reformermodells 67
4.8 Parametrierung der SOFC.DLL - MEA-Modell 68
4.9 Parametrierung der SOFC.DLL - Stackmodell 69

5.1 PFD der APU-Variante (K1) 77
5.2 PFD der APU-Varianten K2 bzw. K3 78
5.3 PFD der APU-Variante K4a 80
5.4 PFD der APU-Variante K5 81
5.5 Superstruktur aller Konzepte des SOFC-KWK-Systems 84
5.6 Vergleich der Nutzleistungen aller SOFC-KWK-Konzepte 88
5.7 Bewertungskennzahlen der SOFC-KWK-Konzepte 89
5.8 Komponenteneffizienz der SOFC-KWK-Konzepte 91
5.9 Analyse der Verluste beim Reformierungsprozess 91
5.10 Vergleich der Zellspannungen am Stackmodul 93
5.11 Gasammensetzung und Nernstspannung am Stackmodul 93

5.12 Analyse des Leistungsbedarfes der Hilfsaggregate 94
5.13 Nutzleistung der modifizierten Konzepte V11 und V12 95
5.14 Effekte veränderlicher Zellfläche auf den Systemwirkungsgrad 96
5.15 Effekt der Anodengasrezirkulation 97

6.1 Anwendungsbeispiel des klassischen Heizkraftwerkes 102
6.2 Ablaufplan der Optimierungsmethodik 104
6.3 Gerichteter Graph des Heizkraftwerkes 110
6.4 Energie- und Masseflussplan des Heizkraftwerkes 111
6.5 Optimierung der Stromkennzahl des Heizkraftwerkes 121
6.6 Energie- und Masseströme im optimalen Betriebspunkt 122

7.1 Prinzipschema der Methodik 124
7.2 PFD der SOFC-KWK-Konzepte mit Dampfreformierung 126
7.3 Prozesskonzept V1 als gerichteter Graph 127
7.4 Flussplan des Konzeptes V1 128
7.5 El. Systemwirkungsgrad als Funktion der freien Variablen (V1) 131
7.6 El. Systemwirkungsgrad als Funktion der freien Variablen (V4) 131
7.7 Sensitivität der Kostenparameter 137
7.8 Effekte veränderlicher Zellfläche auf die Investitionskosten 140
7.9 Betriebskosteneffekte bei veränderlicher Zellfläche 141
7.10 Programmablaufplan des Optimierungskonzeptes 143
7.11 Prinzip des Genetischen Algorithmus (GA) 145
7.12 Maximierung der elektrischen Effizienz (V1) 147
7.13 Stack-FU im Betriebsfenster (V1) 148
7.14 System-FU im Betriebsfenster (V1) 149
7.15 Luftzahl des Stackmoduls (V1) 150
7.16 GGW-Temperaturen im Dampfreformer (V1) 150
7.17 Beheizung des Dampfreformers (V1) 151
7.18 Maximierung der elektrischen Systemeffizienz (V3) 152
7.19 Maximierung der elektrischen Systemeffizienz (V4) 152
7.20 Minimierung der Investitionskosten (V1) 153
7.21 Investitionskosten für die Wärmeübertrager (V1) 154
7.22 Investitionskosten für die Gebläse (V1) 155
7.23 Darstellungsbereiche eines MOP 157

7.24 Lösungsprinzip eines klassischen MOP-Algorithmus 157
7.25 Lösung eines MOP mit einem EA (MOEA) 158
7.26 PARETO-Front für das Erdgas-Konzept (V1) 160
7.27 PARETO-Front für das Erdgas-Konzept (V1) 161
7.28 PARETO-Front für Biogas (V3) 161
7.29 PARETO-Front für Flüssiggas (V4) 162
7.30 PARETO-Vergleich der evaluierten Konzepte mit Dampfreformer . . . 162

A.1 Lösungsschritte der FIBUNACCI-Suche 198
A.2 PFD der APU-Variante K2b 202
A.3 PFD der APU-Variante K4b 202
A.4 Prozesssimulation der besten APU-Variante (K4a) 203
A.5 PFD für die SR-Konzepte des KWK-Systems 204
A.6 PFD für die ATR-Konzepte des KWK-Systems 204
A.7 Prozesssimulation der KWK-Variante (V1) 205
A.8 Prozesssimulation der KWK-Variante (V3) 206
A.9 Prozesssimulation der KWK-Variante (V4) 207
A.10 PFD für die CPOx-Konzepte des KWK-Systems 208
A.11 Zusammensetzung der KWK-Einspeisevergütung 208
A.12 Kostenminimum für Konzept V3 209
A.13 Kostenminimum für Konzept V4 209

Tabellenverzeichnis

2.1 Mathematische Methoden gemischt-ganzzahliger Syntheseprobleme. . 19

3.1 Übersicht relevanter Reformierungsverfahren 27
3.2 Prozesssyntheseliteratur zu Brennstoffzellensystemen 35

4.1 Parameter für das Stackmodell 62
4.2 Parameter für das MEA-Modell 63

5.1 Prozesssimulationsparameter der Batterie-Lade-Einheit 76
5.2 Ergebnisse des Variantenvergleichs für das Batterie-Lade-Gerät 82
5.3 Gasaufbereitung für das SOFC-KWK-System 83
5.4 Simulationsparameter des SOFC-KWK-Systems 86
5.5 Variantenvergleich der SOFC-KWK-Konzepte 90

6.1 Übersicht der Einflussgrößen bei der Optimierung 105
6.2 Analogie zwischen den Fluss- und Potentialgrößen 108
6.3 Lösung des Beispiels mit der FIBUNACCI-Suche 121

7.1 Begrenzung der Entscheidungsvariablen für die Optimierung 130
7.2 Übersicht der Betriebskostenparameter 133
7.3 Darstellung der Investkostenparameter 135
7.4 Kostenvergleich bei veränderlicher Zellfläche 139

A.1 Polynomkoeffizienten von CH_4 192
A.2 Übersicht ausgesuchter FIBUNACCI-Zahlen 197

Symbolverzeichnis

Verzeichnis der Abkürzungen

AC	Alternating Current; Gleichstrom
AG	Abgas
APU	Auxiliary Power Unit; elektr. Hilfsaggregat für die Nichtantriebskomponenten eines Fahrzeugs
ATR	Autothermal-Reforming; thermisch neutrales Reformierungsverfahren, kombiniert die Vorteile von SR und POx
B&B	Branch & Bound; Algorithmus für die diskrete Optimierung
BG	Brenngas
BHKW	Blockheizkraftwerk
BoP	Balance of Plant; Hilfsaggregate
BZ	Brennstoffzelle
CFD	Computational Fluid Dynamics; numerische Strömungmechanik
CH_4	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO_2	Kohlendioxid
DAE	Differential Algebraisches Gleichungssystem
DC	Direct Current; Gleichstrom
DGL	Differentialgleichung
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell; Direktmethanol-Brennstoffzelle
DMINLP	Dynamic Mixed Integer Nonlinear Programming; dynamische gemischt ganzzahlige nicht-lineare Optimierung
DTC	Design to Cost; Verfahren der Produktentwicklung
EA	Evolutionäre Optimierungsverfahren
ES	Evolutionsstrategische Algorithmen
FSQP	Feasible Sequential Quadratic Programming; erweitertes SQP-Verfahren
FU	Fuel Utilization; Brennstoffausnutzungsgrad
GA	Genetischer Algorithmus

GAMS ..... General Algebraic Modeling System; Algebraische Modellierungssprache für mathematische Optimierungsprobleme

GC ..... Gaschromatographie; Analysemethode zur Bestimmung von Gasgemischen

GHSV ..... Gas Hourly Space Velocity; Raumgeschwindigkeit im Reaktor

GLS ..... Gleichungssystem

H_2 ..... Wasserstoff

HEX ..... Heat Exchanger, Wärmeübertrager

HT ..... Hochtemperatur, gebräuchlich für Betriebstemperaturen $> 150°C$

IKTS ..... Fraunhofer Institut für keramische Technologien und Systeme

IPCC ..... Intergovernmental Panel on Climate Change; UN - Fachausschuss zum Thema der Klimaerwärmung

KWK ..... Kraft-Wärme-Kopplung

LMB ..... λ-Zahl, z.B. für die Luftzahl des Reformers (λ_{Ref}) -

MCFC ..... Molten Carbonate Fuel Cell; Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle

MduV ..... Methode der unterbestimmten Verflechtungsbilanzen; Algorithmus zur Modifikation eines GLS mitteles elementarer Umformungen

MEA ..... Membrane Electrode Assembly; Membran-Elektroden-Einheit einer Brennstoffzelle, im SOFC-Bereich auch als Zelle bezeichnet

MeOH ..... Methanol

MILP ..... Mixed Integer Linear Programming; gemischt-ganzzahlige lineare Optimierung

MINLP ..... Mixed Integer Nonlinear Programming; gemischt-ganzzahlige nichtlineare Optimierung

MIP ..... Mixed Integer Programming; gemischt-ganzzahlige Optimierung

MOEA ..... Multi Objective Evolutionary Algorithm; multikriterielles Optimierungsverfahren mittels evolutionärer Algorithmen

MOP ..... Multi Objective Programming; Multikriterielle Optimierung

MSR ..... Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik

MWG ..... Massenwirkungsgesetz; beschreibt die Aktivität der Produkte und Edukte einer chemischen Reaktion.

N_2 ..... Stickstoff

NB ..... Nachbrenner

NIST ..... National Institut of Standards and Technology, USA; `www.nist.gov`

NLP ..... Non Linear Programming; nichtlineare Optimierung

NSGA ..... Non-dominated Sorting Genetic Algorithm; multikriterielles Lösungsverfahren mittels GS

NT ..... Niedertemperatur, gebräuchlich für Betriebstemperaturen $< 150°C$

O/C ..... Oxygen to Carbon ratio; Sauerstoff-Kohlenstoffverhältnis beim POx bzw. ATR-Verfahren

OG ..... Obere Grenze

PAP ..... Programmablaufplan; Darstellung von Algorithmen nach DIN 66001

PEFC ..... Polymer Electrolyte Fuel Cell; Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

PFD ..... Prozessflussdiagramm

POx ..... Partial Oxidation; exothermes Reformierungsverfahren mit O_2

ppb ..... parts per billion; der milliardste Teil

ppm ..... parts per million; der millionste Teil

PROx ..... Preferential Oxidation; katalytisches Verfahren für die CO-Feinreinigung von Synthesegasen

Ref ..... Reformer

RSN ..... Reactor Separation Networks; Simulationsmethode für ein Netzwerk aus Reaktoren, vgl. [PKB01]

S/C ..... Steam to Carbon ratio; Dampf-Kohlenstoffverhältnis beim SR bzw. ATR

SA ..... Simulated Annealing, Stochastisches Optimierungsverfahren

SOFC ..... Solid Oxide Fuel Cell; Festoxid-Brennstoffzelle

SQP ..... Sequential Quadratic Programming; nicht-lineares Optimierungsverfahren mit Nebenbedingungen nach dem BFGS - Verfahren

SR ..... Steam Reforming; endothermes Reformierungsverfahren mit Wasser

Stack ..... Stapel aus mehreren in Reihe geschalteten Brennstoffzellen

SVT ..... Systemverfahrenstechnik, engl. 'Systems Engineering'

UG ..... Untere Grenze

WG ..... Wirkungsgrad

YSZ ..... Yttrium Stabilisiertes Zirkonoxid; Ionenleitfähiges Elektrolytmaterial

Verzeichnis der Indizes

^{0} ..... Standardbedingungen $\equiv$ 25°C & 1 atm (1,01325 bar)

$''$ ..... Kennzeichnung für den Austritt

$'$ ..... Kennzeichnung für den Eintritt

ch ..... chemisch

el ..... elektrisch

h, k ..... heißer bzw. kalter Fluidstrom

i, j, k ..... Laufvariablen

M ..... M-Elemente einer Spezies

m, n ..... Zeilen- und Spaltenvariable eine Matrix

me	mechanisch
N	N-Spezies bzw. Komponenten
s, u	stoffgebundene bzw. nicht stoffgebunden Ströme
th	thermisch
Btr	Betrieb
fix	fix, z.B. für Fixkosten
Geb	Gebläse
Inv	Investition
NG	Natural Gas; Erdgas
Rea	Reaktor
rev	reversibel, vgl. Gl. (4.40)
Sh,Re	Shift- oder Reformierungsreaktion Gl. (IV)/(II)
stö	stöchiometrisch
tat	tatsächlich
tot	total; z.B. Z_{tot} für die Gesamtkosten
us	useful; z.B. $\dot{Q}_{\mathrm{us}}$ für die nutzbare Abwärme
v	Verluste, z.B. thermische Verluste

Konstanten

$\widetilde{F}$	FARADAY-Konstante	96485,3 As/mol
k_B	BOLTZMANN-Konstante	8,6173325e-05 eV/K
R	allgemeine Gaskonstante	8,3145 J/mol K

Verzeichnis der Symbole

α_r	dimensionsloser Formelumsatz	-
$\beta, \phi, \psi, \omega, \upsilon$.	Fit-Parameter für die Kostendegression	-
$\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}$	Transformationsmatrizen	
$\boldsymbol{A}_{ij}$	Matrix der j-Element-Indizes für i-Komponenten	-
$\boldsymbol{n}^{(1)}$	Vektor der Startkonzentrationen für die GGW-Berechnung	
$\boldsymbol{R}_{jk}$	Koeffizientenmatrix aus der GGW-Minimierung	-
$\boldsymbol{S}$	Strukturmatrix, beschreibt die Flussrichtung der Ströme	
$\boldsymbol{x}$	Vektor der Optimierungsvariablen	
Δ_{R}g	freie GIBBS-Enthalpie	kJ/mol
Δ_{R}h	Reaktionsenthalpie bzw. Reaktionswärme	kJ/mol
$\dot{E}$	Energiestrom	J/s
$\dot{H}$	Enthalpiestrom	W

$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
$\dot{Q}_{\mathrm{us}}$	Nutzbare Abwärme der Anlage	kW
η_{Inv}	elektrischer Wirkungsgrad der Wandlerstufe / Gl. (4.36)	-
η_{is}	isentroper Verdichterwirkungsgrad / Gl. (4.34)	-
η_{mech}	mechanischer Motor-Wirkungsgrad / Gl. (4.34)	-
η_{ab}	Abscheidegrad bei der Gasreinigung / Gl. (4.1)	-
η_{BoP}	Effizienz der Hilfsaggregate / Gl. (4.45)	-
η_{FC}	Stackwirkungsgrad / Gl. (4.40)	-
η_{HEX}	Wärmeübertragerwirkungsgrad / Gl. (4.16)	-
η_{K}	Heizkessel-Wirkungsgrad	-
η_{MEA}	MEA-Wirkungsgrad des Stacks / Gl. (4.44)	-
η_{Nernst}	NERNST-Wirkungsgrad des Stacks / Gl. (4.43)	-
η_{Ref}	Reformerwirkungsgrad / Gl. (4.39)	-
η_{rev}	reversibler Stackwirkungsgrad / Gl. (4.42)	-
η_{Sys}	elektrischer System- bzw. Prozesswirkungsgrad / Gl. (4.38)	-
η_{th}	thermischer Wirkungsgrad des Prozesses / Gl. (4.47)	-
η_{tot}	Gesamtwirkungsgrad des Prozesses / Gl. (4.49)	-
κ	Isentropenexponent	
κ	spezifische Kosten	€/kWh
$\lambda_j, \lambda_r, \lambda_i$	LAGRANGE-Multiplikator, Formelumsatz bzw. Verbrennungsluftzahl	
A	aktive Fläche	m^2
$\mathrm{K_r}$	Gleichgewichtskonstante	-
$\mathrm{N_{MEA}}$	Anzahl der Zellen bzw. MEAs	-
μ	Relaxationsfaktor beim Interationsverfahren	-
μ_i	chemisches Potential der Komponente i	J/mol
$\nu_{i,r}$	stöchiom. Reaktionskoeffizient der Reaktion r für Spezies i	-
Φ	Fit-Parameter für die Kostenrechnung	-
σ	Stromkennzahl / Gl. (6.11)	-
τ	Zeitvariable	s
τ_{Btr}	Volllastbetriebsstunden der KWK-Anlage	h
ξ	Fit-Parameter für das SOFC-Modell	-
$A_{Ele,An,Ka}$	Fit-Parameter für das SOFC-Modell	-
$B_{Ele,An,Ka}$	Fit-Parameter für das SOFC-Modell	-
c_p	spezifische Wärmekapazität	$J/kg\,K$
I	elektrischer Stromfluss	A
j_{el}	Stromdichte	$\mathrm{A/cm}^2$
m	Masse	kg

n_i	Stoffmenge der Komponente i	mol
P	Leistung	W
p	Druck	Pa
p^0	Standarddruck 1 atm $\equiv$ 1.01325 bar	bar
R_{Stack}	Innerer Widerstand der Brennstoffzelle	Ω
S	Entropie	J/K
s_{ij}	Element ij der Koeffizienten, bzw. Strukturmatrix $\boldsymbol{S}$	
T	absolute Temperatur	K
t	Temperatur	°C
U	elektrische Spannung	V
U^0	Standardelektrodenpotential	V
U_{Nernst}	Elektrodenpotential bzw. NERNST-Spannung	V
V	Volumen	m^3
x_i	Stoffmengenanteil bzw. Prozessvariable der Optimierung	-
y_j	Strukturvariable	-
Z	Kosten	€
z_k	Entwurfs- oder Geometrievariable	
b_j	Gesamtsumme der Atome vom j-ten Element	-
F	Freiheitsgrad bzw. Dimension des Optimierungsproblems	-
G	Anzahl unabhängiger Gleichungen bzw. freie GIBBS-Enthalpie	-
V	Gesamtzahl der Variablen	-

Verzeichnis der Zeiger

$\dot{}$	bezogen auf die Zeit
E	Entscheidungs- bzw. unabhängige Variable
F	Folge- oder abhängige Variable
$*$	modifzierte Matrix bzw. Vektor nach elementaren Umformungen

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

Seit der Veröffentlichung des vierten IPCC[1]-Berichtes zum Klimawandel bestehen kaum noch wissenschaftliche Zweifel, dass eine rapide, globale Erderwärmung im Gange ist. Die Verfasser des Berichtes geben an, dass der Anstieg der mittleren globalen Temperaturen mit hoher Wahrscheinlichkeit (90%) in den anthropogen verursachten Treibhausgasemissionen begründet liegt [IPC07]. Um den weltweiten Temperaturanstieg und die damit verbundenen klimatischen Veränderungen zu begrenzen, dürfen die Treibhausgase (z.B. Kohlendioxid) nicht mehr weiter ansteigen.

Dauerhaft kann nur ein Umstieg auf klimaneutrale Kraftstoffe und Technologien die CO_2-Emissionen der Weltbevölkerung reduzieren. Bis dieser Umstieg langfristig möglich wird, bietet die Erhöhung der Effizienz von Produktions und Energiewandlungsprozessen ein erhebliches Einsparpotential. Einen wichtigen Beitrag können dabei Brennstoffzellen(BZ)-Systeme erbringen. Aufgrund ihrer, im Vergleich mit konventionellen Wärmekraftprozessen, überlegenen Energiewandlungseffizienz werden aktuell verschiedene elektrochemisch-aktive Materialsysteme analysiert und weiterentwickelt.

Während BZ-Systeme schon seit vielen Jahren für die Raumfahrt eingesetzt werden und Hersteller serienfähige U-Boote, Fahrzeuge oder portable Stromgeneratoren mit Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEFC) anbieten, befinden sich brennstoffzellenbetriebene Geräte zur Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) und stationären Stromerzeugung noch in der Entwicklungs- und Erprobungsphase. Insgesamt gilt für diese Technologien, dass vor einem wettbewerbsfähigen Markteintritt die Herstellungskosten weiter gesenkt werden müssen. Auch wenn die Markteinführung in der Vergangenheit oft verzögert wurde, sind sich Experten und politische Entscheidungträger einig, dass BZ-Systeme mittel- und langfristig einen wichtigen Anteil einer sauberen Mobilität und ressourcenschonenden Energieversorgung leisten werden [BBL+10, BMW11].

[1] engl. Intergovernmental Panel on Climate Change - UN Ausschuss für Klimaveränderungen

Eine grundsätzliche Herausforderung stellt heutzutage die unzureichende Versorgung und Infrastruktur von Wasserstoff - dem bevorzugten Energieträger für Brennstoffzellen - dar. Für Anwendungen mit hohem Leistungsbedarf werden daher alternativ kohlenwasserstoffhaltige Energieträger auf fossiler oder auch regenerativer Basis eingesetzt. Diese müssen jedoch vor der elektrochemischen Verstromung in der Brennstoffzelle verfahrenstechnisch zu einem wasserstoffhaltigen Synthesegas aufbereitet und von Schadgasen gereinigt werden. Aus Gründen der Betriebssicherheit wird eine Nachbehandlung brennbarer Restgase in einem zusätzlichen Brenner nötig. Dadurch werden aus einfachen, wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellengeräten verfahrenstechnische Systeme mit mehreren chemischen Reaktoren und einem erhöhten Steuerungsaufwand. Je nach Prozesskonzept entstehen zwischen den Komponenten und Reaktoren interne fluidische oder thermische Wechselwirkungen die schon während der Auslegung zu berücksichtigen sind.

Diese zusätzlichen Maßnahmen steigern die internen Verluste und mindern gleichzeitig die Effizienz des Gesamtsystems. Zwar kann man mit weiterem technischen Aufwand diese Verluste wieder verringern, allerdings steigen dadurch die Kosten. Bei technischen Geräten und auch bei Brennstoffzellensysteme liegt es in der Natur der Sache, dass ein Effizienzgewinn durch einen komplexeren Gesamtprozess und damit auch höheren Herstellungskosten erkauft werden muss.

Am Fraunhofer Institut für keramische Technologien und Systeme (IKTS) werden in Kooperation mit industriellen Partnern Brennstoffzellensysteme auf Basis keramischer Festoxidbrennstoffzellen (engl. Solid Oxide Fuel Cell - SOFC, vgl. Kap. 3.1.1) entwickelt. Je nach Anwendungsszenario und Randbedingungen ist in der Regel eine individuelle Systemauslegung erforderlich, um die Vorteile dieser Technologie bestmöglich auszunutzen. Entsprechend stellt sich schon in der Phase des Prozessentwurfes die Frage nach einem guten Kompromiss, um neben geringen Kosten auch einen hohen Wirkungsgrad im Betrieb zu erreichen. Bei dieser Suche nach dem besten Systemkonzept sind einfache Überschlagsrechnungen oder „trade-off“ Analysen nicht mehr geeignet, um unterschiedliche Zielstellungen und interne Wechselwirkungen zwischen den Komponenten eines SOFC-Systems zu berücksichtigen.

In dieser Arbeit wird auf Grundlage einer systemtechnischen Herangehensweise ein modellbasierter Ansatz für die Auslegung und Optimierung von energietechnischen Systemen und Konzepten beschrieben. Für die optimale Auslegung der Anlage und ihrer Komponenten sind belastbare Kostenabschätzungen und verfahrenstechnische Berechnungsverfahren erforderlich, die bereits eine Prognose zum Betriebsverhalten ermöglichen. Mit dem Ansatz wird es möglich, den Zielkonflikt zwischen Kosten und Effizienz schon während der Konzeptionsphase mathematisch zu analysieren, zu bewerten und anschließend das beste Prozesskonzept für die jeweilige Anwendung auszuwählen.

1.1 Struktur der Arbeit

Die nachfolgende chronologische Übersicht der Inhalte zeigt die Gliederung der Arbeit und die gewählte, klassische Herangehensweise an die vorab eingeführte Problemstellung der Systemtechnik.

- Stand der Technik: In der chemischen Industrie ist das Problem der optimalen Prozessgestaltung Gegenstand vieler Untersuchungen. Demzufolge wird in Kapitel 2 der Stand der Wissenschaft zur Lösung dieses sogenannten Prozesssyntheseproblems vorgestellt und dabei wichtige Definitionen eingeführt. Speziell für die Brennstoffzellenanwendung werden im folgenden Hauptkapitel 3 Methoden zur Prozessoptimierung analysiert und bewertet. Zu Beginn wird kurz auf die Funktionsweise der Brennstoffzelle und ihrer verfahrenstechnischen Hauptkomponenten eingegangen.

- Aufgabenstellung: Nach der Literaturanalyse wird die Aufgabenstellung der Dissertationsschrift im Abschnitt 3.3 präzisiert und abgegrenzt. Gleichzeitig werden weitergehende Anforderungen an eine Prozesssynthesemethodik abgeleitet.

- Prozessmodellierung: Die Auswahl des optimalen Konzeptes sollte bereits in der Entwurfsphase stattfinden, demzufolge muss das Prozessverhalten möglichst exakt modelliert und dargestellt werden. In Kapitel 4 werden die dafür essentiellen Funktionsmodelle aus Brennstoffzellenstapel, Reformer, Wärmeübertrager, Gebläse, Brenner, u.a. vorgestellt. Für die Simulation wird ein „Flow-Sheeting-Ansatz“ gewählt, der sich am IKTS vielfach bewährt hat und eine systemnahe Validierung einzelner Hauptkomponenten ermöglicht. Für die prozessseitige Gesamtbewertung werden thermodynamische Kriterien wie z.B. der elektrische Nettowirkungsgrad des Systems herangezogen.

- Thermodynamischer Vergleich: In Kapitel 5 wird an zwei Anwendungsbeispielen die Methode vom Variantenvergleich für unterschiedliche SOFC-Konzepte auf Basis der Prozessmodelle angewandt. Es wird gezeigt, dass eine eindeutige Auswahl des besten Prozesskonzeptes mit dieser Methode nicht möglich ist. Stattdessen gelingt die Vorauswahl einer Prozessstruktur ohne dessen optimalen Betriebs- und Prozessparameter zu kennen.

- Strukturmodellierung: Die allgemeine Beschreibung und mathematische Herleitung der zugrundeliegenden Methodik in dieser Arbeit erfolgt im Kapitel 6 an einem Berechnungsbeispiel für ein Heizkraftwerk.

- Kostenmodellierung: Die zur Abschätzung der Kosten der BZ-Anlage nötigen Investitions- und Betriebskostenmodelle werden in Kap. 7.2 gezeigt. Alle Kostenmodelle sind als Funktion der Variablen aus den Struktur- bzw. Funktionsmodellen aufgebaut und damit für die Methodik einsetzbar.

- NUMERISCHE OPTIMIERUNG: Im abschließenden Anwendungskapitel 7 erfolgt die Übertragung der allgemeinen Methodik auf die konkrete Problemstellung der Brennstoffzellen-Prozesssynthese. So wird gezeigt, dass mit Hilfe der numerischen Optimierung eine eindeutige Ermittlung der optimalen Prozessparameter möglich ist. Die Konfigurationen für minimale Kosten und maximalen Systemwirkungsgrad für das unter Kap. 5 gezeigte Beispiel werden ermittelt. Für den vorliegenden Zielkonflikt wird über ein multikriterielles Optimierungsverfahren der beste Kompromiss ermittelt und für mehrere Brennstoffe ausgewertet. Aus der Darstellung wird das beste Prozesskonzept und dessen optimale Betriebsparameter für die Komponentenauslegung ersichtlich.

- ERGEBNIS: Die Vorgehensweise des dargestellten, systemtechnischen Optimierungsansatzes dieser Arbeit wird im Kapitel 8 noch einmal zusammengefasst.

Kapitel 2

Systemtechnische Verfahrensentwicklung

Das starke Wachstum der chemischen Industrie nach 1950 ist eng mit der Verfügbarkeit von preiswertem Erdöl verknüpft. Durch die Entwicklung des Niederdruckverfahrens zur Polyethylenherstellung aus petrochemisch erzeugtem Ethylengas war ein neuer Grundstoff verfügbar, welcher zu einer beispiellosen Ausweitung der industriellen Chemieproduktion und zur Entwicklung neuer Verfahren auf Polymerbasis führte. Die gestiegene Nachfrage nach chemischen Grundstoffen verbunden mit einem aufkommenden Wettbewerb unter den Produzenten erforderte neue, kostengünstige Verfahren und Anlagen mit geringem Energie- und Rohstoffbedarf.

Seit dieser Zeit entwickelt die Systemverfahrenstechnik (SVT) allgemeingültige Untersuchungsmethoden für die Verfahrensentwicklung komplexer chemischer Anlagen. Blass beschreibt die systemtechnische Verfahrensentwicklung als einen Ablauf, *„wobei die Möglichkeiten einer gewünschten Stoff- oder Energiewandlung auf einem neuen, technisch machbaren, ökologisch vertretbaren, wirtschaftlich und industriell auswertbaren Weg untersucht werden“* [Bla97].

Früher konzentrierte sich der Forschungsschwerpunkt auf die Verbesserung einzelner Prozesseinheiten und systemtechnische Effekte wurden oft vernachlässigt. Insbesondere Wechselwirkungseffekte werden in den systemverfahrenstechnischen Methoden zusammen mit den damit verbundenen Auswirkungen auf den gesamten Systemverbund berücksichtigt. Wenn ein Systemverbund die Fähigkeit zur Stoff- oder Energiewandlung besitzt, spricht man von einem verfahrenstechnischen System.

Nach Klöden [Klö] enthält die SVT folgende Aufgabengebiete:

- Analyse des statischen und dynamischen Systemverhaltens,
- Bewertung von Systemverhaltensweisen anhand geeigneter Kenngrößen,

- Untersuchungen zum Ausfallverhalten und zur Zuverlässigkeit von Systemen,
- Verfahrenstechnische Systemoptimierung.

Im Bereich der Systemoptimierung wird weiter zwischen der Optimierung der Prozesseinheit bzw. der Systemstruktur, der Optimierung des Betriebs- oder Arbeitspunktes und der Optimierung der Anlagensteuerung unterschieden.

Unter Anwendung der systemverfahrenstechnischen Methoden konnte in den 80er Jahren der Energiebedarf der chemischen Industrie bei gleichem Produktionsvolumen um etwa 40% gesenkt werden [Rei]. Auch heute sind Kostensenkungsmaßnahmen über simulationsgestütze Prozessoptimierungen noch Gegenstand der Forschung und Entwicklung [LKG+03, KM09].

2.1 Grundlagen der Systemtechnik

Die Systemtechnik mit ihrem Ursprung aus der Kybernetik (vgl. [Ber57, GHK+78]) orientiert sich an den folgenden beiden Leitmotiven:

1. Anwendung des allgemeinen Systemkonzeptes und
2. Nutzung eines strukturierten, systemtechnischen Vorgehensmodells.

Darin wird das System durch eine Menge von Elementen bzw. Einheiten und eine Menge von Relationen, die zwischen diesen Einheiten bestehen, innerhalb eines zeitlich oder örtlich begrenzten Bilanzraumes charakterisiert. Über seine Ein- und Ausgangsgrößen steht dieses System mit der Umgebung in Wechselwirkung. Aus der Verknüpfung der Prozesseinheiten über die Produktionsströme sowie über Energie- und Hilfsstoffströme ergibt sich die Systemstruktur mit ihren typischen Kopplungseffekten.

Eine Besonderheit aller systemtechnischen Ansätze besteht darin, dass eine Analyse und Bewertung bereits im Vorfeld der praktischen Umsetzung und daher auf Basis von Simulationsergebnissen möglich ist. Daher müssen Auswahlentscheidungen zwischen verschiedenen Strukturvarianten alleine auf Grundlage dieser Simulationsergebnisse erfolgen. Experimentelle Untersuchungen werden in der Regel nur zur Validierung und Parametrierung der Simulationsmodelle genutzt.

Das allgemeine Systemkonzept

Das Systemkonzept bietet u.a. den Vorteil, komplexe Systeme in eine überschaubare Zahl von hierarchisch geordneten Teilsystemen zu strukturieren. Indem vorerst auf untergeordnete Detailaspekte verzichtet wird, kann die Gesamtkomplexität verringert werden ohne die objektiven Systemeigenschaften zu beeinträchtigen. Für die

Teilsysteme bzw. Prozesseinheiten wird oft eine globale Black-Box-Darstellung gewählt, so auch in der Übersichtsdarstellung des Brennstoffzellensystems in Abb. 3.1.

Generell fördern systemtechnische Ansätze ein ganzheitliches Systemdenken - eine grundlegende Befähigung für die technische Durchdringung und Weiterentwicklung komplexer Systeme. Der Bearbeiter wird veranlasst, die ursächlichen Zusammenhänge, die zum Problem führen, zu beachten und *„nicht nur die Symptome zu kurieren“* [Bla97]. Aufgrund der abstrakten und allgemeingültigen Darstellungsweise ist eine gute Übertragbarkeit der systemtechnischen Ansätze auf vergleichbare Themengebiete gegeben und Analogieschlüsse werden gefördert.

Wenn sich das Verhalten der Prozesseinheiten und deren Wechselwirkungen innerhalb der Ein- und Ausgangsgrößen mathematisch in Form von Funktionsgleichungen beschreiben lässt, eignet sich der Systemansatz auch zur rechnergestützten Systemanalyse. Diese Analyse ist ein unverzichtbarer Bestandteil jeder Systemoptimierung.

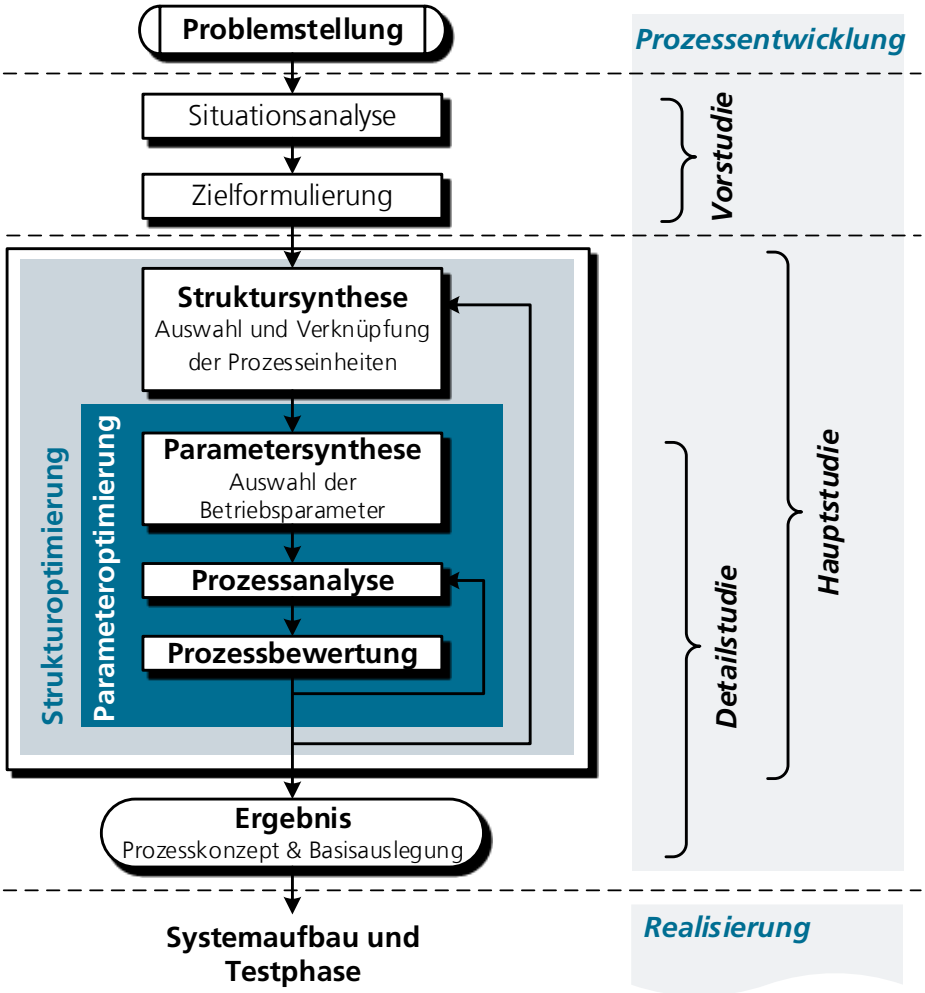

Abbildung 2.1: Prinzipdarstellung des systemtechnischen Vorgehensmodells bei der Verfahrensentwicklung in Anlehnung an [Bla97, DH99, Rüc00].

Das systemtechnische Vorgehensmodell

Mit dem zweiten Leitmotiv werden die verschiedenen Entwicklungsphasen eines Systems über ein allgemeines Vorgehensmodell beschrieben. Dieser Vorgehensablauf unterteilt sich in Vor-, Haupt- und Detailstudien, indem auf unterschiedlichen hierarchischen und funktionellen Ebenen der Gesamtablauf von der Planung bis zur Projektierung der Anlage entwickelt wird. In der allgemeinen Darstellung einer systemtechnischen Verfahrensentwicklung in Abb. 2.1 sind diese Phasen dargestellt. Während in der Vorstudie grundsätzliche Anforderungen wie einsetzbare Rohstoffe und mögliche Reaktionswege geprüft werden, konzentriert sich die Entwicklung im Rahmen der Hauptstudien auf den Entwurf eines Verfahrensfließbildes (PFD) und die Auslegung der Prozesseinheiten des Gesamtsystems. In den abschließenden Detailstudien werden das Konzept und die Konstruktion der Prozesseinheiten so weit verfeinert, dass eine technische Umsetzung erfolgen kann.

Über das Vorgehensmodell wird eine systematische, den Entwicklungs- und Betriebsphasen angepasste, Problemlösungsfolge für die Verfahrensentwicklung vorgegeben. Ausgehend von Problemstellung und Situationsanalyse wird die Zielformulierung geschärft, bevor eine erste Auswahl und Verknüpfung der Prozesselemente erfolgt. Aufgrund der großen Menge unterschiedlicher Prozesseinheiten, der umfangreichen Anzahl an Elementkopplungen und ihrem stark nichtlinearen Verhalten gelingt es meist mit dem ersten Verfahrensentwurf nicht, alle Zielvorgaben zu erreichen. Stattdessen entwickelt sich im Wechselspiel aus Analyse und Bewertung eine weitere Entwicklungsphase mit dem Ergebnis einer optimalen Verfahrensstruktur sowie den Betriebsparametern. In dieser Phase ist auch die Methodik dieser Arbeit anwendbar. Am Ende der Hauptstudie steht ein Systemkonzept mit systemseitigen Schnittstellen für die Auslegung der Prozesseinheiten zur Verfügung. Dieses Konzept bildet den Abschluss der Verfahrensentwicklung und ist Grundlage für die nachfolgende Detailkonstruktion der Prozesskomponenten.

2.1.1 Elemente der Prozesssynthese

Der iterative Gestaltungsprozess im Rahmen der Hauptstudie, bestehend aus Wahl und Verknüpfung der Prozesseinheiten, Ermittlung der Betriebsparameter sowie abschließender Analyse und Bewertung, wird in der Systemtechnik als Prozesssynthese[1] bezeichnet. Hierbei wird zwischen der Struktursynthese, der Auswahl und Verknüpfung der Prozesseinheiten untereinander und der Parametersynthese, der Vorgabe der Betriebsparameter aller Prozesseinheiten, unterschieden. Nach GOEDECKE hat die Prozesssynthese die Aufgabe, *„innerhalb eines vorgegebenen zeitlichen Rahmens verlässliche und kostengünstige Konzepte für verfahrenstechnische Prozesse auf der Grundlage einer oft noch unvollständigen Datenbasis zu entwickeln“* [Goe11].

[1] gr. sýnthesis - die Zusammensetzung, Zusammenfassung bzw. Verknüpfung

Damit aus der Vielfalt der möglichen Prozessvarianten eine geeignete Verfahrensstruktur ausgewählt werden kann, müssen für die Variantenuntersuchung Werkzeuge und Bewertungskriterien verfügbar sein. Im Anschluss sind kommerziell verfügbare Programmsysteme, die den Stand der Systemtechnik repräsentieren, beschrieben.

Simulationsunterstützte Parameteroptimierung

Für eine Prozess- bzw. Systemanalyse werden sogenannte Prozesssimulationsprogramme (engl. *„Flow-Sheeting" Programme*) eingesetzt. Diese Programmsysteme haben sich zu einem unverzichtbaren Bewertungswerkzeug in der Energie- und Verfahrenstechnik entwickelt und werden heute in allen Lebensphasen der Prozessentwicklung sowie zur Betriebsanalyse eingesetzt.

Das Prozessmodell unterteilt sich in ein Strukturmodell zur Abbildung des Verfahrensschemas und in Funktionsmodelle zur Simulation der Prozesseinheiten. In der SVT werden mit Methoden der mathematischen Graphentheorie Strukturmodelle oft in Matrizengleichungen überführt. Die Vorgehensweise wird in Kapitel 6 an einem Anwendungsbeispiel weiterentwickelt. Fast ausschließlich kommen in Simulationsprogrammen globale Bilanz- oder Kinetikmodelle ohne Ortsdiskretisierung zur Beschreibung der Prozesseinheiten zur Anwendung [PKB01]. Auch heute, mit leistungsfähiger Rechentechnik, ist der Berechnungsaufwand für hochaufgelöste 3D-Funktionsmodelle noch zu umfangreich und die Modelle werden getrennt aufgesetzt.

Man unterscheidet hinsichtlich ihrer Vorgehensweise zwei verschiedene Berechnungsmethoden von „Flow-Sheeting" Simulationen [FM90, Loh96]. Erste Programmsysteme Anfang der 70er Jahre, wie z.B. die FLOWTRAN-Software von Monsanto, verwendeten dabei die sequentiell modulare Methode. Diese berechnet in der Reihenfolge des Stoffflusses sukzessive die Ein- und Ausgangsgrößen jeder Prozesseinheit mittels vordefinierter Funktionsgleichungen. Rückführungen werden über Iterationen gelöst, was häufig zu Konvergenzproblemen und langen Rechenzeiten führt. Vor dieser Entwicklung wurde diese Methode auch für die manuelle Berechnung einfacher Systeme mit wenigen Rückkopplungen verwendet. Demgegenüber besitzt der gleichungsorientierte Ansatz, bei dem eine simultane Lösung aller Struktur- und Funktionsgleichungen des Systems erfolgt, nicht den Nachteil einer längeren Rechenzeit. Dies bevorteilt ihn gerade bei Prozessen mit vielen Rückkopplungsschleifen. Jüngste Entwicklungen im Bereich der Prozesssimulationen versuchen eine Verknüpfung beider Ansätze [FM90].

Anfang der 80er Jahre gelang Biegler die Implementierung des SQP - Algorithmus[2] in ein Prozesssimulationssystem [Bie84]. Seitdem sind mathematische Parameteroptimierungen ausgewählter Prozessvarianten möglich. Eine Strukturoptimierung ist mit kommerziellen „Flow-Sheeting" Programmen bisher nicht durchführbar und noch Gegenstand der Forschung.

[2]SQP = Sequential Quadratic Programming - nicht-lineares Optimierungsverfahren

Die heute für die Prozessberechnung zur Verfügung stehenden Simulationswerkzeuge unterscheiden sich hauptsächlich anhand ihres Berechnungsverfahrens und ihrer spezifischen Programmbibliotheken. Dabei wird auf Basis des vorzugebenden Verfahrensfließbildes die Prozessstruktur mit ihren Prozesseinheiten aus einer internen Modellbibliothek aufgebaut. In der Simulation werden die charakteristischen Massen- und Energiebilanzen sowie die stofflichen bzw. energetischen Wechselwirkungen zwischen den Prozesseinheiten für das Systemkonzept bestimmt. Für die Simulation kann der Anwender oft auf umfangreiche Stoffdatenbanken verschiedener Arbeitsmedien zurückgreifen. Einige kommerzielle Programme bieten auch die Möglichkeit der Kostenanalyse mit speziellen Unterprogrammen.

Häufig eingesetzte Programmsysteme innerhalb der technischen Chemie sind beispielsweise *AspenPlus*®, *CHEMCAD* oder *PRO/II*, welche neben der Prozesssimulation und der Parameteroptimierung auch das komplette Betriebsmanagement chemischer Anlagen abbilden. Im Bereich der Energietechnik wird für eine Kraftwerkssimulation oft auf die Kreisprozesssoftware *Ebsilon*® bzw. *GateCycle*® zurückgegriffen. Beide verfügen unter anderem über diverse Bibliotheken kommerziell erhältlicher Turbinensätze. Diese Programmsysteme ermöglichen auch dem Anlagenbetreiber eine integrierte, rechnergestützte Prozessanalyse ohne detailliertes Hintergrundwissen. Werden für die Prozesssimulation nichtkommerzielle Komponenten benötigt, besteht die Möglichkeit die Komponente in Bibliotheken selbst zu konfigurieren.

Bewertungsmöglichkeiten für Verfahrensvarianten

Die Bewertung ist der Ausgangspunkt für eine gezielte Beeinflussung des Verhaltens verfahrenstechnischer Systeme und damit ein unverzichtbarer Bestandteil jeder Prozesssynthese. Ohne einen geeigneten Bewertungsmaßstab ist ein Vergleich verschiedener Struktur- oder Parameterkonfigurationen bzw. eine Optimierung unmöglich. Dieses Kapitel gibt einen Überblick wichtiger ökonomischer und thermodynamischer Bewertungsgrößen, verweist aber für ausführlichere Darstellungen auf die Fachliteratur [FMR+89, BTM96, DZ98]. Die entsprechenden Berechnungsgleichungen für die Bewertungsgrößen sind entweder bei der Einführung der thermodynamischen oder der Kostenmodelle bzw. auch Anhang A.1 zu finden.

Ökonomische Bewertung: Investitionsentscheidungen für eine Verfahrens- oder Anlagenentwicklung werden hauptsächlich aufgrund ökonomischer Kriterien getroffen. Als beliebte Bewertungsgrößen werden für die Entscheidung die Kosten, der Gewinn, die Rentabilität oder die Amortisationszeit herangezogen. Voraussetzung für eine Anwendung ist allerdings, dass die Investitions– und Betriebskosten potentieller Varianten aus einer Kostenbilanz berechenbar sind. Man unterscheidet die Rechnungen nach statischen Verfahren für kurze Bewertungszeiträume und dynamischen Verfahren, welche auf die gesamte Nutzungsdauer bezogen werden und die Zinsentwicklung stärker berücksichtigen.

- *Kosten- und Gewinnvergleich:* Beim Kosten- oder Gewinnvergleich werden die relevanten Anlagen- oder Verfahrensvarianten als Summe ihrer Invest- und Betriebskosten einander gegenübergestellt und die Kostengünstigste bzw. die Ertragreichste ausgewählt. Als Gewinn oder Erlös wird bei der Gewinnvergleichsrechnung die Differenz zwischen Ertrag und Kosten bezeichnet (vgl. Kap. 7.2.3).

- *Rentabilität:* Mit der Rentabilitätsrechnung ist eine Aussage zur Wirtschaftlichkeit des Vorhabens möglich. Sie soll zeigen, wie hoch sich das eingesetzte Kapital in einer Periode verzinst. Wenn eine vorgegebene Mindestrentabilität nicht erreicht wird, ist die Investition zu hinterfragen.

- *Amortisation:* Die Amortisationsdauer bezeichnet die Zeitspanne bis die Investitionssumme durch den Rückfluss aus Gewinn und Abschreibung wieder eingespielt wird. Wegen ihrer einfachen Anwendbarkeit ist diese Bewertungsgröße beliebt.

Thermodynamische Bewertung: Thermodynamische Bewertungskriterien werden zum energetischen Prozessvergleich genutzt. Die Ansätze basieren auf abgeleiteten Kenngrößen der Stoff- und Energiebilanzen.

- *Energetische Methode:* Die Anwendung des Energieerhaltungssatzes liefert die Prozessgrößen zur Berechnung des energetischen oder thermischen Wirkungsgrades, dem Verhältnis von Nutzen zu Aufwand. Diese relativ einfach anwendbare Methode wird sehr häufig zur Analyse stationärer Energie- und Stoffwandlungsprozesse eingesetzt. Allerdings liefert sie keine Aussage zu den Verbesserungsmöglichkeiten der jeweiligen Prozessführung.

- *Energetisch-entropische*[3] *Methode:* Wenn gleichzeitig zur Energie- auch die Entropiebilanz für den Prozess aufgestellt wird, kann neben dem Wirkungsgrad auch der Reversibilitätsgrad zur Bewertung der Verluste herangezogen werden. Damit ist eine Lokalisierung von Prozesselementen mit Entropieproduktion, also unerwünschten Irreversibilitäten, möglich.

- *Exergetische*[4] *Methode:* Im Gegensatz zu den vorherigen Ansätzen benötigt die exergetische Methode keinen Vergleichsprozess, da es sich um eine Potentialmethode handelt. Mit ihr ist eine eindeutige Vergleichs- und Analysemöglichkeit einzelner Prozesseinheiten bzw. ganzer Systeme auf Grundlage der Exergiebilanz möglich. Als Maßstab wird der exergetische Gütegrad, das Verhältnis aus

[3]Entropie S - extensive Zustandsgröße, eine fiktive Rechengröße als Maß für die Bewertung der Verluste eines thermodynamischen Systems.

[4]Exergie - Teil der Gesamtenergie, welcher sich unter Mitwirkung der Umgebung in jede andere Energieform wandeln lässt. Damit umfasst die Exergie den technisch nutzbaren Teil der jeweiligen Energieform.

abgeführtem und zugeführtem Exergiestrom verwendet. Indem nur die Exergieströme berücksichtigt werden, für die Aufwand zu leisten ist oder aus denen Nutzen gezogen wird, kann auch der exergetische Wirkungsgrad für eine Bewertung genutzt werden. RÜCKER beschreibt, wie mit Unterstützung von exergetischen Vergleichen, die zwei wesentlichen Methoden der heuristischen bzw. mathematischen Prozesssynthese effizient kombiniert werden können [Rüc00].

Thermo-ökonomische Bewertung: Der Aufwand für die Abschätzung der Kosten während der Hauptstudie ist im Vergleich zu den energetischen Bewertungsgrößen deutlich größer und mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Auch deshalb ist eine alleinige Variantenauswahl anhand der Kosten bzw. der Effizienz zum Zeitpunkt der Prozesssynthese problematisch. Um die Verwendung komplexer Rechenmethoden der multikriteriellen Bewertung zu umgehen, sind verschiedene thermoökonomische Bewertungsmethoden publiziert, welche beide Aspekte berücksichtigen.

- *Spezifische Exergiekosten:* Eine einfache Verknüpfung beider Bewertungsaspekte ist mit den spezifschen Exergiekosten gegeben, welche die auf den Exergiestrom bezogenen variablen Kosten beschreiben [GHK$^+$78]. Mit der Exergie wird der Aufwand zur Bereitstellung thermodynamisch erfasst und es entsteht eine reziproke Proportionalität zu den Anlagenkosten.

- *Thermo-ökonomische Komponentenanalyse:* Mit Unterstützung der energiewirtschaftlichen Kenngrößen, bestehend aus dem exergetischen Wirkungsgrad, den Betriebs-, Investitions– und Wartungskosten der Anlage, dem exergoökonomischen Faktor zur Analyse der Anlagenkosten sowie den „Exergieverringerungskosten“ [BTM96], werden die kostenrelevanten Systemkomponenten identifiziert. Am Beispiel eines konventionellen Wärmekraftwerkes wird in [BTM96] die Umsetzung der Methode vorgestellt und darauf aufbauend die Kosteneffizienz der gesamten Anlage gesteigert. Zwar kann mit diesem erfahrungsbasierten Ansatz nicht garantiert werden, dass die Kosteneffizienz letztendlich tatsächlich steigen wird, trotzdem offenbart die systematische Untersuchung der Systemkomponenten oft ein Kostensenkungspotential, welches mit rein energetischen Analysen nicht ermittelbar wäre. Nach Meinung von BEJAN et al. ermöglicht diese Systematik im Vergleich mit einem aufwendigeren und fehleranfälligen numerischen Optimierungsverfahren eine deutlich effizientere Prozessoptimierung [BTM96]. Demzufolge empfehlen die Autoren die thermo-ökonomische Methode anstelle aufwendiger, rechenintensiver Optimierungsverfahren.

- *Analyse der „Exergieverringerungskosten“:* Auch für die Optimierung des gesamten Energiesystems stellen BEJAN et al. in [BTM96] eine iterative, wiederum auf thermo-ökonomischen Kennzahlen beruhende Vorgehensweise vor. Dabei wird das Optimierungsproblem in mehrere Unterprobleme zerlegt und

anfangs isoliert vom Gesamtsystem behandelt. Anschließend wirken sich durch den iterativen Ablauf die Änderungen auf Komponentenebene auch auf das Gesamtsystem aus. Als Hilfskennzahl wird ein kostenoptimaler Exergiewirkungsgrad eingeführt. Die Methodik orientiert sich am Verfahrensfließbild der Anlage, auf welches zuerst die thermo-ökonomische und die Pinch-Methode [LA83] zur Wärmeintegration angewendet werden. Die Systemkomponenten mit signifikanten Invest- und „Exergieverringerungskosten“ werden danach soweit modifiziert, dass sie ihren jeweiligen kostenoptimalen exergetischen Wirkungsgrad erreichen. Diese Abläufe werden iterativ so lange wiederholt, bis sich die Kosteneffizienz der Gesamtanlage nicht mehr verbessert. Nachdem der Verfahrensablauf damit festgelegt ist, kann eine Parameteranalyse die Sensitivität der Prozessparameter und Auslegungsvariablen ermitteln.

Diese Ansätze beschreiben eine sehr anwendungsorientierte und universell einsetzbare Methodik zur thermo-ökonomischen Analyse und Optimierung von Energiesystemen. Mit ihnen können die kritischen, verlustbehafteten Komponenten identifiziert werden. Für den Vergleich verschiedener Entwurfs- und Prozessführungsvarianten untereinander erscheinen insbesondere die beiden Methoden nach Bejan et al. aufgrund des hohen manuellen Berechnungsaufwandes bei der Struktursynthese zu umständlich. Diese Verfahren sind besser geeignet, um bestehende Prozessstrukturen zu analysieren und die Parametersynthese zu erleichtern.

Multikriterielle Optimierung (MOP): Wie später am Beispiel in Kapitel 5.2 gezeigt wird, ist es oft nicht ausreichend, wenn nur einzelne Anforderungen während der Systemauslegung isoliert betrachtet werden. Vielmehr müssen für eine gute technische Lösung oft mehrere Vorgaben gleichzeitig erfüllt sein. Diese Ziele können sich zum Teil auch untereinander beeinflussen. Um mehrere Aspekte zusammenzuführen, wird aus der einkriteriellen eine multikriterielle Bewertungsaufgabe. Anstelle eines einzelnen Optimums, stellt sich das Ergebnis als Kurve mehrerer Lösungen dar. Dieser Fall aus mehrerern Anforderungen wird auch als multikriterielle Optimierungsaufgabe oder als Vektoroptimierung bezeichnet. Eine Einführung in die Bewertungs- und numerischen Lösungsmethoden für MOP-Aufgaben, die z.B. auch für die vorliegende Arbeit genutzt werden, erfolgt unter Kapitel 7.5.1.

Toffolo et al. nutzen zur Auslegung von energietechnischen Systemen multikriterielle Optimierungsmethoden [TL02]. Zur Lösungen dieser Problemstellungen ist die Anwendung von Evolutionären Algorithmen (EA) beliebt, da diese das Ergebnis recht zuverlässig ermitteln (vgl. Kapitel 7.4.1).

2.2 Systemverfahrenstechnische Prozesssynthese

Während zur Parametersynthese schon kommerzielle „Flow-Sheeting“ Werkzeuge genutzt werden können, hängt die erfolgreiche Umsetzung der Struktursyntheseaufgabe bis heute wesentlich vom Erfahrungswissen und der Kreativität des Entwicklers ab. Zwar erleichtern rechnergestützte Programmsysteme diese Aufgabe prinzipiell, jedoch erschwert die hohe Komplexität und Diversität der jeweiligen Problemstellungen eine generelle Strukturoptimierung. Die bekannten Methoden zur Lösung des Struktursyntheseproblems lassen sich grundsätzlich wie folgt unterteilen.

1. **Ansätze:** Traditionell werden für die Verfahrensentwicklung und Verbesserung gerne evolutionäre bzw. erfahrungsbasierte Vorgehensweisen genutzt. Für ihre Anwendung ist es erforderlich, dass ein Fließbild oder Konzept des Prozesses verfügbar ist [SW76]. Anhand der Erfahrung des Bearbeiters wird ein Teilbereich der Struktur mit dem vermutlich größten Potential ausgewählt und sukzessive eine verbesserte Verfahrensstruktur aufgebaut.

2. **Systematische Methoden:** Diese Verfahren entwickeln die Prozessstruktur systematisch anhand eines einheitlichen Vorgehensablaufes. Der Ablauf erfolgt in Richtung des Stoff- bzw. Energieflusses. Oft wird dabei das Gesamtsystem in Teilsysteme zerlegt, welche dann getrennt vom Gesamtsystem optimiert werden. Die systematischen Methoden werden auch als sequentielle Verfahren bezeichnet und sind schon seit dem Beginn der Systemtechnikforschung in der Entwicklung. Sie besitzen den entscheidenden Nachteil, dass die Ermittlung einer global-optimalen Struktur nicht garantiert werden kann.

3. **Überstrukturbasierte Methoden:** Diese Synthesekonzepte gehen im Vergleich zu den systematischen Methoden von einer Vereinigungsmenge aller möglichen Prozessvarianten aus und reduzieren diese dann kontinuierlich auf die bestmögliche Struktur. Man spricht von Überstrukturmethoden (engl. „superstructure“) oder von „globalen Methoden“ [GHK+78]. Problematisch ist hier der hohe Aufwand zur Auswertung aller Varianten. Dafür findet diese Vorgehensweise vergleichsweise zuverlässig die bestmögliche Gesamtstruktur, falls die entsprechende Variante in der Vereinigungsmenge berücksichtigt wurde und sich das globale Optimum numerisch ermitteln lässt.

Während frühere Auffassungen noch davon ausgehen, dass die Ansätze in Konkurrenz zueinander stehen, finden sich nun auch Publikationen die versuchen, die Vorteile der Ansätze zu verknüpfen [BS04, Wes04]. Nach einem Vorschlag von Barnicki et al. kann die Überstruktur anhand systematischer Regeln aufgebaut werden, bevor mit mathematischen Methoden das globale Optimum ermittelt wird [BS04]. Dadurch wird die Überstruktur und somit auch der Berechnungsaufwand systematisch eingegrenzt. Im Folgenden werden die literaturbekannten Methoden aus Abbildung 2.2 kurz erläutert.

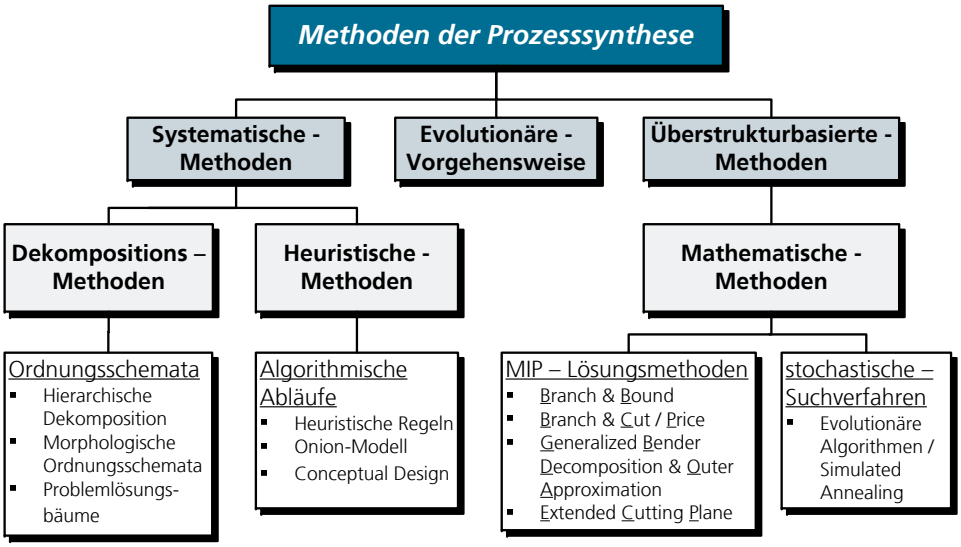

Abbildung 2.2: Klassifizierung wichtiger Prozesssynthesemethoden aus der SVT.

2.2.1 Evolutionäre Vorgehensweise

Vor der Einführung systematischer Syntheseverfahren in den 1960er Jahren basierte die Verfahrensgestaltung alleine auf der evolutionären Vorgehensweise [NSW81]. Diese Ansätze sind nicht mit den evolutionären Algorithmen zur mathematischen Lösungssuche zu verwechseln, welche später noch betrachtet werden.

Es handelt sich um punktuelle Verfahren, welche basierend auf einer Ausgangsstruktur schrittweise eine Strukturverbesserung herbeiführen. In dieser Vorgehensweise liegt auch der große Nachteil dieser Methode, welche durch eine starke Abhängigkeit der Lösungsgüte von der Startlösung charakterisiert wird. Damit besteht die Gefahr sinnvolle Strukturverbesserungen zu übersehen. Trotz dieser systematischen Schwäche ist dieses Vorgehen wegen seiner unkomplizierten und schnellen Handhabung im industriellen Alltag weiterhin beliebt [Goe11].

2.2.2 Systematische Methoden

Eine Methodik mit breiter Anwendungsbasis innerhalb der Verfahrenstechnik stellen die systematischen Ansätze zur Struktursynthese dar. Sie bieten anhand von Ordnungsschemata und algorithmischen Abläufen eine Hilfestruktur, um die große Auswahl an Syntheserouten schnell einzugrenzen.

Üblicherweise beginnt das Konzept des schrittweisen Aufbaus mit dem Entwurf des Hauptteils der Anlage, wie z.B. dem Reaktionssystem oder nun der Brennstoffzelle. Nachdem die gewünschten Prozessbedingungen festgelegt sind, wird mit heuristischen oder Dekompositions-Methoden die Gesamtstruktur aufgebaut.

Dekompositions-Methoden

Erstmalig finden sich Vorgehensbeschreibungen zur sequentiellen Dekomposition bei RUDD [Rud68]. Er beschreibt, wie sich durch eine Zerlegung des Wärmeübertragersystems in vereinfachte Unterprobleme und einer separaten Zwischenlösung das Ursprungsproblem einfacher lösen lässt. Weitere wichtige Vertreter dieser Klasse sind die morphologischen Ordnungsschemata zum systematischen probieren der Varianten (vgl. [GHK$^+$78, Bla97]) sowie die Problemlösungsbäume. Diese Baumstrukturverfahren sind nur anwendbar, wenn eine hierarchische Gliederung des Syntheseproblems möglich ist. LEE et al. haben das aus der diskreten Optimierung bekannte „Branch-and-Bound“ Verfahren (B&B - vgl. Kapitel 2.2.3) erstmals zur systematischen Auslegung eines Wärmeübertragernetzes verwendet [LMR70]. Ausgehend vom Stamm verläuft die Struktur zu den einzelnen Ästen (branches) und mit jeder Verzweigung steigt der Detaillierungsgrad. Durch diese hierarchische Verästelung kann auf jeder Ebene eine Bewertungsschranke (bound) gesetzt werden, anhand dieser dann entschieden wird, ob diese Syntheseroute weiterverfolgt oder abgeschnitten (cut) wird. Dadurch wird ein großer Teil des Lösungsraumes von der Auswertung ausgeschlossen aber es besteht die Gefahr, dass die beste Variante nicht gefunden wird. Heutige Erweiterungen verringern dieses Risiko zwar, erfordern aber einen höheren Rechenaufwand. Die Methode bietet weiter die Möglichkeit umfangreiche kombinatorische Probleme strukturiert zu optimieren und wird auch für die Lösung der Überstrukturkonzepte in Kapitel 2.2.3 verwendet.

Heuristische Methoden

Heuristische[5] bzw. wissensbasierte Syntheseverfahren werden gerne für die Strukturoptimierung von Prozessen oder Verfahren mit geringem Neuheitsgrad benutzt. Außerdem eignen sie sich für eine schnelle und einfache Vorauswahl und damit zur Reduzierung des Berechnungsaufwandes auf eine übersichtliche Anzahl von Verfahrensvarianten. In Form von Auswahl- bzw. Bewertungsregeln für bestimmte Problemfelder sind allgemeine Erfahrungen auf ähnliche Aufgabenstellungen übertragbar. Allerdings treten in der Praxis oft Schwierigkeiten mit widersprüchlichen Anweisungen sowie zum Teil unpräzisen Aussagen auf [Rüc00, GHK$^+$78] und lassen damit eine eindeutige Lösung des Entwurfsproblems nicht zu. In diesem Fall können unterschiedliche Gewichtungen oder Nebenrechnungen Abhilfe schaffen.

Die Literatur behandelt Beschreibungen von heuristischen Regelwerken für typische verfahrenstechnische Syntheseaufgaben (z.B. Stofftrennsysteme) sehr ausführlich [HH80, Bla97, Dou88]. Weil diese Regeln aus langjährigen Praxiserfahrungen der Verfahrens- und Anlagenentwicklung abgeleitet sind, ist eine Anwendung auf neue, in der Forschung befindliche Stoff- oder Energiewandlungsprozesse kaum umsetzbar.

[5] „systematische Heuristik“ - Wissenschaftsdisziplin zur Erforschung von Problembearbeitungsprozessen, um daraus Nutzen in Form von Regeln, Prinzipien und Methoden zu ermitteln.

Wichtige Vertreter dieser Verfahren sind das *Onion-Modell* von LINHOFF oder die stufenweise Vorgehensweise beim *Conceptual Design* nach DOUGLAS [Lin98, Dou88].

Zu dieser Klasse von Synthesemethoden gehören auch die Systementwicklungsansätze am Fraunhofer IKTS. PFEIFER et al. haben ein Vorgehensmodell zum Entwurf von SOFC-Systemen erarbeitet, welches auf Grundlage der simulationsgestützen Analyse ein Ausgangskonzept über CFD-Studien und Komponententests systematisch das Gesamtsystem bis zur Pilotphase aufbaut [PBGS07]. Die Systematik umfasst das gesamte Vorgehensmodell aus Vor-, Haupt- und Detailstudie, führt allerdings eine manuelle Parametersynthese nur für das empirisch ausgewählte Systemkonzept durch.

Hierarchische Auswahlprinzipien ermöglichen eine Verwendung von numerischen Programmsystemen zur Prozesssynthese, wie beispielsweise das Beratungssystem PROSYN (Process Synthesizer) der Universität Dortmund [DSWS94]. In solchen so genannten Expertensystemen wird anhand eines Algorithmus der Syntheseprozess mit Unterstützung von verfahrenstechnischen Berechnungsprogrammen, Stoffdatensystemen und Kostenmodellen numerisch durchgeführt [KLP00]. Rechnergestütze Expertensysteme stellen für die Auswahl einer Syntheseroute umfangreiche Wissens- und Datenbasen zur Verfügung und sind im Falle widersprüchlicher heuristischer Anweisungen eine hilfreiche Unterstützung. Als bekannte heuristisch-numerische Syntheseprogramme sind noch das PIP-System (Process Invention Procedure von KIRKWOOK, LOCKE und DOUGLAS, 1988) und das BALTAZAR Programmsystem (von MAHALEC und MOTARD, 1977) zu nennen.

2.2.3 Überstrukturbasierte, mathematische Methoden

Überstrukturbasierte Ansätze können eine große Anzahl an Varianten erfassen und numerisch auswerten. Damit sind diese Verfahren besonders interessant, wenn ein Variantenvergleich durch die große Anzahl an Prozessalternativen zu umfangreich wird. Die Entwicklungen in der Computertechnik mit neuen, immer leistungsfähigeren Prozessoren eröffnen gerade für diese rechenintensiven Syntheseverfahren neue Anwendungsmöglichkeiten.

Im Gegensatz zu den systematischen Ansätzen kann mit diesen Methoden eine simultane Optimierung von Struktur- und Parametervariablen erfolgen. GROSS spricht in diesem Fall von der *Gesamtoptimierung* [Gro99]. Dafür muss es gelingen, die Überstruktur mit allen Verschaltungsoptionen, den Zielfunktionen sowie ihren Nebenbedingungen in deterministischer Form als algebraisches Gleichungssystem darzustellen und mit einem mathematischen Verfahren zu minimalisieren. Zur mathematischen Beschreibung der Überstruktur werden gemischt-ganzzahlige Ziel- und Nebenbedingungsfunktionen verwendet.

In dieser allgemeinen Darstellung eines gemischt-ganzzahligen Optimierungspro-

blems (MIP[6] - gemischt ganzzahlige Optimierung) werden in der Regel binäre Stukturvariablen (y) für die Auswahl der Prozesseinheiten aus der Überstruktur und reellwertige Variablen (x) für die Prozess- und Ausrüstungsparameter (z.B. Temperatur, Druck, Apparatedimensionierung, etc.) verwendet. Die Zielfunktion $f(x, y)$ stellt darin die Bewertungsfunktion, in der Regel eine Kostenfunktion, dar. In den Nebenbedingungen $h(x, y)$ sind die Modellgleichungen der Prozesseinheiten enthalten, während über die Ungleichungsnebenbedingungen $g(x, y)$ oft spezielle Struktur und Bilanzbeziehungen ausgedrückt werden.

$$\begin{aligned} & Z = f(x,y) \rightarrow \min \\ & \text{u. d. N.} \\ & h(x,y) = 0 \\ & g(x,y) \leq 0 \\ & x \in \mathbb{R}^n;\ y \in \mathbb{Z}^m \end{aligned} \tag{2.1}$$

Die MIPs werden je nach Art der Ziel- und Nebenfunktionen in lineare (MILP[7]) und nichtlineare (MINLP[8]) Aufgaben unterteilt. Die praktischen Herausforderungen des Überstrukturansatzes liegen in der Formulierung einer umfassenden Überstruktur und in der Wahl eines geeigneten Lösungsverfahrens.

Methoden gemischt-ganzzahliger Optimierung

Nachfolgend werden die wichtigsten Lösungsverfahren zur mathematischen Prozesssynthese nur kurz aufgeführt, da sich eine detailliertere Beschreibung im Anhang A.2 findet. Einen guten Überblick zum technischen Entwicklungsstand der Optimierungsalgorithmen für kontinuierliche, diskrete, dynamische und stochastische Optimierungsverfahren und ihrer Anwendung in der Verfahrenstechnik geben auch die Übersichten von Biegler und Grossmann [BG04, Gro02] bzw. Floudas [Flo95].

MILP-Algorithmen: Für MILP-Syntheseprobleme mit linearen Ziel- und Nebenbedingungen kommt überwiegend das aus der ganzzahligen Optimierung bekannte „Branch-and-Bound“ Verfahren (B&B) von Dakin zum Einsatz [Dak65]. Der Suchbaum wird dabei durch die binären Strukturvariablen für die Prozessstruktur bestimmt. Dadurch müssen an den Knoten der Baumstruktur jeweils nur LP-Probleme gelöst werden.

In der Regel haben verfahrenstechnische Optimierungsprobleme jedoch nichtlineare Anteile, so dass LP-Ansätze nur nach entsprechenden Linearisierungen angewendet

[6] MIP = Mixed Integer Programming
[7] MILP = Mixed Integer Linear Programming - gemischt-ganzzahlige lineare Optimierung
[8] MINLP = Mixed Integer Non Linear Programming - gem.-ganzz. nichtlineare Optimierung

Tabelle 2.1: Mathematische Methoden gemischt-ganzzahliger Syntheseprobleme.

Nr.	Bezeichnung / Methode	Typ	Quellenangabe
1	Kombinierte LP / NLP mit Branch and Bound (B&B)	MILP / MINLP	[Dak65, QG91]
2	Generalized Bender Decomposition (GDB)	konvexe MINLP	[Ben62]
3	Outer Approximation (OA) mit div. Erweiterungen	konvexe MINLP	[DG86]
4	Extended Cutting Plane (α-ECP)	konvexe MINLP	[WP95]
5	Sequential Cutting Plane (SCP)	konvexe MINLP	[SW06]
6	SQP-B&B	konvexe MINLP	[BM94, Ley01]
7	BARON - Branch and Reduce (B&R)	nicht-kon. MINLP	[TS02, Sah96]
8	α-B&B	nicht-kon. MINLP	[AMF95]
9	LaGO - Branch and Cut (B&C)	nicht-kon. MINLP	[Now05]
10	Simulated Annealing (SA)	nicht-kon. MINLP	[KGV83]
11	Evolutionäre Algorithmen (EA)	nicht-kon. MINLP	[Hol75]

werden können. Dies ist mit einer Einschränkung des Optimierungsraumes und der Lösungsgenauigkeit verbunden, welche auch zum Ausschluss des tatsächlichen Optimums führen kann. Dementsprechend sind gemischt-ganzzahlige Lösungsverfahren für nichtlineare Funktionen in der Entwicklung.

MINLP-Algorithmen für konvexe Syntheseprobleme: Während Mitte der 80er Jahre diese Problemstellungen noch als unlösbar galten, gibt es heute mehrere Ansätze, welche zumindest für kleinere Probleme gute Ergebnisse liefern [BWG97]. In der Regel teilen alle konvexen[9] MINLP-Algorithmen das Problem (2.1) sukzessiv in ein MILP- und ein untergelagertes NLP-Problem auf und tasten sich iterativ an die Lösung heran. Für die Lösung der Unterprobleme können dann bewährte Verfahren mit besseren Konvergenzeigenschaften genutzt werden.

Zu den wichtigsten MINLP-Methoden für konvexe Zielfunktionen zählen gradientenbasierte Verfahren wie die *Generalized Bender Decomposition*, der *Outer Approximation* Ansatz und die *Extended Cutting-* bzw. die *Sequential Cutting Plane* Verfahren, die im Anhang vorgestellt werden. Auch hybride Methoden, wie die Kombination aus B&B mit einem effektiven NLP-Löser von Leyffer [Ley01], werden heute zur beschleunigten Lösung der Syntheseprobleme eingesetzt. Trotz großer

[9]Eine Funktion $f : I \to \mathbb{R}$ mit Intervall (I) heißt *konvex*, wenn gilt:

$$(\forall a, b \in I)(a < t < b \Rightarrow f(t) \leq f(a) + \tfrac{f(b)-f(a)}{b-a}(t-a))$$

Fortschritte in der Entwicklung dieser Algorithmen kann die Gesamtoptimierung bei MINLP-Problemen bisher nur für konvexe Zielfunktionen garantiert werden. So bemerken BIEGLER et al. [BWG97], dass neben umfangreichen kombinatorischen MILP-Aufgabenstellungen auch die Optimierung nicht-konvexer MINLP-Probleme nach wie vor als ein ungelöstes Problem angesehen werden.

MINLP-Algorithmen für nicht-konvexe Probleme: Gradientenbasierte Optimierungsverfahren konvergieren bei nicht-konvexen Problemen häufig zu lokalen Extrema. Aufgrund des immensen Rechenbedarfes mit mehreren Startwerten werden sie deswegen für diese Probleme nicht eingesetzt. Vielmehr basieren alle in Tabelle 2.1 genannten Methoden dieser Klasse auf modifizierten Varianten des B&B-Verfahrens. Falls die Zielfunktion eine nicht-konvexe Gestalt besitzt, ist aber auch die Nutzung des klassischen B&B-Verfahrens problematisch. Dann besteht beim *Branching* die Gefahr, dass ein Knoten falsch bewertet und dadurch das globale Optimum abgeschnitten wird.

Die recherchierten, modifizierten B&B-Verfahren unterteilen daher den Suchraum vor der Bewertung in abschnittsweise, konvexe Hüllräume und erzeugen somit sukzessive eine Folge lokaler Minima. Damit wird das eigentliche globale Minimum systematisch eingegrenzt. Zu den im Anhang vorgestellten Verfahren zählt der *Lagrangian Global Optimizer*, welcher auf einem Branch & Cut-Algorithmus basiert, das α-B&B sowie der Branch & Reduce-Ansatz, der im *BARON*-Optimierer implementiert ist.

Zur Lösung ganzzahliger bzw. gemischt-ganzzahliger Probleme können neben den vorgestellten deterministischen Methoden auch wahrscheinlichkeitsbasierte, kombinatorische Algorithmen eingesetzt werden. Nach dem Konvergenz-Theorem von BÄCK et al. ermitteln diese Algorithmen nach endlicher Rechenzeit das globale Optimum [BHS91]. Das Prinzip dieser probabilistischen Verfahren gründet auf realen Phänomenen aus der Natur. Dazu zählen das dem langsamen Abkühlen einer Schmelze nachempfundene *Simulated-Annealing*-Verfahren sowie die *Evolutionären Algorithmen*, die das Prinzip der biologischen Evolution nachbilden. Ausgehend von zufällig gewählten Startpunkten berechnen diese Verfahren iterativ die Extrema und bedürfen keiner Approximation der Zielfunktion bzw. deren Gradienten. Diese Eigenschaft ist vorteilhaft, wenn kaum Informationen über deren Verlauf vorliegen. Zusätzlich verringert die zufällige Streuung der Startvariablen bzw. die Verfolgung mehrere paralleler Lösungspfade bei den Evolutionären Algorithmen (vgl. 7.4.1) die Gefahr einer frühzeitigen Stagnation in lokalen Extrema. Dementsprechend finden diese Ansätze relativ sicher die Lösung, wobei allerdings im Vergleich mit den deterministischen Verfahren der Speicher- und Rechenzeitbedarf höher liegt. Dieser Nachteil wird inzwischen mit hybriden Verfahren aus probabilistischen und NLP-Algorithmen teilweise wieder kompensiert [Diw08].

2.3 Zusammenfassung

Die Systemverfahrenstechnik ist das Fachgebiet, das sich mit der Auslegung und Optimierung von verfahrenstechnischen Prozessen beschäftigt. Obwohl damit auch der Aufgabenbereich dieser Arbeit, die Optimierung eines elektrochemisches Prozesssystems, abgedeckt wird, konnten keine Publikationen mit direkter Relevanz aufgedeckt werden. In der Hauptsache werden die dargestellten Methoden und Ansätze für Prozesse von industriellen Großanlagen mit Erfolg eingesetzt, oft auch mit Unterstützung der inzwischen verfügbaren kommerziellen Prozesssimulationswerkzeuge. Die Senkung der anfallenden Kosten steht dabei im Vordergrund und multikriterielle Bewertungsmethoden finden sich erst in jüngerer Zeit für Prozessoptimierungsprobleme von energietechnischen Anlagen. Mit Hilfe einer Systemsimulation können systemrelevante, funktionskritische Effekte schon vor einer Realisierung der Anlage untersucht werden. Dies spart Kosten und Entwicklungszeit. Heute sind allgemeingültige Ansätze aus der Systemtechnik wieder attraktiv, da vielfach ein Analogieschluss auf vergleichbare Wissensgebiete aus der Technik möglich ist.

Die Methoden der Prozesssynthese werden nach evolutionären, systematischen und überstrukturbasierten Verfahren kategorisiert. Evolutionäre, erfahrungsbasierte Ansätze verbessern den Prozess auf Basis eines Ausgangsschemas, z.B. ein Prozessfließbild, schrittweise. Aufgrund ihrer unkomplizierten Handhabung sind sie für neue Prozesse beliebt, allerdings ist es möglich, dass entscheidende Veränderungen durch die empirische Vorgehensweise übersehen werden. Systematische Methoden können dies über entsprechende heuristische Ablaufvorgaben vermeiden. Dazu sollte der Prozess aber vorab ausgiebig analysiert werden bzw. sogar schon bekannt sein. Ist eine hierarchische Zerlegung in Teilprobleme möglich, sind computerunterstützte Auslegungsprogramme einsetzbar. Im Falle der überstrukturbasierten Methoden kann zwar das Optimum über ein mathematisches Lösungsverfahren relativ verlässlich bestimmt werden, allerdings liegt bei diesen Ansätzen die Herausforderung in der mathematischen Formulierung des GLS bzw. der Wahl eines geeigneten Lösungsverfahrens. Daher sind gemischt-ganzzahlige Optimierungsprobleme für den Nutzer oft schwer verifizierbar. Dies gilt insbesondere für neue, noch in der Entwicklung befindliche Prozesse und Konzepte. Stattdessen werden „Flow-Sheeting“ Programme bei der Prozessberechnung aufgrund ihres intuitiven Charakters gegenüber der gleichungsorientierten Systemsimulationen, die z.B. für MIP-Verfahren erforderlich wären, bevorzugt.

Interessant im Sinne der Aufgabenstellung sind dagegen kombinierte Methoden bestehend aus einer systematischen Strukturauswahl und nachfolgender Parameteroptimierung z.B. mittels evolutionären Algorithmen. Dadurch kann auf eine mathematische Formulierung einer gemischt-ganzzahligen Zielfunktion verzichtet werden, aber für eine vordefinierte Prozessstruktur trotzdem dessen optimale Betriebsführung mathematisch ermittelt werden.

Kapitel 3

Prozesssynthese in der Brennstoffzellenanwendung

Einleitend wurde bereits erwähnt, welches Potential die elektrochemische Oxidation für eine nachhaltige und ressourcenschonende Energieversorgung besitzt. Seit dem Nachweis des Funktionsprinzips einer Brennstoffzelle durch William Grove[1] 1848 wurden verschiedene Zelltypen entwickelt [Kur03, VGY09], aber noch keine Technologie konnte bisher die Wärme-Kraft-Maschine als wichtigsten Energiewandler für elektrische Energie ablösen. Dies liegt u.a. daran, dass sich zwar die elektrochemische Umsetzung im Labor einfach darstellen lässt, aber der Entwicklungsschritt von der Zelle zum funktionsfähigen System ein tiefes Systemverständnis und die Beherrschung einer verfahrenstechnischen Kleinanlage erforderlich macht. Insbesondere wenn kein Wasserstoff verfügbar ist und eine Brennstoffaufbereitung benötigt wird, entsteht ein komplexes verfahrenstechnisches System miteinander gekoppelter Prozesseinheiten. Je nach Anwendung und Zelltyp stehen dann verschiedene Systemausführungen mit vielschichtigen, energetischen und stofflichen Wechselwirkungen zur Auswahl. Diese resultieren aus den jeweiligen Betriebsanforderungen und haben erheblichen Einfluss auf Performance und Kosten der Anlage. Aus dieser Gesamtheit der Systemvarianten ist es während der Vorstudie praktisch unmöglich, die günstigste Struktur mit den dazugehörigen Betriebsparametern ohne Vorerfahrungen und Kenntnisse auszuwählen.

Einen sinnvollen Beitrag zur Lösung des Auslegungsproblems dieser Systeme können die Systematiken des vorherigen Kapitels leisten. In diesem Kapitel wird beleuchtet, inwiefern die vorgestellten Methoden der Prozesssynthese bereits in der Brennstoffzellenforschung eingesetzt werden. Um ein allgemeines Systemverständnis für diese Technologie beim Leser zu entwickeln, wird vorab der Aufbau eines Brennstoffzellensystems mit seinen Hauptkomponenten und wichtigsten Wechselwirkungen beschrieben.

[1] William Grove (1811 - 1896) hat 1839 die erste Brennstoffzelle als s.g. Gasbatterie aufgebaut.

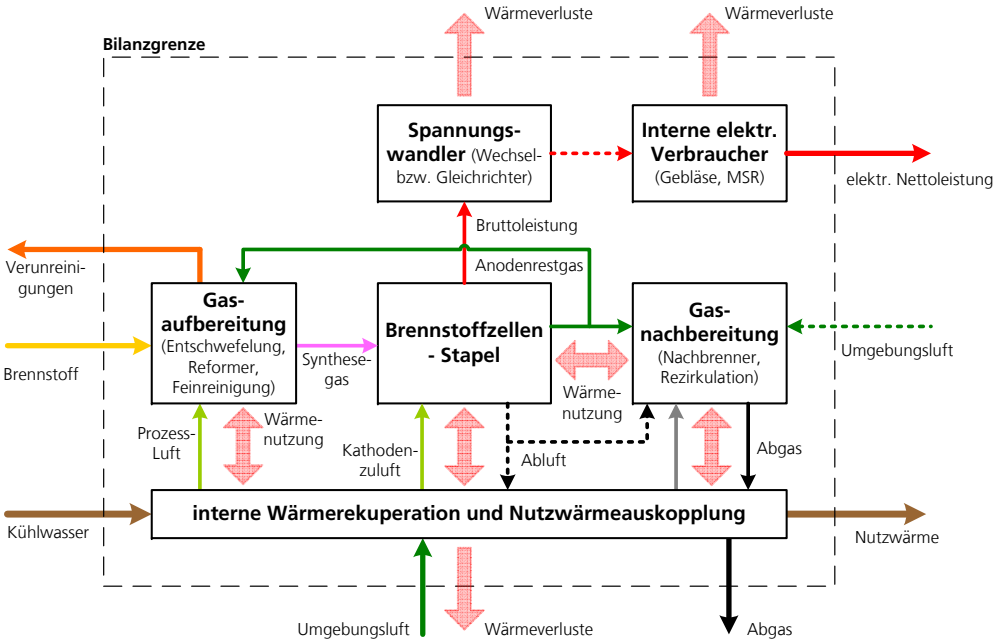

Abbildung 3.1: Blockschema eines Brennstoffzellensystem mit den wesentlichen Prozesseinheiten und deren Wechselwirkungen.

3.1 Aufbau eines Brennstoffzellensystems

Das Schema in Abbildung 3.1 zeigt eine allgemeine Darstellung einer Brennstoffzellenanlage mit den wichtigsten Teilsystemen und deren Wechselwirkungen untereinander. Stoff- und Energieströme über die Bilanzgrenze der Anlage und innerhalb des Systems sind durch Pfeile angedeutet.

Der Brennstoffzellenstapel (engl. Stack) stellt die zentrale Komponente des BZ-Systems dar. Damit die Zellreaktion unter Freisetzung von elektrischer Energie und Wärme ablaufen kann, muss den Elektroden anodenseitig ein wasserstoffhaltiges Synthesegas und kathodenseitig Sauerstoff zugeführt werden. Zur Brennstoffeinsparung wird die erforderliche Vorwärmung der Kathodenluft für die Hochtemperatur-BZ über eine Rekuperation der Systemabwärme realisiert.

Das lastabhängige Spannungsniveau des Stacks wird im elektrischen Wandlersystem soweit aufbereitet, dass interne Verbraucher, wie Gebläse, Kompressoren oder die Steuerung versorgt sind und die restliche Nettoleistung der Anlage für den Anwender nutzbar wird.

In der Gasaufbereitungseinheit wird der Brennstoff soweit vorbehandelt und von potentiellen Kontaminanten befreit, dass er im Stack ohne irreversible Zellschädigung elektrochemisch oxidiert bzw. verstromt werden kann. Dieser Aufwand ist mit Effizienzverlusten verbunden und fällt je nach Brennstoff, dem ausgewählten Reformierungsverfahren und dem erforderlichen Reinheitsgrad unterschiedlich aus. Wenn

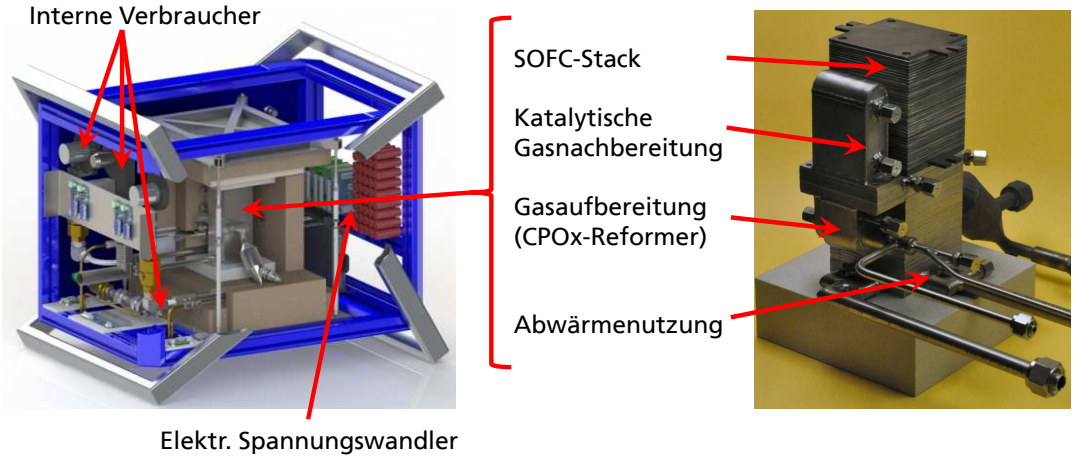

Abbildung 3.2: Darstellung des eneramic® SOFC-Systems, entwickelt als portables Gerät für die Stromversorgung. Das Bild verdeutlicht den hohen Integrationsgrad der Hochtemperatur-Kernbaugruppe [WRMP12, RSSM11].

die Reaktoren endotherm[2] betrieben werden, können diese Verluste unter Umständen durch interne Abwärmenutzung gesenkt werden. Für Direkt-Methanol-(DMFC) und Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC, MCFC) kann der Aufbereitungsaufwand durch interne Reformierung im Zellenstapel reduziert werden.

Weil die vollständige Oxidation der Brenngase im Stack kaum erreichbar ist, müssen brennbare Bestandteile des Anodenrestgases aus Sicherheitsgründen vor der Ableitung an die Umgebung nachbereitet werden. Als Oxidationsmittel wird üblicherweise die Kathodenabluft aber auch die Umgebungsluft genutzt. In Abhängigkeit vom ausgewählten Reformierungsverfahren besteht weiter die Möglichkeit einer Anodenrestgasrezirkulation in die Gasaufbereitungseinheit und damit einer erneuten Verstromung im Stack.

Wie schon angedeutet, leistet das interne Wärmerekuperationssystem einen wesentlichen Beitrag zum effizienten Betrieb des Brennstoffzellensystems. Je mehr Wärme intern wieder genutzt wird, desto weniger Brennstoff ist zusätzlich für den Betrieb nötig oder muss durch Kühlung oder Abwärmenutzung wieder abgeführt werden. Die interne Wärmenutzung kann zusätzlich durch ein ausgeklügeltes Systemkonzept mit einem hohen thermischen Integrationsgrad gesteigert werden. Beispielhaft sei dazu die interne IKTS-Entwicklung des eneramic® SOFC-Systems genannt (vgl. Abb. 3.2), wo durch direkte Ankopplung der Prozesseinheiten ein kleines Systemvolumen mit robustem thermischen Gesamtverhalten erreicht wird.

[2]Bei einer endothermen Reaktion wird Energie in Form von Wärme aus der Umgebung aufgenommen, d.h. die Reaktionsenthalpie ist in Summe positiv - $\Delta_R H > 0$.

3.1.1 Verfahrenstechnische Prozesseinheiten

Mit einer detaillierten Funktionsbeschreibung der verfahrenstechnischen Hauptkomponenten eines Brennstoffzellensystems soll die Grundlage für das Verständnis der Literatur sowie der Funktions- und Kostenmodelle gelegt werden. Die Gliederung des Abschnitts orientiert sich an der Grafik des Systemaufbaues aus Abb. 3.1.

Gasaufbereitung

Die fehlende Infrastruktur und die geringe Speicherdichte von Wasserstoff hat dazu geführt, dass zur Zeit alle kommerziell verfügbaren stationären BZ-Systeme im Leistungsbereich >1 kW mit kohlenwasserstoffhaltigen Energieträgern betrieben werden. Diese Systeme benötigen allerdings Gasaufbereitungsmodule zur Reinigung und Umwandlung des Ausgangsbrennstoffes in ein wasserstoffreiches Synthesegas.

Entschwefelung: Brennstoffe wie Erdgas oder Flüssiggas werden aus Sicherheitsgründen mit schwefelhaltigen Komponenten (z.B. C_2H_5SH - Ethylmercaptan) odoriert, damit Leckagen anhand des charakteristischen Geruches von Schwefel erkennbar werden. Aus den Odorierungsmitteln kann allerdings Schwefelwasserstoff (H_2S) entstehen, welcher wiederum das Katalysatormaterial des Reformers bzw. der Brennstoffzelle deaktiviert und deshalb in einer Entschwefelungseinheit sicher abgetrennt werden sollten [Kav12]. In der Praxis werden in dieser Komponente oft mehrstufige Katalysatoren eingesetzt, welche nach einer Umsetzung des Odorierungsmittels zu H_2S in einer zweiten Stufe den Schwefelwasserstoff zu einem Metallsulfid reduzieren.

$$ZnO + H_2S \longleftrightarrow ZnS + H_2O \qquad \Delta_R h^0 > 0 \qquad \text{(I)}$$

Reformierung: Ein wesentlicher Teil heutiger Gasaufbereitungseinheiten umfasst die Reaktoren für die Reformierung von wasserstoffhaltigen Energieträgern zu einem Synthesegas. Prinzipiell kommen für diese Erzeugung zwei Hauptreaktionen in Frage, entweder die endotherme Reformierung mit Wasserdampf (SR, engl. Steam Reforming) entsprechend Gl.(II) oder die partielle Oxidation (POx, engl. Partial Oxidation) mit Sauerstoff Gl.(III) und einem exothermen Charakter.

$$C_xH_y + x \cdot H_2O \longleftrightarrow x \cdot CO + \left(x + \frac{y}{2}\right) \cdot H_2 \qquad \Delta_R h^0 > 0 \qquad \text{(II)}$$

$$C_xH_y + \frac{x}{2} \cdot O_2 \longleftrightarrow x \cdot CO + \frac{y}{2} \cdot H_2 \qquad \Delta_R h^0 < 0 \qquad \text{(III)}$$

Werden die exotherme POx- und die endotherme SR-Reaktion kombiniert, kommt man zu einem weiteren Reformierungsverfahren, der autothermen Reformierung (ATR, engl. Auto Thermal Reforming).

Typische Prozessbedingungen und Katalysatoren für diese drei Verfahren sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Aus dem Vergleich der Wirkungsgrade der Stoffumsetzung (η_{Ref}), dem Verhältnis aus chemischer Leistung der Produkte zur Leistung der Edukte, deutet sich bereits an, welchen erheblichen Einfluss die Auswahl des Reformierungsverfahrens auf die Effizienz des Gesamtprozesses besitzt.

Tabelle 3.1: Vergleich wichtiger Reformierungsverfahren zur Synthesegaserzeugung

Bezeichnung		**SR**	**ATR**	**POX**
Edukte	x_i	$\mathrm{C_xH_y + H_2O}$	$\mathrm{C_xH_y + H_2O + O_2}$	$\mathrm{C_xH_y + O_2}$
Reaktionstemperatur	T_R	$350 - 700°\mathrm{C}$	$500 - 850°\mathrm{C}$	$700 - 900°\mathrm{C}$
Reaktionsenthalpie	$\Delta_{\mathrm{R}}\mathrm{h}$	endotherm	neutral	exotherm
Umwandlungseffizienz	η_{Ref}	90 - 120%	80 - 90%	70 - 85%
Katalysatoren	-	Ni	Rh, Ru, Pt	Rh, Ru, Pt
Wasserverhältnis	S/C	>2	$\sim$1	-
Sauerstoffverhältnis	O/C	-	0,6 - 1	1 - 1,33

Die Eduktzusammensetzung am Eintritt in die Reformereinheit wird über die Kennzahlen des S/C- (Dampf zu Kohlenstoff) bzw. des O/C-Verhältnisses (Sauerstoff zu Kohlenstoff) angegeben. Ein Verhältnis von eins entspricht der Stöchiometrie der o.a. SR- bzw. der POx-Reaktion. Im deutschsprachigen Raum wird oft auch die Luftzahl λ_{Ref} angegeben, das Verhältnis aus tatsächlicher zur stöchiometrisch minimalen Sauerstoffmenge für eine vollständige Oxidation.

Die Edukte für den Reformierungsprozess können auch über eine interne Rezirkulation des Wassers aus dem Anodenabgas gewonnen werden.

$$S/C = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_C} = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{x \cdot \dot{n}_{C_xH_y}} \tag{3.1a}$$

$$O/C = \frac{\dot{n}_O}{\dot{n}_C} = \frac{2 \cdot \dot{n}_{O_2}}{x \cdot \dot{n}_{C_xH_y}} \tag{3.1b}$$

$$\lambda_{Ref} = \frac{\dot{n}_{O_2}^{tat}}{\dot{n}_{O_2}^{\mathrm{st\ddot{o}}}} \tag{3.1c}$$

Neben den beiden Hauptreaktionen entstehen bei der Reformierung im Reaktor weitere Zwischen- und Nebenprodukte über diverse Reaktionswege. Dabei sind insbesondere die Shift (IV)- und die Methanisierungsreaktion (V) als wichtige Nebenreaktionen zu nennen.

Auch die unerwünschten kohlenstoffbildenden Reaktionen des thermischen Crackens (VII), der heterogenen Wassergas-Shift (VIII)- und der BOUDOUARD-Reaktion (IX) können im Reformer unter ungünstigen Bedingungen ablaufen. Wichtig ist im

Betrieb allerdings, das die thermodynamischen Randbedingungen so eingestellt werden, dass kein schädlicher Kohlenstoff entstehen kann [KK09].

$$\mathrm{CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2} \qquad \Delta_R h^0 = -\ 41\,\mathrm{kJ/mol} \qquad \text{(IV)}$$

$$\mathrm{CO + 3 \cdot H_2 \longleftrightarrow CH_4 + H_2O} \qquad \Delta_R h^0 = -206\,\mathrm{kJ/mol} \qquad \text{(V)}$$

$$\mathrm{C_nH_m + n \cdot CO_2 \longleftrightarrow (n+1) \cdot CO + \frac{m}{2} H_2} \qquad \Delta_R h^0 > 0 \qquad \text{(VI)}$$

$$\mathrm{C_xH_y \longleftrightarrow C + H_2 + C_{x-1}H_{y-2}} \qquad \text{(VII)}$$

$$\mathrm{CO + H_2 \longleftrightarrow C + H_2O} \qquad \Delta_R h^0 = -131\,\mathrm{kJ/mol} \qquad \text{(VIII)}$$

$$\mathrm{2 \cdot CO \longleftrightarrow C + CO_2} \qquad \Delta_R h^0 = -173\,\mathrm{kJ/mol} \qquad \text{(IX)}$$

Feinreinigung: Eine weitere Reaktionsstufe für die Feinreinigung des Synthesegases nach der Reformierung wird erforderlich, wenn ein Brennstoffzellentyp mit Polymermembran verwendet wird. In diesem Fall muss der Stoffmengenanteil von CO, einem Pt-Katalysatorgift, auf $<1000\,\mathrm{ppm}$ gesenkt werden. Dies wird technisch in einer katalytischen Shift- oder Methanisierungssstufe bei Temperaturen zwischen 250 und 400°C unter Nutzung der Reaktionen (IV) und (V) realisiert [DFMS00]. Unter Umständen wird nach der Shift-Stufe noch eine selektive Oxidation (PROx, engl. Preferential Oxidation) mit Sauerstoff benötigt, um CO-Anteile von weniger als 50 ppm zu erreichen.

Beschreibung relevanter Brennstoffzellentypen

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, welche die in einer chemischen Verbindung gespeicherte Energie nach dem Prinzip der galvanischen Zelle direkt zu Elektrizität wandeln können. Die Technologie nahezu aller technisch relevanten Typen basiert auf der kontrollierten Oxidationsreaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserdampf [Kur03].

$$\mathrm{H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longleftrightarrow H_2O_g} \qquad \Delta_R h^0 = -241,8\,\mathrm{kJ/mol} \qquad \text{(X)}$$

Im Allgemeinen besteht jede Brennstoffzelle aus zwei katalytisch aktiven Elektroden an denen die Oxidations- (Anode) und Reduktionsreaktionen (Kathode) der jeweiligen Prozessgase ablaufen sowie einer ionenleitenden Trennschicht, dem Elektrolyten. Die Zellspannung einer Brennstoffzelle ergibt sich aus der Differenz der Elektrodenpotentiale von Anode und Kathode. Üblicherweise wird die Spannung der Zelle durch eine elektrische Reihenschaltung mehrere Zellen zu einem Stapel (engl. Stack) auf ein nutzbares Niveau erhöht. Bei kontinuierlicher Zu- bzw. Abführung der Edukte und Produkte kann über eine elektrische Verbindung zwischen den Elektroden der Stromfluss der freien Oxidationselektronen als elektrische Energie genutzt werden.

Brennstoffzellen werden nach ihrer Arbeitstemperatur und der Art ihres Elektrolyten unterschieden. Die folgende Darstellung konzentriert sich auf eine kurze Einführung der in dieser Arbeit relevanten Typen. Für detailliertere Beschreibungen zum Aufbau und aktuellen Anwendungen wird auf die umfangreiche Fachliteratur verwiesen [Kur03, VGY09, LD03].

Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEFC): Dieser klassische Brennstoffzellentyp wurde in verschiedenen Leistungsstufen vom Laptop bis hin zum Antrieb von Omnibussen bereits im Feldtest erprobt. Trotzdem ist ein Markteintritt noch für keine Anwendung geglückt. Dabei besticht die Systemtechnik der PEFC durch ihre konstruktive Einfachheit. So sind für wasserstoffbetriebene Systeme lediglich ein Wasserstoffspeicher, ein Dosier-Ventil, der Brennstoffzellenstapel, ein Gebläse und minimaler Regelungsaufwand erforderlich. Als Elektrolyt wird eine Polymermembran (z.B. Nafion) eingesetzt, welche nach entsprechender Befeuchtung nur leitfähig für Wasserstoffionen (H^+) ist. Die Betriebstemperatur der Zelle darf 100°C nicht übersteigen, folglich kann Wasser auskondensieren. Der entscheidende Nachteil aber liegt in der geringen Speicherdichte des Wasserstoffs und den damit verbundenen hohen Kosten für einen Speicher mit hinreichendem Energieinhalt. So liegt die einzig praktikable Speicherform für Kleingeräte in Metallhydridspeichern, bei denen der ursprünglich gasförmige Wasserstoff bestimmte Gitterplätze spezieller Legierungen einnimmt. Bei PKW-Fahrzeugen werden seit neuestem Wasserstoff-Druckspeichertanks mit 700 bar Betriebsdruck eingesetzt.

Um die Problematik der Wasserstoffspeicherung zu umgehen, sind verschiedene PEFC-Systeme in der Entwicklung, welche nach einer Gasaufbereitungsstufe auch kohlenwasserstoffhaltige Energieträger nutzen. Vor einer Verstromung muss das Brenngas allerdings unter erheblichem Aufwand noch vom Katalysatorgift CO befreit werden.

Indessen konzentrierte sich die PEFC-Forschung in den vergangenen Jahren verstärkt auf die Entwicklung einer neuen Polymermembrantechnik, welche bei Temperaturen bis 180°C arbeitet und dadurch den Einsatz von unempfindlicheren Katalysatormaterialien erlaubt. Als Brenngas ist zwar wieder Wasserstoff erforderlich, allerdings ist keine Gasfeinreinigung von Kohlenmonoxid < 50 ppm mehr nötig. So sinkt zwar die Leistungsdichte im Synthesegasbetrieb, die Zellschädigung ist aber nicht irreversibel und damit nicht limitierend hinsichtlich der Gesamtlebensdauer. Gleichzeitig entfällt der bei der NT-PEFC erforderliche Befeuchtungsaufwand, denn die Leitfähigkeit der Polymermembran wird bei dieser PEFC über eine spezielle Dotierung mit Phosphorsäure erreicht.

Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC): Um auf die zusätzliche Systemtechnik für die Synthesegaserzeugung oder Speicherung bei der PEFC zu verzichten, wurde bereits versucht intern Methanol (MeOH) in einer sogenannten DMFC um-

zusetzen. Dabei wird der Energieträger Methanol zusammen mit Wasser auf die Anode geleitet und dort zu H_2-Brenngas und CO_2 reformiert. Die nachfolgenden Umsetzungen sind analog zur klassischen PEFC, wobei zusätzlich der Wasseraustausch zwischen Anode und Kathode für die Methanoloxidation sichergestellt werden muss. Die DMFC bietet die Vorteile einer guten Energiedichte, einer einfacheren Betriebsweise sowie geringerer Kosten im Vergleich zu den bisher vorgestellten PEFC-Varianten. Nachteilig ist vor allem die reduzierte Leistungsdichte und Methanolpermeation (engl. Crossover) durch die Membran, welche die Betriebsdauer und Gesamteffizienz dieser Technologie begrenzt.

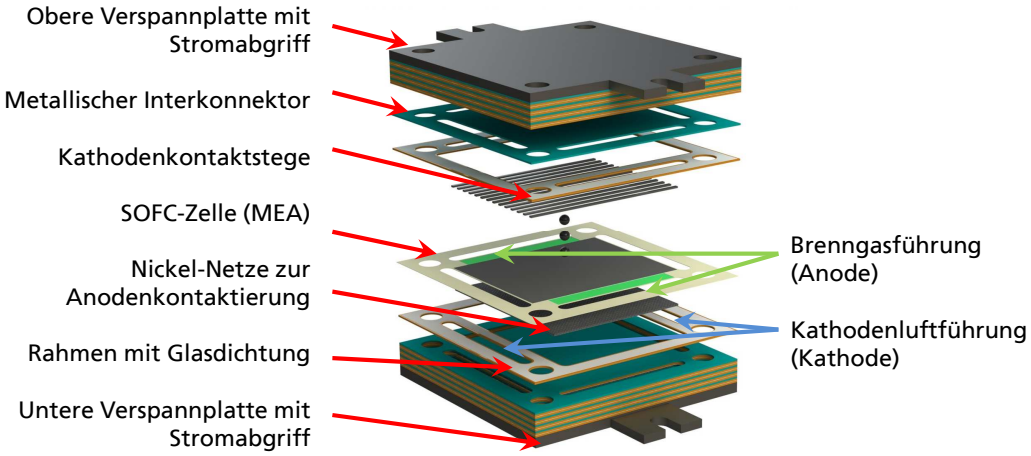

Abbildung 3.3: Explosionsdarstellung eines planaren SOFC-Stacks.

Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC): Das Herzstück einer SOFC besteht aus einer keramischen Verbundstruktur, der Zelle oder auch Membran-Elektroden-Einheit (MEA, engl. Membrane Electrode Assembly), welche die Anode, die Kathode und den Elektrolyt beinhaltet [Gar09]. Bei Betriebstemperaturen zwischen 600 und 900°C besitzt der oxidkeramische Elektrolyt (z.B. aus YSZ, vgl. Kap. 4.2.2) eine hinreichende Leitfähigkeit für O^{2-}-Ionen. Außerdem trennt er Anode und Kathode gasdicht voneinander und dient als elektrischer Isolator. Im Gegensatz zur PEFC wird das Reaktionswasser auf der Anode der Zelle gebildet.

$$H_2 + O^{2-} \longrightarrow H_2O + 2\,e^- \qquad \text{Anodenreaktion} \qquad \text{(X-a)}$$

$$\frac{1}{2}\,O_2 + 2\,e^- \longrightarrow O^{2-} \qquad \text{Kathodenreaktion} \qquad \text{(X-b)}$$

Trotz der material- und systemtechnischen Herausforderungen aufgrund der hohen Betriebstemperatur ermöglicht diese wiederum eine einfache Systemtechnik mit guter Gesamteffizienz, weil beispielsweise auch CO elektrochemisch oxidiert (XI) oder höhere Kohlenwasserstoffe entsprechend Gl. (II) intern auf der Anode reformiert

werden können. Versuche zeigen, dass die SOFC sogar vollständig mit CO betrieben werden kann und dabei folgende Oxidationsreaktion abläuft.

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \longleftrightarrow CO_2 \qquad \Delta_R h^0 = -283\,\mathrm{kJ/mol} \qquad \text{(XI)}$$

Im Anodenaufbau ist Nickel vorhanden, welcher diese endotherme Umsetzung auf der Anode katalysiert. Im Wesentlichen werden zwei Zellgeometrien unterschieden.

Planare Geometrie: In diesem Fall besitzt die MEA der SOFC-Zelle einen plattenförmigen Aufbau. Mehrere MEAs werden mit metallischen Interkonnektoren elektrisch zu einem Stapel verschaltet (vgl. Abb. 3.3). Mit diesem Aufbau werden die höchsten Leistungsdichten im Bereich der SOFC bezogen auf das Volumen des Stacks erreicht. Aufgrund der Verwendung metallischer Konnektorplatten sind planare Stacks bezüglich ihres spezifischen Gewichtes der tubularen Technologie unterlegen.

Tubulare Geometrie: Die MEA diesen Typs besteht aus einem keramischen Röhrchen (engl. tube). Durch diese Geometrie kann das Synthesegas vom Luftsauerstoff getrennt werden. Die elektrische Verschaltung erfolgt über metallische Interkonnektoren. Ein wesentlicher Vorteil dieses Aufbaues ist die reduzierte Aufheizzeit, da im Vergleich zum Metall-Keramikverbund der Planartechnologie geringere Thermospannungen auftreten und somit größere Temperaturgradienten aufgeprägt werden können.

Gasnachbereitungseinheit

Mit Ausnahme der wasserstoffbetriebenen PEFC ist es nicht möglich eine Brennstoffzelle bei vollständigem Synthesegasumsatz (FU=100%, engl. fuel utilization) zu betreiben. Das Risiko einer Unterversorgung bestimmter Zellbereiche und einer damit verbundenen Degradation wird in der Praxis nicht eingegangen.

$$C_xH_y + \left(x + \frac{y}{4}\right) \cdot O_2 \longleftrightarrow x \cdot CO_2 + \frac{y}{2} \cdot H_2O \qquad \Delta_R h < 0 \qquad \text{(XII)}$$

BZ-Systeme benötigen demzufolge einen Reaktor für die kontrollierte Nachverbrennung ihres Anodenabgases. In dieser Komponente sollen alle brennbaren Bestandteile mit Luftsauerstoff entsprechend Gl. (XII) vollständig oxidiert werden. Neben den sicherheitstechnischen Aspekten zur Senkung der H_2 und CO-Emissionen unterhalb 300 ppm entsprechend der Norm[3] verbessert diese Maßnahme bei Hochtemperatur oder bei KWK-Systemen zusätzlich den thermischen Gesamtwirkungsgrad.

[3] Brennstoffzellentechnologien - Teil 3-1: Stationäre Brennstoffzellen-Energiesysteme - Sicherheit (IEC 62282-3-1:2007)

Die freigesetzte Wärmeenergie kann nämlich intern zur Unterstützung des Reformierungsprozesses oder zur Vorwärmung der Kathodenluft in einem Wärmeübertrager genutzt werden, wie beispielsweise das System in Abb. 3.2 zeigt.

Als Verbrennungsluft kann entweder Umgebungsluft oder die sauerstoffhaltige Kathodenabluft der Brennstoffzelle eingesetzt werden. Im Falle einer ungünstigen Stöchiometrie am Eintritt in den Nachbrenner ist es insbesondere zur sicheren Einhaltung der CO-Grenzwerte erforderlich, die Oxidation mit katalytischer Unterstützung durchzuführen. Teilweise wird auch eine homogene Verbrennung des Schwachgases mit Unterstützung eines Zusatzbrenners verwendet [GS06].

Wärmemanagement

Hinsichtlich ihres Wärmemanagements haben Brennstoffzellensysteme sehr unterschiedliche Anforderungen. Um Zellschädigungen durch lokale Überhitzung zu vermeiden, besitzen PEFC-Systeme einen separaten Kühlkreislauf um die Abwärme aus der elektrochemischen Umsetzung und verschiedener dissipativer Effekte abzuführen. Bei Hochtemperatursystemen wie der MCFC oder der SOFC hingegen erfolgt die Regelung der Betriebstemperatur über den Durchsatz der unterkühlten Luft- und Brenngasströme.

Generell kann gesagt werden, dass es sich vorteilhaft auf den elektrischen Wirkungsgrad des Systems auswirkt, wenn die Abwärme systemintern für die Gasaufbereitung oder die interne Reformierung genutzt werden kann. Dies wird auch durch die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigt. Stand der Technik im Hochtemperaturbereich ist beispielsweise die Abwärmenutzung für die Vorwärmung der Brennstoffzellenluft oder der Edukte für die Reformierung. Einige Konzepte nutzen auch die Rezirkulation der Kathoden- bzw. Anodenabgase, um das thermische Management der SOFC zu optimieren [Bra10]. Positiven Einfluss auf das thermische Verhalten hat auch eine direkte Kopplung von endo- mit exothermen Komponenten, wie beispielsweise im Falle des eneramic®-Systems [WRMP12] aus Abb. 3.2.

Bei stationären Anwendungen ist in der Regel eine Abwärmenutzung über einen Heizkreis nach der Nachverbrennung implementiert. Diese Systeme mit Gesamtwirkungsgraden bis zu 90% sind interessant für den Markt der Mikro-KWK in Einfamilienhäusern [GS06]. Ein vielversprechendes Konzept der Abwärmenutzung mit elektrischen Wirkungsgraden bis 70% stellt die Kopplung einer SOFC mit einer Gasturbine dar [Kur03]. Auch das Konzept der seriellen Kopplung von SOFC und PEFC (vgl. Kap. 3.2.2 und [YT04]) verspricht eine Steigerung des elektrischen Wirkungsgrades durch effektive Abwärme- und Restgasausnutzung. Dieses Systemkonzept erfordert allerdings mehrere Apparate zur Kühlung der Gasaufbereitungsstufen sowie der PEFC und ist daher technisch zu komplex und kostenintensiv.

Spannungswandlung und interne Verbraucher

Im Betrieb ist die Ausgangsspannung einer Brennstoffzelle aufgrund der Strom-Spannungs Charakteristik der Elektrochemie stark lastabhängig. Damit die elektrische Nutzleistung einem Verbraucher zur Verfügung steht, sind entsprechende Wandlerstufen aus der Leistungselektronik zur Regulation des Spannungsniveaus erforderlich.

Bei Einspeisung in das öffentliche Netz wird der Gleichstrom der Brennstoffzelle in einem DC/AC-Inverter zu einem netztauglichen Wechselstrom transformiert. Auch für DC-Anwendungen kleinerer Leistung ist systemseitig ein DC/DC-Konverter erforderlich, insbesondere für die Eigenversorgung der Aktoren, der Anlagensteuerung oder wenn ein Batteriepuffer be- und entladen werden soll. Das ungünstige Spannungs- und Stromniveau der Brennstoffzelle führt dazu, dass die Wandlerstufe mit erheblichen Verlusten behaftet ist. Anwendungsoptimierte Entwicklungen von mehrstufigen Wandlern können den Wirkungsgrad auf 94% erhöhen [Sta09].

Ein wichtiger Bestandteil für das Betriebsmanagement eines Systems mit Brennstoffzellen sind die Komponenten zur Fluidsteuerung. Mit Gebläsen und Ventilen wird ein künstliches Druckgefälle erzeugt, um die Gasströme zu steuern. Der Eigenverbrauch dieser parasitären Komponenten reduziert die Nutzleistung der Anlage und sollte daher im Rahmen einer Betriebsoptimierung minimiert werden.

3.2 Publikationen zur Synthese und Optimierung von Brennstoffzellen

Während in der chemischen Industrie systematische oder überstrukturbasierte Synthesemethoden schon länger erfolgreich eingesetzt werden [NSW81, Loh96, KLP00, CSAB00, KM09], sind diese Methoden in der Energietechnik seltener zu finden. Zu Beginn der 80er Jahre wurde dahingehend intensiv die Synthese und Optimierung von Wärmeübertragersystemen erforscht und es konnten wichtige Verfahren entwickelt werden [LTB$^+$82, SWK82].

Um systemtechnische Effekte zu beurteilen, kommen in der Energietechnik überwiegend die thermo-ökonomischen Bewertungsmethoden aus dem vorherigen Kapitel 2.1.1 zur Anwendung. Allerdings sind in jüngster Zeit aufgrund verbesserter mathematischer Methoden auch gemischt-ganzzahlige Syntheseprobleme [AO06] sowie Verfahren mit evolutionären Algorithmen [KCT07] in der Energietechnik interessant.

Modellansätze zur Beschreibung der Prozesse eines Brennstoffzellensystems, mit denen eine SOFC-Prozesssimulation oder auch eine Optimierung aufgebaut werden könnte, sind erst seit wenigen Jahren verfügbar. In dieser Zeit waren verschiedene Institutionen und Firmen verstärkt in der Brennstoffzellenforschung aktiv. Inzwischen sind viele technische Herausforderungen gemeistert und die Markteinführung

verschiedener Typen ist im Gange. Dies verstärkt den Bedarf an Maßnahmen zur Minimierung der Kosten und macht systemtechnische Lösungsmethoden interessant.

Literatur zur Prozessoptimierung von Brennstoffzellen

In Anlehnung an das systemtechnische Vorgehensmodell auf Seite 7 kann die recherchierte Fachliteratur für Brennstoffzellen den Gebieten der Parametersynthese oder der Struktursynthese zugeordnet werden. Nur einzelne Beiträge behandeln die Gesamtoptimierung des Verfahrens mittels der vorgestellten mathematischen Methoden [MPGF05, KDS+06, PAMF07, Kim08]. Die Mehrheit der ermittelten Publikationen beschäftigt sich mit Teilaspekten der Prozesssynthese, wie der Optimierung der Betriebsparameter für eine bestimmte Verfahrensstruktur. Dazu zählen kontinuierliche Parameter wie Temperaturen oder Drücke in den Reaktoren aber auch einzelne diskrete Designparameter der MEA. Den Einfluss von Mess- und Berechnungsfehlern dieser Parameter auf den Syntheseprozess untersuchen SUBRAMANYAN et al. intensiv für verschiedene BZ-Systeme [SD05].

Untersuchungen von [NG07] haben auch bestätigt, dass sich die Synthesesaufgabe einer BZ-Auslegung eher als ein multikriterielles Optimierungsproblem (MOP) und nicht als einkriterielles NLP oder MIP, mit dem Freiheitsgrad der Prozess- oder Strukturvariablen, darstellt. Insbesondere wenn die Entwurfsziele miteinander konkurrieren führt eine vereinfachte Berücksichtigung mit reduzierten Zielvorgaben zu nicht-optimalen Lösungen. Daher wird auch die Literatur in der Zusammenstellung nach ein- und multikriteriellen Optimierungsproblemen klassifiziert. Die Artikel sind nach der Art ihrer Optimierungsaufgabe geordnet.

Überwiegend werden zur Bewertung ökonomische und thermodynamische Kriterien gewählt, einzig [BD05] berücksichtigen in ihrem MOP-Ansatz auch potentielle Umweltauswirkungen. Für die Prozesssimulation haben die Autoren fast ausschließlich eigene Berechnungsprogramme erstellt und mit kommerziellen Solvern (z.B. aus MATLAB®, GAMS, etc.) gelöst.

Aufgrund ihrer unkomplizierten Handhabung sind Parameterstudien einer Prozesssimulation als Teil der Parametersynthese zur Analyse und Optimierung beliebt (Bsp. [ZD09, WOV11, KBL05]). Beispielsweise entfällt der Aufwand für die Programmierung und numerische Lösung des Optimierungsproblems. Für die vorliegende Dissertation sind diese Arbeiten allerdings von geringem Interesse, demzufolge beschränkt sich die Literaturzusammenstellung aus Tab. 3.2 auf die numerische Prozesssynthese. Nachfolgend werden die Publikationen dargestellt. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf einer Beschreibung der Simulationsmodelle und Optimierungsmethoden. Eine Bewertung mit Blick auf die ausgewählte Methodik dieser Dissertation erfolgt am Ende des Abschnitts.

Tabelle 3.2: Literaturüberblick - Prozesssynthesemethoden für Brennstoffzellen

Autor	Problem	Bewertungsfunktion	Struktursynthese	Parametersynthese	Zelltyp	Software/Algorithmus
Prozesssynthese von Brennstoffzellensystemen						
[BKR06, Bra10]	manuell	max η_{sys} min C_{Invest}, $C_{Betr.}$	Vergleich	Betrieb	SOFC	Parameterstudie
[WSH06]	manuell	max η_{sys}	Vergleich	-	div.	-
[GM03, MPGF05, PAMF07]	MIP/MOP	max η_{sys}; min C_{Invest}	Vergleich	Betrieb	PEFC/SOFC	BELSIM-VALI / GA
[KDS+06]	MINLP	min C_{Invest}, m_{CO}	Vergleich	Betrieb	PEFC	Matlab / SQP
[HKP08]	MIP	min $C_{Brs.}$	numerisch	Betrieb	PEFC-Hybrid	Matlab / NOMADm-Verfahren
[Kim08, KSWN11]	DMINLP*	min C_{Invest}	numerisch	Betrieb / Steuerung	PEFC	DILGO / -
Parametersynthese zum Zelldesign sowie zu Systemen						
[GC04]	NLP	max I	-	Stackdesign	PEFC	COMSOL / SQP
[SKSD08]	NLP	min m_{Pt}	-	MEA-Design	PEFC	DAKOTA-OPT++ / -
[MYP05]	NLP	max p_d	-	Stack-Betrieb	PEFC	inhouse / Nelder-Mead, SA
[WLF06]	NLP	max η_{sys}	-	Betrieb	PEFC	- / FSQP**
[CWM06]	NLP	min C_{Invest}	-	Betrieb	PEFC	- / B&B
[BK11, BKDA10]	NLP	min C_{Invest}	-	Betrieb	μ-DMFC	Matlab / SQP, GA
[VSM10]	NLP	max η_{sys}	-	Betrieb	SOFC	Matlab / Nelder-Mead
[WDS06]	NLP/DNLP	max η_{en}, η_{ex}	-	Betrieb	PEFC	- / SQP, GA, SA
[WOV11]	DNLP	max $P_{el-SOFC}$	-	Design, Betrieb	SOFC	Parameterstudie
[XFBJ05]	DNLP	max X'_{MeOH}	-	dyn. Betrieb	μ-DMFC	Maple & GAMS / -
[KLJK08]	DNLP	max FU	-	dyn. Betrieb	μ-DMFC	DYNOPT / SQP
[WL10]	MOP	max η_{en}, η_{ex}; min m_{cr}	-	dyn. Betrieb	DMFC	- / Fuzzy - MOP
[NG07]	MOP	max η_{sys}; min C_{Invest}	-	Betrieb	PEFC	Matlab / mod. SQP
[ABF10]	MOP	max η_{sys}; min A_{MEA}	-	Betrieb	PEFC	GAMS / LINDOGlobal
[BD05, BDM05a, BDM05b]	MOP	max η_{sys}; min C_{Invest}	-	Betrieb	SOFC-APU	AspenPlus / MINSOOP
[BR10]	MOP	max p_d (vol. & Masse)	-	MEA-Design	tub. SOFC	Matlab / Levenb.-Marquardt
[Diw08, SDG04, SD05, SD07]	MOP	max η_{sys}; min C_{Invest}	-	Betr. m. Unsicherheiten	PEFC/SOFC	AspenPlus / MINSOOP

3.2.1 Prozesssyntheseprobleme

Die Prozesssynthese für BZ-Systeme wird in der Praxis fast ausnahmslos nach der evolutionären Vorgehensweise durchgeführt. Dementsprechend viele Publikationen finden sich zum Entwurf und der Ausgestaltung der Prozesssimulation bestimmter, einzelner Verschaltungsvarianten. Wenn mehrere Alternativen untersucht werden, wird oft die Methode des Variantenvergleichs gewählt. Als Teil der Prozesssynthese erfolgt dann eine Betriebsoptimierung über Parameterstudien für einzelne Variablen. Eine Darstellung aller Literaturstellen zum Variantenvergleich ist sehr umfangreich, daher wird die Vorgehensweise nur am Beispiel von SOFC-Systemen erörtert. Wenige Arbeiten finden sich dagegen zu den überstrukturbasierten Synthesemethoden, die mit Hilfe numerischer Optimierungsmethoden gelöst werden. Auf diese Arbeiten wird ausführlicher im zweiten Teil dieses Abschnitts eingegangen.

Variantenvergleich

Arbeiten zur manuellen Optimierung der Prozessstruktur und des Betriebsregimes für die SOFC-Systemtechnologie finden sich von Braun et al. [BKR06, Bra10] und Woudstra et al. [WSH06]. In [BKR06] untersuchen die Autoren die Auswirkung von interner bzw. externer Reformierung in Verbindung mit einer Brenngas- bzw. Luftrezirkulation der SOFC-Abgase für eine Mikro-KWK-Anwendung. Für alle fünf Systemkonzepte wird eine Prozesssimulation aufgesetzt und über den Systemwirkungsgrad bewertet. Günstige Betriebsparameter werden empirisch bestimmt, bevor in der Folgeveröffentlichung [Bra10] eine Parameterstudie für eine technoökonomische Systemoptimierung genutzt wird. Dafür entwickelt der Autor eine lineare Kostenabschätzung für alle Hauptkomponenten anhand von Literaturparametern und vergleicht dieselben Systemkonfigurationen wie in [BKR06] untereinander. Gleichzeitig untersucht er die gewählten Parameter hinsichtlich ihrer Kostensensitivität und stellt heraus, dass eine Kostensenkung von bis zu 40% durch eine Steigerung der Produktionszahlen möglich ist. Die Problematik der Vergleichbarkeit der Varianten untereinander umgeht er, indem er alle Alternativen relativ zu einer Basiskonfiguration bewertet.

Auch in der Arbeit von Woudstra et al. [WSH06] wird keine Optimierung im mathematischen Sinne durchgeführt. Die Autoren bestimmen für wichtige Brennstoffzellentypen (PEFC, MCFC[4] und SOFC) die energetische sowie die exergetische Systemeffizienz und vergleichen diese mit den thermodynamischen Grenzen einer Wärmekraftmaschine nach Carnot. Ihre Analyse der Systemkomponenten identifiziert den Nachbrenner, die elektrischen Verluste im Stack und die Wärmeübertrager als die Komponenten mit den größten Exergieverlusten. Wie Braun empfehlen die Autoren die Verluste durch direkte Abwärmenutzung, wie z.B. die interne Reformierung im Stack, zu verringern. Einen ähnlicher Effekt mit gleicher Tendenz ließe sich

[4] Molten Carbonate Fuel Cell = Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle

durch die Kopplung einer SOFC mit der Brennkammer einer Gasturbine erreichen. HEDDRICH beschreibt in seiner Dissertation [Hed11, HJMR11] eine Methodik zur thermodynamischen Variantenvorauswahl von SOFC-Systemen. Damit ist es möglich, die Auswirkungen verschiedener Brennstoff- und Reformingkonzepte auf einen idealisierten Stackwirkungsgrad qualitativ zu bewerten.

Überstrukturbasierte Syntheseanwendungen

Eine Forschungsgruppe am Institut für industrielle Energiesysteme (LENI) der Universität Lausanne beschäftigt sich schon seit mehreren Jahren mit der Synthese und Optimierung von komplexen Energiewandlungsprozessen und Netzwerken. Viele dieser Arbeiten [GM03, MPGF05, PAMF07] gehen auf die Prozesssynthese-Methodik von MARÉCHAL und KALITVENTZEFF [MK97] zurück. Diese beschreibt er in seiner Arbeit über die Optimierung von industriellen verfahrenstechnischen Prozessen [MK97]. Darin werden typische MINLP-Probleme durch eine Verknüpfung von kommerziellen Prozesssimulationspaketen, dem Pinch-Verfahren zur Optimierung von Wärmeübertragernetzen nach LINNHOFF et al. und einem übergeordneten Optimierungsverfahren für Ein- und Mehrzielstellungen gelöst [LTB+82].

Durch die Definition einer vereinfachten Überstruktur mit den wichtigsten Prozessführungsalternativen kann der kombinatorische Anteil bzw. die Anzahl der ganzzahligen Entscheidungsvariablen verringert werden. Dabei werden im Prozessmodell nur stoffliche Verknüpfungen durch die Überstruktur berücksichtigt. Alle thermischen Wechselwirkungen zwischen den Apparaten werden - getrennt durch den Pinch-Optimierungsansatz - einbezogen. Durch diese Trennung entstehen weniger Verknüpfungen innerhalb der Überstruktur, was wiederum die Lösbarkeit deutlich vereinfacht.

Die Auswirkungen verschiedener Reformierungsverfahren auf den elektrischen Systemwirkungsgrad eines PEFC-Systems mit vorgeschalteter Erdgasreformierung werden von GODAT und MARÉCHAL untersucht [GM03]. Gerade für ein Niedertemperatursystem mit unterschiedlichen Temperaturniveaus der Reformierungs- und Shift-Reaktoren ist die Anwendung der Pinch-Methode zur Minimierung der zugeführten Prozesswärme nützlich und offenbart das Potential zur Effizienzsteigerung. Die erforderlichen Quellen und Senken für die Wärmebedarfskurven werden durch kontinuierliche Entscheidungsvariablen, wie z.B. die Reaktortemperaturen, festgelegt. In der nachfolgenden Veröffentlichung von MARÉCHAL et al. werden diese Arbeiten erweitert und auf multikriterielle Zielstellungen des PEFC-Systems, wie dessen Investitionskosten und die Systemeffizienz, untersucht [MPGF05] . Für die verschiedenen Prozessführungen werden die optimalen Ergebnisse im PARETO-Diagramm dargestellt und anschließend für eine Sensitivitätsanalyse der Entscheidungsvariablen verwendet. In der jüngsten Veröffentlichung von PALAZZI et al. wird diese Methodik auf SOFC-Systeme übertragen [PAMF07]. Es wird klar, dass bei Anwendung der Pinch-Methode auf Hochtemperatursysteme der Wärmeüberschuss auf

hohem Temperaturniveau keine neuen Einsparpotentiale erschließt. Im Vergleich zu den MIP-Verfahren, kann in diesen Veröffentlichungen auf die diskrete Optimierung verzichtet werden, denn es werden alle Prozessführungsalternativen der Überstruktur durchgerechnet. Dadurch reduziert sich das MINLP-Problem auf ein einfacher zu lösendes NLP.

Während sich die stationären Ansätze für die thermodynamischen und elektrochemischen Prozessbeschreibungen von MARÉCHAL et al. [MPGF05] denen in dieser Arbeit ähneln, ist die strukturelle Herangehensweise zur Lösung des Optimierungsproblems verschieden. Beispielsweise verzichten MARÉCHAL et al. auf prozessinterne Wechselwirkungen innerhalb ihres Systems. Durch die Verwendung unterschiedlicher Softwarepakete würde sich eine übergreifende Iteration mit zusätzlichen Rückkopplungen aufwendig gestalten. Diese Eigenschaft kann als Besonderheit der Prozessstrukturierung über die Netzwerkanalyse (vgl. Kapitel 6) gesehen werden, da gerade die stofflichen und thermischen Rückkopplungen direkt im Ansatz berücksichtigt werden.

Neben den Arbeiten von MARÉCHAL et al. findet sich auch von KAMARUDIN et al. [KDS+06] ein Ansatz zur Prozesssynthese auf Basis einer Überstruktur. Zur Anwendung kommt hier die Methode der Reaktor-Aufteilung in ein Netzwerk (vgl. dazu [PKB01]). Dabei wird für ein PEFC-System mit Methanol-Reformer aus fünf Verfahrensalternativen für die CO-Feinreinigung die kostenoptimale Variante ermittelt. Wie bei MARÉCHAL et al. wird die Gesamtstruktur nicht als MINLP-Aufgabe gelöst, sondern es werden die Binärvariablen für jede Variante festgesetzt, womit das Problem als NLP-Aufgabe mit dem SQP-Ansatz in MATLAB® lösbar wird. Eine Besonderheit stellt die Modellierung aller Reaktoren inklusive der Brennstoffzelle mit reaktionskinetischen Ansätzen dar, denn eine Validierung der reaktionskinetischen Parameter ist nur über umfangreiche Messdaten möglich. Wie für die Zielfunktionen aus Investkosten und CO-Gasanteil werden auch für die Modellierung nur Literaturdaten verwendet. Als günstigste Variante stellt sich eine keramische Membran mit Druckwechselabsorption heraus.

Schließlich sind in diesem Kontext noch die Arbeiten zur Systementwicklung am Forschungszentrum für Energiesysteme der VirginiaTech Universität[5] zu nennen. Dort werden u.a. Simulationswerkzeuge für Brennstoffzellen entwickelt, die zusätzlich zur Prozesssyntheseaufgabe auch die Optimierung der Regelungsparameter mit berücksichtigen. In [KSWN11] stellen die Autoren um KIM et al. einen solchen dynamischen Multi-Level Ansatz für die Gesamtkostenminimierung eines 5 kW PEFC-Systems vor. In der Arbeit werden die Regelparameter für ein optimales Antwortzeitverhalten des Systems bei drei charakteristischen Lastprofilen bestimmt. Es wird gezeigt, dass nach erfolgter Strukturoptimierung und der damit verbundenen verbesserten Wärmerückgewinnung auf mehrere Apparate verzichtet werden kann.

Zur Erhöhung der Modellierungsgenauigkeit werden mit Wahrscheinlichkeitsfunk-

[5] http://www.me.vt.edu/CESR/index.html

tionen die Unsicherheiten (vgl. Seite 44) der Kosten- und Stoffdatenparameter mittels einer Sensitivitätsanalyse für die 30 Entscheidungsvariablen berücksichtigt. Die Lösung dieses Multi-Level Optimierungsansatzes für das DMINLP-Problem beruht auf einem Verfahren (DILGO[6]) nach RANCRUEL [Ran05]. Dabei wird die Gesamtoptimierung mit Dekompositionsmethoden systematisch in physikalische Teilsysteme aufgespalten und iterativ zu einem Optimum geführt. Spezielle Verknüpfungsfunktionen garantieren den reibungslosen Datenaustausch zwischen den Teilmodulen und ermitteln während der Gesamtiteration die jeweils aktuellen Variablen und Parameter der weiteren Teilmodule. So kann jedes Teilmodul für sich mit weniger Aufwand „lokal“ gelöst werden und nach sechs Gesamtdurchläufen ist auch ein globales Extremum gefunden. Die Arbeiten von RANCRUEL und KIM et al. sind z.Zt. die Einzigen, welche MINLP-Ansätze für den Entwurf der Systemperipherie von Brennstoffzellen nutzen.

Die optimalen Auslegungsparameter eines Brennstoffzellen-Hybrid-Antriebes für ein Fahrzeug ermitteln HAN et al. mit einen einfachen achsparallelen Suchverfahren [HKP08]. Obwohl diese Verfahren relativ hohe Rechenzeiten beanspruchen, sind sie sehr robust wenn unstetige Zielfunktionen auftreten. Da die Bewertungsfunktion, es wird die Auslastung der Brennstoffzelle maximiert, aus diskreten (Anzahl der Zellen und Batteriemodule) und kontinuierlichen Variablen (BZ-Leistung, Motordrehmoment, Batteriekapazität, Kompressorfaktor) besteht, ist dieses Optimierungsverfahren geeignet. Als Prozessmodell kommt ein quasi-stationäres Modell zum Einsatz, welches gegen ein dynamisches, rechenintensives Modell für drei typische Lastzyklen verifiziert wird. Dadurch kann die Rechenzeit um 98% reduziert werden. Die Hybridisierung der Brennstoffzelle steigert die Brennstoffausnutzung des Antriebssystems um bis zu 14% gegenüber der Basisvariante.

3.2.2 Parametersynthese für einzelne Zellen und Systeme

Optimierung des Zelldesigns

In verschiedenen Veröffentlichungen konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe numerischer Optimierungsverfahren das Zell- oder Stackdesign kostengünstiger und effizienter gestaltet werden kann. Die Mehrheit der Publikationen befasst sich mit der Designoptimierung von PEFC oder DMFC, wobei z.B. der ohmsche Widerstand der Elektrode oder der gesamten Zelle [BR10, WOV11], die Struktur der gasführenden Bipolarplatte [GC04] sowie auch die Katalysatorbeladung [SKSD08] optimiert werden.

In der Regel wird für die BZ-Modellierung ein hoch aufgelöstes, ortsdiskretisiertes Modell zur Beschreibung der fluidischen, stofflichen und elektrochemischen Zusammenhänge verwendet. Zur Lösung der partiellen Differentialgleichungen (DGL)

[6] engl. Dynamic Iterative Local Global Optimization

werden überwiegend kommerzielle Programmpakete wie COMSOL®, CFD oder FLUENT® genutzt. Wenn mit dem Modell eine hinreichend genaue Beschreibung des Betriebsverhaltens möglich ist, kann die Parameterstudie eine Hilfe bei der Zell- und Betriebsoptimierung darstellen [WOV11]. Aufgrund des hohen Rechenaufwands ist bisher eine Kopplung von mehrdimensionalen Zell- mit makroskopischen Komponentenmodellen bzw. einer numerischen Optimierung nicht praktikabel. Wenn verschiedene Designkonzepte analysiert werden, geschieht dies ausschließlich über den Variantenvergleich. Übergeordnete, gemischt-ganzzahlige Optimierungen verschiedener Varianten finden sich im Bereich der Designoptimierung für Brennstoffzellen in der Literatur nicht.

Optimierung der Betriebsparameter

Wenn das Design der Brennstoffzelle bzw. ihrer Komponenten definiert ist, kann eine Systemoptimierung über die Variation der Betriebsparameter für eine vorgegebene Prozessstruktur erreicht werden. Die Literatur wird anhand der vorliegenden Arten der Optimierungsprobleme unterschieden (NLP, DNLP oder MOP). Lineare Ansätze sind nicht vorhanden, weil das Betriebsverhalten der Brennstoffzelle starke Nichtlinearitäten aufweist.

Nicht-lineare Probleme (NLP): Erstmals werden numerische Optimierungsmethoden von Mawardi et al. für die Betriebsoptimierung einer reformatbetriebenen PEFC-Zelle genutzt [MYP05]. Auch geometrische Einflüsse auf die Betriebsparameter wie die Dicke von Elektrolyt und Elektroden oder die CO-Verunreinigung werden durch das Prozessmodell erfasst. Zur Lösung des NLPs kombinieren die Autoren ein Nelder-Mead-Verfahren mit dem SA-Algorithmus. Das Ziel ist die Maximierung der Leistungsdichte bei vorgegebener Stromdichte, wobei Einschränkungen bzgl. Membranfeuchte, Temperaturanstieg der MEA und der Betriebsspannung gemacht werden. Weil mit steigender Betriebsspannung die Stromdichte sinkt und damit bei gleicher Leistung mehr aktive MEA-Fläche benötigt wird, sind auch die Kosten indirekt berücksichtigt.

Damit bei der Betriebsoptimierung einer Wasserstoff-PEFC die Rechenzeiten beherrschbar bleiben, verknüpfen Wu et al. den Solver mit einem neuronalen Netz, welches die Performance der Brennstoffzelle mit geringen Abweichungen $<2\%$ beschreibt [WLF06]. Das Meta-Modell bzw. das neuronale Netz, in diesem Fall mit radialen Basisfunktionen zur Approximation des Zellverhaltens, wird anhand eines validierten 3D-Modells trainiert. Als Zielfunktion wird der Systemwirkungsgrad, das Verhältnis aus Zellleistung durch freie Enthalpie, Gebläse und Befeuchterleistung, definiert. Für die Betriebsparameter Temperatur, Druck, Feuchte und Kathodenluftzahl werden Optima bei verschiedenen Stromdichten ermittelt und anschließend mit Messergebnissen verifiziert. Der Ansatz zeichnet sich durch seine geringe Fehlerabweichung $<3\%$ aus.

Im Unterschied zu den bisher genannten Veröffentlichungen unterstellen Chen2006 et al. die Betriebsoptimierung einer PEFC alleine ökonomischen Kriterien [CWM06]. In der Zielfunktion werden die Investkosten für den Stack, die Wasserstoffbetriebskosten und der Ertrag berücksichtigt. Dabei erfolgt keine Gewichtung der einzelnen Teilziele dieser Kostenminimierung. Das stoffliche und elektrochemische Verhalten wird durch ein zweifach unterbestimmtes Gleichungssystem mit Nebenbedingungen beschrieben, weshalb zur Lösung eine 2D-Parameterstudie und eine B&B-Intervallanalyse genutzt werden können. Im Optimum werden verschiedene Prozessvariablen auf ihre Sensitivität bzgl. der Kostenparameter untersucht. Auch wenn das gewählte Modell einfach gestaltet ist, zeigen die Autoren, dass numerische Verfahren bei der Kostenminimierung eine nützliche Unterstützung darstellen.

Intensiv beschäftigt sich die Forschungsgruppe von Basri mit der Auslegung und Optimierung von μ-DMFCs [BKDA10, BK11]. Im Bereich Methanol betriebener Brennstoffzellen berücksichtigen diese Arbeiten erstmals ökonomische Kriterien und versuchen die hohen Herstellungs- und Betriebskosten mit Hilfe der numerischen Optimierungsverfahren (SQP bzw. evolutionäre Algorithmen (EA)) möglichst niedrig zu halten. Hierfür wird ein Modell beschrieben, welches neben den kontinuierlichen Betriebsvariablen wie Konzentration, Temperatur oder Stromdichte auch kostenintensive, geometrische Parameter wie z.B. die Platinbeladung der Elektroden berücksichtigt. Die zu minimierende Kostenfunktion enthält den Methanol-Verbrauch und geht detailliert auf die Kosten für Membran, Elektroden und die Stackmaterialien ein. Komplexe analytische Nebenbedingungen beschreiben die Stoffbilanzen, den Stofftransport und das elektrochemische Verhalten der Zelle. Abschließend berechnen die Autoren für verschiedene portable Anwendungen (Handy, Laptop, etc.) optimale Betriebsparameter einer DMFC-basierten Stromversorgung und erreichen damit, im Vergleich mit konventionellen Auslegungen, eine Kostensenkung bis zu 17%. Auch in diesen Arbeiten wurde nicht gezeigt, ob jeweils das globale Optimum der Zielfunktion erreicht wird. Trotzdem wird das Potential dieser Methodik für ein *Design to Cost* (DTC) zum Zeitpunkt der Prozessauslegung deutlich.

Eine stationäre Betriebsoptimierung für ein wasserstoffbetriebenes SOFC-System führen Vijay et al. durch [VSM10]. In dieser thermodynamischen „Flow-Sheeting“ Betrachtung werden die Brennstoffzelle, die Nachverbrennung und die Vorwärmung von Brenngas oder Luft für den Stack untersucht, jedoch keine Leistungsverluste durch Gebläse. Als Ziel wird die Maximierung des energetischen Wirkungsgrades ebenso formuliert wie die exergetische Betrachtung der Irreversibilitäten von Komponenten. Als Optimierungsvariablen werden der Brenngas- und Luftmassenstrom für verschiedene Stromdichten der SOFC ausgewählt. Es stellt sich heraus, dass für jedes SOFC-System dieser Art ein individuelles Optimum des Brenngasumsatzes existiert, bei welchem die Zelle betrieben werden sollte. Außerdem identifizieren die Autoren einen linearen Zusammenhang zwischen FU und Systemwirkungsgrad. Wird das FU als Regelgröße des Systems ausgewählt, kann dieser Zusammenhang die Prozesssteuerung im optimalen Wirkungsgrad erleichtern.

Die Forschungsgruppe um SECANELL et al. publiziert hauptsächlich im Bereich der Designoptimierung und nur eine Veröffentlichung befasst sich mit der Optimierung unter systemtechnischen Aspekten [WDS06]. Darin werden optimale Betriebswerte von Druck, Temperatur und Luftzahl eines PEFC-Stacks für ein stationäres und dynamisches Lastprofil bestimmt. Als Bewertungsgrößen werden die energetische und die exergetische Effizienz des Systems ausgewählt. Die Autoren weisen darauf hin, dass für eine sinnvolle Betriebsoptimierung neben einem Stackmodell auch ein Modell für die Prozesseinheiten (Kompressoren, Befeuchter, usw.) enthalten sein sollte, da sonst der Algorithmus einen maximalen Betriebsdruck für die beste Effizienz auswählt. Dies wird z.B. durch die Berücksichtigung des parasitären Kompressors vermieden. Die Performance der H_2-Brennstoffzelle wird über das bewährte empirische Modell von MANN et al. beschrieben, wobei die erforderlichen Modellparameter vorab aus Messwerten ermittelt wurden [MAH+00]. Aus Vergleichsgründen wird das Optimum mit zwei ableitungsfreien Verfahren (SA bzw. GA-Algorithmen) sowie einem gradientenbasierten SQP-Verfahren ermittelt. Weil alle drei Verfahren zum selben Optimium konvergieren, folgern WISHART et al., dass die Zielfunktion konvex und unimodal sei und keine lokalen Optima existierten. Eine Erweiterung des Modells ist beabsichtigt, damit neben den kontinuierlichen Betriebsvariablen zusätzlich geometrische Designvariablen (MINLP-Problem) berücksichtigt werden können.

Dynamische NLP: Im Vergleich mit Akkumulatoren reagieren Brennstoffzellen deutlich träger auf Veränderungen ihres Laststromes. Um die Zelle weiter mit optimaler Effizienz zu betreiben, muss, falls durch die Zellreaktion der Brenngaspartialdruck sinkt, gleichzeitig der Massestrom angepasst werden. Dieses dynamische Betriebsverhalten wurde bisher in der NLP-Optimierung nicht berücksichtigt. Erfährt das Brennstoffzellensystem häufige Lastwechsel, sollte die Steuerung zeitnah den optimalen Betriebspunkt wieder anfahren. KIM et al. [Kim08, KSWN11] berücksichtigen diese Systemeffekte für ihr DMINLP-Syntheseproblem. Der Beitrag von WEN et al. [WOV11] ermittelt die optimale Struktur des Elektrodenaufbaues einer dynamisch betrieben SOFC über eine Parameterstudie.

XU et al. beschäftigen sich mit der stationären und dynamischen Betriebsoptimierung einer DMFC. Dabei berücksichtigt ihr differential-algebraisches (DAE) Stack-Modell auch Verluste durch Methanol-Crossover [XFBJ05]. Kinetische Stackparamter für das Modell gewinnen die Autoren aus einer Regressionsanalyse. Mit einer Sensitivitätsanalyse des Prozessmodells gelingt es als wesentliche Einflussgrößen auf die Stackspannung, die MeOH-Eingangskonzentration und die Dicke der Membran zu identifizieren. Die optimale Anodenkonzentration zur Maximierung der Leistungsdichte wird im stationären Betrieb bei verschiedenen Stromdichten bestimmt. Im Falle eines Lastwechsels wird die zeitliche Anpassung der Methanol-Konzentration mit Hilfe des MAPLE-Packages (OCOMA[7]) errechnet.

[7] engl. Optimal Code Generator using MAPLE

In [KLJK08] erweitern Ko et al. das isotherme DMFC-Modell von Sundermann [SSZ+01] um ein zeitabhängiges Temperaturverhalten. Ähnlich der Arbeit von Wu et al. [WL10] bestimmen sie für die DMFC von Samsung SDI die optimalen transienten Betriebsparameter beim Lastwechsel. Dabei wird deutlich, dass die Methanol-Wasser-Konzentration am Stackeintritt die wesentliche Entscheidungsvariable für die energetische Optimierung einer DMFC darstellt.

Multikriterielle Optimierung: In ihrer Veröffentlichung zur Optimierung einer wasserstoffbetriebenen 50 kW PEFC bemerken Na et al. [NG07], wie wichtig eine Berücksichtigung mehrerer Zielstellungen sei. Gerade für Brennstoffzellen, bei denen verschiedene Zielstellungen miteinander gekoppelt sind und sich gegenseitig beeinflussen, führe eine einseitige Zielbetrachtung zu unbrauchbaren Ergebnissen. In ihrer Publikation ermitteln sie daher den Pareto-Kompromiss zwischen maximaler Systemeffizienz und minimalen Materialkosten. Ähnlich den vorgestellten Ansätzen von Wishart verwenden sie ein empirisches Stackmodell zur Beschreibung der charakteristischen Strom-Spannungsabhängigkeit des Stacks. Während allerdings in [WDS06] eine „Flow-Sheeting“ Simulation für die Berechnung der Zielfunktion verwendet wird, beschreiben die Autoren die Systemeffizienz über eine empirische Modellgleichung. In dieser Gleichung berücksichtigen sie neben der Stackleistung die Verluste der Kompressoren und Hilfsaggregate. Dabei wird nicht klar, ob die ausgewählten Betriebsparameter Druck, Spannung, Stromdichte sowie die Stöchiometrien von H_2-Brenngas und Luft abhängige oder unabhängige Optimierungsvariablen darstellen. Für die ökonomische Bewertung schätzen die Autoren die Investitionskosten des Stacks und der BoP-Komponenten anhand von Literaturdaten. Sie berücksichtigen dabei auch degressive Kosteneffekte bei steigenden Produktionszahlen. Durch die Einschränkung der Optimierungsvariablen hat nur die Stromdichte eine direkte Auswirkung auf die Kostenanalyse (vgl. [MYP05]). Außerdem bleibt die multiplikative Verknüpfung der Gesamtkosten mit dem Systemwirkungsgrad im MOP-Ansatz unklar. Weil für unterschiedliche Startwerte verschiedene Pareto-Kurven berechnet werden, wird nicht klar, ob ein globales Optimum ermittelt werden konnte.

Auch Wu und Lin entwickeln für ihr dynamisches DMFC-Modell eine MOP-Strategie zur Maximierung des energetischen und exergetischen Wirkungsgrades [WL10]. Gleichzeitig wird versucht den Methanol-Crossover durch die Membran zu minimieren. Dieser Effekt stellt ein großes Problem für DMFC-Systeme dar, denn er reduziert das Ruhepotential der Zelle und damit den Gesamtwirkungsgrad. Für jeden Zeitschritt eines Lastprofiles wird mit Hilfe eines auf Fuzzylogik basierten Optimierungsalgorithmus die optimale Gaseintrittstemperatur in den Stack bestimmt. Während der Anpassung der Stromdichten im dynamischen Betrieb garantiert die Steuerung, dass der energetische Gesamtwirkungsgrad nicht unter 48% sinkt und gleichzeitig der Crossover-Anteil gering ist.

Um das Betriebsverhalten einer druckaufgeladenen Wasserstoff-PEFC mit 50 kW Nennleistung zu beschreiben, nutzen ANG et al. ein stationäres, empirisches Prozessmodell [ABF10]. Die Autoren zeigen, dass es sich bei der Maximierung der Systemeffizienz und der Minimierung der inversen Stromdichte, um zwei gegensätzliche, miteinander konkurrierende Ziele handelt und ein MOP-Problem vorliegt. Denn eine Maximierung des Systemwirkungsgrades, ohne die Zellfläche zu limitieren, würde zu einer unverhältnismäßig großen MEA-Fläche und somit zu hohen Kosten führen. Mittels eines MOP-Ansatzes zur Gewichtung der Einzelziele in einer Zielfunktion aus der GAMS werden beide Vorgaben miteinander verknüpft und in einer PARETO-Darstellung der beste Kompromiss des Anwendungsbeispiels visualisiert.

In mehreren aufeinanderfolgenden Veröffentlichungen [BD05, BDM05a, BDM05b] untersuchen BARATTO und DIWEKAR [BD05] die Einsatzmöglichkeiten einer SOFC-APU[8] in LKWs unter ökonomischen, ökologischen und energetischen Vorgaben. Daraus resultiert ein MOP, mit welchem die Autoren neben Kosten und Systemeffizienz auch die Auswirkungen auf Umwelt und Bevölkerung untersuchen. Das Prozessmodell der APU wird mit der kommerziellen „Flow-Sheeting“ Software *AspenPlus*® abgebildet. Damit wird, im Vergleich mit den bisherigen Literaturstellen, erstmals ein umfassendes Prozessmodell bestehend aus Verdampfer, Kondensator, Diesel-Reformer, Entschwefelungseinheit, SOFC, Nachbrenner und Gebläsen in einer Prozesssimulation optimiert. Mit einer Standardfunktion im *Aspen*®-Softwarepaket führen die Autoren eine Sensitivitätsanalyse des Gesamtmodells durch und ermitteln neun Entscheidungsvariablen für das Optimierungsproblem. Zur Anwendung kommt der MINSOOP[9]-Algorithmus der Autoren, welcher das MOP in ein Einziel-Problem transformiert. Die Idee besteht darin, alle weiteren Zielfunktionen in Ungleichheitsnebenbedingungen zu berücksichtigen und jeweils nur eine Zielfunktion mit dem SQP-Algorithmus in *Aspen*® zu optimieren. Für eine detaillierte Beschreibung zum MINSOOP-Algorithmus wird auf FU und DIWEKAR [FD04] verwiesen. Im Ergebnis dieser Studie wird deutlich, dass der „Idle“-Betrieb von Dieselmotoren in LKWs durch moderne SOFC-APUs ersetzt werden sollte. Diese Hilfsaggregate arbeiten mit Wirkungsgraden bis 65% effizienter und da im Brennstoffzellenbetrieb kaum Emissionen entstehen, können die Umweltauswirkungen des LKW-Verkehrs erheblich gesenkt werden. Der MOP-Vergleich mit den Ergebnissen der einkriteriellen Optimierung zeigt, dass ein Systemwirkungsgrad von immerhin 60% möglich ist, bei gleichzeitiger Halbierung der Gesamtkosten.

Berücksichtigung von Unsicherheiten

In der Literatur zur Prozessoptimierung von Brennstoffzellen finden sich einige Arbeiten, welche am Zentrum der Universität von Illinois für die Unsicherheiten technischer Systeme unter der Leitung von DIWEKAR entstanden sind.

[8] engl. Auxiliary Power Unit - Hilfsaggregat für Nichtantriebskomponenten eines Fahrzeugs
[9] engl. MInimizing Number of Single Objective Optimization Problems

Bei SUBRAMANYAN et al. werden erstmals die Auswirkungen der Unsicherheiten von fehlerbehafteten Modellparametern auf die Lösung von ein- und mehrdimensionalen Optimierungsproblemen bei Brennstoffzellen untersucht [SDG04]. Wie bei KIM et al. treten an Stelle der deterministischen Größen statistische Verteilungsfunktionen, welche die Unsicherheit der jeweiligen Entscheidungsvariablen wiedergeben [KSWN11]. Dazu zählen z.B. Abweichungen zwischen Modellparametern und den realen Stoffwerten oder die Fehler nach einem Parameterfitting. Mit dieser Methode kann die Genauigkeit der Modelle, insbesondere für wenig bekannte, neue Prozesse erheblich gesteigert werden. DIWEKAR et al. haben den Ansatz auch im kommerziellen *AspenPlus*®-Paket integriert. Nach Bestimmung der Unsicherheitsparameter anhand von Literaturdaten, beschreiben SUBRAMANYAN und DIWEKAR [SD05] einen Vergleich zwischen deterministischen und stochastischen Ansätzen für die Optimierung eines gekoppelten SOFC-PEFC-Systems. In dieser Veröffentlichung werden mehrere Zielstellungen untersucht, und es treten deutliche Unterschiede zwischen den deterministischen und den unsicherheitsbehafteten MOP-Ansätzen hervor. Schließlich werden auf Basis der beschrieben Unsicherheitsanalysen bei [SD07] die Prozessmodelle über Parametereinstellungen so weit angepasst, dass Unsicherheiten minimiert werden. Die Autoren zeigen dadurch, dass ein komplexes Modell mit einer großen Anzahl an Modellparametern auch ein hohes Maß an Unsicherheit besitzt. Komplexe Modelle sind oft ungerechtfertigt, wenn die Modellparameter mit starken Unsicherheiten behaftet sind.

3.3 Diskussion der Aufgabenstellung

Die Anzahl an wissenschaftlichen Publikationen über Entwurf und Optimierung im BZ-Bereich bestätigt, dass diese Technologie für verschiedene Anwendungen z.Zt. intensiv entwickelt wird. Nachdem zu Beginn der Jahrtausendwende der Entwicklungsschwerpunkt auf Entwurf und Validierung der Komponentenmodelle konzentriert war, ist man nun in der Lage diese Modelle mit übergeordneten Lösern zu koppeln und zu optimieren.

Im kürzlich erschienen Review-Beitrag zur mathematischen Optimierung von Brennstoffzellen und Systemen von SECANELL et al. [SWD11] sind aus dem vergangenen Jahrzehnt fast 50 Beiträge angeführt, mit ansteigender Tendenz. Der überwiegende Anteil an Veröffentlichungen befasst sich mit der PEFC- und der DMFC-Technologie, was vermutlich dem fortgeschrittenen Entwicklungsstadium dieser Zelltypen zuzuschreiben ist. Deutlich weniger Publikationen finden sich über Hochtemperaturanwendungen, wie der SOFC oder der MCFC.

Insgesamt dokumentieren die Ergebnisse, wie rechnergestützte Optimierungsmethoden sinnvoll zur Gesamtverbesserung solcher Systeme genutzt werden können. Eine umfangreiche Herangehensweise zur Lösung des Prozess- und Strukturssyntheseproblems, wie aus der chemischen Industrie bekannt, findet sich allerdings bisher

nicht. In der überwiegenden Mehrheit ermitteln die verschiedenen Forschergruppen ihr Basiskonzept anhand individueller Vorerfahrungen, was im Prinzip der evolutionären Methodik aus der Prozesssynthese entspricht. Bis auf wenige Ausnahmen wird die jeweilige Basisstruktur des BZ-Prozesses über den Vergleich verschiedener Konzepte schrittweise verbessert. Für die stationären Bewertungen der Konzepte sind Prozesssimulationen bzw. empirische Kostenabschätzungen die bevorzugte Wahl, für transiente Analysen wird der BZ-Prozess über ein DGL-System dargestellt. Überstrukturbasierte Synthesemethoden mit mathematischer Optimierung der Prozessstruktur (MIP-Methoden) werden trotz der genannten Vorteile nur bei Kim et al. [KSWN11] eingesetzt.

Es stellt sich die Frage, warum diese MIP-Konzepte bisher nicht für die Prozesssynthese von BZ-Systemen genutzt werden. Gruhn und Noronha [GN98] vermuten, dass ein Grund darin bestehe, dass frei verfügbare MIP-Solver keine Anbindung zu chemischen Stoffdaten für die thermodynamische Prozesssimulation besitzen. In der Verfahrenstechnik tritt dieses Problem nicht auf, da Kostenabschätzungen für die Bewertung herangezogen werden und damit auf eine Bewertung energetischer Aspekte verzichtet werden kann. Außerdem stellt die Abbildung des Prozessproblems und die Lösung noch sehr hohe numerische Anforderungen, dass z.Zt. noch an gemischt-ganzzahligen Lösungsverfahren für energietechnische Optimierungsprobleme geforscht wird (vgl. Kapitel A.2).

Mit der Prozessoptimierung über „Flow-Sheeting“ Simulationen können diese Probleme umgangen werden bzw. schneller zum Ziel führen. Die Möglichkeit zur Kopplung mit einem mathematischen Optimierer ist bereits oben erwähnt worden. Obgleich diese Ansätze einen erhöhten Rechenaufwand für die Auswertung der impliziten Zielfunktion erfordern, steigt die Genauigkeit und die Komplexität des Optimierungsproblems kann durch den Wegfall der diskreten Strukturvariablen gesenkt werden. Unklar ist aber, inwiefern diese Vorgehensweise globale Extrema für die Zielstellung tatsächlich ermitteln kann. Hinzu kommt die Schwierigkeit einer Vergleichbarkeit bei unterschiedlichen Prozessstrukturen und Betriebsvorgaben der Konzepte. In der BZ-Literatur haben die Ergebnisse des Variantenvergleichs daher momentan nur einen tendenziellen und keinen absoluten Charakter. Eine umfassende Untersuchung und Analyse der Konzepte bei einheitlichen Parametersätzen ist bisher nicht durchgeführt oder veröffentlicht. Daher kommen auch Secanell et al. zu dem Ergebnis, dass auf dem Gebiet der rechnergestützten Optimierung für einzelne Brennstoffzellen und Systeme noch erheblicher Forschungsbedarf bestehe.

Im Vergleich zur Strukturoptimierung werden dagegen numerische Optimierungsverfahren für die Parametersynthese vielfach eingesetzt. In diesem Fall wird das Prozessmodell mit einem übergeordneten NLP-Verfahren gekoppelt. Zum Teil sind für die Prozessbewertung auch multikriterielle Methoden im Einsatz und untermauern im Ergebnis den Nutzen dieser umfassenderen Bewertung. Unklar ist vielfach die Festlegung auf die freien Variablen für das Optimierungsproblem. Hauptsäch-

lich gründet die Auswahl auf einer wissens- bzw. erfahrungsbasierten Entscheidung der zu variierenden Variablen bzw. Parameter. Oder aber es werden die bezüglich der Zielstellung sensitiven Größen für die Simulation über eine Sensitivitätsanalyse identifiziert und für die Optimierung verwendet.

Inwiefern in Zukunft heuristisch-wissensbasierte Systeme in Verbindung mit tiefgreifenden Analysemethoden nicht nur Lösungsvarianten sondern optimale Lösungen erzeugen, hängt laut Blass davon ab, ob es gelingt komplexe Entwurfssysteme mit vereinfachenden Ansätzen hinreichend genau zu beschreiben, um so die Bearbeitungszeit drastisch zu senken [Bla97].

3.3.1 Ableitung der Aufgabenstellung

Die Auslegung eines Brennstoffzellensystems stellt eine anspruchsvolle, interdisziplinäre Entwicklungsaufgabe dar. Die verfahrenstechnische Komplexität, gekoppelte chemisch-physikalische Phänomene und mehrere, teilweise konträre Zielstellungen machen die Auswahl des Systemkonzeptes und der optimalen Betriebseinstellungen schwierig. Die große Anzahl an Freiheitsgraden und Anforderungen bedingt, dass die etablierten, heuristischen Lösungsmethoden oft zu einem nicht-optimalen Design führen [SWD11]. Interessante neue Möglichkeiten zur Lösung dieser Aufgabenstellung bietet die Kombination aus systemtechnischen Methoden mit Lösungsverfahren der numerischen Optimierung.

Für die Synthese geeigneter BZ-Systemkonzepte werden am Fraunhofer IKTS heuristische Methoden verwendet. Diese basieren auf einer langen Entwicklungserfahrung mit keramischen Brennstoffzellen und Systemen. Eigene Simulationsmodelle für die Prozess- und Komponentenberechnung konnten erstellt und in Laborversuchen validiert werden. Diese werden erfolgreich für die thermodynamische Prozesssimulation eingesetzt. Inzwischen wird auch eine Berücksichtigung der Investitions- und Betriebskosten dieser Systeme immer wichtiger. Ein Kostenabschätzung während der Konzeptionsphase könnte die Auswahl des besten Konzeptes erleichtern. Es ist daher das vorrangige Ziel dieser Arbeit eine Vorgehensweise für den Konzeptentwurf und die Optimierung energie- und verfahrenstechnischer Systeme zu entwerfen und am Beispiel der SOFC-Prozesssynthese zu verifizieren.

Nach der Untersuchung der Literatur erscheint ein Ansatz aus systematischer Variantenanalyse potentiell attraktiver Konzepte mit anschließender Betriebsoptimierung über ein evolutionäres Optimierungsverfahren vielversprechend. Durch die Optimierung wird eine unabhängige Bewertung und Vergleichbarkeit verschiedener Konzepte über spezifische Kenngrößen möglich und das Risiko einer Fehlinterpretation, wie beim manuellen Vergleich der Varianten, wird reduziert. Bei der Konzeption der unterschiedlichen SOFC-Prozesse stehen verschiedene Brennstoffe und Reformierungsverfahren sowie Varianten der Prozesswasseraufbereitung, der Abgasnachverbrennung und der Prozessverschaltung für die Abwärmenutzung zur Diskussion.

Weiterhin wird eine Bewertung der Auslegungsentwürfe unter mehreren Zielkriterien angestrebt, um verschiedene Anforderungen zu berücksichtigen. In Kontext der SOFC-Entwicklung sind das die erreichbaren thermodynamischen Systemwirkungsgrade sowie die Kosten für Anschaffung und Betrieb der Anlage.

Die energetische Bewertung soll auf Grundlage einer Prozesssimulation erfolgen und sowohl stoffliche als auch thermische Wechselwirkungen berücksichtigen. Für die verfahrenstechnische Modellierung der Systemkomponenten kann auf bestehende Vorarbeiten aufgebaut werden bzw. sind aber auch verschiedene Erweiterungen erforderlich. Eine praktische Herausforderung stellt allerdings die Identifikation der freien und abhängigen Variablen der Prozesssimulation für die Optimierung dar. Im Gegensatz zur rein analytischen Problemdarstellung der Zielfunktionen, die aber die gezeigten Probleme hinsichtlich Lösbarkeit aufweist, sind die Freiheitsgrade bei der Prozesssimulation vorab nicht bekannt.

Für die multikriterielle Betrachtung müssen neben den Funktionsmodellen zur Prozessbeschreibung auch Prognosemodelle über Kosten der Systemkomponenten angelegt werden. Auch hier ist zumindest eine indirekte Abhängigkeit zwischen Optimierungsvariablen und den Kostenmodellen sehr wichtig. Als Simulationsumgebung steht die MATLAB®-Programmumgebung mit verschiedenen Solvern zur Verfügung. Die Vorgehensweis soll am Anwendungsbeispiel der SOFC-Prozessauslegung vorgestellt werden. Nach der numerischen Optimierung sollten mögliche Verbesserungsoptionen bekannt und die Simulationsergebnisse für die Auslegung des Systemprototypen einsetzbar sein.

Kapitel 4

Prozessmodellierung

Der Beginn der Prozessanalyse ist in der Regel gekennzeichnet durch die Synthese eines Prozessflussdiagrammes (PFD) für das relevante Systemkonzept. Auf der Grundlage dieser Systemkonfiguration kann mit den nachfolgenden Funktionsmodellen eine stationäre Prozesssimulation aufgebaut werden, welche die Energieumwandlung im BZ-System analysiert und anhand einer thermodynamischen Gesamtbilanzierung bewertet. Über dieses Prozedere können bestimmte Konzepte vorab evaluiert und darüber die Gesamtzahl an potentiellen Prozessstrukturen eingegrenzt werden, bevor im Kontext der später beschriebenen Methodik eine detailliertere Prozessbewertung über die mathematische Betriebsoptimierung erfolgt.

In diesem Abschnitt werden die Funktionsmodelle für die benötigten Komponenten sowie den SOFC-Stack vorgestellt. Die einzelnen Modelle werden in eine „Flow-Sheeting“ Prozesssimulation mit komponentenspezifischen Wechselwirkungen integriert. Für die Modellierung können entweder verfügbare IKTS-Modelle genutzt bzw. auch eigene ergänzt werden, da keine kommerziellen Simulationsprogramme mit validierten BZ-Bibliotheken für diese Aufgabenstellung verfügbar sind. Im Prinzip werden alle Modelle der Komponenten als „Black-Box“-Bilanzmodelle aufgebaut. Um die Übersichtlichkeit zu erleichtern, werden die Modelle in der Folge nur knapp beschrieben. Teilweise findet sich im Anhang eine ausführlichere Beschreibung und Herleitung. Die Funktionsmodelle bilden die Basis für die spätere Prozessbewertung mit dem Variantenvergleich und auch der numerischen Optimierung.

Der Abschnitt beginnt mit einer Einführung der Stoffdatenmodelle gefolgt von der Beschreibung der unterschiedlichen Funktionsmodelle für die Prozesseinheiten. Die grundlegende Funktionsweise dieser ist bereits aus dem vorherigen Abschnitt bekannt. Für die Hauptkomponten des Stacks- und des Reformermodells erfolgt eine separate Validierung. Die thermodynamische Bewertung der Ergebnisse aus Stoff- und Energiebilanzen wird nach der energetischen Methode (vgl. A.1.2) durchgeführt.

Tabelle 4.1: Komponenten und Stoffdatenfunktionen aus der IKTS - PROP.DLL.
Quellenschlüssel: A[NIS], B[VDI06], C[SP85], D[WEP+71], E[Wea76], F[BKK97], G[Yaw03], F[PPOC01] und M aus Herstellerdaten.

Komponenten		**Gültigkeit**	*molare Masse* **M**	*molares Volumen* **v**	*Dichte* **rho**	*molare Wärme-kapazität* **cp**	*molare Enthalpie* **h**	*molare Entropie* **s**	*molare freie Enthalpie* **g**	*dynamische Viskosität* **dvis**	*kinematische Viskosität* **kvis**	*Wärmeleit-fähigkeit* **lmb**	*Temperatur-leitkoeffizient* **tlk**	*Prandl-Zahl* **Pr**	**Quellen-nachweis**
Gase		K	kg/mol	m³/mol	kg/m³	J/molK	J/mol	J/molK	J/mol	Ns/m²	m²/s	W/mK	m²/s	-	
H_2	Wasserstoff	298 - 4100	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B,C
O_2	Sauerstoff	298 - 4000	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B,C
N_2	Stickstoff	298 - 6000	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B,C
CO	Kohlenmonoxid	298 - 6000	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B,C
CO_2	Kohlendioxid	298 - 6000	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B,C
CH_4	Methan	298 - 6000	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B,D
C_2H_6	Ethan	298 - 1000	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B,D
C_3H_8	Propan	298 - 1000	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B,E
C_4H_{10}	n-Butan	298 - 1500	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B,F
iC_4H_{10}	i-Butan	298 - 1000	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	B,F
C_7H_{16}(v)	n-Heptan	298 - 1273	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B,F
iC_8H_{18}(v)	i-Oktan	200 - 1500	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,G
$C_{10}H_{22}$(v)	n-Dekan	273 - 1273	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B,F
$C_{12}H_{26}$(v)	n-Dodekan	273 - 1273	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B
$C_{14}H_{30}$(v)	n-Tetradekan	273 - 1273	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B
$C_{16}H_{34}$(v)	n-Hexadekan	273 - 1273	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B
C_2H_4	Ethen	298 - 6000	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B,C
C_3H_6	Propen	298 - 1000	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B,C
H_2O(v)	Wasserdampf	298 - 4000	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	B,C
H_2S	Schwefelwasserstoff	298 - 4000	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	B,C
CH_3OH(v)	Methanol-Dampf	298 - 1000	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	B,D
C_2H_5OH(v)	Ethanol-Dampf	298 - 1500	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	B,D
Flüssigkeiten															
H_2O(l)	Wasser	298 - 500	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	B,H
CH_3OH(l)	Methanol	298 - 1000	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	B,D,H
C_2H_5OH(l)	Enthanol	298 - 1500	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	B,D,H
C_7H_{16}(l)	n-Heptan	250 - 500	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B
iC_8H_{18}(l)	i-Oktan	197 - 490	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,G
$C_{10}H_{22}$(l)	n-Dekan	250 - 473	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B
$C_{12}H_{26}$(l)	n-Dodekan	273 - 473	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B
$C_{14}H_{30}$(l)	n-Tetradekan	293 - 523	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B
$C_{16}H_{34}$(l)	n-Hexadekan	293 - 523	c	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	A,B
Feststoffe (molare Größen)															
C	Graphit	298 - 6000	c	c	c	x	x	x	x	-	-	c	c	-	A,C
Feststoffe (spezifische Größen)				m³/kg		J/kgK	J/kg	J/kgK	J/kg						
I600	Inconel 600/617	298 - 1300	=1	x	-	x	x	-	-	-	-	x	-	-	M
1.4970	HT-Stahl (Austenit)	298 - 1300	=1	c	-	c	x	-	-	-	-	x	-	-	M
1.4571	HT-Stahl (Nirosta)	298 - 1100	=1	x	-	x	x	-	-	-	-	x	-	-	M
AL_2O_3	Aluminiumoxid	298 - 1773	=1	x	-	x	x	-	-	-	-	x	-	-	A
SiC	Silizium-Carbid	298 - 1773	=1	x	-	x	x	-	-	-	-	x	-	-	A
Iso-1	Microtherm Standard	298 - 1100	=1	c	-	c	x	-	-	-	-	x	-	-	M
Iso-2	Promalight 330	298 - 1073	=1	c	-	c	c	-	-	-	-	x	-	-	M

Legende

x = f[p,T,xi]; c = konst.; - = keine Angabe; konst. Masse bei spez. Größen

4.1 Thermochemische Stoffdatenbibliothek

Für die thermodynamische Prozessmodellierung sind Stoffdaten essentiell, welche das Zustandsverhalten der beteiligten Stoffe als Funktion von Temperatur, Druck und Zusammensetzung abbilden. In dieser Arbeit wurde eine IKTS-eigene Stoffdatenbibliothek verwendet, die als *Dynamic Link Library* (DLL) verfügbar ist.

Die Bibliothek enthält Stoffdatenfunktionen für Gase, Flüssigkeiten und Feststoffe, welche insbesondere für die Prozessberechnungen in der Brennstoffzellentechnik relevant sind. In der vorangestellten Abbildung 4.1 sind die wesentlichen Spezies und deren Stoffdatenfunktionen aus der Datenbank aufgelistet. Die internen Berechnungsgleichungen für Reinstoffe und Gemische werden ausführlich im Anhang A.3 eingeführt. Aus der Abbildung 4.1 wird auch deutlich, dass die thermochemischen Stoffdaten der Spezies auf die bewährten Polynomfunktionen bzw. Koeffizienten der NIST[1] [NIS], dem VDI-Wärmeatlas [VDI06] oder den Tabellen von STULL und PROPHET [SP85] zurückgehen. Auf eine separate Stoffdatenvalidierung wird verzichtet, da diese bei der Validierung der Hauptkomponeten im Abschnitt 4.3 im Zuge der Auswertung erfolgen kann.

4.2 Funktionsmodellierung der Prozesseinheiten

In diesem Abschnitt werden die Komponentenmodelle eines SOFC-Systems, deren Funktionsweise bereits im vorherigen Kapitel herausgearbeitet wurde, beschrieben. Diese Modelle charakterisieren das thermodynamische Prozessverhalten der Systemkomponenten und werden in diesem Kontext als Funktionsmodelle bezeichnet. Die Gesamtheit der Komponentenmodelle und deren Wechselwirkungen untereinander bildet die Basis der stationären Prozesssimulation, welche für die Analyse und Bewertung der verschiedenen SOFC-Prozesskonzepte sowie auch für die spätere Prozessoptimierung verwendet wird.

Zu Beginn werden die Ansätze für die Komponenten der Gaskonditionierung behandelt, bevor das genutzte IKTS-Modell für den SOFC-Stapel und die Hilfsaggregate (BOP, engl. Balance of Plant) eines Brennstoffzellensystems vorgestellt wird. Für die Komponenten des Reformers und des Zellstapels erfolgt jeweils eine kurze Modellvalidierung anhand von Messdaten.

4.2.1 Gaskonditionierungsmodelle

Unter dem Sammelbegriff der Gaskonditionierung werden die Systemkomponenten zur Gasreinigung (A), zur Reformierung (B), zur Nachverbrennung von Restgasen (C) und auch die Komponenten für die Wärmeübertragung (D) zusammengefasst.

[1] National Institut of Standards and Technology, USA

(A) **Gasreinigung - Entschwefelungseinheit**

Im Dauerbetrieb sollte der Stoffmengenanteil des Schadgases Schwefelwasserstoff (H_2S) am Eintritt in den Reformer weniger als 50 ppb betragen [Sam10], um irreversible Leistungsverluste in der Anlage durch Katalysatordegradation zu vermeiden. Alterungseffekte aufgrund derart kleiner Gaskonzentrationen werden in dieser Prozesssimulation allerdings nicht erfasst und sind auch aus der Literatur nicht bekannt. Daher beruht das Prozessmodell aus einer einfachen Stoffbilanz um die Komponente, bei einem vorzugebenden Abscheidegrad (η_{ab}). Hier wird in erster Näherung ein Abscheidegrad von η_{ab}=100% angesetzt.

$$\dot{n}''_{H_2S} = \dot{n}'_{H_2S} - \eta_{\mathrm{ab}} \cdot \dot{n}'_{H_2S} \tag{4.1}$$

(B) **Reformereinheit**

Das Funktionsmodell für den Brennstoffreformer besteht aus zwei Untermodellen. Dem chemischen Gleichgewichts-Modell (GGW) für die Bestimmung des Stoffumsatzes sowie einem zweiten thermischen Modell zur Berechnung der Temperatur im Reaktor. Die Skizze in der Darstellung 4.2 zeigt die beiden Bilanzräume und logischen Verknüpfungen des Reformermodells schematisch.

Die Berechnung des Gleichgewichtes gibt Aufschluss über den thermodynamisch möglichen Stoffumsatz und eignet sich daher gut zur Evaluierung verschiedener Verfahrenskonzepte. Das Gleichgewicht wird durch ein Minimum der freien Enthalpie ($g = f[p, T, x_i]$) charakterisiert. Bevor mit Hilfe der Stoffdatenbibliothek die freie Enthalpie und mit einem geeigneten Lösungsverfahren die Stoffkonzentrationen im Minimum bestimmt werden können, müssen für den isotherm-isobaren Modellansatz Temperatur und Druck im Reaktor sowie die Eduktzusammensetzung vorgeben werden.

Thermisches Reformermodell: In Abhängigkeit vom Reaktionsumsatz und den Enthalpie- und Heizströmen kann über die stationäre Energiebilanz die Reaktionstemperatur (t_{Ref}) im Reformer ermittelt werden. Vereinfachend wird davon ausgegangen, dass nach einer isobaren Edukterwärmung im Reaktor keine Temperaturänderung mehr stattfindet (vgl. Abb. 4.3).

Die erforderliche bzw. frei werdende Reaktionsenthalpie ($\Delta_{\mathrm{R}}\dot{\mathrm{H}}_{\mathrm{r}}$) kann durch die Abgasbeheizung gedeckt werden. Im exothermen Fall wird die Reaktionswärme intern für die Eduktvorwärmung verwendet. Damit ist eine zusätzliche Beheizung nicht mehr erforderlich. Im vorliegenden Fall einer Dampfreformierung wird angenommen, dass eine Wärmeinkopplung in den Reaktor bei Einhaltung einer minimalen Grädigkeit von 100 K über die Abgasbeheizung realisierbar ist.

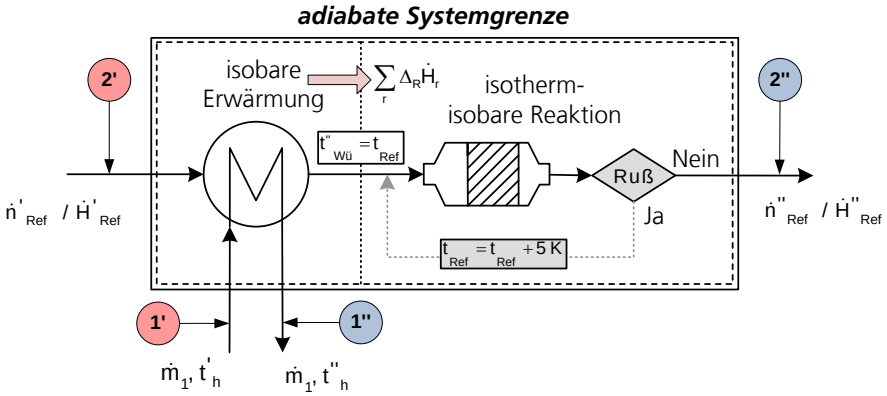

Abbildung 4.2: Prinzipskizze des Dampfreformer-Modells aus Kapitel 7. Vor Reaktoreintritt werden die Edukte über das Systemabgas $\dot{m}_1$ isobar erwärmt. Falls im Reaktor Ruß entsteht, wird die Betriebstemperatur (t_{Ref}) angepasst.

Demzufolge wird als Startwert eine Reaktortemperatur vorgegeben und entsprechend dem Reformierungsverfahren die Austrittstemperatur (t''_h) der Dampfreformerbeheizung bzw. der Reformerluftmassestrom für das ATR oder die POx iterativ angepasst, bis die Energiebilanz stimmt.

Falls die Betriebsbedingungen des Reaktors thermodynamisch im Rußbildungsbereich liegen, wird die Reformertemperatur sukzessive angehoben, bis die Rußgrenze sicher überschritten wird. Dies ist nur möglich, wenn über das Abgas die erforderliche Wärme eingekoppelt werden kann und dabei das Kriterium der minimalen Grädigkeit nicht verletzt wird. Falls beides nicht möglich ist und das thermische Modell nicht konvergiert, werden die Stoffströme angepasst.

Stoffumsatzmodell des Reformers: Im Prinzip kann das GGW über zwei mögliche Lösungsansätze bestimmt werden [GK92]. In der Regel wird eine Berechnung mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes (MWG) und der Gleichgewichtskonstanten für einzelnen Reaktionen angewandt. Für Reaktionssysteme mit wenigen Komponenten und Umsatzgleichungen ist dieses Verfahren etabliert.

Bei Simultanreaktionen müssen nach dieser Methode im Vorfeld alle relevanten Umsatzgleichungen bekannt sein. Für die Reformierung umfasst das die sieben vorgestellten Umsatzgleichungen. Mathematisch ist in diesem Fall ein nichtlineares GLS mit unbekannten Formelumsätzen zu lösen. Bei der Modellierung hat sich herausgestellt, dass insbesondere für die Reformierung langkettiger Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzin oder Diesel, die numerische Lösung eines solchen GLS aufgrund der hohen stöchiometrischen Reaktionskoeffizienten ($\nu_{r,i}$) schwierig ist. Bei der numerischen Prozessoptimierung würden diese Effekte die Lösbarkeit des Optimierungsproblems beeinträchtigen. Aus diesem Grund ist

für den Stoffumsatz der zweite, numerisch stabilere Lösungsansatz der Minimierung der freien Enthalpie eines Eduktgemisches ausgewählt worden.

Bei Vorgabe von Druck und Temperatur hat die freie Enthalpie als Funktion der Ausgangskonzentration x_i eine konvexe Form [HV75] und kann daher numerisch stabil ausgewertet werden. Für die Berechnung muss die freie Enthalpie bzw. das chemische Potential (μ_i^0) des N-Komponentengemisches aus den Stoffdaten berechnet werden. Bei dem Ansatz wird davon ausgegangen, dass sich im betrachteten Druckbereich bis 0,5 bar Überdruck die Gase ideal verhalten.

$$G = f(p, T, x_i) \rightarrow \min_{T,p,x_i} \tag{4.2}$$

$$G = RT \sum_{i=1}^{N} n_i \left[\frac{\mu_i^0(T, p^0)}{RT} + \ln \frac{p}{p^0} + \ln \frac{n_i}{\sum n_i} \right] \tag{4.3}$$

Gleichzeitig gilt für das Optimierungsproblem die Nebenbedingung der Massenerhaltung, da im Minimum die Elementbilanz erfüllt sein muss. Für die GGW-Modellierung ist daher die Vorgabe einer Matrix $\boldsymbol{A}_{ij}$ erforderlich, welche den Zusammenhang zwischen den $(i = 1, ... N)$ Spezies und den $(j = 1, ... M)$ Elementen über einen Koeffizienten beschreibt.

$$\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{A}_{ij}\, n_i = \mathrm{b}_j \tag{4.4}$$

Zur Lösung wurde ein Optimierungsverfahren eingesetzt, das auf White et al. [WJD58] zurückgeht und noch heute im berühmten NASA-Code von Bonnie und Gorden [GB94] verwendet wird. Darin wird die Zielfunktion Gl. (4.2) abschnittsweise über eine Taylor-Approximation zweiter Ordnung angenähert, da für diese konvexe Funktion das Optimum sicher bestimmt werden kann. Das modifizierte Optimierungsproblem mit Nebenbedingung wird anschließend unter Variation der Zusammensetzung mit der Optimierungsmethode der Lagrangen-Multiplikatoren neu formuliert und iterativ gelöst.

Dieses Optimierungsverfahren verknüpft die notwendigen Bedingungen der Zielfunktion mit der Nebenbedingung über den Lagrangen-Multiplikator (λ_j) zur Linearkombination Gl. (4.8). Somit wird das Nebenbedingungsproblem in ein lineares Gleichungssystem aus $M + 1$ Gleichungen mit den unbekannten Multiplikatoren λ_j umformuliert. Eine ausführliche Herleitung des Verfahrens zur Minimierung der freien Enthalpie erfolgt im Anhang A.4 während im Anschluss nur das implementierte Lösungsprogramm unter MATLAB® anhand der Abbildung 4.3 vorgestellt wird.

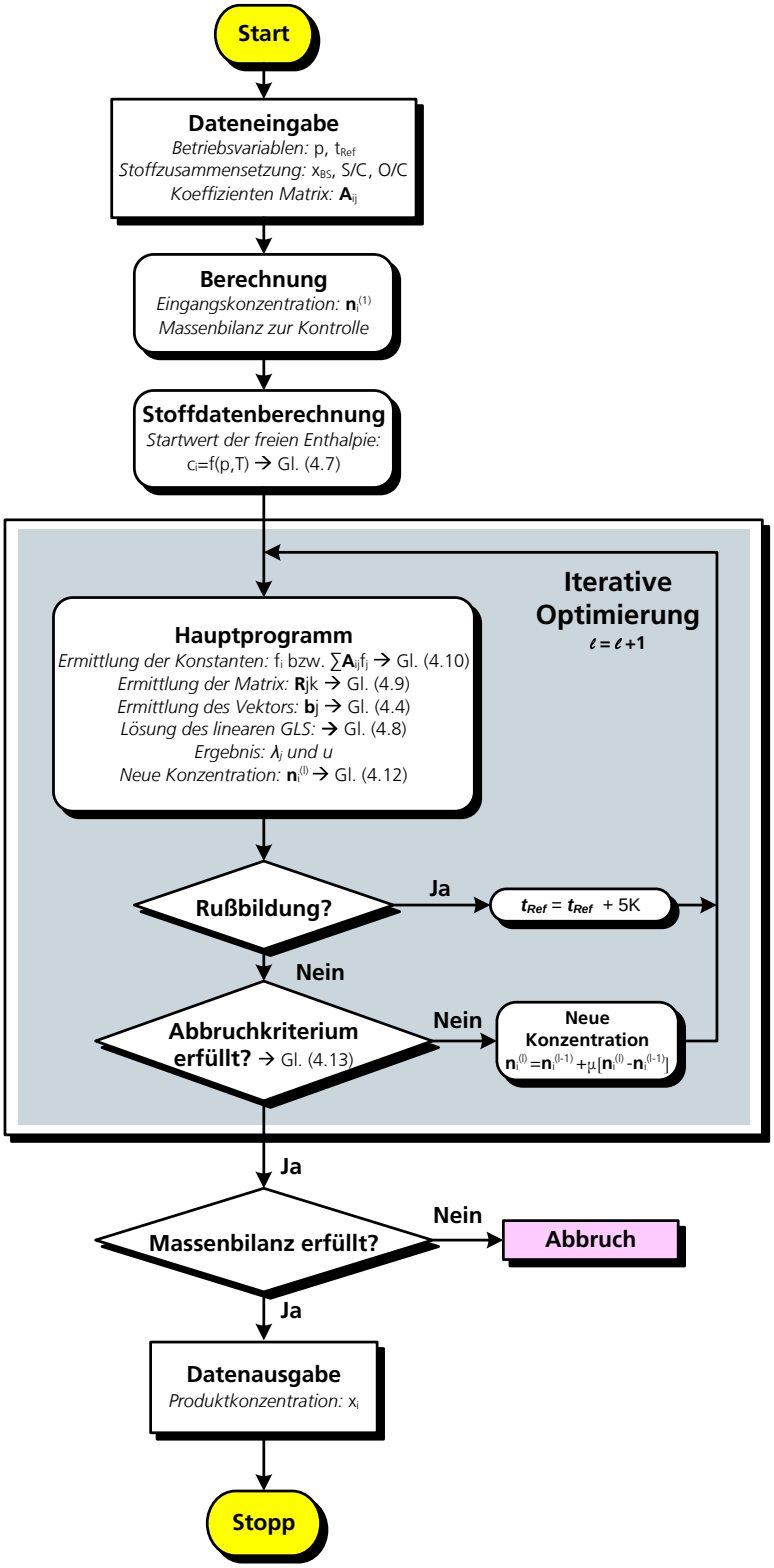

Abbildung 4.3: Programmablaufplan des Stoffumsatzmodells im Reformer als chemisches GGW-Modell mit der Optimierung-Methode der LAGRANGE-Multiplikatoren.

Lösungsverfahren: Die Optimierungsmethode nach LAGRANGE verknüpft die Zielfunktion (4.2) und die Matrizengleichung der Massenerhaltung (4.4) zu einer neuen multivariablen Funktion $\boldsymbol{f}$. Im Extremum müssen die partiellen Ableitungen der Zielfunktion Null ergeben.

$$\boldsymbol{f}(n_i, \dots, n_N, \lambda_j, \dots, \lambda_M) = Z\,(n_i, \dots, n_N) + \sum_{j=1}^{M} \lambda_j \,(b_j - \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{A}_{ij} n_i) \tag{4.5}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{f}}{\partial n_i} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \boldsymbol{f}}{\partial \lambda_j} = 0 \quad \text{mit} \quad Z = \frac{G}{RT}$$

Zunächst wird die GIBBS-Funktion über ein TAYLOR-Polynom Q zweiten Grades im Startpunkt $\boldsymbol{n}_N^{(1)}$ angenähert.

$$Q\left(\boldsymbol{n}^{(1)}\right) = Z(n_i^{(1)}) + \sum_{i=1}^{N} \left(c_i + \ln(n_i) - \ln(n)\right)\,(n_i - n_i^{(1)}) + \dots \tag{4.6}$$

$$\dots \quad \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} n_i^{(1)} \left[\frac{n_i - n_i^{(1)}}{n_i^{(1)}} - \frac{\sum n_i - \sum n_i^{(1)}}{\sum n_i^{(1)}} \right]^2$$

$$\text{mit} \quad c_i = \frac{\mu_i^0(T, p^0)}{RT} + \ln \frac{p}{p^0} \tag{4.7}$$

Wird als Zielfunktion (4.5) die TAYLOR-Approximation (4.6) verwendet und entsprechend der notwendigen Bedingung nach n_i und λ_j abgeleitet, erhält man ein lineares GLS (4.8) mit M unbekannten Multiplikatoren sowie der relativen Abweichung u nach (4.11). Im Gleichungssystem wird Indize j formal gegen k getauscht und anschließend mit dem numerischen Verfahren der konjugierten Gradienten unter MATLAB® gelöst.

$$\sum_{k=1}^{M} \boldsymbol{R}_{jk} \lambda_k + \mathrm{b}_j u = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{A}_{ij} f_j \qquad j = 1, 2, \dots, M \tag{4.8}$$

$$\text{mit} \qquad \boldsymbol{R}_{jk} = \boldsymbol{R}_{kj} = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{A}_{ij} \boldsymbol{A}_{ik} n_i^{(1)} \tag{4.9}$$

$$\text{und} \qquad f_i(n_i^{(l)}) = n_i^{(l)} \left[c_i + \ln(n_i^{(l)}) - \ln\left(\sum n_i^{(l)} \right) \right] \tag{4.10}$$

$$\text{bzw.} \qquad u = \frac{\sum n_i}{\sum n_i^{(l)}} - 1 \tag{4.11}$$

Aus der Lösung von (4.8) für λ_j und u kann über Gl. (4.12) die Stoffmengenzusammensetzung $\boldsymbol{n}^{(l)}$ für den nächsten Iterationsschritt berechnet werden.

$$n_i^{(l)} = -f_i + \sum n_i x_i^{(l-1)} + n_i^{(l-1)} \sum_{j=1}^{M} \lambda_j \boldsymbol{A}_{ij} \tag{4.12}$$

$$\text{mit} \qquad x_i^{(l)} = \frac{n_i^{(l)}}{\sum n_i^{(l)}} \quad \text{bzw.} \quad n = \sum_{i=1}^{N} n_i$$

Wenn das vorab definierte Abbruchkriterium erfüllt ist, wird die Iteration unterbrochen. Die Stoffzusammensetzung ist dann aus dem Minimum im vorherigen Iterationsschritt $(l-1)$ bekannt. Im Fall von Konvergenzproblemen oder Rußbildung wird die Reaktortemperatur geringfügig geändert (vgl. A.4).

$$\left| \sum n_i^{(l)} - \sum n_i^{(l-1)} \right| < 1 \ldots 10^{-5} \quad \text{mit} \quad i = 1, 2, \ldots N \tag{4.13}$$

Für eine Analyse verschiedener Reformierungsverfahren und Brennstoffe sind damit alle Modellgleichungen abgeleitet. Über eine Parameterstudie für Temperatur oder Eduktzusammensetzung werden potentielle Varianten für die Konzeptanalyse in dieser Arbeit untereinander vergleichbar.

(C) **Verbrennung im Nachbrenner**

Der Nachbrenner soll die brennbaren Restbestandteile des Synthesegases verwerten und insbesondere das giftige CO zuverlässig zu CO_2 oxidieren. In guter Näherung dieses Vorganges kann für die Umsatzberechnung eine Verbrennungsrechnung durchgeführt werden, in der die brennbaren Restbestandteile an H_2, CO oder Reste von CH_4 mit dem Luftsauerstoff der Kathodenabluft entsprechend Gl. (XII) vollständig oxidiert werden. Wird die Kathodenabluft für die Verbrennung genutzt, stellt sich die Luftzahl λ_{NB} des Nachbrenners in Abhängigkeit vom elektrischen Stromfluss I_{el} bzw. dem Formelumsatz λ_{ox} der BZ dar.

$$\lambda_{\mathrm{NB}} = \frac{\dot{n}_{O_2} - \Delta \dot{n}_{O_2}^{\mathrm{SOFC}}}{\dot{n}_{O_2}^{\mathrm{stö}}} = \frac{\dot{n}_{O_2} - \frac{\lambda_{ox}}{2}}{\dot{n}_{O_2}^{\mathrm{stö}}} \tag{4.14}$$

Die Austrittstemperatur des Abgases t''_{AG} entspricht in erster Näherung der adiabaten Verbrennungstemperatur t_{NB}, welche aus der Energiebilanz um den Brenner und dessen Mischungskammer berechnet wird. Nach der Mischung und isobaren Erwärmung der Abluftströme durch die Abwärme erfolgt die Reaktion

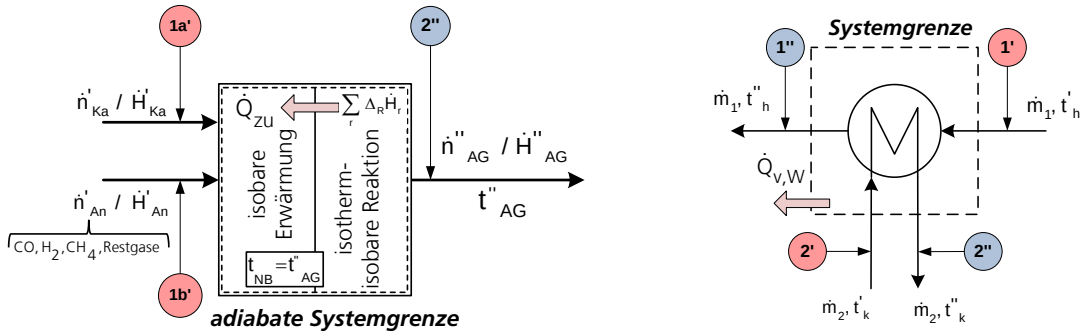

Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Bilanzmodelle des katalytischen Nachbrenners und eines Rekuperators zur Wärmerückgewinnung.

bei isotherm-isobaren Bedingungen. Der gewählte Bilanzraum ist schematisch in Abb. 4.4 dargestellt. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität c_p ist keine explizite Darstellung der Austrittstemperatur möglich. Daher wird die Lösung mit einem NEWTON[2]-Ansatz iterativ ermittelt.

$$\dot{H}''_{\mathrm{AG}} = \dot{H}'_{\mathrm{An}} + \dot{H}'_{\mathrm{Ka}} \tag{4.15}$$

$$\text{bzw.} \quad t''_{\mathrm{AG}} = t_0 + \frac{\dot{H}'_{\mathrm{An}} + \dot{H}'_{\mathrm{Ka}}}{\dot{n}''_{\mathrm{AG}} \cdot \bar{c}_{p,m} \int_{t_0}^{t''_{\mathrm{AG}}}}$$

$$t''_{n+1} = t''_n - \frac{\dot{H}'_{\mathrm{An}} + \dot{H}'_{\mathrm{Ka}} - \dot{H}''_{\mathrm{AG}}(t''_n)}{-\dot{n}'' \cdot \bar{c}_{p,m} \int_{t_0}^{t''_{\mathrm{n}}}}$$

(D) **Internes Wärmemanagement**

Ein Ziel der Prozesssimulation im Stadium der Vorstudie besteht darin, die für den stationären Systembetrieb erforderliche Wärmeübertragerleistungen der Rekuperatoren $\dot{Q}_{\mathrm{HEX}}$ zu bestimmen, um einen geeigneten Apparat für die Anlage auszuwählen. Aus den Betriebsvorgaben der Komponenten können in der Regel alle nötigen Randbedingungen zur Ermittlung der Temperaturen aus der Enthalpiestrombilanz Gl.(4.16) abgeleitet und mit dem NEWTON-Ansatz berechnet werden. Über den frei wählbaren Parameter der Wärmeübertragereffizienz η_{HEX} werden die thermischen Verluste ($\dot{Q}_{\mathrm{v,W}}$) des Apparates definiert.

Gasvorwärmer: Am häufigsten werden in SOFC-Systemen Gas-Gas Wärmeübertrager verwendet. Dazu zählt auch der sogenannte Prozessluftvorwärmer (LuVo), der die Kathodenluft für die SOFC auf ca. 700 - 800°C erwärmen soll. Praktisch alle SOFC-Systeme rekuperieren dazu die Wärme aus dem Abgas

[2]Numerisches Standardverfahren zur Lösung nichtlinearer Gleichungen / $x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$

des Nachbrenners oder der Kathodenabluft und geben damit dessen Grädigkeit vor. Da der Volumenstrom der Kathodenluft als Stellgröße für die Temperaturregelung des SOFC-Stack fungiert und bekannt ist, kann mit der angeführten Bilanzierung ein Apparat für den stationären Betrieb dimensioniert werden.

Teilweise werden weitere Gas-Gas Wärmeübertrager für die Vorwärmung der Luft des Reformers oder des Synthesegases der SOFC eingesetzt. In erster Näherung kann auch hier eine Bilanzierung nach o.a. Energieerhaltungssatz erfolgen.

Abgaswärmeübertrager: Für KWK-Anwendungen wird aus dem Abgas der Anlage Nutzwärme $\dot{Q}_{\mathrm{us}}$ rekuperiert. Für die Berechnungen wird angenommen, dass eine Vor- und Rücklauftemperatur des Kühlwasserstromes aus dem Anwendungsfall ebenso bekannt ist wie die minimale zulässige Abgastemperatur.

Kondensatoren und Verdampfer: Über Kondensatoren kann Prozesswasser abgeschieden und nach interner Verdampfung wieder genutzt werden. Die Abschätzung der erforderlichen Kondensationstemperaturen und Wärmeströme erfolgt nach den Gesetzen der feuchten Luft.

$$\Delta\dot{H}_h + \Delta\dot{H}_k - \dot{Q}_{\mathrm{v,W}} \stackrel{!}{=} 0 \tag{4.16}$$

$$\dot{m}_1 \left[h_h^{'} - h_h^{''}\right] + \dot{m}_2 \left[h_k^{'} - h_k^{''}\right] = \dot{Q}_{\mathrm{v,W}} \tag{4.17}$$

$$\text{mit } \dot{Q}_{\mathrm{v,W}} = (1 - \eta_{\mathrm{HEX}}) \cdot \Delta\dot{H}_h$$

4.2.2 Modellierung des SOFC-Stapels

Für die Kernkomponente des Systems, dem Festoxid-Brennstoffzellenstapel, wird das SOFC-Modell des IKTS genutzt. Das Modell wurde in der Arbeitsgruppe „Modellierung und Simulation“ von Dr. Beckert entwickelt und wird seit mehreren Jahren erfolgreich für die Prozessauslegung eingesetzt [PBGS07, PNLM13].

Es beschreibt das Betriebsverhalten des Stacks mit einem homogenisierten, Nulldimensionalen „Black-Box“-Modell auf Grundlage der integralen Bilanzen wichtiger physikalischer Größen. Neben dem elektrischen wird noch zwischen einem stofflichen und einem energetischen Untermodell unterschieden. Das elektrische Modell ist frei parametrierbar und kann auf reale Betriebsdaten mittels Regressionsanalyse angefittet werden (vgl. Abb. 4.8). Wie die PROP.DLL ist auch die SOFC.DLL als *Dynamic Link Library* (DLL) aufgebaut und somit kompatibel zu unterschiedlichen Simulationsumgebungen. Nachfolgend werden die Modellansätze kurz vorgestellt.

(A) **Modell der Stoffumwandlung**

Im Reaktionsansatz wird nur die Freisetzung von Ladungsträgern durch elektrochemische Oxidation von Wasserstoff Gl. (X) betrachtet und über das 2.

FARADAYsche Gesetz (vgl. Gl. (4.21)) mit dem elektrischen Modell verknüpft. Eine Oxidation von Kohlenmonoxid wird indirekt über die Shift-Reaktion Gl. (IV) berücksichtigt, welche zusätzlichen Wasserstoff bereitstellt. Auch über die interne Dampfreformierung mit Methan Gl. (II) kann Wasserstoff für die Zellreaktion generiert werden. In beiden Fällen wird vereinfachend angenommen, dass die Reaktionen rasch ablaufen und alle beteiligten Komponenten im chemischen Gleichgewicht vorliegen. Damit bilden diese drei Reaktionsgleichungen die stoffliche Bilanzgrundlage des Stackmodells.

Ist der dimensionslose Formelumsatz ($\alpha_r = \lambda_r / \dot{n}'$) der drei Umsatzgleichungen bekannt, können darüber die Ausgangskonzentrationen der Komponenten (x_j'') bestimmt werden.

$$x_j'' = \frac{\dot{n}_j''}{\dot{n}''} = \frac{x_j' + \sum\limits_r \alpha_r \nu_{j,r}}{1 + \sum\limits_{r,i} \alpha_r \nu_{i,r}} \tag{4.18}$$

Der Formelumsatz für die Shift(α_{Sh})- und Reformierungsreaktion (α_{Re}) kann für ideale Gemische unter Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten (K_r) und der Eingangskonzentrationen (x_i') aus der Lösung des nichtlinearen GLS (4.19) bestimmt werden.

$$\mathrm{K_{sh}} = \frac{\left(x'_{CO_2} + \alpha_{\mathrm{Sh}}\right) \cdot \left(x'_{H_2} - \alpha_{ox} + 3 \cdot \alpha_{\mathrm{Re}} + \alpha_{\mathrm{Sh}}\right)}{\left(x'_{CO} + \alpha_{\mathrm{Re}} - \alpha_{\mathrm{Sh}}\right) \cdot \left(x'_{H_2O} + \alpha_{ox} - \alpha_{\mathrm{Re}} - \alpha_{\mathrm{Sh}}\right)} \tag{4.19a}$$

$$\mathrm{K_{ref}} = \frac{\left(x'_{CO} + \alpha_{\mathrm{Re}} - \alpha_{\mathrm{Sh}}\right) \cdot \left(x'_{H_2} - \alpha_{ox} + 3 \cdot \alpha_{\mathrm{Re}} + \alpha_{\mathrm{Sh}}\right)^3}{\left(x'_{CH_4} - \alpha_{\mathrm{Re}}\right) \cdot \left(x'_{H_2O} + \alpha_{ox} - \alpha_{\mathrm{Re}} - \alpha_{\mathrm{Sh}}\right) \cdot \left(1 + 2 \cdot \alpha_{\mathrm{Re}}\right)^2} \tag{4.19b}$$

$$\text{mit} \quad \mathrm{K_r} = \exp\left[-\frac{\Delta_{\mathrm{R}} g(T_{FC}, p)}{RT}\right]$$

Die numerische Lösung dieses GLS erfolgt innerhalb der DLL mit einem NEWTON-RAPHSON Verfahren. Über die Eduktzusammensetzung erfolgt zuerst die Berechnung der Eingangskonzentrationen in den Stack, wobei der elektrochemische Stoffumsatz noch nicht berücksichtigt wird. Wenn nach einer Iteration aus dem elektrischen Modell der Formelumsatz λ_{ox} über Gl. (4.21) bekannt ist, kann das Gleichgewicht erneut berechnet werden.

(B) **Elektrisches Stackmodell**

Die Reihenschaltung mehrerer Zellen ($\mathrm{N_{MEA}}$) in einem Stack wird als elektrisches Gleichstromnetz modelliert und mit Hilfe der KIRCHHOFFschen Regeln berechnet. Das elektrochemische Potential der Zelle $U_{\mathrm{Nernst}} = f(T_{\mathrm{FC}}, p_i)$ wird demnach im Lastbetrieb unter Stromfluss I_{el} durch Widerstandsverluste im

Stack $R^{\text{eff}}_{\text{Stack}}$ auf eine Ausgangsspannung U_{out} reduziert. Der effektive Stackwiderstand ist, wie anschließend gezeigt wird, parametrierbar.

$$U_{\text{out}} = \text{N}_{\text{MEA}} \cdot U_{\text{Nernst}} - R^{\text{eff}}_{\text{Stack}} \cdot I_{el} \tag{4.20a}$$

$$U_{\text{out}} = R_{\text{Last}} \cdot I_{el} \tag{4.20b}$$

Bei Vorgabe eines Lastwiderstandes R_{Last} kann mit diesem Ansatz der Strom für die elektrochemische Umsetzung nach dem FARADAY-Gesetz berechnet werden. Die elektrische Leistung des Stacks ist damit als Produkt aus Stackstrom und Ausgangsspannung darstellbar.

$$\text{N}_{\text{MEA}} \cdot \frac{I_{el}}{2\,\widetilde{F}} = \Delta\dot{n}_{H_2} = \dot{n}^{'}_{H_2} - \dot{n}^{''}_{H_2} = \lambda_{ox} \tag{4.21}$$

$$P_{el,Br} = U_{\text{out}} \cdot I_{el} \tag{4.22}$$

Aus der elektrochemisch umgesetzten Brenngasmenge kann als wichtige Vergleichs- und Bewertungsgröße des Stackbetriebes der Brenngasumsatz (FU) errechnet werden. Die Luftzahl gibt Aufschluss über eine Sauerstoffverarmung auf der Kathodenseite der Zelle.

$$\text{FU}_{\text{Stack}} = \frac{\dot{n}^{'}_{H_2} - \dot{n}^{''}_{H_2}}{\dot{n}^{'}_{H_2}} = \frac{I_{el} \cdot \text{N}_{\text{MEA}}}{2\,\widetilde{F}\left(\dot{n}^{'}_{H_2} + \dot{n}^{'}_{CO} + 4\,\dot{n}^{'}_{CH_4}\right)} \tag{4.23}$$

$$\lambda_{SOFC} = \frac{\dot{n}^{tat}_{O_2}}{\dot{n}^{\text{st\"o}}_{O_2}} \tag{4.24}$$

Mit der NERNST-Gleichung wird die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials und die Druck- bzw. Temperaturabweichung vom Standardzustand ausgedrückt. Für die Partialdrücke der Komponenten ($\overline{p}_i$) wird jeweils das arithmetische Mittel (4.26) aus der GGW-Berechnung am Ein- und Austritt verwendet.

$$U_{\text{Nernst}} = \frac{-\Delta_{\text{R}}\text{g}^0}{2\,\widetilde{F}} + \frac{\Delta_{\text{R}}\text{S}}{2\,\widetilde{F}}\left(T_{\text{FC}} - T^0\right) - \frac{RT_{\text{FC}}}{2\,\widetilde{F}} \ln\left[\frac{\overline{p}_{H_2O}}{\overline{p}_{H_2}\sqrt{\overline{p}_{O_2}}}\sqrt{p^0}\right] \tag{4.25}$$

Damit kann die Ausgangsspannung des Stapels aus Gl. (4.20) als Funktion der Betriebstemperatur des Stacks (T_{FC}), des Betriebsdruckes und der Konzentration der Spezies dargestellt werden. Über den parametrierbaren Stackwiderstand ($R^{\text{eff}}_{\text{Stack}} = f(j_{el}, T_{\text{FC}})$) wird das charakteristische Strom - Spannungsverhalten von galvanischen Zellen abgebildet.

Parametrierung: Die Anpassung des Modells auf reale Messdaten verschiedener Stack- und Zellgeometrien wird über einen Parametersatz möglich. Dieser unterscheidet elektrische Modellparameter für Zell- und Stackebene. Fit-Parameter für den Stack werden in Tab. 4.1 und aktuelle SOFC-MEAs in Tab. 4.2 aufgeführt.

Über einen Oxidationskoeffizienten ($0 < \xi^{ox} < 1$) werden die effektiven Gaskonzentrationen über der Zelle gemittelt bzw. das GGW der Shift- und Dampfreformierung ($\xi^{\mathrm{Sh,Re}}$) angepasst. Mit Hilfe des Kontaktwiderstandes $R_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Kont}}$ und eines Parameters ($0 < \zeta_{eff} < 1$) kann der Übergangswiderstand zwischen den Zellen im Stack auf die Messdaten angepasst werden.

$$\overline{x}_j = \xi^{ox} \cdot x_j^{'} + (1 - \xi^{ox}) \cdot x_j^{''} \tag{4.26}$$

$$R_{\mathrm{Stack}}^{\mathrm{eff}} = \frac{\mathrm{N_{MEA}}}{A_{\mathrm{MEA}}} \cdot \left[R_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Kont}} + \frac{1}{\zeta_{\mathrm{eff}}} \cdot R_{\mathrm{A}}^{\mathrm{MEA}} \right] \tag{4.27}$$

Der stromabhängige, elektrische Flächenwiderstand einer MEA ($R_{\mathrm{A}}^{\mathrm{MEA}}$) wird als Modell einer Reihenschaltung mit mehreren Widerständen aufgebaut. Dazu zählen die kinetischen Aktivierungsverluste von Anode und Kathode $R_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Akt}}$, der Widerstand des Elektrolyten $R_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Ele}}$ und ein Zusatzterm für Verluste $R_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Rest}}$ aufgrund des Stromflusses durch die aktive Zellfläche.

Die Aktivierungsverluste der MEA nach Gl. (4.29) leiten sich aus dem Butler-Volmer-Ansatz für elektrochemische Reaktionen ab, wobei ein Übergangskoeffizient von $\alpha = 0,5$ angesetzt wird.

$$R_{\mathrm{A}}^{\mathrm{MEA}} = R_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Rest}} + R_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Akt,An}} + R_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Akt,Ka}} + R_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Ele}} \tag{4.28}$$

mit

$$R_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Akt,An/Ka}} = \frac{RT_{\mathrm{FC}}}{j_{el}\widetilde{F}} \cdot \mathrm{ArcSinh} \left[R_{\mathrm{A,0}}^{\mathrm{An/Ka}} \cdot \frac{\widetilde{F}}{RT_{\mathrm{FC}}} \cdot j_{el} \right] \tag{4.29}$$

wobei (4.30)

$$R_{\mathrm{A,0}}^{\mathrm{An/Ka}} = A_{\mathrm{An/Ka}} \cdot T_{\mathrm{FC}} \cdot \exp\left[\frac{B_{An/Ka}}{k_B \cdot T_{\mathrm{FC}}} \right]$$

$$R_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Ele}} = \frac{h_{\mathrm{Ele}}}{\sigma_{\mathrm{Ele}}} \quad \text{mit} \quad \sigma_{\mathrm{Ele}} = \frac{A_{Ele}}{T_{\mathrm{FC}}} \cdot \exp\left[-\frac{B_{\mathrm{Ele}}}{k_B \cdot T_{\mathrm{FC}}} \right] \tag{4.31}$$

Tabelle 4.1: Fit-Parameter für einen IKTS-Stack Typ Mk315.

Parameter	$R_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Kont}}$ / Ωm^2	ζ_{eff} / -	ξ^{ox} / -
Typ Mk315	1.5e-05	1	0.5

Tabelle 4.2: Fit-Parameter des elektr. Modells verschiedener MEAs (vgl. Abb. 4.8).

Parameter	$R_{\mathrm{A}}^{\mathrm{rest}}$ Ωm^2	A_{Ele} $\frac{K}{\Omega m}$	B_{Ele} eV	A_{An} $\Omega m^2 K$	B_{An} eV	A_{Ka} $\Omega m^2 K$	B_{Ka} eV
3YSZ 90μm	6.59e-06	5.18e+08	-1.11	1.64e-14	1.36	5.29e-15	1.38
5YSZ 90μm	1.02e-05	1.13e+09	-1.14	2.68e-14	1.47	7.884e-16	1.3
10Sc1CeSZ 150μm	1.19e-06	5.5e+08	-1.08	5.04e-17	1.79	1.96e-15	1.36

(C) **Energetische Bilanzierung**

Der nulldimensionale Ansatz geht von einer konstanten Temperaturverteilung im Stack aus. Dabei besitzen auch die austretenden Enthalpieströme der Anoden- und Kathodengase die Temperatur des Festkörpers. Unter Annahme dieser homogenen Temperaturverteilung folgt die Stacktemperatur T_{FC} aus der instationären Energiebilanz.

$$
\begin{aligned}
C_{\mathrm{Stack}} \cdot \frac{\mathrm{d}T_{\mathrm{FC}}}{\mathrm{d}\tau} &= \Delta\dot{H}_{\mathrm{An}} - \Delta\dot{H}_{\mathrm{Ka}} - P_{el} \ \ldots && \text{Enthalpiestromdifferenzen} \\
&\quad - \Delta_{\mathrm{R}}\mathrm{s}\, T_{\mathrm{FC}} \lambda_{ox} - \Delta_{\mathrm{R}}\mathrm{h}^{\mathrm{Sh}} \cdot \lambda_{Sh} - \Delta_{\mathrm{R}}\mathrm{h}^{\mathrm{Re}} \cdot \lambda_{Re} \ \ldots && \text{Reaktionswärme} \\
&\quad + N_{MEAs} \cdot R_{MEA} \cdot I_{el}^2 \ \ldots && \text{elektr. diss. Wärme} \\
&\quad + \alpha \cdot A_{\mathrm{FC}} \cdot (T_u - T_{\mathrm{FC}}) && \text{Wärmeverluste}
\end{aligned}
\tag{4.32}
$$

Die Wärmeentwicklung aus den drei Reaktionen wird dabei ebenso berücksichtigt, wie die dissipierte elektrische Leistung innerhalb des Stacks oder die Wärmeverluste an die Umgebung über einen effektiven Wärmeübergangskoeffizienten (α).

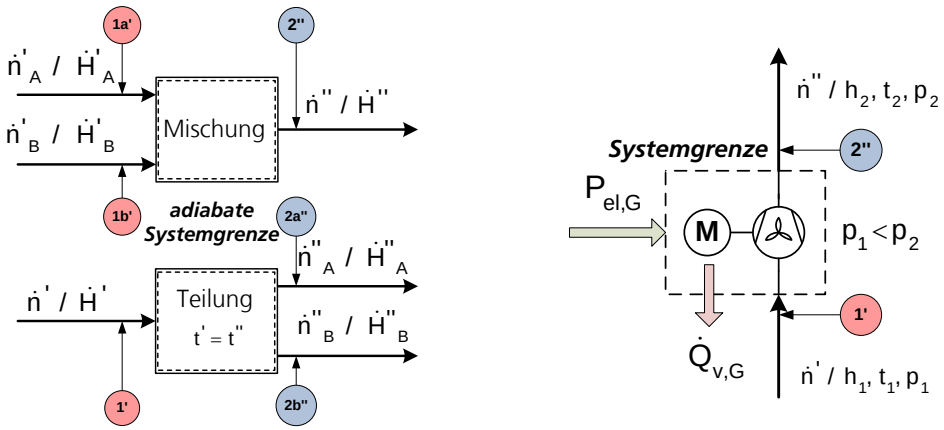

Abbildung 4.5: Bilanzmodelle der stationären Mischung und Teilung (links) von Fluidströmen sowie der Verdichtung eines Gasstromes mittels Gebläse (rechts).

4.2.3 Hilfsaggregate für den Systembetrieb

Alle Komponenten für den Betrieb eines Brennstoffzellensystems werden unter dem Begriff der Hilfsaggregate (BoP-Komponenten, engl. Balance of Plant) zusammengefasst. Für die Prozessmodellierung und Bewertung sind insbesondere die Komponenten zur Regelung der Gasströme und der Ausgangsspannung wichtig, die aufgrund ihres jeweiligen Leistungsbedarfes zu einer Reduzierung der Bruttoleistung des Systems beitragen.

Mischung und Teilung von Fluidströmen

Im Systemkonzept einer SOFC-Anlage sind mehrere Mischungen und Teilungen der Gasströme erforderlich. Über die Annahme der Stofferhaltung kann der Stoffmengenstrom $\dot{n}''$ und die Austrittskonzentration x_i'' aus der Stoffbilanz um den Bilanzraum (vgl. Abb. 4.5) bestimmt werden. Bei der Teilung wird ein homogener Eingangsstrom entsprechend den Vorgaben aus dem Strukturmodell aufgeteilt.

$$\dot{n}_A' + \dot{n}_B' = \dot{n}'' \quad \text{bzw. als Komponente} \quad \dot{n}_{A,i}' + \dot{n}_{B,i}' = \dot{n}_i'' \tag{4.33}$$

Der Prozess der Vermischung wird im Modell als adiabate Zustandsänderung mit konstanter Stoffzusammensetzung angenommen. Die Gastemperatur des Austrittsstromes kann bei Kenntnis der Eintrittstemperaturen aus der Energiebilanz um den Mischer bestimmt werden. Die Änderung der potentiellen und kinetischen Energie wird vernachlässigt. Zur Ermittlung der Austrittstemperatur wird wieder das Newton-Verfahren verwendet.

Auch bei der Teilung wird ein adiabater Prozessverlauf vorausgesetzt. Damit besitzen die Austrittsströme ($\dot{n}_{A/B}''$) dieselbe Temperatur wie der eintretende Gasstrom.

Gasverdichtung in den Gebläsen

Das Funktionsmodell enthält im Stadium der Prozessauslegung noch kein separates Modell für die Abschätzung der Druckverluste in den Anlagenkomponenten, weil eine verlässliche Bestimmung der Druckverluste erst im Komponententest möglich wird. Stattdessen wird der jeweilige Druckverlust als Modellparameter der Simulation fest vorgegeben. Wie in diesem Abschnitt gezeigt wird, ist es damit möglich die Leistungsaufnahme für verschiedene Prozessparameter abzuschätzen.

Der elektrische Leistungsbedarf von Verdichtern und Gebläsen eines Brennstoffzellensystems hat einen hohen Anteil an der Reduzierung der Bruttoleistung solcher Anlagen. Für SOFC-Systeme hat insbesondere das Gebläse zur Förderung des Kathodenluftstromes eine hohe Durchsatzleistung respektive einen großen Leistungsbedarf, weil es gleichzeitig zur Regelung der Betriebstemperatur des Zellstapels verwendet wird. Bei der Anlagenkonzeption ist es daher ein wichtiges Ziel den Fluiddurchsatz und auch die konstruktionsbedingten Druckverluste gering zu halten.

Für die Abschätzung des Leistungsbedarfes kommen klassische Ansätze aus der Prozessthermodynamik zur Anwendung. Die Verdichtungstemperatur im Gebläse wird über den Prozess einer isentropen Zustandsänderung berechnet. Abbildung 4.5 zeigt den Bilanzraum um den Verdichter. Unter der Annahme einer adiabaten Hülle um das Laufrad und der Vorgabe eines mechanischen η_{mech} sowie isentropen Verdichterwirkungsgrades η_{is} kann der Leistungsbedarf für ideale Gase in Abhängigkeit des Durchsatzes bestimmt werden. Da die Druckverluste maximal 300 mbar betragen, kann ideales Gasverhalten angenommen werden.

$$P_{el,G} = \frac{\dot{n} \cdot \overline{c}_p}{\eta_{\mathrm{is}} \cdot \eta_{\mathrm{mech}}} T_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \tag{4.34}$$

$$\text{mit} \quad \kappa = \frac{\overline{c}_p}{\overline{c}_p - R}$$

Als thermische Verluste bei der Verdichtung $\dot{\mathrm{Q}}_{\mathrm{v,G}}$ werden nur dissipative Verluste im Elektromotor berücksichtigt. Die Wärme durch den irreversiblen Verdichtungsprozess trägt zu Erhöhung der Gasaustrittstemperatur bei. Die spezifische Wärmekapazität zur Berechnung des Isentropenexponenten κ ist über das Stoffdatenmodell verfügbar. Das Ausgangsdruckniveau p_2 ist vor der Simulation als Parameter anzugeben, da keine durchsatzabhängige Druckverlustberechnung implementiert ist. Die Summe der parasitären Verluste alle Gebläse bildet die interne Verlustleistung der Hilfsaggregate.

$$P_{\mathrm{BoP}} = \sum_i P_{el,G_i} \tag{4.35}$$

Elektrische Wandlerstufe

Elektrische Wandlerverluste aufgrund einer Transformation der Ausgangsspannung des Zellstapels auf ein nutzbares Niveau (z.B. 230V) werden über einen anzugebenden Wandlerwirkungsgrad η_{Inv} berücksichtigt. Im vorliegenden System besitzt der DC/AC-Wandler eine Effizienz von konstant 95%. Die Verlustleistung wird als Verlustwärme ($\dot{Q}_{\mathrm{v,Inv}}$) über die Systemgrenze abgeführt.

$$P_{el,\mathrm{Inv}} = P_{el,Br} \cdot \eta_{\mathrm{Inv}} \tag{4.36}$$

$$\dot{Q}_{\mathrm{v,Inv}} = (1 - \eta_{\mathrm{Inv}}) \cdot P_{el,Br} \tag{4.37}$$

4.3 Validierung der Hauptkomponenten

Systemtechnische und verfahrenstechnische Synthesemethoden konzentrieren sich auf eine Validierung der Hauptkomponten eines Prozesses, da eine umfassende Validierung der Ansätze sehr aufwendig bzw. während der Vorstudie nicht umsetzbar wäre. Im Beispiel eines SOFC-Systems sind die Reaktoren für die Gasaufbereitung und das Stackmodul die wichtigsten Hauptkomponenten. In diesem Anschnitt wird

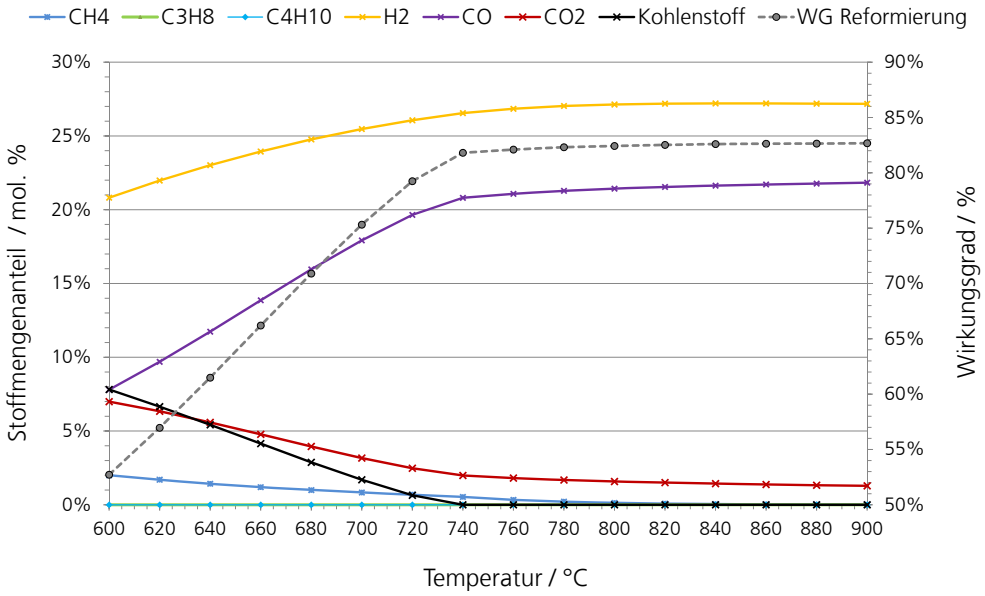

Abbildung 4.6: Berechnete GGW-Zusammensetzung eines CPOx-Reformates bei konstanter Luftzahl λ_{Ref}=0,35 und veränderlicher Betriebstemperatur. Dargestellt sind die Konzentrationen i.Tr. ohne Reststickstoff.

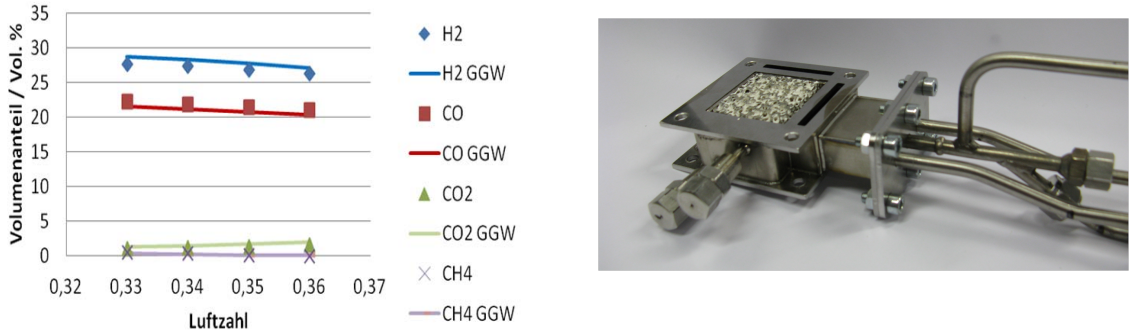

Abbildung 4.7: Vergleich aus GGW-Berechnung und GC-Messung (links) eines trockenen LPG-Reformates für die integrierte Reformer-Nachbrenner Komponente (rechts) des eneramic®-Systems [RSSM11].

anhand von Versuchsergebnissen bzw. der Literatur im Vergleich mit der Simulation exemplarisch gezeigt, dass diese Modelle das reale Verhalten gut beschreiben und für eine Systemanalyse gute Ergebnisse liefern. Die hinreichend genaue Beschreibung des Prozessverhaltens über die dargestellten Funktionsmodelle konnte auch für die Prozessauslegung des eneramic®-Systems [RSSM11, Reu12] erfolgreich genutzt werden.

Reformermodell

Eine Simulation der Gaszusammensetzung bei Variation der Betriebstemperatur zeigt Abbildung 4.6 für die partielle Reformierung eines Flüssiggasgemisches mit 20% Propan und 80% Butan. Es wird deutlich, dass ein rußfreier Betrieb für λ_{Ref}=0,35 erst bei Temperaturen oberhalb von 740°C möglich wird. Wenn kein Kohlenstoff mehr ausfällt, erreicht der Wirkungsgrad des Reformierungsprozesses, nachfolgend über Gl. (4.39) definiert, 83% , da das Synthesegas entsprechend dem BOUDOUARD-Gleichgewicht mehr CO und weniger CO_2 enthält.

Das thermodynamische Gleichgewicht charakterisiert die unter idealen Reaktionsbedingungen maximal erreichbaren Stoffkonzentrationen im Reaktionssystem und ist daher gut für den Prozess- und Konzeptvergleich geeignet. Gleichzeitig kann die Güte eines Reformierungsprozesses daher anhand der Abweichung der Austrittskonzentrationen vom thermodynamischen GGW-Zustand bewertet werden. Der Vergleich zwischen berechneten und erreichten Austrittskonzentrationen des CPOx-Prozess unter Abb. 4.7 zeigt nur eine geringe Abweichung der Produktkonzentrationen von H_2 bis maximal 1 vol.-%. Damit wird deutlich, dass der ausgewählte GGW-Modellansatz eine hohe Genauigkeit bei der Beschreibung des Reformierungsprozesses besitzt. Das Modell kann daher für die Prozesssimulationen dieser Arbeit sowie die Analyse und Komponentenauslegung gut eingesetzt werden.

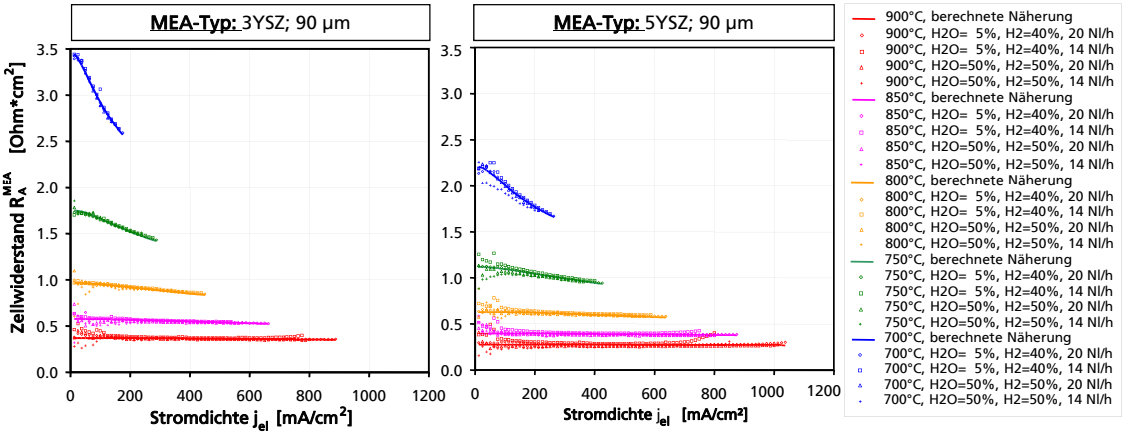

Abbildung 4.8: Validierung des elektrischen SOFC-Modells aus Gl. (4.28) nach der Parameterbestimmung für zwei typische MEAs aus YSZ [interne Dokumentation].

SOFC-Stackmodell

In der Vergangenheit wurde bereits nachgewiesen, dass die Genauigkeit des parametrierbaren, nulldimensionalen Modellansatzes für die Abbildung einer Stack- bzw. Systemsimulation ausreicht [PBGS07, PNLM13]. Da diese Arbeit auf parametrierte SOFC-Stackmodellen für die MEA und den Stack aufbaut, beschränkt sich der Abschnitt der Validierung auf eine kurze Darstellung selbiger.

Das elektrische Modell des Flächenwiderstandes Gl. (4.28) ist für verschiedene MEAs anhand der Messdaten einer einzelnen Zelle mit einem Fehlerquadratminimierungsverfahren angefittet worden. Die Abbildung 4.8 zeigt den Vergleich zwischen den Messdaten und der Näherungslösung für Temperaturen zwischen 700 und 900°C. Neben der Temperaturvariation erfolgte die MEA-Vermessung bei geänderter Synthesegaszusammensetzung. Deutlich erkennbar ist, dass der Flächenwiderstand in hohem Maße temperaturabhängig ist und die Ionen-Leitfähigkeit mit steigendem Yttriumgehalt zunimmt. Während die Abweichungen zwischen der Messung und der berechneten Näherung bei Stromdichten unter 100 mA/cm² noch erkennbar sind, ergeben sich für den Betriebsbereich darüber nur noch sehr geringe Unterschiede zwischen dem Modell und der Messung. Um die internen elektrischen Verluste zu reduzieren und einen guten Stackwirkungsgrad zu erreichen, werden Festoxidbrennstoffzellen dieses ESC[3]-Zelltyps in der Regel bei Temperaturen oberhalb von 800°C betrieben. Die ermittelten Parameter für die beiden dargestellen YSZ-MEAs fasst Tab. 4.2 zusammen.

Weitere Verluste durch die jeweilige Stackgeometrie bzw. Verschaltung mehrerer MEAs werden über Gl. (4.27) berücksichtigt und sind beispielhaft für den später relevanten Stacktyp Mk315 in Tab. 4.1 angegeben. So zeigen Pfeifer et al., dass

[3]engl. Electrolyte Supported Cells, mechanische Festigkeit wird durch den Elektrolyten erreicht.

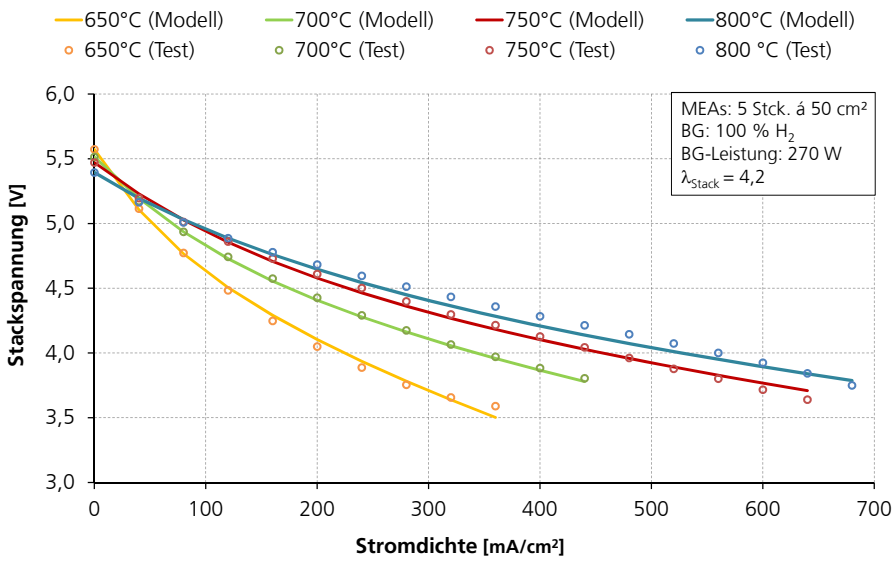

Abbildung 4.9: Validierung der Strom-Spannungs-Charakteristik eines ASC-Stacks aus [PNLM13]. Nach einem Parameterfit bildet das Modell die Temperaturabhängigkeit und die elektrische Performance gut ab.

der parametrierbare Modellansatz auch für eine anodengestützte[4] SOFC im Temperaturbereich um 700°C gute Ergebnisse liefert [PNLM13].

4.4 Energetische Bewertung von SOFC-Prozessen

In dieser Arbeit erfolgt die Auswahl eines Prozesskonzeptes nach den Kriterien der energetischen Bewertungsmethode, die bereits im Kapitel 2.1.1 diskutiert wurde, da eine detaillierte Analyse der Exergieverluste nicht beabsichtigt ist. Entsprechend bildet im stationären Betriebszustand der elektrische Systemwirkungsgrad (η_{Sys}) die maßgebliche Vergleichsgröße zur Bewertung unterschiedlicher Konzepte. Dieser Wirkungsgrad kann aus der Gesamtbilanz (Gl. (4.46)) oder aus den Komponentenwirkungsgraden des Reformers, der Brennstoffzelle und den Wirkungsgrad der Hilfsaggregate gebildet werden.

$$\eta_{\mathrm{Sys}} = \eta_{\mathrm{Ref}} \cdot \eta_{\mathrm{FC}} \cdot \eta_{\mathrm{BoP}} \tag{4.38}$$

Die verschiedenen Wirkungsgrade für System und Komponenten werden aus den Energiebilanzen der Funktionsmodelle abgeleitet. Auch in der Fachliteratur wird häufig das Verhältnis aus Nutzen und Aufwand als wichtigstes Bewertungskriterium für die Effizienz der energetischen Umwandlung ausgewählt.

[4] engl. Anode Supported Cells, mechanische MEA-Stabilität aufgrund der Anodenstruktur.

4.4.1 Komponentenwirkungsgrade

Reformierung: Der Reformerwirkungsgrad η_{Ref} beschreibt den Gütegrad der Synthesegaserzeugung. Er ist gemäß Abb. 4.2 als Verhältnis der Enthalpieströme vom Produkt- und Eduktgas definiert. Vereinfachend werden nur die Heizwerte der Gase im Standardzustand unabhängig von der Betriebstemperatur verglichen, was für ein Konzeptvergleich im Stadium der Vorstudie jeweils ausreicht. Eementsprechend kann bei endothermer Prozessführung, wenn dem Reaktor Wärme zugeführt werden muss, der Wirkungsgrad per Definition auch Werte größer als 100% annehmen.

$$\eta_{\mathrm{Ref}} = \frac{\dot{H}''_{\mathrm{Ref}}}{\dot{H}_{\mathrm{BG}}} = \frac{\dot{H}''_{\mathrm{Ref}}}{\dot{H}'_{\mathrm{Ref}}} = \frac{\dot{n}_{\mathrm{CH_4}} \cdot 802,3\frac{kJ}{mol} + \dot{n}_{\mathrm{CO}} \cdot 283\frac{kJ}{mol} + \dot{n}_{\mathrm{H_2}} \cdot 241,8\frac{kJ}{mol}}{\dot{n}_{\mathrm{BG}} \cdot \Delta_{\mathrm{R}}\mathrm{h}^{0}_{\mathrm{BG}}} \tag{4.39}$$

Brennstoffzelle: Die Teilvorgänge der elektrochemischen Umsetzung des Zellstapels werden im Stackwirkungsgrad η_{FC} zusammengefasst. Gemäß der Definition des Wirkungsgrades wird selbiger als Verhältnis aus Bruttoleistung des Stackmoduls und dem Enthalpiestrom des Synthesegases am Stackeintritt beschrieben.

$$\eta_{\mathrm{FC}} = \frac{P_{\mathrm{el,Br}}}{\dot{H}''_{\mathrm{Ref}}} = \frac{U_{\mathrm{out}} \cdot I_{\mathrm{el}}}{\dot{H}''_{\mathrm{Ref}}} \tag{4.40}$$

$$\eta_{\mathrm{FC}} = \eta_{\mathrm{rev}} \cdot \eta_{\mathrm{Nernst}} \cdot \eta_{\mathrm{MEA}} \tag{4.41}$$

Eine Bewertung der Teilvorgänge im Stack ist für die Systemanalyse relevant. Der reversible Stackwirkungsgrad stellt die thermodynamische Grenze der Energieumwandlung unter Verwendung der freien Reaktionsenthalpie der Zellreaktion (X-a) dar. Zusammen mit der Stoffmenge des Wasserstoffes nach interner Reformierung wird die maximale elektrische Nutzleistung angegeben.

$$\eta_{\mathrm{rev}} = \frac{\dot{n}'_{\mathrm{H_2}} \cdot \Delta_{\mathrm{R}}\mathrm{g}^{0}}{\dot{H}''_{\mathrm{Ref}}} = \frac{P_{\mathrm{rev}}}{\dot{H}''_{\mathrm{Ref}}} \tag{4.42}$$

Eine Reduzierung des Ruhepotentials der Zelle durch den Synthesegasbetrieb beschreibt der NERNST-Wirkungsgrad η_{Nernst}. Die internen Verluste im Stack durch Polarisation und ohmsche Leitungsverluste werden mit dem MEA-Wirkungsgrad η_{MEA} dargestellt.

$$\eta_{\mathrm{Nernst}} = \frac{U_{\mathrm{Nernst}}}{U_{\mathrm{rev}}} = \frac{\Delta_{\mathrm{R}}\mathrm{g}(T_{\mathrm{FC}}, p, x_i)}{\Delta_{\mathrm{R}}\mathrm{g}^{0}} \tag{4.43}$$

$$\eta_{\mathrm{MEA}} = \frac{U_{\mathrm{out}}}{U_{\mathrm{Nernst}} \cdot N_{\mathrm{MEA}}} = \frac{P_{\mathrm{el,Br}}}{P_{\mathrm{Nernst}}} = \frac{U_{\mathrm{out}} \cdot I_{\mathrm{el}}}{\dot{n}'_{\mathrm{H_2}} \cdot \Delta_{\mathrm{R}}\mathrm{g}} \tag{4.44}$$

Hilfsaggregate: Im Wirkungsgrad der Hilfskomponenten wird der interne Leistungsbedarf des Systems auf die Bruttoleistung des Stackmoduls bezogen. Die elektrischen Verbraucher umfassen alle erforderlichen Gebläse (4.35) sowie die elektrische Wandlerstufe (4.36).

$$\eta_{\mathrm{BoP}} = \frac{P_{\mathrm{el,Sys}}}{P_{\mathrm{el,Br}}} = \frac{P_{\mathrm{el,Br}} - \dot{Q}_{\mathrm{v,Inv}} - P_{\mathrm{BoP}}}{U_{\mathrm{out}} \cdot I_{\mathrm{el}}} \tag{4.45}$$

4.4.2 Systemwirkungsrade

Systemwirkungsgrade sind in Sinne dieser Analyse alle Wirkungsgrade, die anhand der energetischen Gesamtbilanz des BZ-System errechnet werden. Dazu zählen der elektrische und thermische Systemwirkungsgrad, der Gesamtwirkungsgrad sowie die Stromkennzahl. Der elektrische Systemwirkungsgrad kann ohne Kenntnis der o.a. Teilverluste der Komponenten wie folgt definiert werden:

$$\eta_{\mathrm{Sys}} = \frac{P_{\mathrm{el,Sys}}}{\dot{H}_{\mathrm{BG}}} = \frac{U_{\mathrm{out}} \cdot I_{\mathrm{el}} - \dot{Q}_{\mathrm{v,Inv}} - P_{\mathrm{BoP}}}{\dot{n}_{\mathrm{BG}} \cdot \Delta_{\mathrm{R}} \mathrm{h}^{0}_{\mathrm{BG}}} \tag{4.46}$$

Wenn auch die Abwärme $\dot{Q}_{\mathrm{us}}$ genutzt werden soll, bieten die Kennzahlen des thermischen Wirkungsgrades η_{th}, der Stromkennzahl σ sowie der Gesamtwirkungsgrad der Energieausnutzung η_{tot} eine thermodynamische Bewertungsmöglichkeit.

$$\eta_{\mathrm{th}} = \frac{\dot{Q}_{\mathrm{us}}}{\dot{H}_{\mathrm{BG}}} \tag{4.47}$$

$$\sigma = \frac{P_{\mathrm{el,Sys}}}{\dot{Q}_{\mathrm{us}}} \tag{4.48}$$

$$\eta_{\mathrm{tot}} = \frac{\dot{Q}_{\mathrm{us}} + P_{\mathrm{el,Sys}}}{\dot{H}_{\mathrm{BG}}} = \eta_{\mathrm{Sys}} + \eta_{\mathrm{th}} \tag{4.49}$$

Kein Wirkungsgrad im Sinne der Definition ist die Brenngasausnutzung des Prozesses bzw. des Systems $\mathrm{FU}_{\mathrm{Sys}}$. Er gibt die Erhöhung der elektrochemischen Brenngasausnutzung durch eine Anodenrestgasrezirkulation an, welche durch die Restgasnutzung über das FU am Stack gesteigert werden kann. Trotzdem ist diese Kenngröße wichtig für die Prozessanlyse mit Brennstoffzellen.

Im Nenner steht im Unterschied zum FU im Stack (Gl. (4.23)) die verbleibende Menge an Wasserstoff für die Nachverbrennung $\dot{n}_{H_2}^{\mathrm{NB}}$, nachdem ein wasserstoffhaltiger Restanteil des Anodenabgases rezirkuliert wurde.

$$\mathrm{FU}_{\mathrm{Sys}} = \frac{\dot{n}_{H_2}^{'} - \dot{n}_{H_2}^{''}}{\dot{n}_{H_2}^{'} - \dot{n}_{H_2}^{\mathrm{NB}}} \tag{4.50}$$

$$\text{mit} \tag{4.51}$$

$$\dot{n}_{H_2} = \dot{n}_{H_2}^{'} + \dot{n}_{CO}^{'} + 4\,\dot{n}_{CH_4}^{'} \tag{4.52}$$

Kapitel 5

Analyse von SOFC-Konzepten mittels Variantenvergleich

Die beschriebenen Funktionsmodelle und Bewertungsgrößen werden am IKTS für die Analyse, Bewertung und die Prozessauslegung erfolgreich eingesetzt. Oft steht am Anfang eines Entwicklungsprojektes die Aufgabe, eine passende Systemkonfiguration und Prozessführung für den Anwendungsfall zu ermitteln, welche die Anforderungen bestmöglich umsetzen kann. Am Beispiel der Anwendungsfälle einer autarken Batterie-Lade-Einheit und eines Stromgenerators wird in diesem Abschnitt das Vorgehen beim Variantenvergleich zur Evaluierung potentieller Konzepte demonstriert. Zum Schluss werden die Ergebnisse im Bezug auf weiterführende Anforderungen an die Prozesssimulation kontrovers diskutiert und weiterführende Herausforderungen abgeleitet.

Im ersten Beispiel wird für die Batterie-Lade-Einheit einer Diesellokomotive ein SOFC-Systemkonzept gesucht, welches mit guter Gesamteffizienz arbeitet und gleichzeitig ohne separate Prozesswasserzugabe auskommt. Nach der Vorstellung der potentiellen Konzepte erfolgt die Analyse der Ergebnisse aus den Prozesssimulationen. Im zweiten Anwendungsbeispiel soll ein Stromgenerator mit integrierter Nutzwärmeauskopplung entworfen werden. Es stehen mehrere Brennstoffe, Aufbereitungsverfahren und interne Wärmenutzungskonzepte zur Auswahl. Das Konzept mit dem besten elektrischen Wirkungsgrad soll ermittelt werden, damit die Anlage möglichst konkurrenzfähig zu kommerziellen Blockheizkraftwerken (BHKW) arbeitet. Die ausgewählte Konzeptstruktur wird später in Kapitel 7 bezüglich ihrer Betriebseinstellungen und Brennstoffauswahl numerisch optimiert und anhand der Ergebnisse dieses Abschnittes verifiziert. In beiden Fällen wird deutlich, wie schwierig die Auswahl eines Konzeptes alleine aufgrund der Ergebnisse des Variantenvergleiches ist. Zum Ende wird die Notwendigkeit zusätzlicher Bewertungsmöglichkeiten für eine exakte Konzeptauswahl aufgezeigt.

5.1 Entwurf und Auslegung eines Batterieladers

In diesem Anwendungsszenario soll der Elektroenergiebedarf von Vorwärm- und Warmhalteanlage einer Diesellokomotive über eine SOFC-basierte on-board Stromerzeugung gedeckt werden. Die Kesselanlagen der Diesellokomotive dienen neben der Wärmeversorgung der Reisezugwagen mit Heizdampf vor allem der Vorwärmung des Kühlwasserkreislaufes beim Kaltstart des Antriebsdiesels und der Beheizung beim Abstellen in Zeiten kalter Witterung.

Wenn der Antriebsdiesel abgeschaltet ist, wird die Energie der elektrischen Verbraucher für die Kesselanlage (Pumpen, Steuerungen, Beleuchtung, etc.) aus einer Fahrbatterie bezogen. Ist dagegen die Kapazität der Batterie, z.B. nach einer längeren Betriebspause aufgebraucht, muss die Elektroenergie zur Aufladung aus dem stationären Netz entnommen werden. Gerade bei kalter Witterung führt dies zu einer eingeschränkten Einsatzfähigkeit der Lokomotiven und könnte durch einen dieselbetriebenen, on-board Batterielader vereinfacht werden. Außerdem kann die Hochtemperatur-Abwärme der SOFC eines solchen Systems effizient zur Beheizungsunterstützung der Kesselanlagen eingesetzt werden und dabei den Brennstoffbedarf der Lokomotive insgesamt reduzieren.

5.1.1 Technologieauswahl und Systemkonzept

Brenngaskonditionierung

Als Brennstoff für das System ist schwefelarmer Diesel vorgesehen, damit auf die bestehende Infrastruktur für Lokomotiven zurückgegriffen werden kann. Dieser Kraftstoff lässt sich nach dem aktuellen Stand der Technik nur mit einem autothermen (AT) bzw. dem trockenen katalytischen Verfahren der partiellen Oxidation (CPOx) dauerhaft reformieren. Insbesondere das ATR-Verfahren ist hier vorteilhaft, da ein kleiner Anteil Prozesswasser die Rußbildungsgefahr in Folge des hohen Aromatenanteils bei Dieselkraftstoff signifikant reduziert.

Dies wiederum erhöht die Komplexität des Systemkonzeptes, weil für ein mobiles System dieser Leistungsklasse der verfahrenstechnische Aufwand für die kontinuierliche Wasserbereitstellung hohe Anforderungen stellt. In der Analyse werden beide Reformierungsverfahren sowie verschiedene Alternativen für die Wasserrückgewinnung in der Prozesssimulation untereinander bewertet. Eine Wasserrezirkulation mit dem Anodenrestgas über ein Hochtemperaturgebläse, welche das Konzept insgesamt vereinfachen könnte, steht in diesem Fall nicht zur Verfügung.

In allen AT-Varianten wird die Reformerluft zur Steigerung der Prozesseffizienz und der Vermeidung von Dieseldampfkondensation im Wärmeübertrager 3 auf 450°C vorgewärmt. Die Anodenrestgase werden entweder in einem Freiflammenbrenner oder einem Nachbrenner mit katalytisch aktiver Schaumkeramik oxidiert.

Während die Luftzahl für den Freibrenner über einen separaten Luftstrang variabel einstellbar ist, wird der Sauerstoff der Kathodenabluft für die katalytische Nachverbrennung genutzt.

Stacktechnologie

Der Aufbau des Stackmoduls erfolgt auf Basis der am IKTS entwickelten CFY-Technologie. Diese Stacks zeichnen sich durch ein gutes thermomechanisches Verhalten und einen hohen elektrischen Wirkungsgrad aus. Damit die Nennleistung der Anlage von 1,6 kW_{el} erreicht wird, sind vom Typ Mk 315 zwei 40 Ebenen Stacks mit jeweils 800 W vorzusehen. Die Bruttoleistung des Zellstapels wird in einem DC/DC-Wandler auf das Spannungsniveau für die Blei-Akku-Beladung moduliert.

Zur Vorwärmung der Kathodenluft von Umgebungstemperatur auf 720°C für den Zellstapel wird die thermische Energie des Nachbrennerabgases im Wärmeübertrager rekuperiert. Für die Aufheizung auf SOFC-Betriebstemperatur aus dem Kaltstart wird ein Startbrenner verwendet, dessen Abgas ebenfalls über den WÜ 1 eingekoppelt wird. Die Nutzwärme für die Vorheizanlage wird über eine weitere Wärmeübertragerstufe (WÜ 2) aus dem Abgas an einen Kühlwasserstrom übertragen.

Einführung der Systemkonzepte

Während der Auslegung sollen prozessrelevante Konzepte analysiert und untereinander bewertet werden, die folgende Eigenschaften aufweisen:

- Eine Reformierung des Dieselkraftstoffes über ein trockenes CPOx- bzw. ein befeuchtetes ATR-Verfahren.
- Die ATR-Wasserversorgung kann über verschiedenen Quellen gedeckt werden:
  (a) Externe Wasserversorgung aus der Lokomotive,
  (b) Kondensation von Wasser aus dem Abgas und anschließender Aufbereitung,
  (c) Kondensation von Prozesswasser direkt aus dem Anodenabgas. Zur Verfügung steht dafür Kühlwasser der Lokomotive bzw. Umgebungsluft.
- Nachverbrennung des Anodenrestgases mittels separater Luftzuführung bzw. als katalysierte Verbrennung nach der Mischung mit Kathodenabluft.
- Diverse Wärmequellen für die Vorwärmung der Reformer-Luft sowie für die Beheizung des Verdampfers.

Alle Betriebsparameter für die Prozesssimulation sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Im Folgenden werden die evaluierten Konzepte kurz dargestellt und die wesentlichen

Tabelle 5.1: Parameter der Prozesssimulation für die Batterie-Lade-Einheit.

Stack		**Werte**
Stack-Technologie	2 x Typ Mk 315	2 x 800W @ 56V
Zellgeometrie	je Stack	40 Zellen à 81cm^2
Brenngasumsatz		$70\% < FU < 80\%$
Betriebstemperatur	hom. FK-Temp.	T_{FC}=870°C
Gastemperaturen	Luft-Eintritt	T'_{Luft}=720°C
	Luft-Austrit	T''_{Luft}=870°C
	BG-Eintritt	T'_{BG}=850°C
	BG-Austritt	T''_{BG}=870°C
Druckverluste	Anode	ca. 25 mbar
	Kathode	ca. 40 mbar
AT-/CPOx Reformerierung		
Betriebstemperatur	ATR & CPOx	T_{Ref}=850°C
Betriebsvorgaben	Wasser	S/C=0,5
	Luft / ATR	λ_{ATR}=0,3
	Luft / CPOx	λ_{POx}=0,36
Druckverlust	Reaktor	ca. 10 mbar
Eintrittstemperaturen	Luft / ATR	T'_{Luft}=450°C
	Diesel	T'_{Diesel}=20°C
	Dampf	T'_{H_2O}=300°C
Dieselersatz	zur Simulation	Dodekan $C_{12}H_{26}$
kat. / freier Nachbrenner		
ad. Verbrennungstemperatur	Typ Freiflamme	T_{NB}>1100°C
Luftzahl	Typ Freiflamme	λ_{NB}=1,3
Hilfsaggragate		
Luftgebläse	isentroper-WG	η_{is}=60%
	mechanischer-WG	η_{mech}=50%
Einspritzpumpe	isentroper-WG	η_{is}=50%
	mechanischer-WG	η_{mech}=50%
	Einspritzdruck	5 bar
Wärmeübertrager / Verdampfer	Druckverluste	10-20 mbar
	min. Grädigkeit	WÜ 2=40K
DC-DC Wandler	elektr. WG	η_{Inv}=95%
Wärmenutzung & Verluste		
Nutzwärmeauskopplung	KW-Eintritt	T'_{KW}=30°C
	KW-Austritt	T''_{KW}=80°C
thermische Verluste	T_U=20°C	$\sum$ ca. 500W

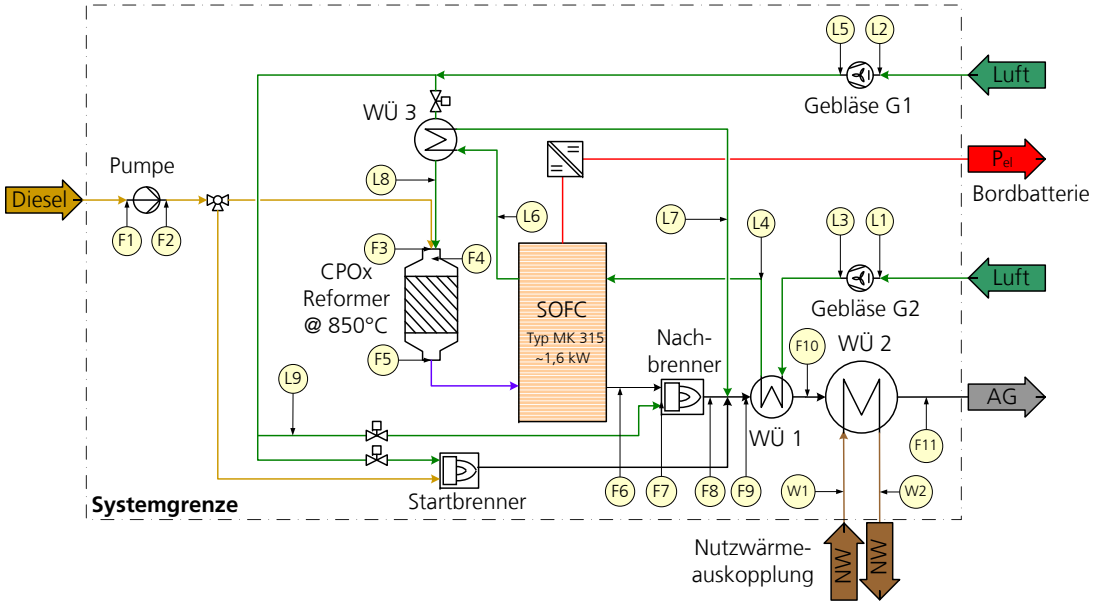

Abbildung 5.1: APU-Variante K1 mit trockener CPOx-Reformierung

Ergebnisse der Prozesssimulation zusammengefasst. Die ausführlichen Prozessflussdiagramme und Berechnungen finden sich jeweils als MS-Excel Berechnungsblatt im Anhang (Kap. A.7.1).

1. Konzept mit trockener CPOx-Reformierung (K 1)

   Der thermodynamisch rußfreie Reformerbetrieb ist für das CPOx-Verfahren bei einer Betriebstemperatur von 850°C und einer Luftzahl (λ_{POx}) von etwa 0,36 gewährleistet. Die Vorwärmung der Reformerluft über die Kathodenabluft ist machbar, wobei die Ablufttemperatur um ca. 30 K gesenkt wird. Trotzdem ist dieses Reformierungsverfahren aufgrund höherer Luftzahlen und daher einem höheren Oxidationsanteil einem ATR-Prozess hinsichtlich des Wirkungsgrades unterlegen.

   Anhand des Temperaturniveaus erscheint die Nachverbrennung mittels Freiflammenbrenner und kalter Umgebungsluft realisierbar. Am Eintritt wird die Luft durch das heiße Anodenabgas auf 713°C erwärmt und im Brenner unter adiabaten Bedingungen bei 1213°C verbrannt. Damit wird eine sichere und CO-arme Verbrennung erreicht.

   Im Vergleich mit den nachfolgenden Konzepten ist die Variante mit einem trockenem CPOx-Verfahren am Einfachsten aufgebaut. So werden für die Reformierung keine zusätzlichen Aggregate für die Wasseraufbereitung benötigt, was aus Sicht der Investitionskosten vorteilhaft wäre.

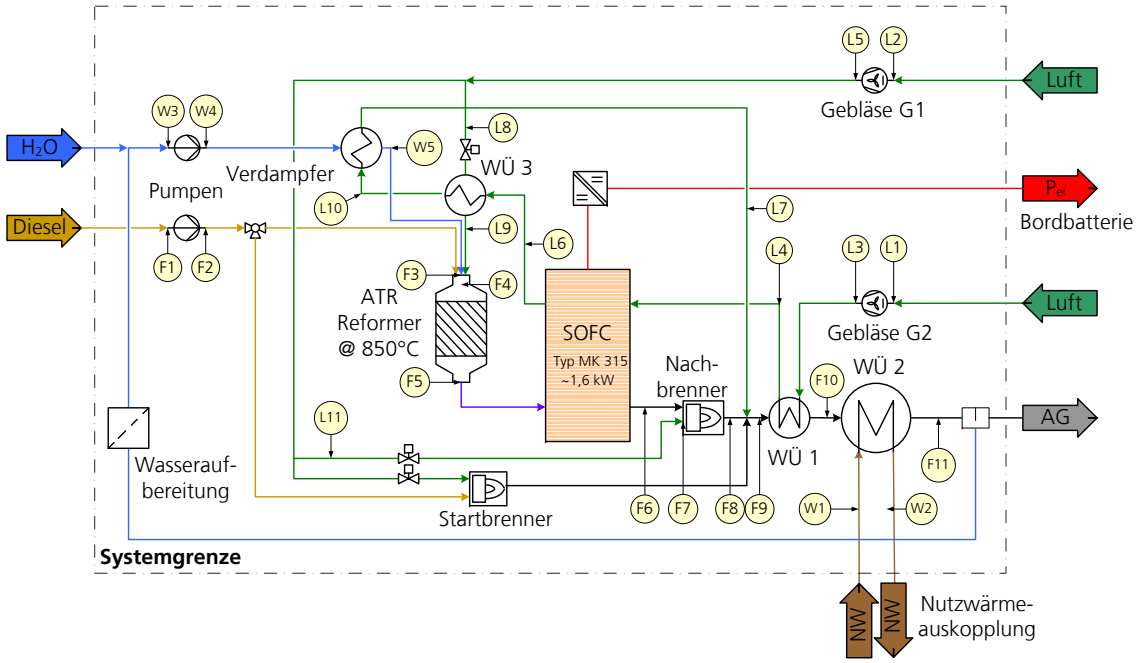

Abbildung 5.2: Kombinierte Darstellung der Varianten K2a mit externer und K3 mit interner Wasserversorgung über die Abgaskondensation für den ATR-Prozess.

2. ATR-Konzepte mit separater Wasserversorgung und Nachbrennung (K 2a/b)

   Aufgrund der Rußbildungsgefahr wird für diese Variante ein ATR-Verfahren gewählt, wobei das Prozesswasser extern bereitgestellt und dem Reformer nach einer Verdampfung zugeführt wird. Der Verdampfer wird über die Kathodenabluft gespeist und überhitzt den Dampf auf 300°C. Dadurch wird die Kathodenluft auf 805°C vor Eintritt in den Nachbrenner gesenkt. Insgesamt ergibt sich wiederum ein relativ einfaches Systemkonzept.

   In dieser Konfiguration wird auch der Einsatz eines katalytischen Nachbrenners (K2b) untersucht. Es stellt sich heraus, dass sich aufgrund der geringeren Förderleistung von G 1 die Leistungsaufnahme der Hilfsaggregate sinkt und somit die Variante 2b gegenüber 2a etwas besser abschneidet (vgl. Tab. 5.2).

3. Wasserrückgewinnung über eine Abgaskondensation (K 3)

   Dieses Konzept gleicht, bis auf die Wasseraufbereitung, der Variante K2a. Anstelle einer externen Versorgung wird durch Kondensation aus dem Systemabgas ein autarker APU-Betrieb möglich. Dafür muss der WÜ im Kondensationsbetrieb gefahren werden. Die Analysen haben allerdings ergeben, dass sich die erforderliche Wassermenge von 0,22 l/h aufgrund des geringen Dampfanteils von 5,2 vol.-% nur unter zusätzlichem Aufwand aus dem Abgas gewinnen lässt. Im ursprünglichen Abgaszustand bei 70°C besitzt das Gasgemisch eine relative Feuchte von nur 16% und muss daher unter den Taupunkt bis mindestens 27°C

gekühlt werden. Dadurch erscheint gerade im Hochsommer eine Kühlwasserversorgung durch die Lokomotive ohne zusätzliche Aggregate nicht realisierbar, insbesondere weil die Kühlgrenztemperatur sogar unterhalb der vorgegebenen Vorlauftemperatur von 30°C für die Prozesswärmenutzung liegt. Auch eine veränderte Nachbrennerführung ohne separate Luftzufuhr könnte den Inertgasanteil nur geringfügig reduzieren, weshalb diese Systemvariante aufgrund der Wasserproblematik ausscheidet.

4. Anodenrestgaskondensation über Kühlwasser (K 4a/b)

   Alternativ besteht außerdem die Möglichkeit das Prozesswasser bereits aus dem Anodenrestgas abzuscheiden. Direkt nach der elektrochemischen Umsetzung im Brennstoffzellenstapel liegt im Vergleich zum Abgas dort ein höherer Dampfdruck vor, was wiederum die Ausgestaltung der Kondensation vereinfacht. Unter idealisierten Bedingungen wäre an dieser Stelle die Anodenabgastemperatur bis auf 61°C zu senken.

   In der Konzeptstudie sind dafür zwei potentielle Wärmesenken evaluiert worden. Zuerst die zweistufige Kondensation mit einem Gas-Gas Wärmeübertrager, der das Abgas auf 250°C reduziert und dabei die Wärme dem entfeuchteten Gasstrom wieder zuführt (Abb. 5.3). In einem nachgeschalteten Gas-Flüssigkeits Wärmeübertrager findet die eigentliche Kondensation und Abscheidung mit Hilfe des Kühlwassers der Lokomotive statt (K4a). Eine ebenfalls untersuchte Alternative dazu stellt die Kühlung über Umgebungsluft dar, wobei allerdings die Abwärme nicht wieder im System genutzt werden kann (K4b, vgl. Abb. A.3). Für diese Variante ist außerdem ein zusätzliches Gebläse für die Luftdosierung erforderlich.

5. Alternative Abgasführung zur internen Wärmenutzung (K 5)

   Diese Variante besitzt im Vergleich mit allen bisherigen ATR-Konzepten eine veränderte Abgasführung für Wärmeeinkopplung in WÜ 3 und den Verdampfer. Nach dem das Abgas aus dem katalytischen Nachbrenner die Kathodenluft auf 720°C erwärmt hat, wird die Restwärme für die Beheizung der Reformerluft und die Verdampfung auf 450 bzw. 300°C genutzt. Die Simulation hat ergeben, dass sich diese Konfiguration nur mit einem maximalen FU von 60% betreiben ließe, da bei höheren Brenngasumsätzen zu wenig Restwärme für die Beheizung zur Verfügung stehen würde. Die Vorheizung auf die geforderten Austrittstemperaturen der Luft und des Dampfes für den Reformer ist bei einem höheren FU nicht erreichbar. Die Tab. 5.2 verdeutlicht, dass dies mit erheblichen Einbußen beim Systemwirkungsgrad verbunden ist. Das reduzierte FU erfordert weiterhin eine Senkung der Kondensationstemperatur von 61 auf 53°C, da das Abgas einen geringen Dampfanteil enthält. Die elektrische Leistungsaufnahme für das Zusatzgebläse fällt mit ca. 50 W verhältnismäßig gering aus.

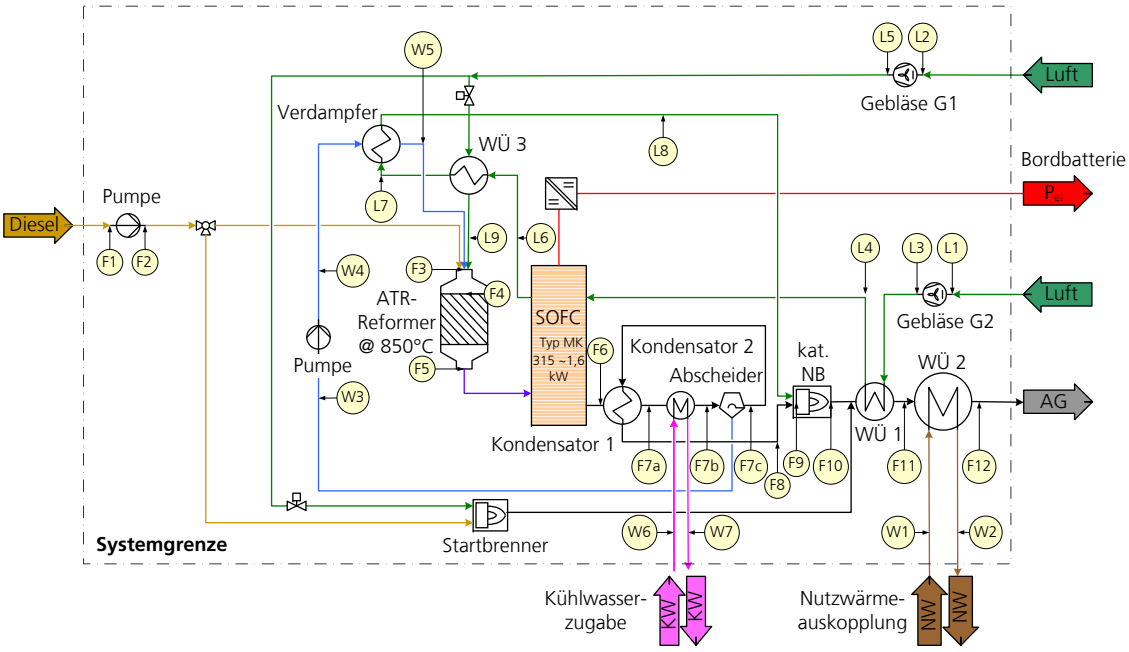

Abbildung 5.3: APU-Variante K4a mit ATR und zweistufiger Anodenabgaskondensation, Prozesswasserrückführung und katalytischer Nachverbrennung.

5.1.2 Variantenvergleich und Bewertung

Vor Auswahl eines Reformierungsverfahrens wurde mit dem Reformer-Modell die thermodynamische Rußbildungsgrenze für beide Verfahren bestimmt. Im Falle des CPOx-Verfahrens wird schon bei 800°C und einer Luftzahl von λ_{POx}=0,34 thermodynamisch Ruß gebildet. Dementsprechend wird mit einem Sicherheitsabstand eine Luftzahl von 0,36 gewählt. Durch die Wasserdosierung beim ATR können geringere Luftzahlen realisiert werden. Hier liegt trotz geringerer Temperaturen von 750°C die minimale Luftzahl bei 0,32. Wie erwartet zeigt sich im Vergleich der Konzepte, dass das ATR-Verfahren dem CPOx-Verfahren hinsichtlich der Effizienz überlegen ist. Bei vergleichbaren Prozessbedingungen führt eine geringere Luftzahl beim ATR zu einem höherkalorischen Synthesegas und dadurch einem verbesserten Reformerwirkungsgrad. Wenn eine dauerhafte Wasserquelle verfügbar ist, ist das ATR dem CPOx-Verfahren aus den o.a. Aspekten vorzuziehen.

Die Evaluierung verschiedener Wasserquellen hat gezeigt, dass eine Kondensation aus dem Abgas aus thermodynamischer Sicht nicht sinnvoll erscheint. In diesem Fall müsste die Abgastemperatur bis auf 27°C gesenkt werden, wofür kein Kühlmedium zur Verfügung steht. Dagegen erscheint eine externe Wasserversorgung als Übergangslösung sinnvoll. Da der Prozesswasserbedarf mit 0,22 l/h noch überschaubar ausfällt, könnte das Wasser während der Lokbetankung aufgefüllt werden. Damit könnte auch eine aufwendige Wasserreinigung entfallen, welche bei den beiden autarken Konzepten erforderlich und kostenintensiv wäre. Für autarke Systeme er-

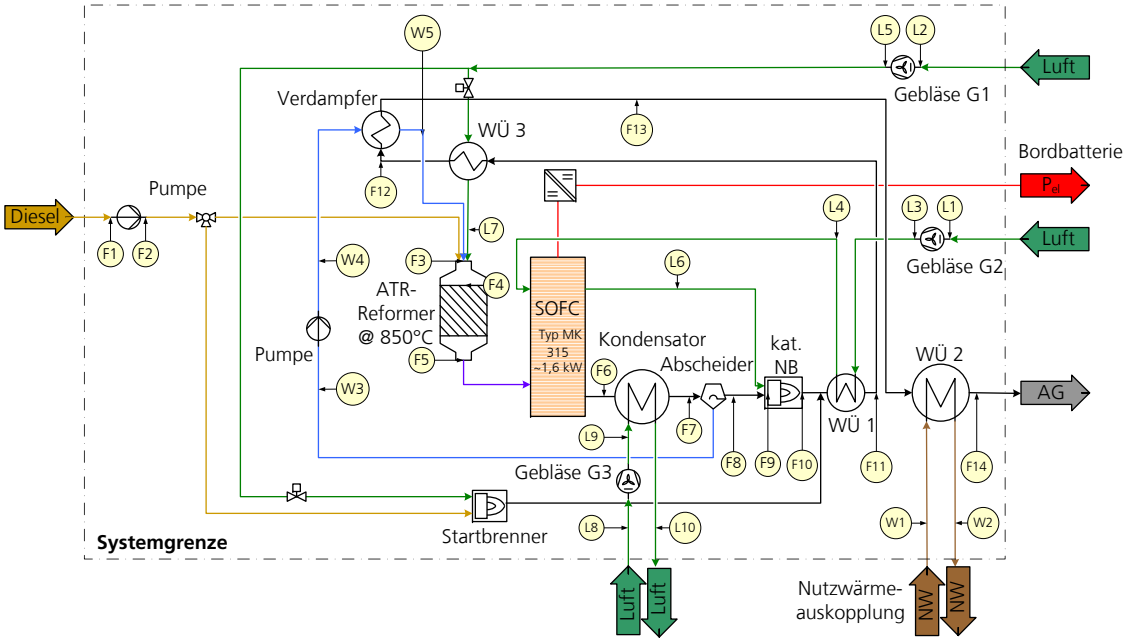

Abbildung 5.4: APU-Variante 5 - Grundsätzlich vergleichbar mit K4b, allerdings werden Verdampfer und WÜ 3 über das Abgas von WÜ 1 beheizt.

scheint im Vergleich alleine das Konzept K4a mit der Anodenrestgaskondensation über Kühlwasser tragbar, denn bei K4b reduziert die Kühlung über Umgebungsluft den thermischen Wirkungsgrad durch die ungenutzte Kondensationwärme erheblich (vgl. Tab. 5.2). Die zweistufige Kondensation erhöht allerdings auch den Druckverlust und damit die parasitären Verluste, respektive die Leistungsaufnahme der Hilfsaggregate. Außerdem weist das Konzept K4a den höchsten Wärmenutzungs- und auch Gesamtwirkungsgrad dieses Variantenvergleiches auf.

Der Betriebsparameter der elektrochemischen Brenngasausnutzung hat erhebliche Auswirkungen auf den elektrischen Wirkungsgrad des Stacks und folglich auch auf das System. Wenn möglich wurden daher alle Prozesssimulationen für ein FU von 80% berechnet. Aus diesem Grund sind auch alle Varianten bis auf K5 nahezu identisch in ihrem Stackwirkungsgraden (η_{FC}) von 42%. Bei Konzept 5 reduziert das geringere FU von nur 60% den Systemwirkungsgrad um fast 5%. Daraus lässt sich ableiten, dass insbesondere Geräte die bevorzugt für die Stromerzeugung eingesetzt werden, beim bestmöglichen FU betrieben werden sollten (z.B. eine Batterie-Lade-Einheit).

Die Konzepte 2a/b unterscheiden sich anhand ihres jeweiligen Nachbrennertyps. Die stationäre Prozesssimulation bei einem FU von 80% prognostiziert einen elektrischen Systemwirkungsgrad von 30,3% für das katalytische (K2a) bzw. 30,6% für das Freiflammenbrenner-Konzept (K2b). Die Verbesserung ist auf einen geringeren Leistungsbedarf des Gebläses 1 beim katalytischen NB-Konzept zurückzuführen. Weil der Effizienzgewinn relativ gering ausfällt, wären für eine belastbare Einsat-

Tabelle 5.2: Wirkungsgrade des Variantenvergleiches für das Batterie-Lade-Gerät.

Typ	**Prozessführung**	**Prozess- und System-WG [%]**					
		η_{Ref}	η_{FC}	η_{BoP}	η_{Sys}	η_{th}	η_{tot}
K1	CPOx, fr. NB	81,7	42,8	80,4	28,1	47,7	75,8
K2a	ATR, ext. H_2O; fr.NB	88,1	42,3	81,2	30,3	42,4	72,7
K2b	ATR, ext. H_2O; kat.NB	88,1	42,3	82,1	30,6	42,5	73,1
K3	ATR, AG-Kond. mit KW	88,1	42,3	82,1	30,3	47,7	77,9
K4a	ATR, An.-Kond. mit KW	88,1	42,0	78,0	28,9	49,0	77,9
K4b	ATR, An.-Kond. mit Kühlluft	88,1	42,4	78,5	29,3	24,6	53,9
K5	wie V4b, geä. Abgasführung	88,1	34,8	82,8	25,4	32,6	58,0

zentscheidung weitere Bewertungskriterien, wie beispielweise die Kosten der beiden NB-Typen, hinzuzuziehen.

In Konzept K5 wurde ein alternatives Konzept der internen Abwärmenutzung bewertet. Die Einschränkungen hinsichtlich des FUs im Stack und die einhergehende Reduzierung der Grädigkeiten in den Wärmeübertragern zeigen, dass diese Variante keine Verbesserung gegenüber den bisherigen Konzepten darstellt.

In Summe schneidet Konzept K4a am besten ab und wurde für die weitere Systementwicklung im Projektverlauf ausgewählt.

5.2 Konzeption eines hocheffizienten Systems mit Abwärmenutzung

Im Bereich der stationären Energieversorgung der Leistungsklasse 5-50 kW_{el} können SOFC-Systeme eine potentielle Konkurrenz zu kommerziellen Blockheizkraftwerken (BHKW) darstellen. Insbesondere im Vergleich mit konventionellen BHKW-Technologien, wie Diesel-, Otto- oder Stirlingmotoren, haben SOFC-Systeme das Potential die Stromkennzahl zu verdoppeln bzw. sogar zu verdreifachen. Entsprechend geringer wird in diesem Fall auch der Nutzwärmeanteil der Anlage, was einer besseren Gesamtauslastung, der elektrischen Jahresvolllaststundenzahl, zuträglich ist und dementsprechend die Wirtschaftlichkeit verbessert.

Damit die Anlage eine wettbewerbsfähige Stromkennzahl erreicht, wird unter Verwendung einer ausgereiften und bereits erprobten Systemperipherie (Gasaufbereitung, Nachbrenner, elektrische Steuerung und Regelung) ein elektrischer Nettowirkungsgrad $\eta_{\mathrm{el}} > 50\%$ bei einem KWK-Gesamtwirkungsgrad $\eta_{\mathrm{tot}} > 80\%$ angestrebt. Im Kontext dieser Randbedingungen besteht die Zielstellung der Systementwicklung ein geeignetes Prozesskonzept für ein stromgeführtes SOFC-System mit $5\,\mathrm{kW_{el}}$ Nettoleistung auf Basis der IKTS-Stacktechnologie zu identifizieren und zu analy-

Tabelle 5.3: Brennstoffe, Verfahren und Betriebsvorgaben der Reformierung.

	Erdgas	Biogas	LPG	Ethanol
Dampfreformierung (SR)	500 - 600°C	500 - 600°C	600 - 650°C	500 - 550°C
Autoth. Reformierung (ATR)	650 - 750°C	650°C	700 - 750°C	-
kat. part. Oxidation (CPOx)	750 - 800°C	750 - 800°C	875°C	-

sieren. Diese Aufgabe umfasst, neben der Suche nach einem bestmöglichen Konzept, auch die Fragen nach dessen optimalen Betriebseinstellungen, um ein hocheffizientes Systemkonzept zu entwerfen.

5.2.1 Beschreibung der Systemkonzepte

Zur Untersuchung dieser umfangreichen Zielvorgabe stehen mehrere Systemkonzepte mit unterschiedlichen Prozessstrukturen zur Verfügung. In Abbildung 5.5 sind alle evaluierten Varianten des SOFC-KWK-Systems in Form einer Superstruktur dargestellt. Es wird deutlich, dass sich die Konzepte hauptsächlich anhand ihrer Brenngasaufbereitung unterscheiden. Nach der Entschwefelung und Reformierung wird das Synthesegas im Brennstoffzellenstapel verstromt. Dieser ist als Stackmodul mit vier 40 Ebenen Stacks aus 10Sc1CeSZ-MEAs und CFY[1] Interkonnektoren aufgebaut, der Stacktechnologie mit einem hohen elektrischen Wirkungsgrad. Im Prinzip bildet das Stackmodul die gleichbleibende Basiskonfiguration, an welche jeweils verschiedene Komponenten und Verfahren der Gaskonditionierung angeschlossen werden.

Je nach Standortwahl stehen verschiedene kohlenwasserstoffbasierte Gas- und Flüssigkraftstoffe zur Brennstoffversorgung des Systems zur Verfügung. Analysiert wurden sowohl die fossilen Energieträger Erdgas und Flüssiggas, als auch Biogas bzw. Bio-Ethanol als regenerative Brennstoffe. Als Reformierungsverfahren für die Brennstoffe können im Prinzip alle eingeführten Synthesegasprozesse nach einer erforderlichen Entschwefelung eingesetzt werden. Tabelle 5.3 fasst die Betriebsbedingungen und Brennstoffe der Gaskonditionierung zusammen, welche nachfolgend für die Prozessanalyse ausgewählt wurden. Die Temperaturniveaus entsprechen dem aktuellen Stand der Technik des jeweiligen Verfahrens.

Die Gesamtheit der Varianten kann im Prinzip in drei Prozessstrukturen zusammengefasst werden, welche sich untereinander über ihre Reformierungsverfahren unterscheiden. Im Allgemeinen bestand bei der Synthese der Strukturen das Ziel möglichst viel Prozesswärme intern wieder zu verwerten, da diese Maßnahme in vorherigen Prozessanalysen bereits zu einer Verbesserung des Systemwirkungsgrades geführt hatte. So wird bei der Dampf- und der autothermen Reformierung die Wärme aus dem Abgas für die Reaktorbeheizung wieder genutzt. Beispielsweise

[1] Cr(>90%)-Fe(>5%)-Legierung des Interkonnektors mit Y_2O_3 entwickelt von Plansee SE.

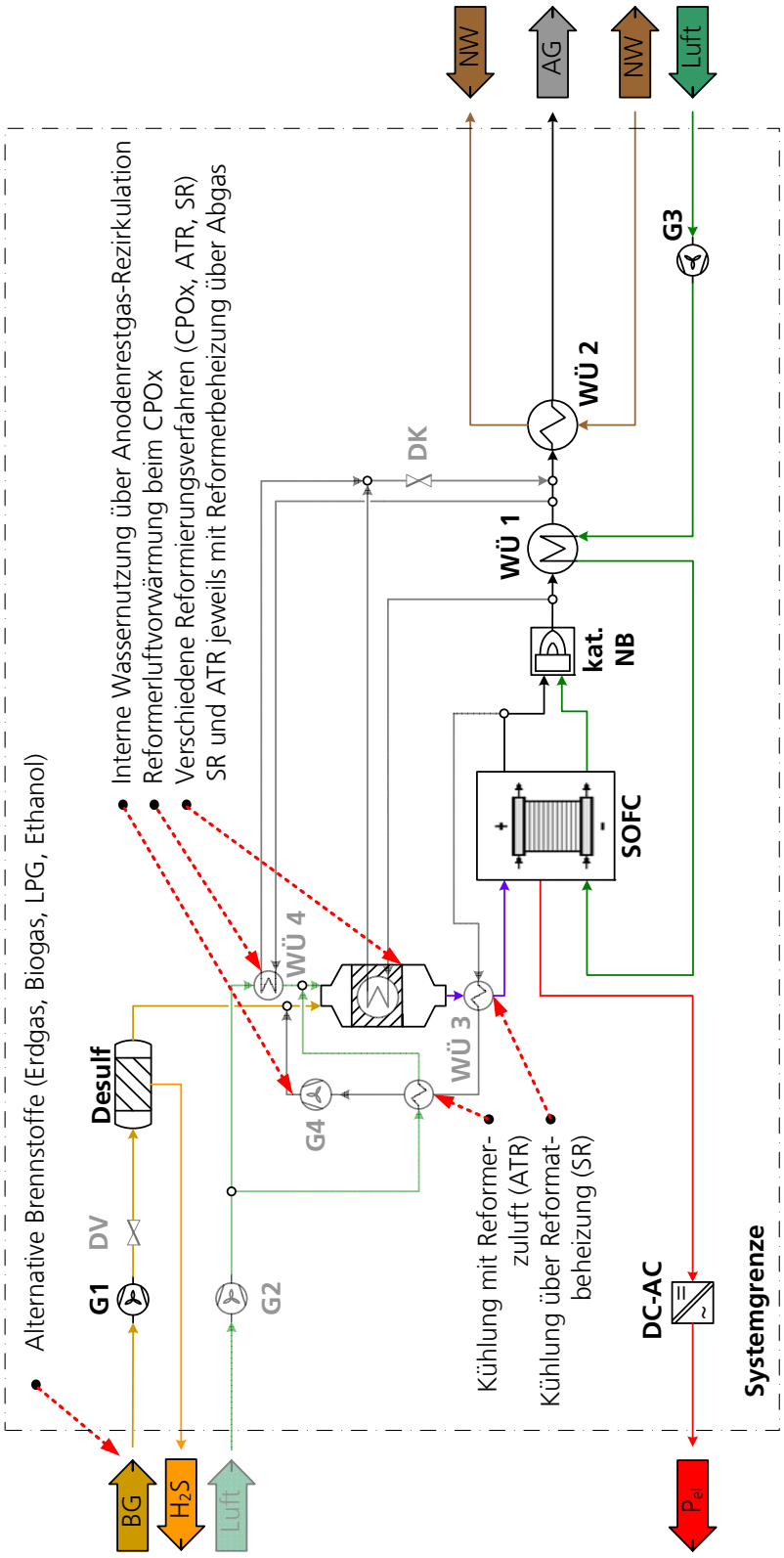

Abbildung 5.5: Superstruktur-Darstellung aller relevanten Konzepte für das SOFC-KWK-Systems. Alternative Prozessstrukturen sind transparent dargestellt bzw. auch im Anhang A.7.2 zu finden.

wird auch die Reformerluft vorgewärmt, um den Anteil der partiellen Oxidation zu senken und die Effizienz der Reformierung zu erhöhen.

Genau wie im vorherigen Fallbeispiel, soll auch mit der KWK-Anlage ein wasserautarker Systembetrieb realisiert werden. Allerdings kann hier ein hochtemperaturfähiges Rezirkulationsgebläse eingesetzt werden, welches der Projektpartner AVL speziell für Brennstoffzellenanwendungen entwickelt hat. Damit wird es möglich, einen Teil des Anodenrestgases abzuleiten und vor dem Reformer mit den Edukten zu vermischen, um so auf die aufwendige Wasseraufbereitungsperipherie zu verzichten. Allerdings ist das Rezirkulat vor Eintritt auf maximal 650-700°C abzukühlen, um einen Schaden an der Gebläselagerung zu vermeiden. Während beim SR-Konzept diese Abwärme für die Reformatbeheizung verwendet wird, erfolgt beim AT-Verfahren eine Vorwärmung der Reformerluft. Für die trockene CPOx-Reformierung ist kein Prozesswasser nötig und die Vorwärmung der Reformerluft erfolgt im WÜ 4 über das Abgas.

Im Anodenrestgas ist neben Prozesswasserdampf auch Kohlendioxid enthalten. Beide Gase reduzieren, z.B. über das BOUDOUARD-GGW die Rußbildungsgefahr und vereinfachen damit den Reformierungsprozess. Dadurch wird bei BZ-Systemen mit Anodengasrezirkulation und AT-Reformer ein Betrieb bei sehr geringen Luftzahlen des Reformers λ_{Ref} möglich. Da dies der Gesamteffizienz zuträglich ist, wird bei den nachfolgenden Analysen angestrebt, die Luftzahl möglichst bis zur thermodynamischen Rußbildungsgrenze zu senken, um die elektrische Effizienz des Konzeptes zu maximieren.

Die Beheizung des Reformers im endothermen SR- bzw. AT-Betrieb wird über eine Drosselklappe im Bypass des Kathodenluftvorwärmers geregelt. Dies ist machbar, wenn der Druckverlust über den Luftvorwärmer höher ist, wie im Bypass. Mit dieser Auskopplung des NB-Abgases bei >850°C kann auch der AT-Reformer mit höherem Temperaturniveau noch beheizt werden, bevor das Abgas wieder mit dem Hauptstrom gemischt wird.

Außerdem wird durch den Einsatz eines Rezirkulationsgebläses die Brenngasausnutzung des BZ-Systems gesteigert. Da neben Prozesswasser auch Wasserstoff rezirkuliert wird, gelangt dieser wieder in den Stack und kann verstromt werden. Die Brenngasausnutzung des Systems (Gl. (4.50)) beschreibt diesen Effekt.

Bei allen Konzepten werden die brennbaren Restgase in einem katalytischen Nachbrenner mit Kathodenabluft oxidiert und so thermisch für die Luftvorwärmung im WÜ 1 nutzbar gemacht. Wie dargestellt, passt das Temperaturniveau des Abgases gut zum endothermen Dampfreformer, um die Reaktionswärme effizient einzukoppeln. Erst wenn prozessintern keine Abwärme mehr genutzt werden kann, wird im WÜ 2 unter Abkühlung des Gasstromes auf 70°C die Wärmeenergie als Nutzwärme an einen Kühlwasserstrom übertragen.

Tabelle 5.4: Übersicht der Prozessparameter für das KWK-System mit $5\,kW_{el}$.

Stack		**Werte**
Stack-Technologie	4 x Typ Mk 351	max. 4 x 1500 W
Zellgeometrie	je Stack	40 Zellen à $120cm^2$
nominale Betriebspannung	pro Zelle	ca. 650 - 750 mV
Brenngasumsatz		$70\% < FU < 80\%$
Betriebstemperatur	hom. FK-Temp.	T_{FC}=870°C
Gastemperaturen	Luft-Eintritt	T'_{Luft}=720°C
	Luft-Austrit	T''_{Luft}=870°C
	BG-Eintritt	$T'_{BG} > 750°C$
	BG-Austritt	T''_{BG}=870°C
Druckverluste	Anode	ca. 30 mbar
	Kathode	ca. 45 mbar
Reformierung		
Betriebstemperatur	CPOx, ATR, SR	vgl. Tab. 5.3
Edukte	SR-Wasser	$1{,}5 < S/C < 3{,}5$
	Luftmengen	$0{,}2 < \lambda_{Ref} < 0{,}35$
Luftvorwärmung	CPOx	max. 300°C
Druckverlust	Reaktor	ca. 15 mbar
Brennstoffzusammensetzung	Erdgas	$CH_4(96{,}2\%)$
		Reste an C_2H_6,C_3H_8, N_2
	Biogas	$CH_4(65\%), CO_2(35\%)$
	LPG	$C_3H_8(20\%), C_4H_{10}(80\%)$
	EtOH	$C_2H_5OH(95\%), H_2O(5\%)$
Hilfsaggragate		
Luftgebläse	isentroper-WG	η_{is}=60% Rezi 40%
	mechanischer-WG	η_{mech}=50%
Zulässige Betriebstemperatur	Rezi-Gebläse	max. 700°C
Wärmeübertrager	Druckverluste	5-25 mbar
	th. Verluste	η_{HEX}=98%
	min. Grädigkeit	WÜ 2=10K
	min. Grädigkeit	WÜ 3=25K
Reformerbeheizung	min. Grädigkeit	15K
DC-DC Wandler	Umspannungs-WG	η_{Inv}=95%
Wärmenutzung		
Nutzwärmeauskopplung	KW-Eintritt	T'_{KW}=60°C
	KW-Austritt	T''_{KW}=90°C
thermische Verluste	T_U=250°C	$500W_{Stack}$ + Komp.

5.2.2 Allgemeine Vergleichsgrundlage

Die Vielfalt der Systemkonzepte und unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten erfordert beim Variantenvergleich eine konsistente Vorgehensweise bei der manuellen Lösung der Prozesssimulation. In diesem Abschnitt wird dafür ein wissensbasierter, auf den Erfahrungen des Autors basierender iterativer Ansatz eingesetzt. Dies ist erforderlich, damit die Konzepte jeweils in ihrem besten Betriebspunkt miteinander verglichen sowie bewertet werden.

Ausgehend von der Kernkomponente des Stackmoduls wird der Lastwiderstand (R_{Last}) so gewählt, dass die Anlagen eine Nettoleistung von mindestens 5 kW erreichen. Je nach Güte des Synthesegases stellt sich eine mittlere Betriebsspannung zwischen 0,65 und 0,75V pro Zelle ein, die sich später im Wirkungsgrad des Stacks wiederspiegelt. Anschließend wird, unter Variation der Synthesegasmenge am Eintritt in den Stack, ein konstanter Brenngasumsatz von 80% eingeregelt. Im Falle einer Rezirkulierung des Anodenabgases sollte dabei das gesamte FU des Systems 90% nicht übersteigen. Damit bleibt ein Rest an chemischer Energie für die Nachverbrennung und Kathodenluftvorwärmung. Die Betriebsbedingungen für die Reformierung werden über das S/C- bzw. das O/C-Verhältnis soweit angepasst, dass bei der vorgegebenen Reformertemperatur aus thermodynamischer Sicht keine Rußbildung stattfinden kann. Abschließend wird in bestimmter Reihenfolge die jeweilige Energiebilanz der Komponenten gelöst und darüber die Komponententemperatur ermittelt.

Abschließend erfolgt eine Verifizierung der Simulation anhand der Gesamtbilanzen für Masse und Energie. Dabei darf die Masse- bzw. die Energiebilanz maximal einen Fehler von $<$0,1% bzw. 2% des eingebrachten Brennstoffes aufweisen. Wenn außerdem die festgelegten Temperaturniveaus für die Wärmeübertragung eingehalten werden, kann der Betriebspunkt für den Variantenvergleich herangezogen werden.

5.2.3 Analyse und Bewertung der Prozessvarianten

Die zehn mittels Variantenvergleich evaluierten SOFC-Konzepte werden in den folgenden Darstellungen diskutiert. Anhand der primären Zielgröße, dem elektrischen Systemwirkungsgrad (η_{Sys}), sind diese jeweils auf der Abszisse in absteigender Reihenfolge aufgetragen. Obwohl zwischen den Konzepten kein direkt Zusammenhang besteht, sind die Punkte mit einer dünnen Linie derselben Farbe verbunden, um die systemtechnischen Effekte deutlicher zu zeigen. Die Wirkungsgrade der wichtigsten Komponenten und das System sind in Tabelle 5.5 für die Konzepte V1-V10 zusammengetragen.

Es zeigt sich, dass alleine das SR-Konzept mit Erdgas (V1) als Energieträger die Zielvorgabe eines elektrischen Systemwirkungsgrades von über 50% erreichen kann. Damit die übrigen Konzepte auch die angestrebte Nettoleistung von 5 $\mathrm{kW_{el}}$ liefern

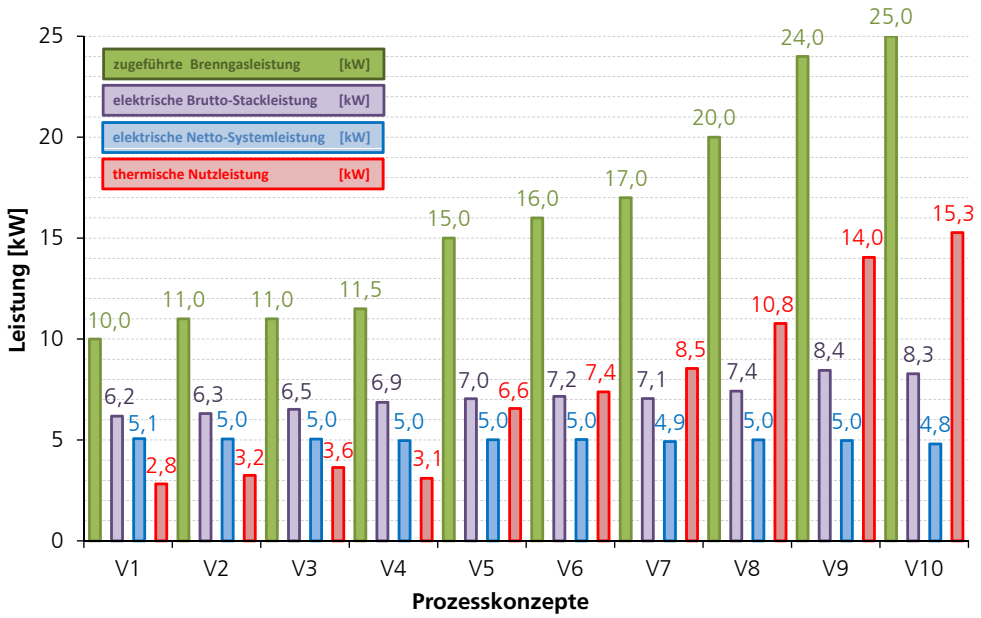

Abbildung 5.6: Vergleich der zugeführten Brenngasleistung ($\dot{H}_{\mathrm{BG}}$) mit den thermischen ($\dot{Q}_{\mathrm{us}}$) und elektrischen Nutzleistungen ($P_{\mathrm{el,Sys}}$) der Konzepte.

können, muss teilweise deutlich mehr Brennstoffleistung zugeführt werden. Zwar steigt mit der Erhöhung der Brenngasleistung auch die in Abb. 5.6 dargestellte elektrische Bruttoleistung des SOFC-Moduls, da sich aber gleichzeitig der Leistungsbedarf der parasitären Hilfsaggregate (Gebläse und DC/AC-Wandler) erhöht, bleibt die Nettoleistung des Systems nahezu konstant. Dies führt zu einer Reduzierung des elektrischen Systemwirkungsgrades auf minimal 19,2% für das Konzept V10 der CPOx-Reformierung eines Biogasgemisches.

Während der elektrische Systemwirkungsgrad halbiert wird, verdoppelt sich der thermische Nutzungsgrad η_{th}, da mehr Abwärme aus dem Abgas genutzt wird. So können beim effizientesten Konzept V1 (vgl. Tab.5.5) nur 28% der chemischen Brenngasleistung thermisch genutzt werden, wogegen beim Konzept V10 mehr als 61% respektive 15,5 kW ausgekoppelt werden. Das entspricht der 5,5-fachen Wärmeleistung des Konzeptes V1. Hier tritt allerdings auch der Fall ein, dass die elektrische Zielvorgabe von 5 kW für diese Konfiguration nicht mehr erreicht wird.

Der starke Einfluss des Reformierungsverfahrens auf die elektrische Effizienz wird schon aus der Gruppierung der Abszisse deutlich. Generell bietet das Dampfreformierungsverfahren das meiste Potential für einen hohen elektrischen Systemwirkungsgrad. Hier wird bei allen Brennstoffen mehr als 43% der chemischen Leistung in elektrische Nutzleistung gewandelt. Wird, wie beim autothermen oder beim trockenen Reformierungsverfahren, Sauerstoff für die partielle Oxidation verwendet, reduziert sich der elektrische Wirkungsgrad im Vergleich mit den SR-Verfahren jeweils um 1/3 auf minimal 29%. Wenn zusätzlich beim trockenen CPOx-Verfahren keine Prozess-

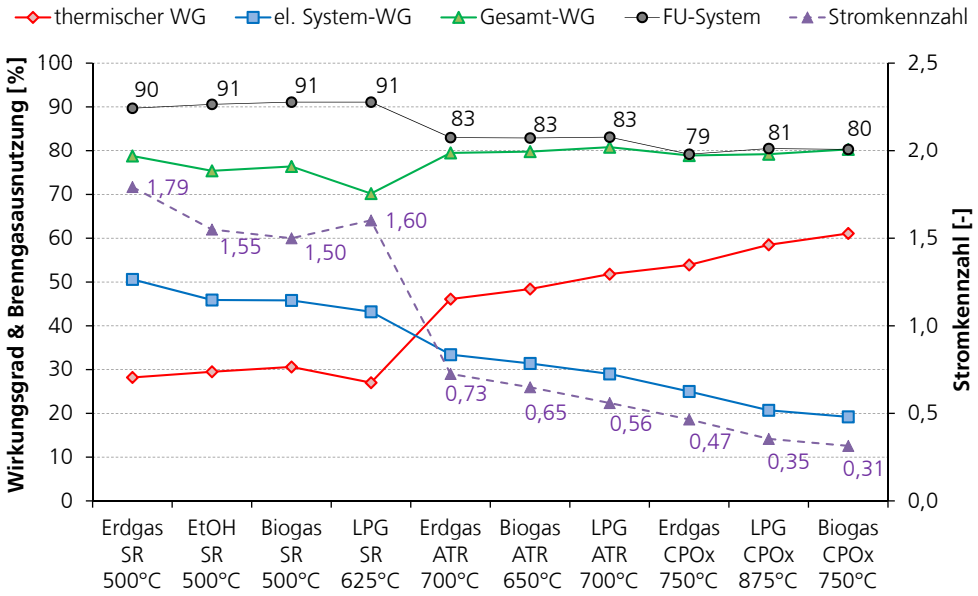

Abbildung 5.7: Bewertung der ausgewählten Konzepte über ihre Systemwirkungsgrade ($\eta_{\mathrm{Sys}}, \eta_{\mathrm{th}}, \eta_{\mathrm{tot}}$), die Brenngasausnutzung (FU) und die Stromkennzahl σ.

wärme für die Reformierung genutzt wird, vermindert sich der Systemwirkungsgrad noch einmal um ca. 1/4. Anscheinend hat auch die Reformierungstemperatur einen starken Einfluss auf die elektrische Systemeffizienz. Auf diese Auswirkungen und die der Betriebsbedingungen wird anschließend detaillierter eingegangen. Allgemein wird mit dem Erdgasgemisch bei allen Reformierungsverfahren der jeweils beste elektrische Systemwirkungsgrad erzielt.

Abbildung 5.7 vergleicht die Wirkungsgrade der verschiedenen Konzepte und deren Stromkennzahlen für die KWK-Bewertung. Es fällt auf, dass der Gesamtwirkungsgrad (η_{tot}) nahezu konstant 80% der zugeführten Brenngasleistung entspricht. Nur bei der Dampfreformierung fallen das Ethanol bzw. das Flüssiggas mit 75,4 und 70,2% aus diesem Rahmen. Auch im Vergleich der Stromkennzahlen schneidet Konzept V1 mit σ=1,79 am besten ab und spiegelt damit die Tendenz des Systemwirkungsgrades wieder. Als Benchmark wird der kommerziell erhältliche DACHS[2]-BHKW der Firma SENERTEC herangezogen. Im Vergleich erreicht das SOFC-Konzept V1 eine vierfach höhere Stromkennzahl. Da die thermische Leistung oft limitierend für die Einsatzdauer von KWK-Systemen und auch an die KWK-Förderung gekoppelt ist, kann das SOFC-Konzept auch in warmen Jahreszeiten hohe Betriebszeiten erreichen.

Abbildung 5.7 zeigt auch die Auswirkungen der Anodengasrezirkulation auf die elektrochemische Brenngasausnutzung als schwarze Kurve. Die trockenen Konzepte V8 - V10 ohne Rezirkulation erreichen eine Brenngasumsatz entsprechend den Ein-

[2]**Techn. Daten:** $\dot{H}_{\mathrm{BG}}$=20,5 kW, $P_{\mathrm{el,Sys}}$=5,5 kW, $\dot{Q}_{\mathrm{us}}$=12,5 kW, η_{Sys}=27%, η_{th}=61%, σ=0,44

Tabelle 5.5: Vergleich und Bewertung der zehn Konzepte des SOFC-KWK-Systems.

Typ	**Brennstoff**	**Reformierung / Temperatur**	**Prozess- und System-WG [%]**					
			η_{Ref}	η_{FC}	η_{BoP}	η_{Sys}	η_{th}	η_{tot}
V1	Erdgas	SR / 500°C	124,2	49,8	81,9	50,6	28,2	78,8
V2	EtOH	SR / 500°C	118,3	48,5	80,0	45,9	29,5	75,4
V3	Biogas	SR / 500°C	128,4	46,2	77,3	45,8	30,6	76,4
V4	LPG	SR / 625°C	138,1	43,2	72,4	43,2	27,0	70,2
V5	Erdgas	ATR / 700°C	103,9	45,2	71,1	33,4	46,1	79,5
V6	Biogas	ATR / 650°C	103,2	43,4	70,1	31,4	48,4	79,8
V7	LPG	ATR / 700°C	94,5	43,9	69,9	29,0	51,8	80,8
V8	Erdgas	CPOx / 750°C	88,7	41,8	67,5	25,0	53,9	78,9
V9	LPG	CPOx / 875°C	86,4	40,7	58,9	20,7	58,5	79,2
V10	Biogas	CPOx / 750°C	85,8	38,6	58,0	19,2	61,1	80,3

stellungen am Stack mit einem FU von 80%. Dagegen steigt beim ATR bzw. dem SR durch die Rezirkulation der brennbaren Anodenrestgase das FU des Systems auf 83 bzw. mehr als 90% des durch den Reformer bereitgestellten Synthesegases an, obwohl am Stack jeweils nur 80% der Edukte umgesetzt werden. Diese Steigerung des Brenngasumsatzes trägt erheblich zur Verbesserung der elektrischen Effizienz bei, reduziert allerdings gleichzeitig die verfügbare Nutzwärme der KWK-Anlage.

Analyse der Hauptkomponenten

Entsprechend der Definition im vorherigen Abschnitt ist der Systemwirkungsgrad auch als Produkt aus Reformer-, Stack- und BoP-Effizienz darstellbar. Darüber wird eine Analyse der wichtigen Teilkomponenten möglich. Mit Ausnahme des Reformerwirkungsgrades bei Konzept V3 und V4 nimmt die Effizienz für die Teilkomponenten des Stacks und der Hilfsaggregate in Abb. 5.8 ebenso wie der elektrische Systemwirkungsgrad stetig ab. Um diese Effekte zu studieren, werden die Teilkomponenten nun einzeln analysiert.

Reformerierung: In Abb. 5.9 sind die Betriebsbedingungen der Reformierung und deren Komponentenwirkungsgrade für die Konzepte aufgezeigt. Dort zeigt sich, dass der Peak der LPG-Dampfreformierung durch den Wärmeeintrag der Reaktorbeheizung erklärt werden kann, welcher als rote Kurve dargestellt wird. Das Gleichgewicht der endothermen Dampfreformierung Gl.(II) verschiebt sich bei 500°C zur Seite der Edukte, dementsprechend enthält das Synthesegas im Vergleich zu Konzept V4 mit 625°C mehr als die doppelte Menge an Methan (vgl. Abb. 5.11). Die Reformertemperatur für Flüssiggas musste angehoben werden, damit ein rußfreier Betrieb möglich ist, da eine Erhöhung der S/C-Zahl über die Rezirkulationsrate

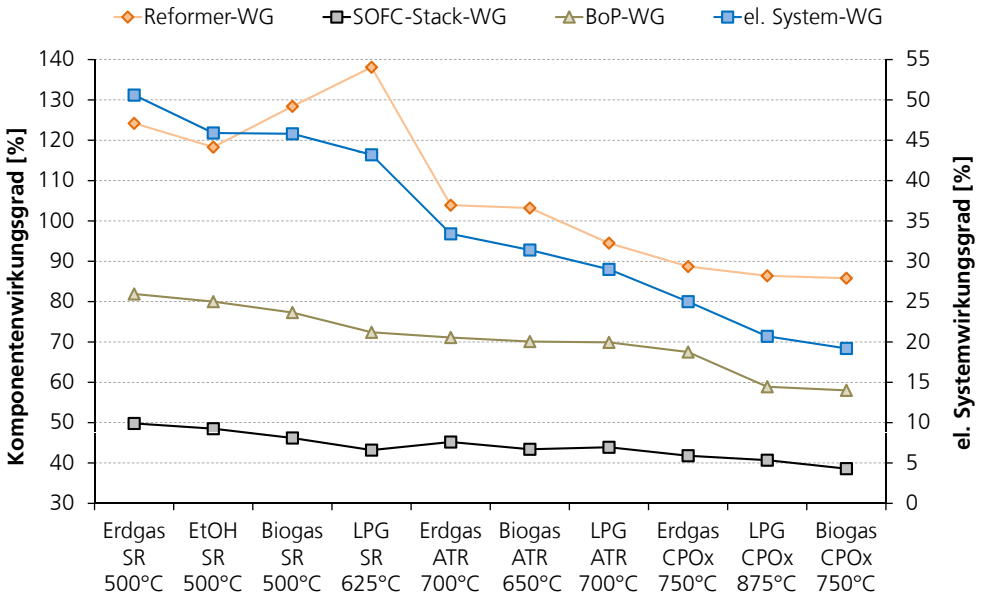

Abbildung 5.8: Analyse der Komponenteneffizienz hinsichtlich ihrer Auswirkung auf den elektrischen Systemwirkungsgrad entsprechend Gl.(4.38).

durch das FU des Systems begrenzt war. Wird mit steigenden GGW-Temperaturen mehr Methan reformiert, steigt gleichzeitig der Wärmebedarf für diese endotherme Teilreaktion. Das Methan im Synthesegas wird später intern reformiert und kühlt darüber das Stackmodul, mit positiven Auswirkungen auf den Leistungsbedarf der

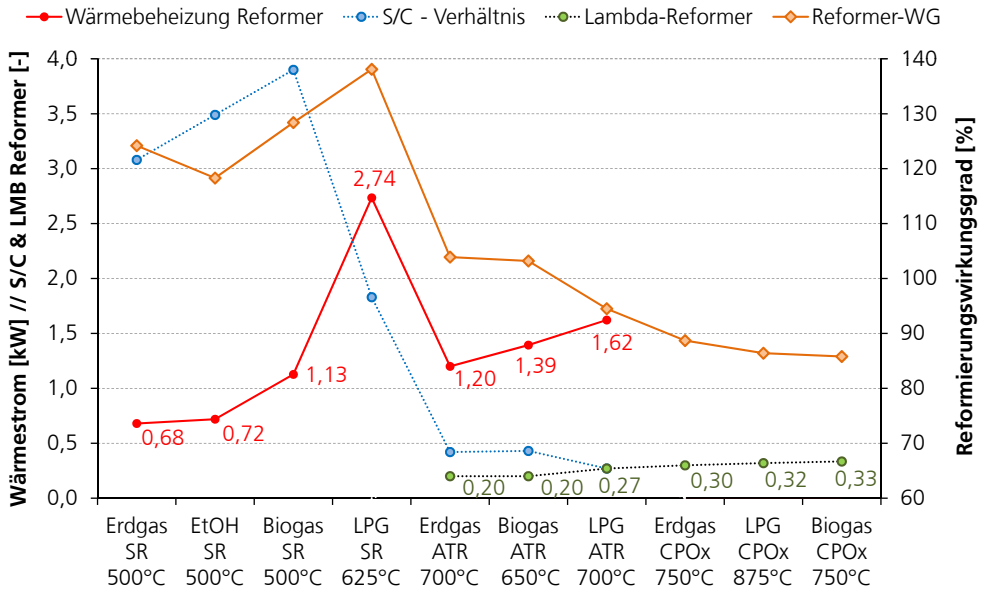

Abbildung 5.9: Auswirkungen der unterschiedlichen Betriebsbedingungen des Reformers (S/C- bzw. λ_{Ref}-Zahl, $\dot{Q}_{\mathrm{Ref}}$) auf die Effizienz der Synthesegaserzeugung.

BoP-Komponenten. Da die Definition des Reformerwirkungsgrades (4.39) aus der Energiebilanz abgeleitet wurde, kann der Austrittsenthalpiestrom durch den Wärmeeintrag eine höhere Leistung als der Eintrittsstrom erreichen. Allerdings sind bei der Reformerbeheizung auch Grenzen gesetzt, da dem System noch genügend Wärme zur Vorwärmung der Kathodenluft im WÜ 1 zur Verfügung stehen muss. So hat sich gezeigt, dass der Wärmebedarf einer Dampfreformierung bei Temperaturen oberhalb von 700°C nicht mehr über die Abgaswärme versorgt werden könnte.

Kommt die partielle Oxidationsreaktion zur Anwendung reduziert sich der chemische Energieinhalt des Synthesegases. Zwar kann über das Prozesswasser im Rezirkulat die Reformerluftmenge beim ATR im Vergleich zum CPOx-Verfahren nochmals um ca. 1/3 gesenkt werden, trotzdem entstehen Totaloxidationsverluste durch den Luftsauerstoff, die sich später im Stack nicht mehr elektrochemisch nutzen lassen.

Insgesamt hat sich gezeigt, dass ein Niedertemperatur-Dampfreformer die beste Option für eine effiziente Synthesegaserzeugung darstellt. Die Konstruktion der Komponenten wird außerdem dadurch vereinfacht, dass bei geringen Temperaturen nur wenig Reaktionswärme in die Komponenten eingekopplet werden muss. Erforderlich ist allerdings ein zusätzlicher Wärmeübertrager (WÜ 3), um das Brenngas vor Eintritt in den Stack aufzuheizen.

SOFC-Stackmodul: Damit das SOFC-System eine Nettoleistung von $5\,\mathrm{kW_{el}}$ liefern kann, steigt in Abb. 5.6 mit sinkendem Systemwirkungsgrad die Bruttoleistung des Stackmoduls. In der Folge erhöht sich der Stackstrom, da aktive Zellfläche und Zellenanzahl bei allen Konzepten konstant sind. Dies führt zu einem Anstieg der ohmschen Verluste im Stackmodul und darüber zu einer Reduzierung der Stackeffizienz. Der konstante ohmsche Anteil der internen elektrischen Verluste ergibt sich aus den MEA-Parametern und wird über Gl. (4.20) berücksichtigt. Für die verschiedenen Varianten sind in Abb. 5.10 die unterschiedlichen Betriebsspannungen und Stromdichten desselben SOFC-Moduls für konzeptionell verschiedenen Betriebszustände dargestellt. Es wird deutlich, dass eine Verringerung der Stromdichte bei konstantem FU zu einer Verbesserung des Stackwirkungsgrades führt. Dieser Effekt wird später noch weiter vertieft.

Zur Analyse der Stackverluste wird auch die Synthesegaszusammensetzung herangezogen. Ein Nachteil der SR-Konzepte ist der relativ hohe Wasseranteil, da dieser entsprechend Gl.(4.25) zu einer Reduzierung der NERNST-Spannung führt. In der Regel sollte die Betriebsspannung einer SOFC aufgrund des Nickeloxidationspotentials nicht unter 700 mV Zellspannung sinken. Berücksichtigt man diese Limitierung erreichen SOFC-Module mit viel Wasser im Synthesegas geringere Stromdichten, als die trockenen Reformate der Konzepte V5-V10.

Obwohl bei den relativ trockenen Reformaten der CPOx-Konzepte die Ruhespannung steigt, muss die Betriebsspannung teilweise schon unter 0,7 V reduziert werden, um die erforderliche Nettoleistung der Anlage zu erreichen. Dieser Betrieb-

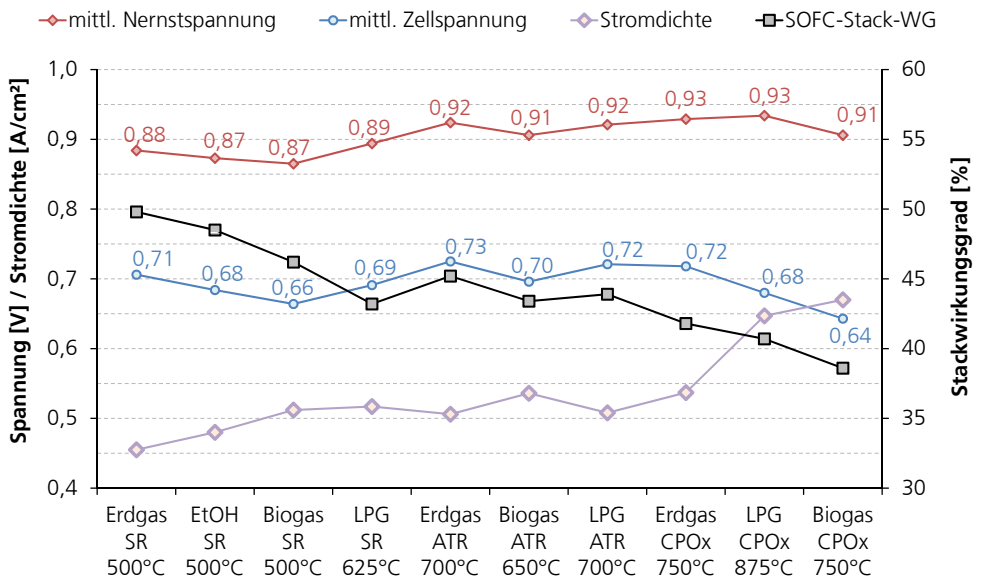

Abbildung 5.10: Betriebsbedingungen des Stack-Moduls im Systemvergleich. Die steigende Bruttoleistung erfordert eine Anpassung der Stromdichte. NERNST- und Zellspannung sind gemittelt und jeweils auf eine SOFC-Zelle bezogen.

spunkt würde die Degradationsmechanismen über die Nickel-Oxidation im Stack thermodynamisch verstärken und ist daher für den Dauerbetrieb nicht geeignet.

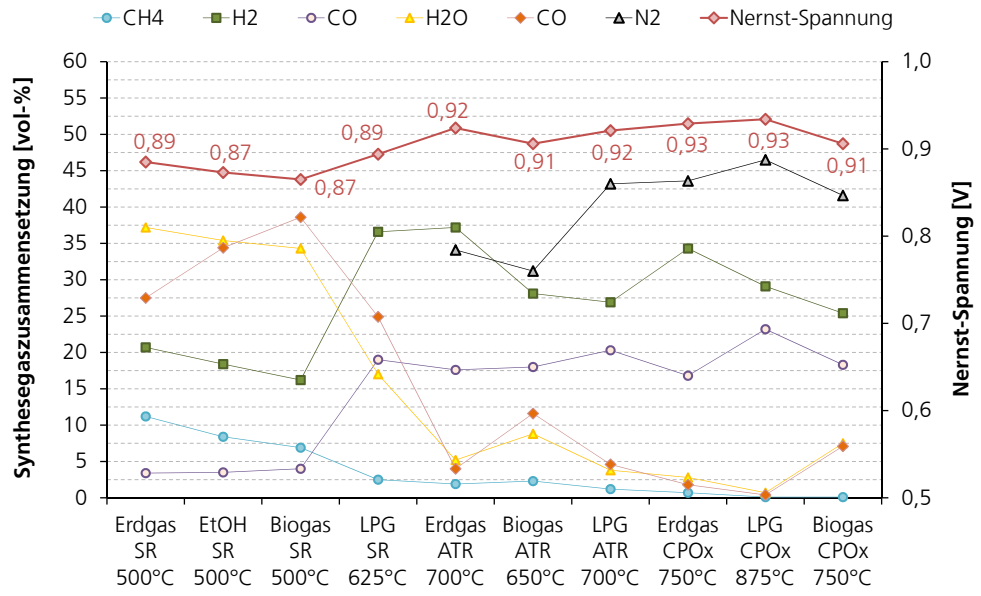

Abbildung 5.11: Zusammensetzung des Reformates am Eintritt in den Stack sowie die daraus resultierende NERNST-Spannung.

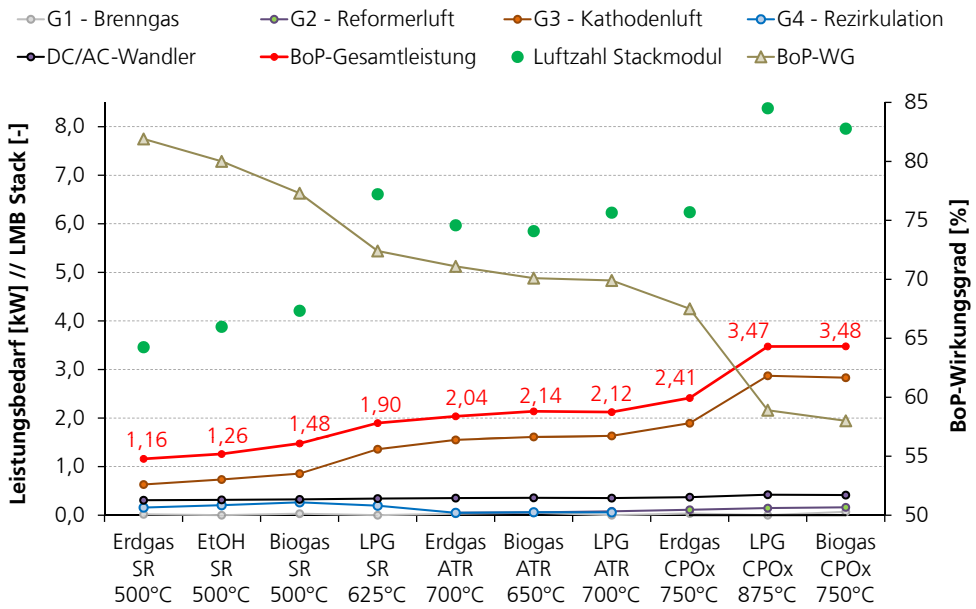

Abbildung 5.12: Leistungsbedarf für die BoP-Hilfsaggregate bestehend aus thermischen Wandlerverlusten, den Gebläsen für Brenngas und Luft sowie dem Rezirkulationsgebläse.

Hilfsaggregate: Der dritte Teilwirkungsgrad (η_{BoP}) beschreibt die Effizienz der Hilfsaggregate und damit den Anteil der elektrischen Verluste als Verhältnis zur Bruttoleistung des Stackmoduls Gl. (4.45). Einen erheblichen Einfluss auf die Maximierung des elektrischen Systemwirkungsgrades hat die parasitäre Verlustleistung durch die Hilfsaggregate. Abbildung 5.12 zeigt, dass diese elektrischen Leistungsverluste zwischen 18 und 42% der Bruttoleistung des Stacks variieren.

Insgesamt wird deutlich, dass der BoP-Wirkungsgrad sehr sensitiv auf den Leistungsbedarf von Gebläse 3 reagiert. Während für das Konzept V1 nur ca. 600 W für G1 benötigt werden steigt der Leistungsbedarf für die Konzepte V9 bzw. V10 bis um das Vierfache. Die Grafik stellt dar, dass bei dieser Steigerung die Verbraucher für die Anodenrezirkulation bzw. die Reformerluft kaum ins Gewicht fallen.

Der Grund des rapiden Leistungsanstieges von G3 ist die Zunahme des Kathodenluftstromes für die Kühlung des Stackmoduls, was auch die Luftzahl des SOFC-Moduls verdeutlicht. Da die SR-Konzepte V1-3 einen signifikanten Anteil Methan im Synthesegas belassen, wird die erforderliche interne Reaktionswärme direkt aus der Abwärme des Stackmoduls genutzt. Bei den übrigen Konzepten verringert sich der CH_4-Anteil bzw. die endotherme Reformierung und gleichzeitig steigt der elektrisch dissipierte Wärmeanteil im Stack durch die zunehmende Bruttoleistung. Um das Stackmodul bei vorgegebener Betriebstemperatur zu halten, wird der Volumenstrom der Kathodenluft mit dem Gebläse 1 angehoben. Konstruktive Gegebenheiten die sich auf den Druckverlust auswirken sind dabei noch nicht berücksichtigt.

Demzufolge wirkt sich die Zunahme des Luftvolumenstromes proportional auf die elektrische Leistungsaufnahme der Gebläse aus.

Ein kontinuierlicher Anstieg ist bei den Verlusten für die elektrische Wandlerstufe zu verzeichnen, da ein konstanter Verlust von 95% angenommen wurde. Ein Verhalten das in Verbindung mit dem steigenden Kühluftbedarf dazu führt, dass bei Konzept V10 die Netto-Zielleistung von 5 kW_{el} nicht mehr erreicht wird.

Betriebsoptimierung anhand von Parameterstudien

Die bisherigen Variantenvergleiche erfolgten jeweils in einem erfahrungsbasiert ausgewählten Betriebspunkt. Durch Versuch und Irrtum wurde iterativ der bestmögliche Betriebspunkt ermittelt. Dabei kann nicht garantiert werden, dass jeweils die optimalen Betriebseinstellungen der Konzepte - quasi das globale Optimum - gefunden wurde. Im Rahmen des Variantenvergleiches kann nun mittels aufwendiger Parameterstudien untersucht werden, inwiefern sich der elektrische Wirkungsgrad noch weiter steigern ließe. Als Basis dieser stichpunktartigen Analyse werden die zwei Erdgaskonzepte V1 und V5 mit SR- bzw. dem ATR-Verfahren ausgewählt.

Erweiterung der Zellfläche: Als wesentliche Ursache der elektrischen Verluste im Stack wurden bei der Diskussion vorab die ohmschen Verluste durch die hohen Stromdichten in der SOFC identifiziert. Es liegt daher nahe die verfügbare Stackflä-

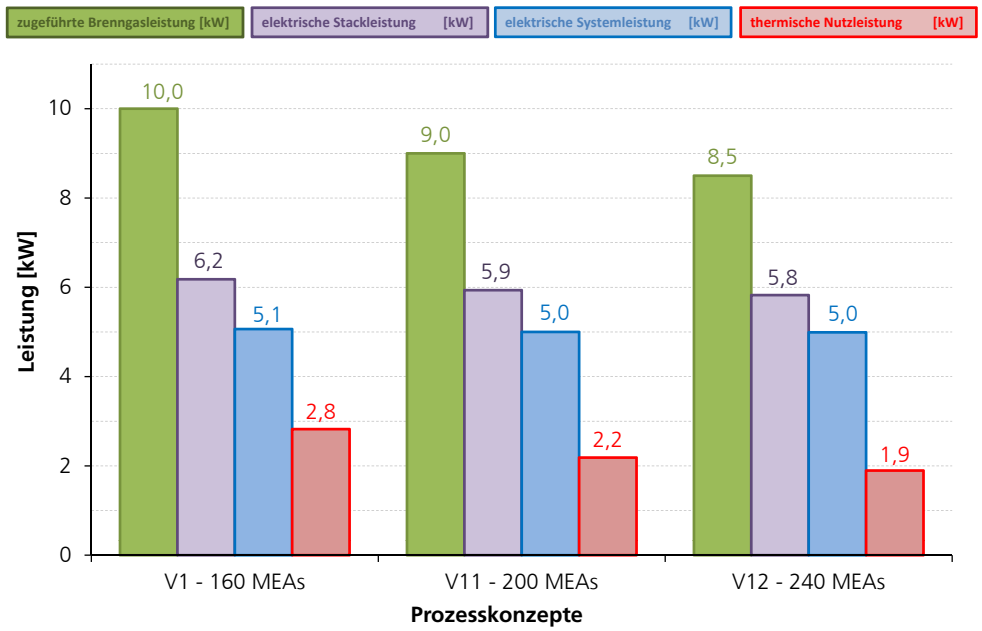

Abbildung 5.13: Elektrische und thermische Leistungen der beiden modifizierten SR-Konzepte (V11 und V12) im Vergleich mit dem Konzept V1. Als Parameter wird die Veränderung der Stackanzahl respektive der Zellfläche dargestellt.

che zu vergrößern, um das Stackmodul mit höherer Betriebsspannung zu betrieben. Demzufolge wurde die Zellenanzahl des Stackmoduls von vier Stacks Typ Mk 351 mit 160 MEAs auf fünf und sechs Stacks mit 200 (V11) bzw. 240 (V12) MEAs erweitert. Die resultierenden Effekte hinsichtlich der Performance geben die Abbildungen 5.13 und 5.14 wieder.

Es zeigt sich, dass der elektrische Systemwirkungsgrad mit dieser Maßnahme noch einmal deutlich gesteigert werden kann. Durch die verbesserte elektrochemische Effizienz und den reduzierten BoP-Bedarf kann die Brennstoffleistung bei gleicher elektrische Ausgangsleistung von 10 auf 8,5 kW gesenkt werden. Gleichzeitig reduziert sich die verfügbare Nutzwärme des Systems. Die Stromdichte des Stackmoduls sinkt auf 0,32 bzw. 0,26 A/cm^2, was die Zellspannung auf 756 bzw. 782 mV ansteigen lässt. Als Resultat der geringeren ohmschen Verluste erhöht sich der Wirkungsgrad des Stackmoduls auf 53,3 bzw. 55,2%. Die geringere Wärmeentwicklung im Stack wirkt sich wieder positiv auf dessen Kühlbedarf aus und vergrößert den BoP-Wirkungsgrad. In Summe ergibt sich eine stattliche Steigerung des Systemwirkungsgrades im Vergleich mit V1 von 8%.

Allerdings wird hierbei deutlich, dass eine Verbesserung der Effizienz mit zusätzlichen Kosten für das Stackmodul verbunden wäre. Die Frage wie viel zusätzlicher Kostenaufwand durch die gesteigerte Effizienz energiewirtschaftlich vertretbar ist, kann mit dieser Variantenanalyse nicht beantwortet werden. Dazu wäre eine individuelle Kostenrechnung der Konzepte nötig, die auch im Kapitel 7 erfolgt.

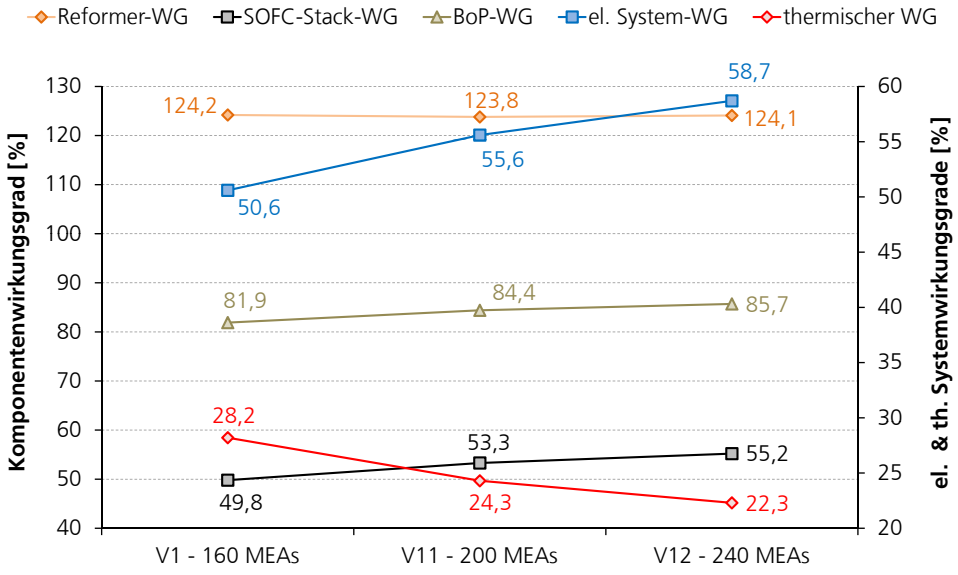

Abbildung 5.14: Einfluss der Stackanzahl bzw. der aktiven Zellfläche auf die System- und Komponentenwirkungsgrade.

Anodengasrezirkulation beim ATR-Konzept: Auch die Effekte einer veränderten Rezirkulationsrate auf den Gesamtprozess wurden über eine Parameterstudie ermittelt. Für den autothermen Reformierungsprozess wird ein Anteil Prozesswasser für die Reformierung benötigt. Da der Reformer der Konzepte V5-V7 zusätzlich beheizt wird, ist eine Variation der Rezirkulatmenge zwischen 20 bis 40% des Anodenabgases möglich. Abb. 5.15 zeigt die Auswirkungen auf den Reformierungs- und Gesamtprozess.

Durch das zusätzliche Wasser, erkennbar am zunehmenden S/C-Verhältnis, sinkt die thermodynamische Rußbildungsgrenze und die Reformer-Luftzahl λ_{Ref} von 0,2 kann deutlich reduziert werden. Damit erreicht der Reformerwirkungsgrad eine mit dem SR-Konzepte vergleichbare Effizienz von 127%. Dieser Effekt trägt wesentlich zur Verbesserung des elektrischen Systemwirkungsgrades von 33,4 auf 38,3% bei.

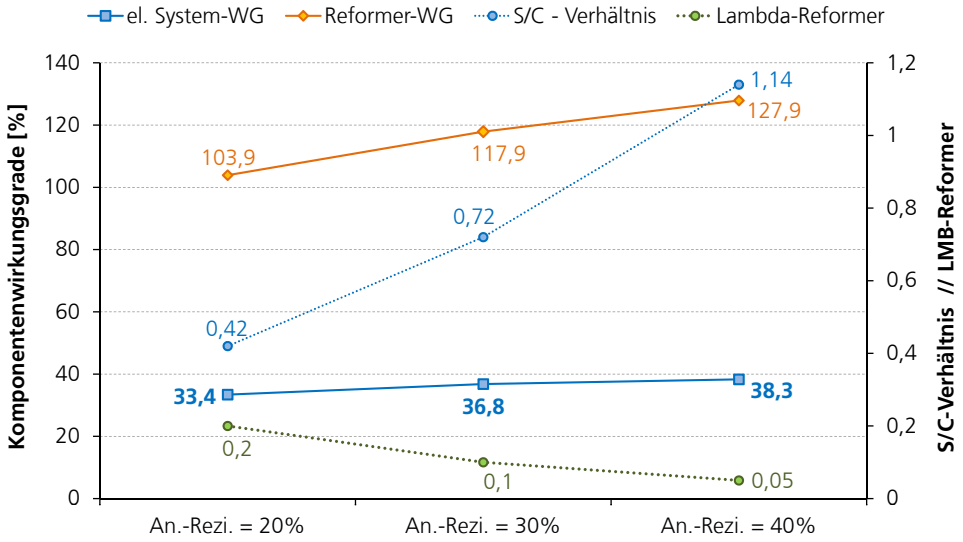

Abbildung 5.15: Auswirkungen einer Variation der Anodengasrezirkulationsrate zwischen 20 und 40% beim ATR-Konzept im Erdgasbetrieb.

An diesen ausgewählten Beispielen wird klar, dass über eine empirische Parameterstudie nicht zwingend die optimalen Betriebseinstellungen ermitteln werden. Die Gefahr eines lokalen Optimums ist durch die intensiven Wechselwirkungen im System immer gegeben. Damit wird der Ergebnis des Variantenvergleichs verschiedener Konzepte zumindest teilweis in Frage gestellt. Die kostensensitiven Parameter sollten in der Auslegungsphase ebenfalls schon berücksichtigt werden, um auch aus energiewirtschaftlicher Sicht ein geeignetes Konzept auszuwählen.

Zusammenfassung der Erkenntnisse

SOFC-Systeme auf Basis aktueller CFY-Stacktechnologie können elektrische Systemwirkungsgrade von 50 und Gesamtwirkungsgrade von bis zu 80% erreichen. Bei der Prozesskonzeption sollten folgende Aspekte Berücksichtigung finden.

1. Wesentliches Charakteristikum des effizientesten Konzeptes ist der beheizbare Niedertemperatur-Dampfreformer. Dieser endotherme Reaktor sollte bei Temperaturen zwischen 500 - 600°C betrieben werden, damit eine signifikante Menge an Methan für die interne Reformierung im Stackmodul zur Verfügung steht. Gleichzeitig ist bei diesem Temperaturen der Wärmebedarf des Reaktors relativ gering, was dessen Konstruktion und Betrieb vereinfacht. Die thermische Integration eines Dampfreformers mit höheren Temperaturen ist aufgrund des Wärmebedarfes technisch viel aufwendiger.

2. Um externe Wasserzuführungen zu vermeiden, sollte das Prozesswasser aus dem Anodenabgas rezirkuliert werden. Dann können Verdampfer und Wasseraufbereitung, wie sie z.B. für das Konzept des Batterieladers diskutiert wurden, entfallen. Außerdem kann mit einer Anodengasrezirkulation die elektrochemische Brenngasausnutzung gesteigert werden, ohne den Stack durch ein höheres FU zu schädigen. Auch bei der autothermen Reformierung kann die Rezirkulation von Prozesswasser die Prozessführung im Reaktor vereinfachen und effizienter gestalten.

3. Die Analyse der parasitären Hilfsaggregate zeigt, dass die Leistungsaufnahme des Gebläses zur Stackkühlung entscheidend zu den parasitären Verlusten beiträgt. Da über die endothermen Reformierungsreaktionen der SOFC-Stack zusätzlich gekühlt werden kann, hat die interne Reformierung indirekten Einfluss auf die Systemeffizienz. Mittels direkter oder indirekter Reformierung kann die elektrochemische Abwärme direkt am Reaktionsort genutzt und somit der Durchsatz des Gebläses gesenkt werden. Bei zukünftigen Stackmodulen sollte eine effektive Wärmeabführung, z.B. über die interne Reformierung oder eine optimierte Isolation, vorgesehen werden. Generell kann die Leistungsaufnahme der Gebläse durch eine Konstruktion mit geringen Druckverlusten im System gesenkt werden.

4. Wenn der interne Leistungsbedarf der Verbraucher sinkt, kann gleichzeitig die Bruttoleistung des Stackmoduls reduziert werden. Geringere Stromdichten reduzieren die ohmschen Verluste im Stack und steigern insgesamt die elektrische Systemeffizienz. Trockene Reformate können höhere Stromdichten erreichen, da die NERNST-Spannung im Vergleich mit Dampfreformaten höher ausfällt.

5.3 Weiterführende Anforderungen an die Prozessentwicklung

Am Beispiel der Konzeptstudien eines SOFC-basierten Akkuladers und eines hocheffizienten KWK-Systems konnten die verfügbaren Methoden und Simulationsmodelle für den Variantenvergleich vorgestellt werden. In beiden Fällen hat sich gezeigt, dass eine einheitliche Bewertung der verschiedenen Strukturvarianten sehr aufwendig und zeitintensiv, aber bei guter Prozesskenntnis trotzdem durchführbar ist. So konnte jeweils eine geeignete Prozessstruktur für den Anwendungsfall ausgewählt und hinsichtlich der energetischen Effekte analysiert werden.

Allerdings wurden bei dieser Parameteranalyse auch die Grenzen dieser empirischen Methodik deutlich, da ein globales Optimum, z.B. für die Konzepte mit autothermer Reformierung und Anodengasrezirkulierung, nicht nachweislich gefunden wurde. Die wechselseitigen Einflussgrößen wie Reformierungstemperatur, Eduktgaszusammensetzung oder die Rezirkulationsraten für Beheizung und Wasserrückführung haben unterschiedliche Auswirkungen auf das Systemverhalten und können mit unter dazu führen, dass ein thermisch stabiler Betriebspunkt nicht einstellbar ist. In der Folge müsste mit aufwendigen Parameteranalysen die Gesamtheit der Betriebsparameter manuell untersucht werden, um lokale Optima verlässlich auszuschließen. Die vorhandene gegenseitige Beeinflussung der Systemkomponenten erfordert eine Entflechtung der internen Abhängigkeiten oder Wechselwirkungen, um eine eindeutige Trennung für die Systemanalyse zu erreichen. Gerade für komplexe, interaktive Energiesysteme, wie die Brennstoffzelle, könnte eine solche Entflechtung der internen Abhängigkeiten den Variantenvergleich vereinfachen und die Parameteranalyse einheitlicher gestalten. Die Sensitivitätsanalyse des Prozessmodells bei Baratto et al. kann dieses Problem nur unzureichend lösen [BD05].

In der Literaturzusammenstellung wurde beschrieben, wie mit Hilfe numerischer Optimierungsverfahren ähnliche Problemstellungen gelöst werden konnten. Ein übergeordneter Optimierer sucht dabei nach einer bestimmten Methode den optimalen Betriebspunkt aus, so dass ein manueller Eingriff überflüssig wird. Entscheidend für diese Optimierung ist dabei die Genauigkeit des Prozessmodells. Die typische Herangehensweise bei der mathematischen Optimierung, mit der Vorgabe einer analytischen Zielfunktion mit Nebenbedingungen, weist allerdings für komplexe Brennstoffzellensysteme Defizite hinsichtlich der Modellgenauigkeit auf. In den nachfolgenden Abschnitten wird daher eine systemtechnische Optimierungsmethode vorgestellt, die als Zielfunktion die Ergebnisse der bewährten „Flow-Sheeting“ Prozesssimulation verwendet, und sich damit weiter von den bestehenden Ansätzen abgrenzt. Über eine matrizenbasierte Analyse der Prozessstruktur werden die internen Wechselwirkungen entflechtet und nach freien und abhängigen Variablen in Form eines Strukturmodells getrennt.

Weiterhin hat die Parameteranalyse erkennen lassen, dass eine alleinige Bewertung über die Systemeffizienz nicht ausreichend ist und die Gesamtkosten nicht vernachlässigt werden dürfen. Besteht hier keine Einschränkung, würde die Stackfläche kontinuierlich erweitert und somit die Brennstoffzelle bei geringen Stromdichten und guter Effizienz betrieben werden. In diesem Fall besteht ein Konflikt zwischen zwei gegensätzlichen Anforderungen an die Systemauslegung. Statt einer Maximierung der Effizienz wird vielmehr ein geeigneter Kompromiss zwischen einer hinreichenden Stromdichte und einem guten Systemwirkungsgrad benötigt. Dieser Kompromiss kann manuell nur unter hohem Aufwand bestimmt werden. Daher wird im Kapitel 7 ein multikriterielles Optimierungsverfahren nach dem PARETO-Prinzip für die Bewertung der besten Prozessstruktur der Dampfreformerkonzepte eingeführt. So können automatisch die bestmöglichen Betriebseinstellungen, die neben der Kostenminimierung auch die Effizienzmaximierung berücksichtigen, ermittelt werden. Als Ergebnis kann ein geeigneter Kompromiss für die Konstruktion des Systemprototypen ausgewählt werden.

Kapitel 6

Der Optimierungsansatz am energietechnischen Beispiel

Das Studium der Fachliteratur hat gezeigt, dass die Ermittlung des optimalen Systemkonzeptes bzw. der optimalen Betriebseinstellungen verfahrenstechnischer Anlagen weiterhin ein wichtiges Forschungsgebiet darstellt. Kommerzielle Softwarepakete bedienen diese Aufgabenstellungen bisher nur unvollständig, insbesondere wenn es sich um zukünftige, noch in der Entwicklung befindliche Prozesse handelt, sind deren Einsatzmöglichkeiten begrenzt. Zwar ist die Verwendung moderner Rechentechnik zur Betriebsoptimierung in Großkraftwerken heute Stand der Technik, allerdings findet meist eine lineare Optimierung statt, welche zur Bewältigung der Rechenzeiten deutliche Vereinfachungen hinsichtlich der Modellierung erfordert und damit Fehler bewusst in Kauf nimmt.

In der vorliegenden Arbeit wird für die Prozessoptimierung eines Brennstoffzellensystems ein robuster, effizienter Modellansatz aus der Systemverfahrenstechnik eingesetzt. Trotz verschiedener nichtlinearer Erweiterungen und der Verwendung eines rechenintensiven, multikriteriellen Optimierungsverfahrens ist der Algorithmus ohne Einschränkungen der Modellierungsgenauigkeit auf einem Standardcomputer lösbar.

Die von STRELOW ursprünglich für Erdgasnetze entwickelte Methodik basiert auf einem sogenannten Matrixmodell [Str96], einem linearen Matrizengleichungssystem zur Beschreibung und Bilanzierung der Prozessstruktur und einem eigenständigen Funktions- und Kostenmodell für die Beschreibung der verfahrenstechnischen Anlagenkomponenten. Das Berechnungsverfahren zeichnet sich im Vergleich mit bestehenden Ansätzen durch seine reduzierte Rechenzeit aus. Ein weiterer Vorteil ist die konsequente Trennung von Struktur- und Funktionsmodell des Prozesses, da hierüber eine Übertragung des Verfahrens auf vergleichbare Anwendungen vereinfacht und nur geringfügige Anpassungen des Strukturmodells erforderlich werden. Dadurch ist es möglich unterschiedliche, interessante Systemkonzepte schon wäh-

rend der Vorstudie zu analysieren und über den Variantenvergleich die geeignete Verfahrensstruktur auszuwählen.

In diesem Kapitel soll der Optimierungsalgorithmus am Beispiel eines konventionellen Heizkraftprozesses mit zweistufiger Dampfentnahme (vgl. Abb. 6.1) erläutert werden. Die Darstellung konzentriert sich auf die Entwicklung eines Struktur- und Verflechtungsmodells für die Anlage und analysiert das Optimierungsproblem mit einem Zahlenbeispiel aus [Dit95]. Erst im nachfolgenden Kapitel 7 wird die vorgestellte Methodik für die Entwicklung und Optimierung eines SOFC-Systems herangezogen.

Vorstellung am Beispiel eines klassischen Heizkraftwerkes

Ein klassisches Heizkraftwerk hat neben der Wärmeversorgung auch die Aufgabe Elektroenergie über die sogenannte Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) bereitzustellen. Die Prozessführung orientiert sich dabei am konventionellen Clausius-Rankine Dampfkraftprozess, wobei für die Dampfauskopplung eine spezielle Entnahmedampfturbine eingesetzt wird. Darüber kann eine Anpassung der Entnahme- (p_E) und Gegendrücke (p_G) auf den Wärmebedarf ($\dot{Q}_H$) erfolgen, indem in einer zweistufigen Dampfauskopplung die Rücklauftemperatur (t_R) des Heißwassers auf eine gewünschte Vorlauftemperatur (t_V) angehoben wird. Gleichzeitig wird mechanische Energie aus der Turbine mit dem angekoppelten Generator zu elektrischer Nutzleistung (P_{el}) gewandelt.

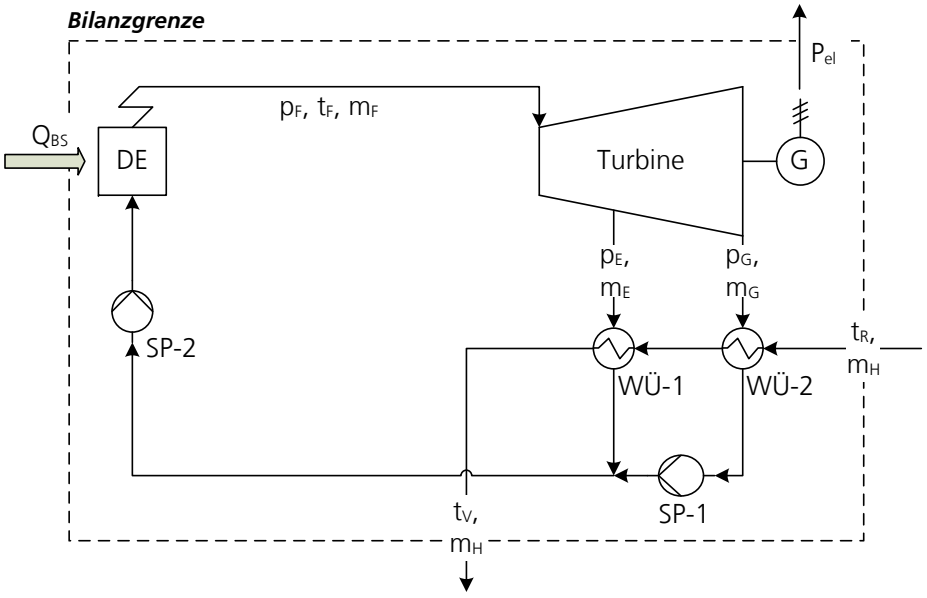

Abbildung 6.1: Prozessflussdiagramm (PFD) eines Heizkraftwerkes mit zweistufiger Dampfauskopplung für die Wärmeversorgung aus [Dit95].

Unter diesen Voraussetzungen stellt sich die Optimierungsaufgabe, die Entnahme- und Gegendrücke im Betrieb so einzustellen, dass gleichzeitig die maximale elektrische Nutzleistung abgegeben werden kann.

6.1 Gesamtmodells zur Betriebsoptimierung

Eine allgemeine Beschreibung zur Vorgehensweise des Optimierungsmodells zeigt das Schema in Abb. 6.2. Es wird deutlich, dass das Gesamtmodell aus mehreren voneinander unabhängigen Teilmodellen besteht, welche im iterativen Optimierungsablauf nacheinander berechnet werden.

Zur Modellgenerierung sind Informationen über die Prozessstruktur und technische bzw. kostenrelevante Parameter der Maschinen und Apparate (Prozesseinheiten) des Systems erforderlich. Anhand dieser Daten werden die Modelle für Struktur, Verflechtung, Funktion und Kosten abgeleitet und in der mathematischen Programmumgebung *Matlab*® implementiert. Für die robuste, numerische Optimierung hat sich ein genetischer Algorithmus aus der „Global Optimization"-Programmbibliothek bewährt.

Die bereits angesprochene, vorteilhafte Trennung von Struktur und Funktion wird durch die Einführung eines Modells zur Beschreibung der systemseitigen Wechselwirkungen innerhalb des Systems erreicht. Dieses sogenannte *Strukturmodell* beschreibt die Kopplungen und Interaktionen zwischen den Prozesseinheiten. Aus der vorzugebenden Struktur, z.B. einem PFD, wird das Modell nach mehreren Abstraktionsschritten abgeleitet. Dabei werden alle Ströme oder Flussgrößen bilanziert und in einem Matrizengleichungssystem, nachfolgend bezeichnet als Verflechtungsbilanz, zusammenfasst. Wie anschließend gezeigt wird, ist dies ausreichend, um alle systemtechnischen Wechselwirkungen zu erfassen und gleichzeitig die Optimierungsaufgabe deutlich zu vereinfachen. Entsprechend werden nur die bilanzierten Flussgrößen als Variablen der Funktions- und Kostenmodelle ausgewählt und indirekt in der Optimierungsfunktionen berücksichtigt.

Entscheidend ist, dass vorher eine Trennung der Variablen im *Verflechtungsmodell* durchgeführt wird. Dieses Modell entsteht durch elementare Matrizenumformungen aus dem Strukturmodell. Dabei werden alle Optimierungsvariablen in eine Untermenge frei wählbarer Entscheidungsvariablen ($\boldsymbol{x}^E$) sowie eine Untermenge abhängiger Folgegrößen ($\boldsymbol{x}^F$) unterteilt. Die modifizierte Matrizengleichung des Verflechtungsmodells stellt damit einen mathematischen Zusammenhang zwischen den freien und abhängigen Optimierungsvariablen her. Während der Optimierung werden die freien Variablen innerhalb festgelegter Grenzen variiert, anschließend sind, nach Auswertung der modifizierten Matrizengleichung, die abhängigen Variablen verfügbar. Aus dem Verflechtungsmodell lässt sich ebenfalls der Freiheitsgrad des Systems, d.h. die Dimension der Optimierungsaufgabe, ermitteln.

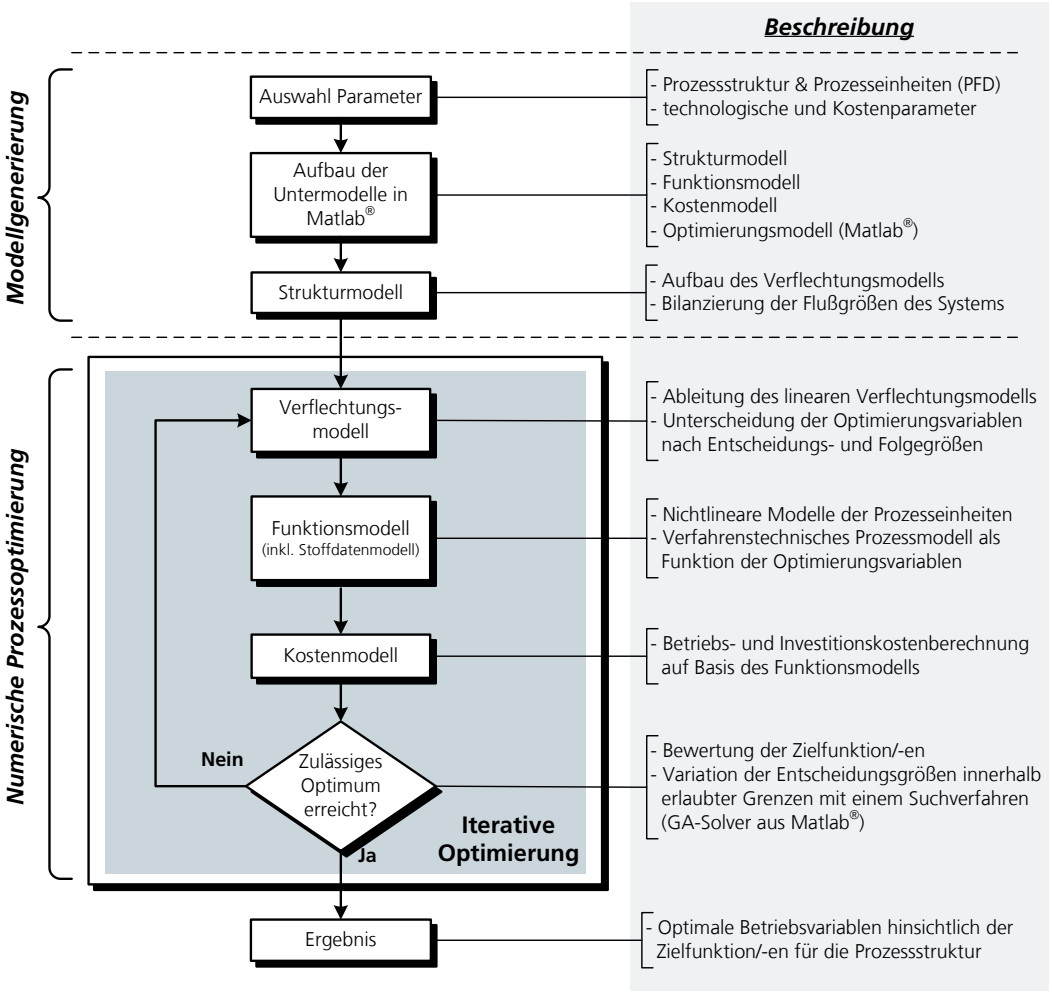

Abbildung 6.2: Allgemeine Vorgehensbeschreibung des Gesamtmodells.

Basierend auf dem Verflechtungsmodell beschreibt das *Funktionsmodell* nun das Verhalten der Prozesseinheiten. Grundsätzlich kann dies sowohl mit physikalisch exakten, hochaufgelösten Modellen als auch mit vereinfachten „Black-Box"-Modellen erfolgen. Eine Alternative zur Verkürzung der Rechenzeit bei gleichzeitig hoher Genauigkeit bieten auch statistische Modelle aus Messdaten die in Form von Kennfeldern implementiert werden können [Str97]. Hier liegt ein wesentlicher Vorteil gegenüber der üblichen Vorgehensweise bei der Prozessoptimierung [MBR86]. Dort wird die Funktion der Prozesseinheiten nämlich über mehrere nichtlineare Gleichungs- und Ungleichungsnebenbedingungen der Zielfunktion abgebildet, mit der Folge eines diffizilen Konvergenzverhaltens.

Falls erforderlich, kann für die Abschätzung der Gesamtkosten ein *Kostenmodell* herangezogen werden. Es ermittelt aus kostenrelevanten Prozessgrößen, wie z.B. Baugröße oder Durchsatz, die Investitions- und Betriebskosten des Systems. Da alle

Tabelle 6.1: Unterscheidung von Einflussgrößen eines Optimierungsproblems

Einflussgröße	**Symbol**	**Anwendungen**
Betriebs- bzw. Prozessvariable	x_i	LP, NLP
Strukturvariable	y_j	IP, MIP, MINLP
Entwurfs- bzw. Geometrievariable	z_k	LP, NLP
prozessrelevante Stoffwerte	div.	alle
physikalische Konstanten / Parameter	div.	alle

Kosten auf Basis des Funktionsmodells errechnet werden, wird die Effizienz des Systems in der Betriebskostenbewertung ebenfalls berücksichtigt.

Diese Prozedur wird nun in der angedeuteten Reihenfolge durchlaufen. Der übergeordnete Optimierungsalgorithmus verändert dabei solange die freien Variablen und berechnet deren Auswirkungen auf Funktions- und Kostenmodelle, bis die Zielfunktion ein Optimum aufweist. Dabei können auch mehrere, gegeneinander gerichtete Ziele mit einem MOP-Verfahren bewertet werden. Im Ergebnis sind die optimalen Betriebseinstellungen, die sogenannten Prozessvariablen, für das System verfügbar.

6.1.1 Systematik der Variablen und Parameter

In der Literatur finden sich teilweise missverständliche Bezeichnungen für das Variablensystem des Optimierungsproblems [MYP05]. Nachfolgend werden deshalb wichtige veränderliche Größen eines Prozessoptimierungsproblems vorgestellt.

Als Betriebs- oder auch Prozessvariable werden in der Verfahrenstechnik kontinuierliche veränderliche Größen chemisch-physikalischer Art bezeichnet. Sie charakterisieren die Intensität eines Prozesses. Da Sie entweder direkt oder indirekt auf den Prozessablauf bzw. die Funktion einzelner Einheiten wirken, sind sie wichtig für die Prozesssteuerung und werden oft als Steuervariable ausgewählt [Gru84]. In der Literatur werden diese Variablen etwas irreführend auch als Betriebsparameter bezeichnet.

Dagegen beschreibt die Strukturvariable den Aufbau des Gesamtprozesses aus mehreren Prozesseinheiten. In der gemischt-ganzzahligen Optimierung (MIP) werden mit Hilfe binärer Strukturvariablen verschiedene Prozesskonfigurationen in der Zielfunktion berücksichtigt.

Eine Konstruktionsvariable wiederum beschreibt detailliert den Aufbau einer Prozesseinheit, wie beispielsweise die Fläche eines Wärmeübertragers. Diese Variablen sind Grundlage der Designoptimierung (vgl. Kap. 3.2.2).

In jedem verfahrenstechnischen Modell sind thermochemische Stoffdatenmodelle zur Bilanzierung oder zur Beschreibung prozessrelevanter Zusammenhänge nötig. Gebräuchlich ist eine Darstellung der Stoffwerte als Polynomfunktion ihrer energetischen Zustandsgrößen. Das dieser Arbeit zugrundeliegende Stoffdatenmodell wurde bereits erläutert.

Konstante, unveränderliche Größen werden als Parameter bezeichnet. Ihr Einfluss auf die Zielfunktion kann anhand einer Parameterstudie oder mit einer Sensitivitätsanalyse untersucht werden. In der Prozesssimulation werden Konstruktionsvariablen oft als Konstanten definiert, da selten ortsaufgelöste Funktionsmodelle in dieser frühen Entwicklungsphase verwendet werden. Auch die Kostenabschätzung basiert hauptsächlich auf vorab ausgewählten Kostenparametern.

Aus dem gesamten Variablenvorrat ist nur ein Teil unabhängig und damit innerhalb bestimmter Grenzen frei variierbar. Diese Untermenge wird als unabhängige oder freie Variablen bezeichnet. In der Optimierung spricht man auch von Entscheidungsgrößen. Der Rest des Variablenvorrates ist über Verknüpfungsbeziehungen in Form von Gleichungen abhängig von den freien Variablen. Daher spricht man bei diesem Teil des Variablenvorrates auch von abhängigen Variablen oder Folgegrößen.

Auswahl der Prozessvariablen

Aufgrund der großen Zahl an Prozesseinheiten und deren enger Verknüpfungen innerhalb einer verfahrenstechnischen Anlage besitzt ein solches System eine Vielzahl chemisch-physikalischer Variablen zur Charakterisierung des Betriebsverhaltens. Typische messbare Prozessvariablen sind z.B. die Ein- und Ausgangsströme der Systemkomponenten sowie deren Zustandsgrößen für Temperatur, Druck, Volumen oder die Zusammensetzung. Diese Prozessvariablen sind allerdings über Verflechtungsbeziehungen untereinander verknüpft, insbesondere wenn verschiedene Ströme intern wieder zurückgeführt werden.

Die Auswahl der richtigen, prozessrelevanten Variablen für die Systemoptimierung stellt dementsprechend eine Herausforderung für die Modellierung dar. So besteht beispielsweise die Gefahr, dass nicht das globale sondern ein lokales Optimum ermittelt wird, falls der Optimierungsraum unvollständig oder falsch beschrieben wird. Während Blass [Bla97] davon ausgeht, dass sämtliche unabhängigen Variablen anhand der Erfahrung des Anwenders auszuwählen sind, wird im Anschluss dargestellt, dass diese nach der Methode der unterbestimmten Verflechtungsbilanzen auch aus dem Strukturmodell zu ermitteln sind.

Um die Variablenauswahl zu vereinfachen, macht sich der ausgewählte Optimierungsansatz die Tatsache zu Nutze, dass die Zustandsgrößen alleine über die jeweils einwirkenden Massen- und Energieströmen zu beeinflussen sind. Demzufolge werden im Variablensystem nur Flussgrößen berücksichtigt, welche in stofflicher oder energetischer Wechselwirkung mit den Prozesseinheiten stehen und damit auch eine

Relevanz für die Prozesssteuerung besitzen. Aus dieser Bilanzierung der Erhaltungsgrößen Masse und Energie ist anschließend eine Analyse sekundärer Zustandsgrößen für die Prozesscharakterisierung bzw. eine Bewertung des Prozesses über einen Wirkungs- bzw. Gütegrad oder eine Kostenschätzung möglich.

6.1.2 Bilanzierung der Flussgrößen

Die Bilanzgleichungen sind ein unverzichtbarer Bestandteil jedes Prozessmodells. Für die Systemanalyse werden in Abhängigkeit der Zustandsänderung die Erhaltungsgrößen Masse, Energie oder Impuls eines Bilanzraumes untersucht und für die Bewertung herangezogen. Im mathematischen Sinn reduzieren diese zusätzlichen Modellgleichungen den Freiheitsgrad des Gleichungssystems.

Im Falle eines stationären Prozesses ohne zeitliche Änderung der Masse (m_S) oder der Energie (E_S) des Systems vereinfachen sich die Bilanzgleichungen und die Summe der zugeführten und abgeführten Massen($\dot{m}_i$)- oder Energieströme ($\dot{E}_i$) über die Bilanzgrenze muss Null ergeben.

$$\frac{\mathrm{d}\, m_S}{\mathrm{d}\, \tau} = 0 = \sum_{i=1}^{k} \dot{m}_i \tag{6.1}$$

$$\frac{\mathrm{d}\, E_S}{\mathrm{d}\, \tau} = 0 = \sum_{i=1}^{k} \dot{E}_{s,i} + \sum_{j=1}^{n} \dot{E}_{n,j} = \sum_{i=1}^{k} \dot{H}_i + \sum_{j=1}^{n} \left(P_j + \dot{Q}_j \right) \tag{6.2}$$

In der Energiestrombilanz wird nach stoffgebundenen ($\dot{E}_s$), wie z.B. Enthalpieströmen ($\dot{H}_i$), und nichtstoffgebundenen Energieströmen ($\dot{E}_n$), welche auf die Prozessgrößen Arbeit und Wärme zurückgehen, unterschieden. Die Berechnung der Energieströme ist mit einem universellen Produktansatz möglich.

Erfassung der energetischen Flussgrößen

Im Allgemeinen kann der aus einer Wechselwirkung resultierende Energiestrom als Produkt der zeitlichen Ableitung der extensiven und der zugehörigen intensiven Größe formuliert werden [Szü76]. In der Physik wird die strömende, zeitabhängige extensive Größe als Flussgröße und die treibende, den Fluss auslösende Größe auch als Potentialgröße bezeichnet.

$$\boxed{\text{Energiestrom} = \text{Flussgröße} \times \text{Potentialgröße}}$$

Für relevante technische Wechselwirkungen sind in Tab. 6.2 mehrere Potential- und Flussgrößen aufgeführt. Masse und Energie sind additive Kenngrößen, daher werden

mehrere, gleichzeitig auftretende Wechselwirkungen summiert. Über das Vorzeichen wird die Flussrichtung des jeweiligen Stromes definiert.

Wenn im System elektrische Energie übertragen wird, bildet die Potentialdifferenz der Spannung (U) die Triebkraft für den elektrischen Stromfluss (I). Diese Erweiterung des Prozessmodells für Systeme mit elektrochemischen Energiewandlern, wie die Brennstoffzelle, ist für die Bilanzierung der Leistung (P_{el}) wichtig. Aus der Thermodynamik ist bekannt, dass ein Wärmestrom ($\dot{Q}_{th}$) auch gleichzeitig einen Entropiestrom hervorruft. Es bietet sich daher an, den thermischen Energiestrom aufgrund einer Temperaturdifferenz im System über das Produkt aus Entropiestrom ($\dot{S}$) und Temperaturdifferenz in der Energiebilanz zu berücksichtigen. Auftretende mechanische Wechselwirkungen in Form von Verdichtungs- oder technischer Arbeit können nach diesem Produktansatz aus der Änderung des Durchsatzes und des zugehörigen Druckes beschrieben werden. Schließlich wird auch für offene Systeme der stoffgebundene Energietransport als Produkt aus der zeitlichen Änderung der extensiven Größe, hier Massenstrom ($\dot{m}$), und der intensiven Größe des chemischen Potentials(μ) erfasst. Somit können beispielsweise Ströme mit chemischer Energie ($\dot{H}_{ch}$) in der Anlage erfasst werden.

Wenn die internen Wechselwirkungen des Systems nach dieser Vorgabe erfasst werden und in den Masse- oder Energiebilanzen Berücksichtigung finden, ist es ausreichend, dass als Prozessvariablen nur Flussgrößen ausgewählt werden. Eine Berechnung der resultierenden Zustandsgrößen ist im nachfolgenden Auswertungsschritt möglich. Damit bleibt festzuhalten, dass diese faktische Reduzierung des Variablenvorrates die Auswahl der Betriebsvariablen und damit die Dimension des Optimierungsproblems erheblich vereinfacht. Als weiterer Vorteil hinsichtlich einer numerischen Auswertung erweist sich der lineare Ansatz der Flussgrößen in der Bilanzgleichung.

Tabelle 6.2: Berechnung von Energieströmen für verfahrenstechnische Wechselwirkungen als Produkt aus Fluss- und zugehöriger Potentialgröße.

Wechselwirkung	**Flussgröße**	**Potentialgröße**	**Energiestrom**
Elektrostatisch	el. Strom - I	el. Spannung - U	$P_{el} = \int I \mathrm{d}U$
Thermisch	Entropiestrom - $\dot{S}$	Temperatur - T	$\dot{Q}_{th} = \int \dot{S}_{th} \mathrm{d}T$
Mechanisch	Volumenstrom - $\frac{\dot{m}}{\rho}$	Druck - p	$P_{me} = \dot{m} \int \frac{1}{\rho} \mathrm{d}p$
Stofflich	Massenstrom - $\dot{m}$	ch. Potential - μ	$\dot{H}_{ch} = \dot{m} \int \mathrm{d}\mu$

Freiheitsgrad der Optimierung

Nach Auswahl der Optimierungsvariablen und Ermittlung der Bilanzgleichungen lässt sich auch der Freiheitsgrad bzw. die Dimension des Optimierungsproblems ableiten. Falls die Gesamtzahl der variablen Flussgrößen die Zahl der unabhängigen Bilanzgleichungen übersteigt, spricht man von einem unterbestimmten Gleichungssystem. Dieses ist nur dann lösbar, wenn eine Anzahl der Variablen entsprechend dem Freiheitsgrad des Systems festgesetzt wird.

Blass definiert den Freiheitsgrad wie folgt: *„Die Gesamtzahl (F) der unabhängigen Variablen ergibt sich aus der Differenz der Gesamtheit der Variablen (V) und der Zahl der unabhängigen Bedingungen (G), die in Gleichungsform vorliegen“* [Bla97].

$$F = V - G \tag{6.3}$$

6.2 Das Strukturmodell der Bilanzgleichungen

Das System aus Bilanzgleichungen für Masse und Energie der Prozesseinheiten bildet die Grundlage für das Modell der Prozessstruktur. Dieses verflochtene System aus linearen Gleichungen beschreibt in mathematischer Form die Verknüpfungen und Wechselwirkungen innerhalb des verfahrenstechnischen Prozesses und zwar unabhängig vom Funktionsmodell der Komponenten. Anschließend werden über diese Bilanzgleichungen alle wichtigen Zustandsgrößen zur Beurteilung des Prozesses abgeleitet, wobei die Tatsache genutzt wird, dass sich Zustandsgrößen (z.B. Druck, Temperatur, usw.) in technischen Systemen nur über durchgesetzte oder wechselseitige Energie- oder Massenströme beeinflussen lassen.

Die in der Literatur übliche Kombination von Struktur und Funktion (z.B. [MBR86, CWM06]) in den Gleichungsbedingungen des Optimierungsproblems führt in der Verfahrenstechnik mit mehreren Systemkomponenten gewöhnlich zu einem NLP, welches aufwendigere Lösungsverfahren erfordert. Mit dem vorliegenden Ansatz werden die Struktur und damit auch der Charakter des Optimierungsproblems im ersten Schritt alleinig über lineare Bilanzgleichungen beschrieben, auf deren Basis die nichtlinearen Funktionsmodelle berechnet werden. Wie bereits erwähnt, liegt der Vorteil dieses Ansatzes in einer reduzierten Anzahl an Optimierungsvariablen bei gleichzeitig unbeschränkter Auswahl der nichtlinearen Funktionsmodelle.

Zusätzlich wird mit dem Verfahren der unterbestimmten Verflechtungsbilanzen die Gesamtanzahl der Bilanzgleichungen auf ein System unabhängiger Gleichungen reduziert. Dafür muss der Rang der Strukturmatrix bestimmt werden. Diese systematische Herangehensweise vermeidet grundlegende Fehler während der Phase der Modellbildung.

In diesem Abschnitt wird die systematische Überführung der Prozessstruktur in eine unterbestimmte Verflechtungsbilanz in Form einer Matrizengleichung behandelt. Dies gelingt sehr anschaulich, da sich komplexe verfahrenstechnische Anlagen und Prozesse generell als Netzwerk auffassen lassen. Dies ermöglicht eine vereinheitlichte, mathematische Darstellung der Struktur dieser Netze über die lineare Algebra.

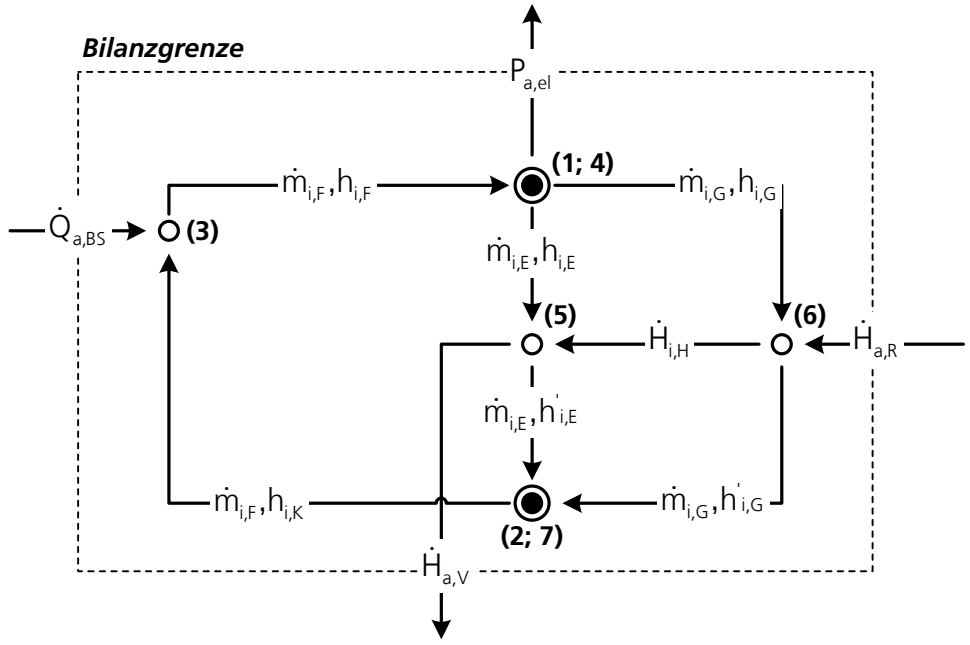

Abbildung 6.3: Darstellung des Heizkraftwerkes als gerichteter Graph mit sieben Knoten und zehn Kanten. Energiebilanzknoten sind weiß, Massebilanzknoten dagegen schwarz dargestellt.

6.2.1 Darstellung als gerichteter Graph

Mathematische Modelle für netzartige Strukturen in Natur und Technik, wie z.B. elektrische Schaltungen, chemische Moleküle, Straßen- oder Versorgungsnetze, werden als Graphen bezeichnet [Tit03]. Mit den Ansätzen der Graphentheorie kann das Strukturmodell relativ einfach in eine Matrizengleichung und damit in eine „rechnerverständliche“ Form überführt werden. Weiterhin besteht dadurch die Möglichkeit, die Methoden der linearen Algebra für die Strukturanalyse bzw. Modifikation der Prozessstruktur zu nutzen.

Wenn, wie in Abb. 6.3 für das Beispiel gezeigt, die Prozessstruktur als gerichteter Graph mit n Knoten und m Kanten abstrahiert wird, ist diese als eine $m \times n$ - Koeffizientenmatrix darstellbar. Dabei repräsentieren die Knoten die Prozesseinheiten während Wechselwirkungen bzw. Ströme untereinander im Graphen als Kanten dargestellt sind. Demnach enthält der Graph für das Beispiel zwei Knoten für die

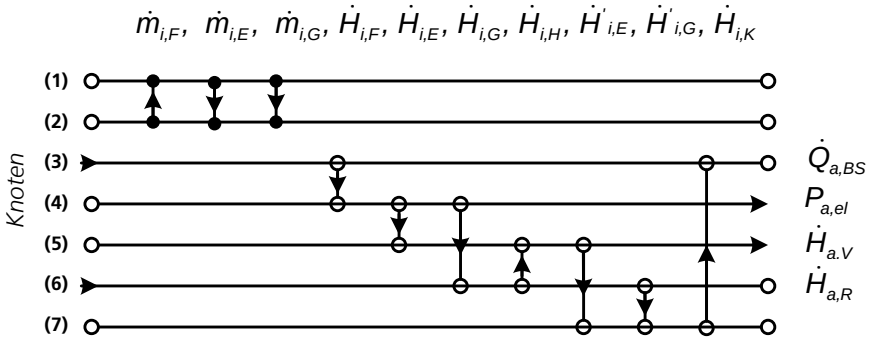

Abbildung 6.4: Energie- und Masseflussplan des Heizkraftwerkes mit seinen ausgewählten Knotenbilanzen. Die Konnektoren zwischen den Knoten deuten die Flussrichtung der Wasser- und Enthalpieströme an.

Wasserbilanz in Turbine und Mischer sowie fünf weitere Knoten für Energiebilanzen am Dampferzeuger, der Turbine, dem Mischer und den Wärmeübertragern der Nutzwärmeauskopplung.

Während die Turbine mit überhitztem Frischdampf ($\dot{m}_{i,F}$) gespeist wird, ist davon auszugehen, dass der Heizdampf an der Entnahme ($\dot{m}_{i,E}$) und der Gegendruckauskopplung ($\dot{m}_{i,G}$) teilweise kondensiert und damit im Zweiphasengebiet vorliegt. Nach der Wärmeauskopplung in den Knoten 5 und 6 liegt reines Kondensat vor, welches wiederum dem Dampferzeuger zur Erwärmung zugeführt wird.

Als hilfreiche Darstellungsform des Strukturmodells in Matrixform verwendet Strelow den sogenannten Massen- und Energieflussplan. Dieser zeigt in jeder horizontalen Zeile die Massen- und Energiebilanzen des Knotens. Innere Ströme zwischen den Knoten werden über gerichtete Konnektoren erfasst, äußere Ströme über die Bilanzgrenze sind mit horizontalen Pfeilen visualisiert. Die Pfeile geben die Richtung der Strömung an und legen das Vorzeichen in der Koeffizientenmatrix ($\boldsymbol{S}$) fest. Dabei kann es sich entweder um einen Energie- oder aber um einen Massenstrom handeln. Grundsätzlich gilt für verfahrenstechnische Systeme, dass alle in Tab. 6.2 dargestellten Flussgrößen als Variablen zur Auswahl stehen. Für das Beispiel ist der entsprechende Flussplan der Massenströme in Abb. 6.4 dargestellt.

Das Strukturmodell als unterbestimmte Verflechtungsbilanz

Aus der anschaulichen Darstellung des Flussplans wird nun das Strukturmodell des Prozesses abgeleitet. Dazu werden alle Prozessvariablen zu Vektoren mit inneren $\boldsymbol{x}_i$ und äußeren $\boldsymbol{x}_a$ Variablen zusammengefasst.

Für das Beispiel bestehen die Vektorelemente aus den Wasserströmen und den zugehörigen Enthalpieströmen der Konnektoren bzw. Bögen des Graphen.

$$\boldsymbol{x}_i = \left[\begin{array}{cccccccccc} \dot{m}_{i,F} & \dot{m}_{i,E} & \dot{m}_{i,G} & \dot{H}_{i,F} & \dot{H}_{i,E} & \dot{H}_{i,G} & \dot{H}_{i,H} & \dot{H}'_{i,E} & \dot{H}'_{i,G} & \dot{H}_{i,K} \end{array} \right]^{\mathrm{T}}$$

$$\boldsymbol{x}_a = \left[\begin{array}{cccc} \dot{Q}_{a,BS} & P_{a,el} & \dot{H}_{a,V} & \dot{H}_{a,R} \end{array} \right]^{\mathrm{T}}$$

Wie diese variablen Ströme nun innerhalb der Prozesseinheiten miteinander verknüpft sind, wird über die Koeffizientenmatrix des Bilanzgleichungssystems ausgedrückt. Aufgrund ihrer Eigenschaft im Sinne der Prozessstruktur wird diese Koeffizientenmatrix des linearen GLS, die im vorliegenden Fall auch eine Inzidenzmatrix darstellt, als Strukturmatrix ($\boldsymbol{S} = [s_{ij}] \in \mathbb{R}^{m \times n}$) bezeichnet. Die Vorzeichen der binären Elemente aus $\boldsymbol{S}$ richten sich nach der vorab definierten Richtung der j Bögen oder Konnektoren in der graphischen Darstellung.

$$s_{ij} := \begin{cases} +1, & \text{falls der Bogen } j \text{ dem Knoten } i \text{ zufließt,} \\ -1, & \text{falls der Bogen } j \text{ aus dem Knoten } i \text{ abfließt,} \\ 0, & \text{wenn der Bogen und der Knoten nicht verknüpft sind.} \end{cases} \tag{6.4}$$

Wird neben der Masse auch die Erhaltungsgröße Energie bilanziert, können die Elemente der Strukturmatrix neben ihrem binären Charakter auch reelle Zahlen für die Potentialgrößen enthalten.

Für das idealisierte Beispiel des Heizkraftwerkes hat die innere ($\boldsymbol{S}_i$) bzw. die äußere Strukturmatrix ($\boldsymbol{S}_a$) somit folgenden Aufbau.

$$\boldsymbol{S}_i = \left[\begin{array}{cccccccccc} 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 \end{array} \right]$$

$$\boldsymbol{S}_a = \left[\begin{array}{cccc} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right]$$

Die erweiterte Strukturmatrix ($\boldsymbol{S}_{i,a}$) wird aus der inneren und äußeren Strukturmatrix gebildet, wobei ein Vorzeichenwechsel zu berücksichtigen ist, um das Gleichungssystem nicht zu verändern. Sie enthält sämtliche Informationen zum Aufbau des Prozesses und dessen Wechselwirkungen mit den Komponenten.

$$\boldsymbol{S}_{i,a} = \left[\ \boldsymbol{S}_i \ \middle|\ -\boldsymbol{S}_a\ \right]$$

$$\boldsymbol{S}_{i,a} = \left[\begin{array}{cccccccccccccc}
1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
-1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{array}\right]$$

Das allgemeine Strukturmodell mit den Bilanzgleichungen des Heizkraftwerkes wird nach diesen Vereinfachungen über die Matrizengleichung (6.5) beschrieben.

$$\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{x}_i = \boldsymbol{S}_\mathrm{a} \cdot \boldsymbol{x}_\mathrm{a} \tag{6.5}$$

In ausmultiplizierter Schreibweise erkennt man, dass das Strukturmodell genau die sieben Knotenbilanzen aus dem Flussplan beschreibt.

$$\left[\begin{array}{c}
\dot{m}_{i,F} - \dot{m}_{i,E} - \dot{m}_{i,G} \\
-\dot{m}_{i,F} + \dot{m}_{i,E} + \dot{m}_{i,G} \\
-\dot{H}_{i,F} + \dot{H}_{i,K} \\
\dot{H}_{i,F} - \dot{H}_{i,E} - \dot{H}_{i,G} \\
\dot{H}_{i,E} + \dot{H}_{i,H} - \dot{H}'_{i,E} \\
\dot{H}_{i,G} - \dot{H}_{i,H} - \dot{H}'_{i,G} \\
\dot{H}'_{i,E} + \dot{H}'_{i,G} - \dot{H}_{i,K}
\end{array}\right] = \left[\begin{array}{c}
0 \\ 0 \\ -\dot{Q}_{a,BS} \\ P_{a,el} \\ \dot{H}_{a,V} \\ -\dot{H}_{a,R} \\ 0
\end{array}\right]$$

Das Strukturmodell stellt eine unterbestimmte Verflechtungsbilanz dar, weil auch unter Berücksichtigung der sieben Bilanzgleichungen nicht alle Ströme ausrechnenbar sind. Es ist nur eindeutig lösbar, wenn die Anzahl der unbekannten Variablen vorgegeben wird. Damit hat die Aufgabenstellung den Charakter eines Optimierungsproblems.

6.3 Ableitung des Verflechtungsmodells

Die unterbestimmte Verflechtungsbilanz aus Gl. (6.5) wird erst lösbar, wenn eine Anzahl unbekannter Variablen, entsprechend dem Freiheitsgrad der Optimierungs-

aufgabe, vorgegeben wird. Die sinnvolle Auswahl bzw. die Vorgabe konkreter Werte für diese Prozessvariablen erfordert die bereits erwähnte, gute Prozesskenntnis.

Mit einem Verfahren nach STRELOW zur Trennung des Variablensystems in eine Untermenge abhängiger und unabhängiger Variablen wird in diesem Kapitel eine Alternative zur erfahrungsbasierten Auswahl der Optimierungsvariablen beschrieben. Die Lösung, eine modifizierte Matrizengleichung in Zeilenstufenform, wird als Verflechtungsmodell bezeichnet und kann im Rahmen der Optimierungsroutine jeweils effizient berechnet werden.

Falls unter den Knotenbilanzgleichungen des Strukturmodells abhängige Gleichungen existieren, können diese durch elementare Umformungen in die Zeilenstufenform gebracht und in ein System unabhängiger Gleichungen reduziert werden. Der Rang der Matrix gibt diese minimale Anzahl der Stufen bzw. unabhängigen Gleichungen (G) an und ist eine wichtige Kennzahl für die Ermittlung des Dimensionierungsproblems nach Gl. (6.3).

$$\boxed{\text{rang}(\boldsymbol{S}_{i,a}) = \text{min. Anzahl unabhängiger Bilanzgleichungen}} \tag{6.6}$$

Methode der unterbestimmten Verflechtungsbilanzen (MduV)

Die Methode beschreibt die Überführung der erweiterten Strukturmatrix $\boldsymbol{S}_{i,a}$ anhand elementarer Umformungen in die für die weitere Analyse wichtige *Zeilenstufenform*. Aus dieser Vorgehensweise geht ebenfalls der Rang der Matrix hervor und somit die Dimension des Optimierungsproblems.

Eine Matrix in Zeilenstufenform wird in der linearen Algebra durch folgende Eigenschaften charakterisiert [Gra09]:

- Eine Null-Zeile, steht immer in der untersten Zeile der Matrix.
- Wenn nicht alle Elemente einer Zeile aus Nullen bestehen, ist die erste von Null verschiedene Zahl eine Eins. Sie wird als *führende Eins* bezeichnet.
- Die führende Eins der unteren Zeile steht rechts von der führenden Eins der oberen Zeile.
- Stehen über der führenden Eins in der Spalte Nullen, hat die Matrix sogar *reduzierte Zeilenstufenform*.

In dieser speziellen Form ist eine einfache Trennung des Variablensystems in abhängige und unabhängige Variablen ohne Veränderung der Lösungsmenge möglich. Anhand der folgenden drei elementaren Manipulationsschritte kann man jede Matrix in die beschriebene Zeilenstufenform überführen.

Elementare Umformungen einer Matrix

(1) Vertauschen zweier Zeilen bzw. Spalten.
(2) Multiplikation einer Zeile bzw. Spalte mit einer Zahl $\neq 0$.
(3) Addition eines Vielfachen einer Zeile bzw. Spalte zu einer anderen.

In den Transformationsmatrizen für Zeile $\boldsymbol{A}_Z$ und Spalte $\boldsymbol{B}_S$ werden diese Umformungsschritte über einen Algorithmus sukzessive hinterlegt. Nach der Matrixmultiplikation mit den Transformationsmatrizen liegt die erweiterte Strukturmatrix $\boldsymbol{S}^*_{i,a}$ in reduzierter Zeilenstufenform vor. In dieser speziellen Form ist eine Separation der Variablen nach Entscheidungs- und Folgegrößen über die sogenannte partielle Invertierung möglich.

$$\boldsymbol{S}^*_{i,a} = \boldsymbol{A}_Z \cdot \boldsymbol{S}_{i,a} \cdot \boldsymbol{B}_S$$

$$\boldsymbol{S}^*_{i,a} = \left[\begin{array}{ccccccccc|cccc}
1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{array}\right]$$

$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}_{=\boldsymbol{S}^*_i}$ $\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}_{=-\boldsymbol{S}^*_a}$

Für das Beispiel lässt sich nach der Umformung eine Nullzeile ermitteln. Damit zeigt sich, dass aufgrund des Kreisprozesses einige Bilanzgleichungen voneinander abhängig sind und für das Struktrumodell entfallen können. Die Strukturmatrix $\boldsymbol{S}^*_{i,a}$ hat den Rang sechs.

Wird während der Umformung ein Spaltentausch erforderlich, müssen auch die Elemente der Variablenvektoren miteinander getauscht werden, damit die Bilanzgleichung nicht verändert wird. Im Allgemeinen existieren mehrere Vertauschungsvarianten. Für das Beispiel wurden die Spalten Eins, Zwei, Vier und Neun untereinander getauscht, so dass die Variablenvektoren dadurch auch in einer modifizierten Form (*) vorliegen.

$$\boldsymbol{x}^*_i = \left[\begin{array}{cccccccccc} \dot{m}_{i,F} & \dot{H}_{i,K} & \dot{H}_{i,F} & \dot{H}'_{i,E} & \dot{H}'_{i,G} & \dot{H}_{i,G} & \dot{H}_{i,H} & \dot{m}_{i,G} & \dot{H}_{i,E} & \dot{m}_{i,E} \end{array}\right]^{\mathrm{T}}$$

$$\boldsymbol{x}^*_a = \left[\begin{array}{cccc} \dot{H}_{a,R} & P_{a,el} & \dot{H}_{a,V} & \dot{Q}_{a,BS} \end{array}\right]^{\mathrm{T}}$$

Der Freiheitsgrad des Optimierungsproblems nach Gl. (6.3) beträgt acht. Mit der partiellen Invertierung werden aus dem Variablensystem die geeigneten Entscheidungsgrößen ausgewählt.

$$F = V - \text{rang}(\boldsymbol{S}^*_{i,a}) = 14 - 6 = 8$$

Partielle Invertierung - Zerlegung der Strukturbilanz

Das Verflechtungsmodell beschreibt in mathematischer Form die Verknüpfung zwischen frei wählbaren Entscheidungs- und den sich daraus abzuleitenden Folgegrößen des Variablensystems. Grundlage für die Separation der Variablen ist die modifizierte Strukturbilanz (6.7), welche mit dem Verfahren der partiellen Invertierung in verschiedene Untermatrizen zerlegt wird.

$$\boldsymbol{S}^*_i \cdot \boldsymbol{x}^*_i = \boldsymbol{S}^*_a \cdot \boldsymbol{x}^*_a \tag{6.7}$$

Die Überführung der Strukturmatrix in die reduzierte Zeilenstufenform, ermöglicht eine Zerlegung selbiger in Einheits($\boldsymbol{E}$)-, Rest($\boldsymbol{R}$ bzw. $\boldsymbol{J}$)- und Nullmatrizen($\boldsymbol{O}$). Im Prinzip kann jede Strukturbilanz nach dem folgenden Schema zerlegt werden.

$$\left[\begin{array}{ccccc|ccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}\right] \left[\begin{array}{c} \dot{m}_{i,F} \\ \dot{H}_{i,K} \\ \dot{H}_{i,F} \\ \dot{H}'_{i,E} \\ \dot{H}'_{i,G} \\ \hline \dot{H}_{i,G} \\ \dot{H}_{i,H} \\ \dot{m}_{i,G} \\ \dot{H}_{i,E} \\ \dot{m}_{i,E} \end{array}\right] = \left[\begin{array}{ccc|c} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 1 & -1 & -1 & 1 \end{array}\right] \left[\begin{array}{c} \dot{H}_{a,R} \\ P_{a,el} \\ \dot{H}_{a,V} \\ \hline \dot{Q}_{a,BS} \end{array}\right]$$

$$\left[\begin{array}{c|c} \boldsymbol{E} & \boldsymbol{R_i} \\ \hline \boldsymbol{O} & \boldsymbol{O} \end{array}\right] \qquad \left[\begin{array}{c} \boldsymbol{x}^F_i \\ \hline \boldsymbol{x}^E_i \end{array}\right] = \left[\begin{array}{c|c} \boldsymbol{J} & \boldsymbol{O} \\ \hline \boldsymbol{R_a} & -\boldsymbol{E} \end{array}\right] \qquad \left[\begin{array}{c} \boldsymbol{x}^E_a \\ \hline \boldsymbol{x}^F_a \end{array}\right]$$

Über die Einheitsmatrizen werden verflochtene Bilanzgleichungen wieder entkoppelt und können nach der Umstellung der Matrizengleichung von den Entscheidungsgrößen separiert werden. Entsprechend werden alle zugehörigen Elemente der jeweiligen Variablenvektoren nach Folge- und Entscheidungsgrößen klassifiziert.

Für das Beispiel wird das Gleichungssystem oberhalb der 6. Zeile getrennt, darüber steht eine Einheitsmatrix. Nach der Umformung ist die Gesamtenergiebilanz in Zeile sechs erkennbar.

$$\begin{array}{lrcl} \text{Zeile 1-5:} & \boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{x}_i^F + \boldsymbol{R_i}\cdot\boldsymbol{x}_i^E & = & \boldsymbol{J}\cdot\boldsymbol{x}_a^E + \boldsymbol{O}\cdot\boldsymbol{x}_a^F \\ \text{Zeile 6:} & \boldsymbol{O}\cdot\boldsymbol{x}_i^F + \boldsymbol{O}\cdot\boldsymbol{x}_i^E & = & \boldsymbol{R_a}\cdot\boldsymbol{x}_a^E - \boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{x}_a^F \end{array} \tag{6.8}$$

Nach Umstellung der 6. Zeile werden die Teilmatrizen und Vektoren der Matrizengleichung wieder zusammengefasst.

$$\begin{array}{lrcl} \text{Zeile 1-5:} & \boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{x}_i^F - \boldsymbol{O}\cdot\boldsymbol{x}_a^F & = & \boldsymbol{J}\cdot\boldsymbol{x}_a^E - \boldsymbol{R_i}\cdot\boldsymbol{x}_i^E \\ \text{Zeile 6:} & \boldsymbol{O}\cdot\boldsymbol{x}_i^F + \boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{x}_a^F & = & \boldsymbol{R_a}\cdot\boldsymbol{x}_a^E + \boldsymbol{O}\cdot\boldsymbol{x}_i^E \end{array} \tag{6.9}$$

Als Ergebnis dieser Umformung entsteht das allgemeine Verflechtungsmodell (6.10a). Diese modifizierte Strukturbilanz unterscheidet das Variablensystem in Entscheidungs- ($\boldsymbol{x}^E$) und Folgegrößen ($\boldsymbol{x}^F$).

$$\begin{array}{c} \left[\begin{array}{c|c} \boldsymbol{E} & \boldsymbol{O} \\ \hline \boldsymbol{O} & \boldsymbol{E} \end{array}\right] \left[\begin{array}{c} \boldsymbol{x}_i^F \\ \hline \boldsymbol{x}_a^F \end{array}\right] = \left[\begin{array}{c} \boldsymbol{J} \\ \hline \boldsymbol{R_a} \end{array}\right] \boldsymbol{x}_a^E - \left[\begin{array}{c} \boldsymbol{R_i} \\ \hline \boldsymbol{O} \end{array}\right] \boldsymbol{x}_i^E \\ \boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{x}^F = \boldsymbol{S}_a^E\cdot\boldsymbol{x}_a^E - \boldsymbol{S}_i^E\cdot\boldsymbol{x}_i^E \end{array} \tag{6.10a}$$

Nun liegen die Strukturmatrizen der äußeren ($\boldsymbol{S}_a^E$) und inneren Ströme ($\boldsymbol{S}_i^E$) in modifizierter Form vor. Auch der Vektor der Folgegrößen kann, wie in diesem Fall, äußere Folgevariablen enthalten, welche mit der Gesamtbilanz zu bestimmen sind.

Für das ausgewählte Beispiel besitzt der Vektor der inneren Entscheidungsgrößen ($\boldsymbol{x}_i^E$) die Dimension fünf - es handelt sich um ein fünfdimensionales Optimierungsproblem. Die gilt allerdings nur, wenn alle äußeren Entscheidungsgrößen ($\boldsymbol{x}_a^E$) aus der Aufgabenstellung bekannt sind.

$$\boldsymbol{x}_i^E = \begin{bmatrix} \dot{H}_{i,G} \\ \dot{H}_{i,H} \\ \dot{m}_{i,G} \\ \dot{H}_{i,E} \\ \dot{m}_{i,E} \end{bmatrix} \qquad \boldsymbol{x}_a^E = \begin{bmatrix} \dot{H}_{a,R} \\ P_{a,el} \\ \dot{H}_{a,V} \end{bmatrix}$$

Eine Optimierung kann durch die Variation der Masse- und Energieströme der inneren Entscheidungsgrößen erfolgen, weil alle Folgegrößen als Funktion der Entscheidungsgrößen darstellbar sind. Das Verflechtungsmodell hat für das Anwendungsbeispiel den folgenden Aufbau

$$\boldsymbol{x}^F = \begin{bmatrix} \dot{m}_{i,F} \\ \dot{H}_{i,K} \\ \dot{H}_{i,F} \\ \dot{H}'_{i,E} \\ \dot{H}'_{i,G} \\ \dot{Q}_{a,BS} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{m}_{i,G} + \dot{m}_{i,E} \\ \dot{H}_{a,R} - \dot{H}_{a,V} + \dot{H}_{i,G} + \dot{H}_{i,E} \\ P_{a,el} + \dot{H}_{i,G} + \dot{H}_{i,E} \\ -\dot{H}_{a,V} + \dot{H}_{i,H} + \dot{H}_{i,E} \\ \dot{H}_{a,R} + \dot{H}_{i,G} - \dot{H}_{i,H} \\ -\dot{H}_{a,R} + P_{a,el} + \dot{H}_{a,V} \end{bmatrix} \tag{6.10b}$$

Im Anhang werden die Teilschritte für die Entwicklung des Verflechtungsmodells ausführlicher vorgestellt.

6.4 Prozessoptimierung des Beispiels

Nach der Ableitung des Struktur- und Verflechtungsmodells für das Heizkraftwerk wird nun auf dessen Betriebsoptimierung eingegangen. Die Analyse der Prozessstruktur zuvor hat ergeben, dass insgesamt acht Entscheidungsgrößen für die Optimierung vorzugeben sind, damit alle Masse- und Energieströme daraus abzuleiten sind. Aus den Angaben der Aufgabenstellung kann dieser Freiheitsgrad reduziert werden.

Problemstellung des Anwendungsbeispiels 8.6 aus [Dit95]

Für die Wärmeversorgung einer Kommune soll ein Heizwasserrücklaufstrom ($\dot{m}_H =$ 2000 t/h) mittels zweistufiger Dampfauskopplung aus einer Turbine von $t_R = 70°\text{C}$ auf eine Vorlauftemperatur von $t_V = 135°\text{C}$ erwärmt werden (vgl. Abb. 6.1). Die beiden Kondensationswärmeübertrager sollen im Betrieb eine minimale Grädigkeit von $\Delta T = 5\text{K}$ aufweisen. Aus der Angabe der Vorlauftemperatur des Heizwassers kann über die erforderliche Sättigungstemperatur $t_E = t_S(p_E) = t_V + \Delta T = 140°\text{C}$ und auch der Entnahmedruck $p_E = 0,36$ MPa im Kondensationsgebiet der Turbine bestimmt werden.

Nach dem Dampferzeuger besitzt der überhitzte Frischdampf eine Temperatur von $t_F = 500°\text{C}$ bei einem Druck von $p_F = 10$ MPa. Mit Hilfe der IAPWS - Wasserdampftafeln[1] kann die zugehörige spezifische Enthalpie des Dampfes von 3375 kJ/kg ermittelt werden. Unter Annahme einer isentropen Entspannung ($s_F = s_E$) des Dampfes in der Turbine hat das Gemisch am Eintritt in den Wärmeübertrager eine spezifische Enthalpie von $h_E = 2597$ kJ/kg.

[1] Berechnung mit der FluidEXL-LibIF97 Bibliothek der Hochschule Zittau

Nun stellt sich die Frage nach dem einzustellenden Gegendruck am Ausgang der Turbine (p_G), wenn einerseits der Wärmebedarf ($\dot{Q}_H$) erfüllt und andererseits die elektrische Nutzleistung ($P_{a,el}$) maximal wird. Für diese Fragestellung wird als Zielfunktion die Stromkennzahl σ als klassische energetische Bewertungsgröße aus der Kraft-Wärme-Kopplung genutzt.

$$\sigma = \frac{\text{elektrische Nettoleistung}}{\text{thermische Nutzleistung}} = \frac{P_{a,el}}{\dot{Q}_H} \tag{6.11}$$

Reduzierung des Freiheitsgrades für die Visualisierung

Auf Basis der ermittelten Variablen und der Zielfunktion kann mit einem geeigneten Algorithmus eine Maximierung der Stromkennzahl erfolgen. Allerdings ist eine mehrdimensionale Optimierung graphisch nur schwer darstellbar, dementsprechend sind in dem Rechenbeispiel aus [Dit95] mehrere zusätzliche Modellgleichungen und Hinweise gegeben, welche den Freiheitsgrad des Problems auf eine darstellbare Dimension reduzieren. Damit die Ergebnisse mit denen der Beispielrechnung vergleichbar sind, wird nun das Verflechtungsmodell entsprechend vereinfacht.

Aus der Aufgabenstellung sind die Temperaturen von Vor- und Rücklauf bekannt. Bei Annahme eines Wasserdruck von 0,4 MPa können die Enthalpieströme $\dot{H}_{a,V}$ und $\dot{H}_{a,R}$ sowie der Heizbedarf der Kommume von $\dot{Q}_H = 152,5$ MW errechnet werden. Mit diesen Vorgaben reduziert sich die Anzahl der äußeren Entscheidungsgrößen ($\boldsymbol{x}_a^E$) auf die elektrische Nettoleistung als einzige unabhängige Größe. Allerdings kann auch diese Leistung als Funktion der inneren Entscheidungsvariablen dargestellt werden, wodurch auch diese äußere Variable als Unbekannte ausscheidet.

$$P_{a,el} = \dot{m}_{i,E}\,(h_{i,F} - h_{i,E}) + \dot{m}_{i,G}\,(h_{i,F} - h_{i,G}) \tag{6.12}$$

Die Zielfunktion (σ) ist damit als Funktion der inneren Entscheidungsgrößen und der Modellparameter darstellbar $\sigma = f(\boldsymbol{x}_i^E)$.

Aus der Vorgabe der beiden Entnahmedampfströme $\dot{m}_{i,E}$ und $\dot{m}_{i,G}$ berechnet sich über die Verflechtungsbilanz die Frischdampfmenge $\dot{m}_{i,F}$ der Turbine. Technische Randbedingungen geben hier die oberen und unteren Grenzen dieser Masseströme vor. In dem Beispiel ist der Heizbedarf konstant. Daher würde im Falle einer Maximierung der Stromkennzahl immer die Obergrenze der inneren Dampfmassenströme, bei gleichzeitigem Minimum des Gegendrucks p_G zur Wärmeauskopplung, ausgewählt werden, weil somit die elektrische Nutzleistung maximal wäre. Im Beispiel wird aus diesem Grund das Wärmeverhältnis χ der Entnahmedampfströme bei c_p =konstant über die Temperaturniveaus der beiden Wärmeübertrager definiert.

$$\chi = \frac{\dot{Q}_{i,G}}{\dot{Q}_{i,E}} = \frac{\dot{m}_{i,G}\left(h_{i,G} - h'_{i,G}\right)}{\dot{m}_{i,E}\left(h_{i,E} - h'_{i,E}\right)} = \frac{t_1 - t_0}{t_2 - t_1} \tag{6.13}$$

Mit dem Heizbedarf ($\dot{Q}_H$) des Kraftwerkes als Funktion der inneren Variablen

$$\dot{Q}_H = \dot{m}_{i,E}\left(h_{i,E} - h'_{i,E}\right) + \dot{m}_{i,G}\left(h_{i,G} - h'_{i,G}\right) \tag{6.14}$$

können mittels Gl. (6.13) auch die Dampfmasseströme als Funktion der Entnahmetemperaturen (t_G bzw. t_E) dargestellt werden.

$$\dot{m}_{i,E} = \frac{\dot{Q}_H}{(1+\chi)\cdot\left(h_{i,E} - h'_{i,E}\right)} \tag{6.15}$$

Letztendlich sind somit auch die Dampfmasseströme als funktionale, abhängige Größen der Gegendrucktemperatur formuliert und entfallen als freie Variablen des Verflechtungsmodells. Weiterhin ist aus den freien Variablen für die Bilanzierung des zweiten Wärmeübertragers der Enthalpiestrom des Heizwasserstromes ($\dot{H}_{i,H}$) anzugeben. Hier kann unter Zuhilfenahme der Kondensationstemperatur und der minimalen Grädigkeit die Zwischentemperatur $t_Z = t_G + \Delta T$ und dadurch dessen spezifische Enthalpie ($h_{i,H}$) aus der Gegendrucktemperatur errechnet werden.

Als letzte freie Variable bleibt die spezifische Enthalpie des Gegendruckdampfes ($h_{i,G}$) übrig. Im Ergebnis konnte damit gezeigt werden, dass das mehrdimensionale Beispiel anhand der eingeführten Gleichungen bzw. zusätzlicher Angaben alleinig als Funktion der Gegendrucktemperatur $t_G = t_1$ formuliert werden kann. Damit kann ein eindimensionales Optimierungsverfahren für die numerische Lösung verwendet werden.

$$\sigma = f(t_G) \rightarrow \max_{t_G} \tag{6.16}$$

Numerische Optimierung mit der FIBUNACCI-Suche

Nach der Reduzierung des Freiheitsgrades auf die Gegendrucktemperatur kann die Zielfunktion in Abbildung 6.5 dargestellt werden. Die Stromkennzahl $\sigma = f(t_G)$ hat einen unimodalen Charakter, d.h. es existiert nur ein lokales Optimum im untersuchten Intervall. Dieses soll nun mit einem geeigneten numerischen Suchverfahren ermittelt werden.

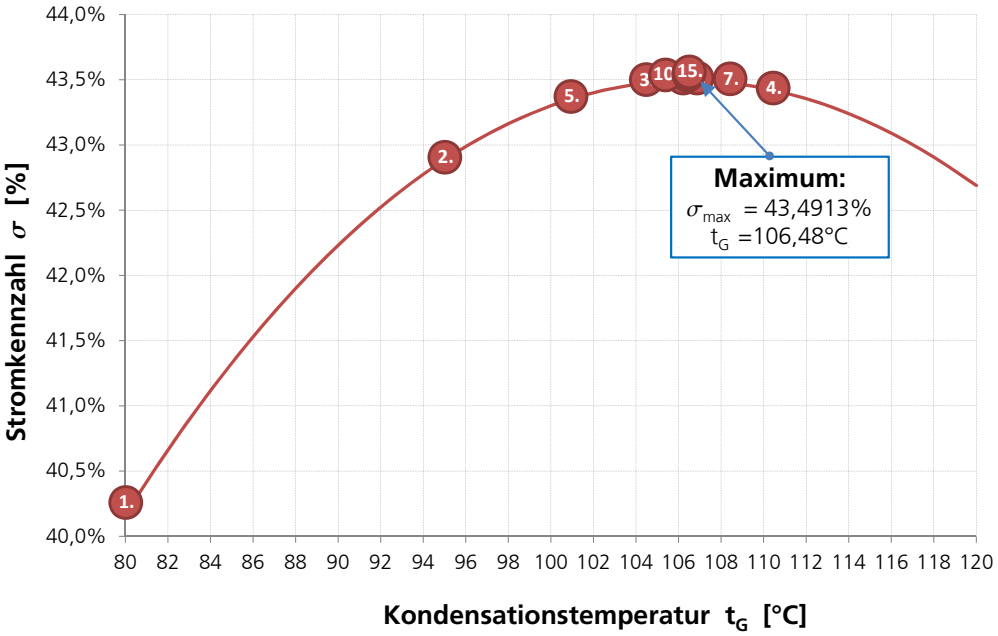

Abbildung 6.5: Stromkennzahl σ als Funktion der Kondensationstemperatur t_G. Angedeutet wird der Ablauf der iterativen FIBUNACCI-Suche.

Ein effizientes Suchverfahren mit schneller Konvergenz basiert auf der FIBUNACCI[2]-Zahlenfolge. Diese Zahlenfolge wird bei der sogenannten FIBUNACCI-Suche [GHK+78] genutzt, um das Suchintervall systematisch zu verringern, bis eine festgelegte Genauigkeit im Ergebnis erreicht wird. In jedem Iterationsschritt des Verfahrens müssen die Zielfunktionswerte ermittelt und gegenüber dem vorherigen Rechenschritt bewertet werden. Aus diesem Vergleich leitet sich die neue Suchrichtung des Verfahrens ab. Im Vergleich mit bekannteren Verfahren wie dem Bisektionsverfahren [Kno03], wo jeweils nur das Intervall halbiert wird, benötigt die FIBUNACCI-Suche weniger Suchschritte. Das Suchverfahren wird im Anhang A.5 noch einmal vorgestellt.

Tabelle 6.3: Optimierung des Beispiel nach dem FIBUNACCI-Verfahren mit $M = 15$.

Schritt	**1.**	**2.**	**3.**	**4.**	**5.**	**6.**	**7.**
t_G [°C]	80	95,28	104,72	110,56	101,12	106,95	108,39
σ [%]	40,04	42,92	43,477	43,417	43,361	43,49	43,476
8.	**9.**	**10.**	**11.**	**12.**	**13.**	**14.**	**15.**
106,10	106,25	105,78	106,29	106,425	106,50	106,55	106,48
43,491	43,49	43,489	43,491	43,4912	43,49125	43,4912	43,4913

[2]Leonardo Fibunacci (1180 - 1124), Rechenmeister in Pisa, gilt als bedeutendster Mathematiker des Mittelalters.

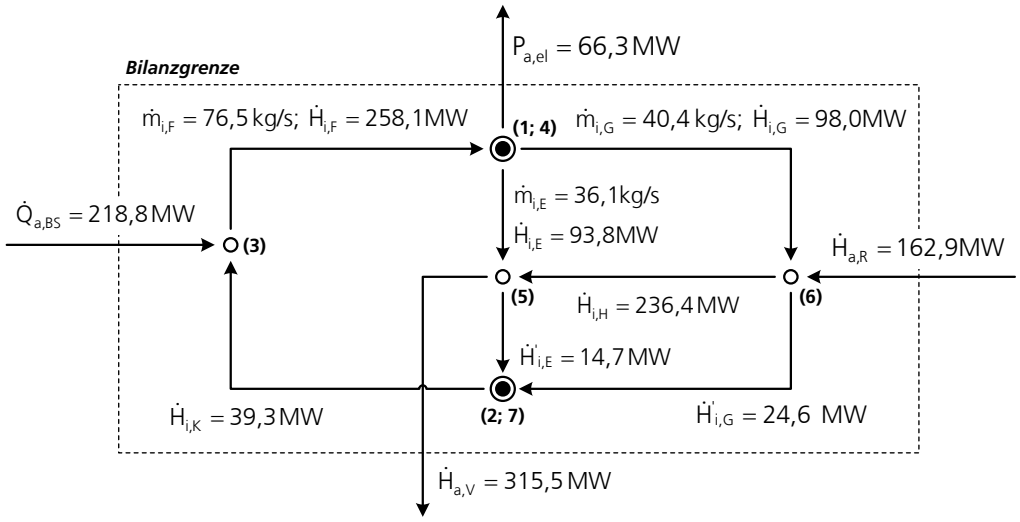

Abbildung 6.6: Energie- und Massestroeme des Beispiels nach der Optimierung.

Tabelle 6.3 fasst die Ergebnisse des Suchverfahren für das Beispiel zusammen. Um eine Genauigkeit der Lösung von $\epsilon < 0,025$ zu erreichen sind die FIBUNACCI-Zahlen $F_{15} = 610$ einzusetzen. Dementsprechend beträgt die Abweichung der Gegendrucktemperatur nach 15 Iterationen $\epsilon = t_G - t_{G,15} = 0,005\,K$. Die Stromkennzahl erreicht ein Maximum bei $\sigma_{max} = 43,4913\%$ mit $t_{G,15} = 106,48°\mathrm{C}$. Anhand der Dampftafeln leitet sich der einzustellende Gegendruck am Turbinenaustritt mit $p_G = 0,127\,\mathrm{MPa}$ ab. Der Ablauf des iterativen Suchprozesses ist auch in Abbildung 6.5 angedeutet.

Nach der Ermittlung der Gegendrucktemperatur ($t_{G,14}$) lassen sich für die Systemanalyse alle Energie- und Massestroeme des Heizkraftwerkes als Folgegrößen aus dem Verflechtungsmodell (6.10b) bestimmen.

$$\boldsymbol{x}^F = \begin{bmatrix} \dot{m}_{i,F} \\ \dot{H}_{i,K} \\ \dot{H}_{i,F} \\ \dot{H}'_{i,E} \\ \dot{H}'_{i,G} \\ \dot{Q}_{a,BS} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 76,48\,kg/s \\ 39,30\,MW \\ 258,13\,MW \\ 14,73\,MW \\ 24,57\,MW \\ 218,83MW \end{bmatrix}$$

In der Darstellung des Netzplanes (Abb. 6.6) sind die zugehörigen Zahlenwerte aller Flussgrößen eingezeichnet. Damit konnte in diesem Abschnitt nach der Herleitung auch die praktische Anwendbarkeit des Optimierungsansatzes auf das fiktive Beispiel aus der Energietechnik demonstriert werden.

Kapitel 7

Ein- und multikriterielle Parametersynthese am Beispiel

Die grundlegende Fragestellung dieser Arbeit, die Synthese einer bestmöglichen Prozesskonfiguration für differente SOFC-Anforderungen, konnte zu Beginn der Arbeit in der Fachliteratur als aktuelle Forschungsaufgabe identifiziert werden. Weiter wurden unter Kapitel 5.3 unterschiedliche Prozesskonzepte für zwei typische SOFC-Anwendungen unter hohem Aufwand nach der Methode des Variantenvergleichs analysiert, und hinsichtlich ihrer thermodynamischen Effizienz mit dem bewährten Prozesssimulationsmodell bewertet.

Allerdings wurde aus den Beispielen auch die begrenzte Eignung des Variantenvergleiches für die Lösung dieser Fragestellung deutlich. Daraus konnten wichtige und weiterführende Anforderungen für die Auslegung von Brennstoffzellensystemen abgeleitet werden. Im Wesentlichen zählen dazu die Nutzung numerischer Optimierungsmethoden für eine Verringerung des manuellen Berechnungsaufwandes bei Parameterstudien sowie die Berücksichtigung weiterer Bewertungskriterien, wie z.B. die der anfallenden Anlagenkosten. Nach einer Einführung der Optimierungsmethodik im vorherigen Abschnitt wird das Vorgehen zur Parametersynthese in diesem Abschnitt auf Brennstoffzellensysteme beispielhaft angewandt. Abb. 7.1 fasst den Vorgehensablauf zur Parameteroptimierung noch einmal zusammen. Während die Modelle auf der Funktions- und Kostenebene teilweise aus der Literatur bekannt sind, sind die Modelle zur Prozessstruktur eine wesentliche Neuerung im Vergleich mit bekannten Optimierungsmethoden. Da die Entscheidungsvariablen ($\boldsymbol{x}^E$) nur auf der Stukturebene auftreten, vereinfacht sich das Optimierungsproblem deutlich.

Um die Diskussion der Optimierungsmethodik transparent und vergleichbar zu gestalten, wird bei der Vorstellung dieser neuartigen Vorgehensweise auf die Prozessstrukturen der SOFC-Konzepte V1, V3 und V4 aus dem KWK-Variantenvergleich (vgl. Kap. 5.2) zurückgegriffen. Diese KWK-Konzepte besitzen jeweils die gleiche Prozessstruktur, verwenden allerdings unterschiedliche Brennstoffe. Beim thermo-

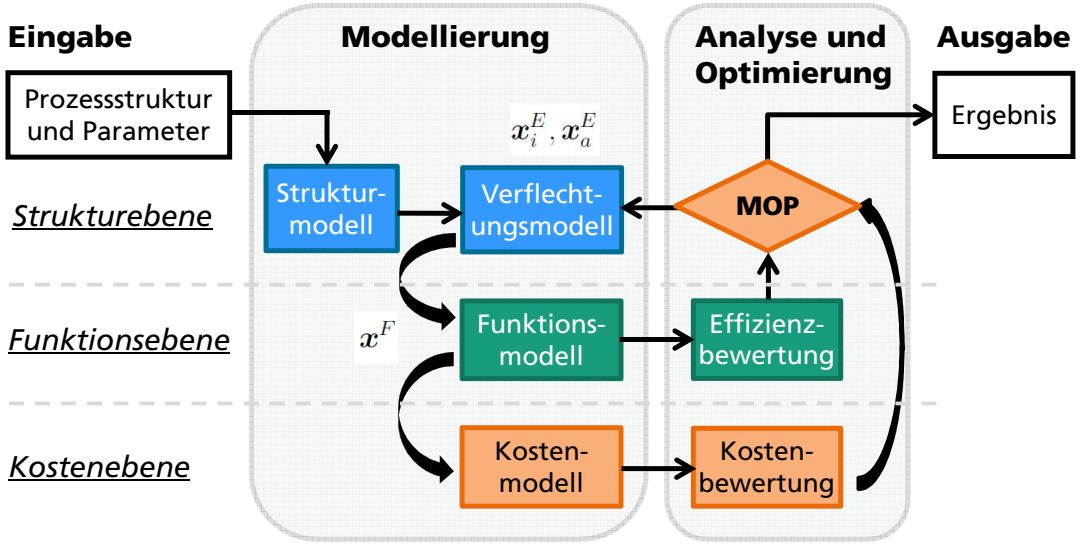

Abbildung 7.1: Prinzipablauf der in Kap. 6 eingeführten Optimierungsmethodik. Die Darstellung zeigt die hierarchische Trennung der unterschiedlichen Modellebenen und Abläufe, welche die numerische Optimierung erheblich vereinfacht.

dynamischen Variantenvergleich konnten für diese Prozessstruktur die jeweils besten Systemwirkungsgrade mit bis zu 50% erreicht werden.

Auf Grundlage des Prozessflussdiagramms (PFD) werden über die Methode der unterbestimmten Verflechtungsbilanzen (MduV) die freien und abhängigen Variablen ermittelt und das strukturspezifische Verflechtungsmodell aufgestellt. Diese Vorgehensweise stellt die wesentliche Neuerung des Optimierungsansatzes dar und unterscheidet sich wesentlich zum Vorgehen in der Fachliteratur. Die Komplexität der Problemstellung wird dadurch über eine physikalisch begründete und systematische Reduzierung der Optimierungsvariablen gesenkt und zwar ohne Einschränkungen der Genauigkeit des Prozessmodells. Als Funktionsmodell der Prozesssimulation kann daher wie beim Variantenvergleich das beschriebene und validierte „Flow-Sheeting“-Konzept genutzt werden. Eine vereinfachte Darstellung des Ablaufes zeigt das Schema aus Abb. 7.1.

Für die Abschätzung der Gesamtkosten der Konzepte wird ein verfahrenstechnisches Kostenmodell entwickelt. Es basiert auf den Prozessgrößen des Funktionsmodells und wird für die Kostenbewertung der Konzepte genutzt. Auf Grundlage der aktuellen KWK-Förderung in Deutschland wird die Amortisationszeit der drei Varianten V1, V11 und V12 mit unterschiedlicher Stromdichte respektive elektrischer Systemeffizienz analysiert. Dabei wird die Frage nach dem geeigneten Lastpunkt des Stackmoduls unter Berücksichtigung der Betriebs- und Investitionskosten für verschiedene Laufzeiten der SOFC-KWK-Systeme diskutiert.

Die Ermittlung der optimalen Betriebseinstellungen bei der einkriteriellen Betriebsoptimierung der Konzepte gelingt zuverlässig mit einem evolutionären Suchverfahren in der numerischen Programmumgebung MATLAB®. Dabei wird herausgearbeitet, dass sich die Optima des maximalen Systemwirkungsgrades und des minimalen Kostenaufwandes unterscheiden und im Vergleich mit dem Variantenvergleich noch steigern lassen. Nach einer Einführung in das Prinzip der multikriteriellen PARETO-Optimierung wird gezeigt, dass eine Berücksichtigung von mehreren Zielstellungen die Auswahl einer geeigneten Systemkonfiguration bei der Prozesssynthese erleichtert.

7.1 Verflechtungs- und Funktionsmodell

Beschreibung des Systemkonzeptes

Die Grundlage des systemtechnischen Optimierungsansatzes (vgl. Abb. 6.2) beruht auf der Vorgabe einer Prozessstruktur. Diese wird für die Ableitung des Energie- und Masseflussplanes genutzt, bevor über algebraische Umformungen der Freiheitsgrad und die Optimierungsvariablen des Problems ermittelt werden. Abbildung 7.2 zeigt das PFD der SOFC-KWK-Anlage, das für die nachfolgenden Analysen ausgewählt wurde und sich durch die Brennstoffauswahl unterscheidet. Die Farbauswahl der Masse- und Energieströme wird in diesem Kapitel beibehalten.

Als Brennstoffe für die Dampfreformierung werden Erdgas, Biogas und Flüssiggas (LPG) gewählt, welche nach einer Verdichtung über das G 1 im Adsorber entschwefelt werden. Am Eintritt in den Niedertemperaturreformer werden die Brenngase mit zurückgeführten Anodenrestgasen vermischt. Nach der Aufteilung des Anodenrestgases wird dieses mit Kathodenluft gemischt und in einem katalytischen Nachbrenner vollständig oxidiert. Die Restwärme im Abgas wird für die Beheizung der Kathodenluft, des Dampfreformers und des Kühlwassers für die Nutzwärmeauskopplung genutzt. Die Reformataufheizung vor Eintritt in den Stack wird im WÜ 3 über die Wärmeabgabe des zu kühlenden Anodenrestgases erreicht. Über einen separaten Abgasbypass des Kathodenluftvorwärmes (WÜ 1) wird der endotherme Reformer entsprechend beheizt. Der Durchfluss für diesen Bypass kann über ein hochtemperaturgeeignetes Proportionalventil geregelt werden. Analog zu den KWK-Konzepten vorab, besteht das Stackmodul aus vier Stacks vom Typ Mk351. Aus dieser Verschaltung der Prozesseinheiten wird nun der gerichtete Graph für das Strukturmodell des Konzeptes abgeleitet.

Das Struktur- und Verflechtungsmodell

Für den Aufbau des Strukturmodells wird neben den Masse- und Enthalpieströmen im SOFC-Prozess auch die elektrische Leistungsaufnahme der Hilfskomponenten

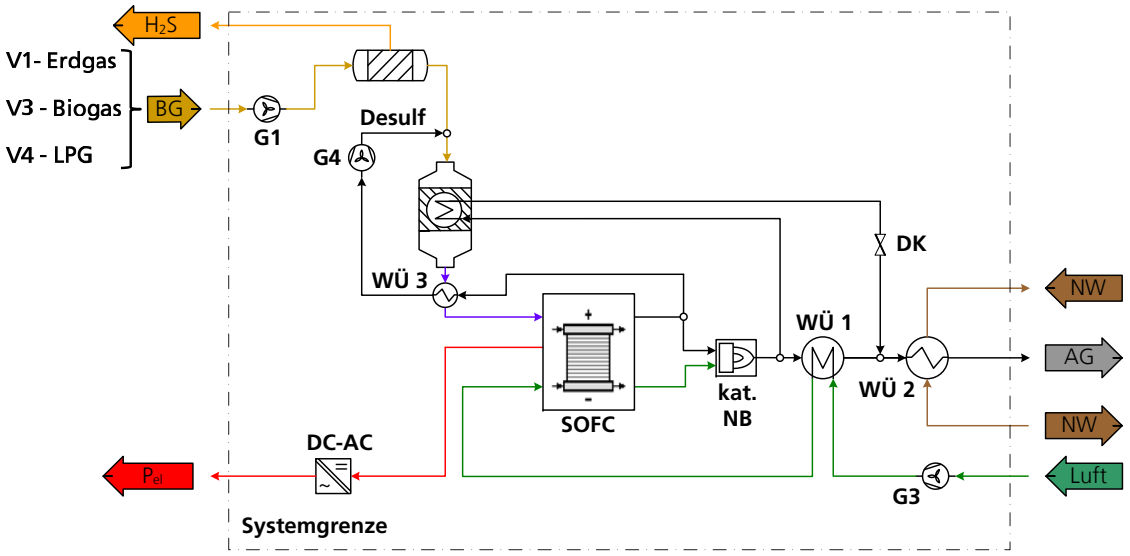

Abbildung 7.2: PFD der KWK-Konzepte V1, V3 und V4 mit verschiedenen Brennstoffen. Charakteristisch für diese Konzepte ist der beheizbare Niedertemperatur-Dampfreformer und das Rezirkulationsgebläse.

bilanziert. Weitere Wechselwirkungen zwischen den Komponenten sind denkbar. Der gerichtete Graph der Abbildung 7.3 ist das Ergebnis dieser Anpassung und zeigt das transformierte PFD als rechnerverständliche Struktur des Konzeptes.

Die Knoten symbolisieren die relevanten Prozesskomponenten und sind um die Teilungs- (engl. Splitter) bzw. Mischungsstellen der Gasströme ergänzt. Eine Besonderheit ist, dass die Wärmeübertrager des PFDs nicht in der Strukturbilanz berücksichtigt werden, weil dort keine Stoffänderung stattfindet bzw. die Masseströme durch Vermischung vorab bereits festgelegt sind. Prozesskomponenten, deren Betriebstemperaturen während der Optimierung variabel sein sollten, sind mit einem Masse- und einem Energiebilanzknoten versehen.

Aus dem Graphen wird die Trennung der Ströme nach internen und äußeren Flussgrößen ersichtlich. Für die Energiebilanzen sind teilweise auch die spezifischen Enthalpien angegeben. Für die Strukturbilanz können die Vektoren der inneren $\boldsymbol{x}_i$ und äußeren Variablen $\boldsymbol{x}_a$ folgendermaßen definiert werden:

$$\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{x}_i = \boldsymbol{S}_a \cdot \boldsymbol{x}_a \tag{7.1}$$

mit

$$\boldsymbol{x}_i = [\dot{m}_{i,1}\ \dot{m}_{i,2}\ \dot{m}_{i,3}\ \dot{m}_{i,4}\ \dot{m}_{i,5}\ \dot{m}_{i,6}\ \dot{m}_{i,7}\ \dot{m}_{i,8}\ \dot{m}_{i,9}\ \dot{m}_{i,10}\ \dot{m}_{i,11}\ \dot{m}_{i,12}\ \dot{m}_{i,13}\ P_{i,el}]^{\mathrm{T}}$$

$$\boldsymbol{x}_a = [\dot{m}_{a,NG}\ \ \dot{m}_{a,S}\ \dot{m}_{a,L}\ \dot{m}_{a,AG}\ P_{a,el}]^{\mathrm{T}}$$

Von den äußeren Variablen sind der Brenngasmassestrom $\dot{m}_{a,NG}$ und, über den Abscheidegrad Gl. (4.1), der abzuführenden Schwefelmassestrom $\dot{m}_{a,S}$ bekannt.

Analog zur Vorgehensweise für das Heizkraftwerk (vgl. Kapitel 6.2.1) kann der Energie- und Masseflussplan erstellt werden, welcher die Ableitung der Strukturmatrizen $\boldsymbol{S}$ erleichtert. Diese enthalten spez. Enthalpien (h_i) der Fluidströme und technische Arbeiten (w_G) für die Berechnung der Gebläseleistung in den Energiebilanzen. Um die Übersichtlichkeit zu erleichtern, sind die detaillierten Strukturmatrizen nur im Anhang A.6 gezeigt. Dort wird ebenfalls die analytische Ableitung des Verflechtungsmodells, das mit dem Programmsystem *ScientificWorkplace*® berechnet wurde, umfassend dargestellt.

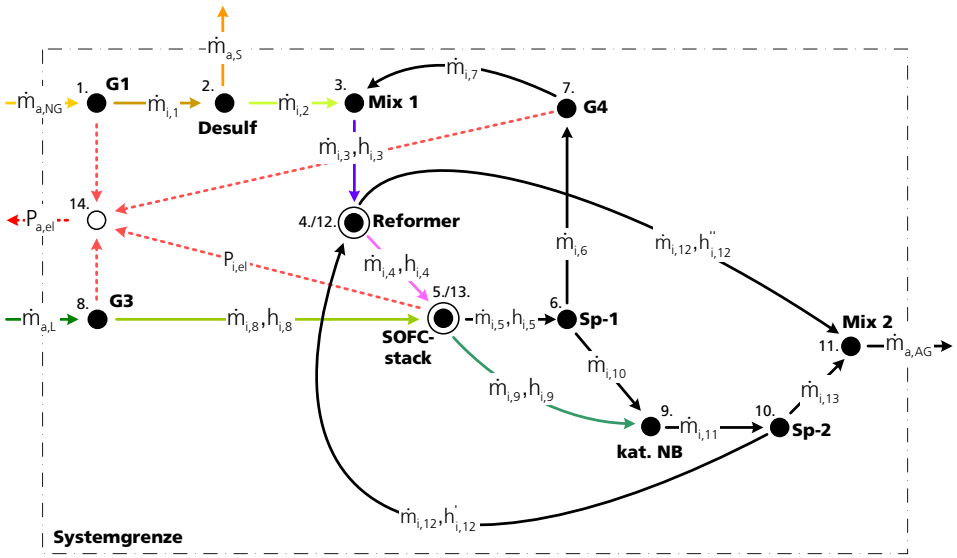

Abbildung 7.3: Darstellung des SOFC-Konzeptes V1 als gerichteter Graph aus Masse- und Energieströmen. Die Bezeichnungen und Flussgrößen orientieren sich farblich am PFD.

Nach der Separation der Variablen stellt sich heraus, dass das ausgewählte Strukturmodell den Freiheitsgrad Zwei besitzt. Als freie Variablen bzw. Entscheidungsgrößen ($\boldsymbol{x}_i^E$) ist der Massestrom des Rezirkulates $\dot{m}_{i,7}$ und die elektrische Leistung des Stackmoduls $P_{i,el}$ bestimmt worden. Damit können die Ergebnisse für die Diskussion als 3D-Grafik dargestellt werden.

$$\boldsymbol{x}_i^E = \begin{bmatrix} \dot{m}_{i,7} & P_{i,el} \end{bmatrix}^{\mathrm{T}} \tag{7.2}$$

$$\boldsymbol{x}_a^E = \begin{bmatrix} \dot{m}_{a,NG} & \dot{m}_{a,S} & \dot{m}_{a,L} \end{bmatrix}^{\mathrm{T}} \tag{7.3}$$

Als Folgegrößen der inneren Entscheidungsgrößen werden der äußere Abgasmassestrom $\dot{m}_{a,AG}$ und die Nettoleistung des Systems $P_{a,el}$ identifiziert, da diese sich über die abhängigen Bilanzen des Verflechtungsmodells mathematisch trennen lassen.

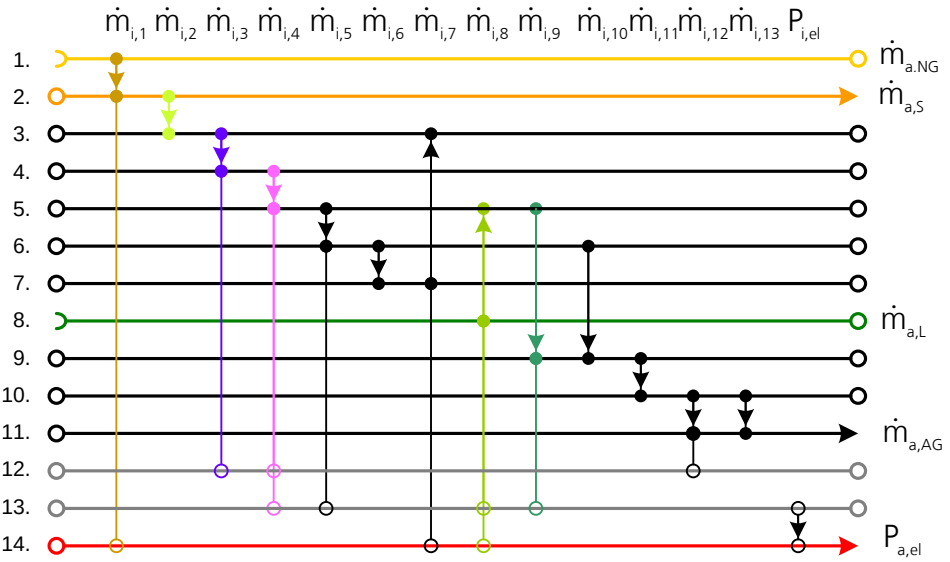

Abbildung 7.4: Energie- und Masseflussplan der Prozessstruktur des Konzeptes V1. Aus der Darstellung können die Strukturmatrizen abgeleitet werden.

$$\boldsymbol{x}^F = [\dot{m}_{i,1}\ \dot{m}_{i,2}\ \dot{m}_{i,3}\ \dot{m}_{i,4}\ \dot{m}_{i,5}\ \dot{m}_{i,6}\ \dot{m}_{i,11}\ \dot{m}_{i,8}\ \dot{m}_{i,9}\ \dot{m}_{i,13}\ \dot{m}_{a,AG}\ \dot{m}_{i,12}\ \dot{m}_{i,10}\ P_{a,el}]^{\mathrm{T}} \tag{7.4}$$

$$\boldsymbol{x}^F = \ldots \tag{7.5}$$

$$\begin{bmatrix}
\dot{m}_{a,NG} \\
\dot{m}_{a,NG} - \dot{m}_{a,S} \\
\dot{m}_{a,NG} - \dot{m}_{a,S} + \dot{m}_{i,7} \\
\dot{m}_{a,NG} - \dot{m}_{a,S} + \dot{m}_{i,7} \\
-\frac{\dot{m}_{a,NG}h_{i,9} - \dot{m}_{a,NG}h_{i,4n} - \dot{m}_{a,S}h_{i,9} + \dot{m}_{a,S}h_{i,4n} + \dot{m}_{a,L}h_{i,9} - \dot{m}_{a,L}h_{i,8n}}{h_{i,5} - h_{i,9}} - \frac{\dot{m}_{i,7}h_{i,9} - \dot{m}_{i,7}h_{i,4n} + P_{i,el}}{h_{i,5} - h_{i,9}} \\
\dot{m}_{i,7} \\
\dot{m}_{a,NG} - \dot{m}_{a,S} + \dot{m}_{a,L} \\
\dot{m}_{a,L} \\
\frac{\dot{m}_{a,NG}h_{i,5} - \dot{m}_{a,NG}h_{i,4n} - \dot{m}_{a,S}h_{i,5} + \dot{m}_{a,S}h_{i,4n} + \dot{m}_{a,L}h_{i,5} - \dot{m}_{a,L}h_{i,8n}}{h_{i,5} - h_{i,9}} + \frac{\dot{m}_{i,7}h_{i,5} - \dot{m}_{i,7}h_{i,4n} + P_{i,el}}{h_{i,5} - h_{i,9}} \\
\frac{\dot{m}_{a,NG}\Delta h_{i,12} - \dot{m}_{a,NG}h_{i,4} + \dot{m}_{a,NG}h_{i,3} - \dot{m}_{a,S}\Delta h_{i,12} + \dot{m}_{a,S}h_{i,4} - \dot{m}_{a,S}h_{i,3} + \dot{m}_{a,L}\Delta h_{i,12}}{\Delta h_{i,12}} - \frac{h_{i,4} - h_{i,3}}{\Delta h_{i,12}}\dot{m}_{i,7} \\
\dot{m}_{a,NG} - \dot{m}_{a,S} + \dot{m}_{a,L} \\
(h_{i,4} - h_{i,3})\frac{\dot{m}_{a,NG} - \dot{m}_{a,S}}{\Delta h_{i,12}} + \frac{h_{i,4} - h_{i,3}}{\Delta h_{i,12}}\dot{m}_{i,7} \\
-\frac{\dot{m}_{a,NG}h_{i,9} - \dot{m}_{a,NG}h_{i,4n} - \dot{m}_{a,S}h_{i,9} + \dot{m}_{a,S}h_{i,4n} + \dot{m}_{a,L}h_{i,9} - \dot{m}_{a,L}h_{i,8n}}{h_{i,5} - h_{i,9}} - \frac{\dot{m}_{i,7}h_{i,5} - \dot{m}_{i,7}h_{i,4n} + P_{i,el}}{h_{i,5} - h_{i,9}} \\
-\dot{m}_{a,NG} \cdot w_{G1} - \dot{m}_{a,L} \cdot w_{G2} - \dot{m}_{i,7} \cdot w_{G3} + P_{i,el}
\end{bmatrix}$$

Mit dem finalen Gleichungssystem der Verflechtungsbilanz können nach Variation der Entscheidungsgrößen und unter geringem numerischen Aufwand die Folgegrößen ausgewertet und für die Berechnung des Prozess- und Kostenmodells genutzt werden. Werden die Brennstoffe Bio- oder Flüssiggas eingesetzt, ändert sich nur die Zusammensetzung des Brenngasmassestromes und dasselbe Verflechtungsmodell Gl. (7.5) kann für die Optimierung von V3 bzw. V4 ohne Änderungen verwendet werden.

7.1.1 Visualisierung der Zielfunktion

Wird eine unbekannte Funktion mathematisch optimiert, sollte die Fragestellung nach globalen bzw. lokalen Optima untersucht werden. Diese Untersuchung kann gerade bei der Methode des empirischen Variantenvergleiches, wo die Zielfunktion nicht explizit sondern erst nach Auswertung der „Flow-Sheeting"-Simulation vorliegt, nicht durchgeführt werden. Mit der beschriebenen Analyse für die unterbestimmten Verflechtungsbilanzen können die Optimierungsvariablen auch für die „Flow-Sheeting"-Prozesssimulation klar nach Folge- und Entscheidungsgrößen separiert werden. Als Beispiel wird exemplarisch die Zielfunktion des Systemwirkungsgrades graphisch dargestellt und hinsichtlich ihrer Optima untersucht.

Entsprechend wird die Zielfunktion für den elektrischen Systemwirkungsgrad, wie beim Variantenvergleich, als Verhältnis aus elektrischer Nutzleistung und chemischer Brenngasleistung formuliert. Diese thermodynamische Bewertungsfunktion kann nun ebenfalls als Funktion der Folge- und Entscheidungsgrößen mit den zugehörigen Modellparametern dargestellt werden. Die Enthalpien für die Energiebilanzen in Gl. 7.5 können iterativ aus dem Prozessmodell berechnet werden.

$$\eta_{\mathrm{Sys}} = \frac{U_{\mathrm{out}} \cdot I_{\mathrm{el}} - \dot{Q}_{\mathrm{v,Inv}} - P_{\mathrm{BoP}}}{\dot{n}_{\mathrm{BG}} \cdot \Delta_{\mathrm{R}} \mathrm{h}^{0}_{\mathrm{BG}}} \tag{4.46}$$

bzw.

$$\eta_{\mathrm{Sys}} = f\left(\boldsymbol{x}_i^E, \boldsymbol{x}_a^E, \boldsymbol{x}^F, \text{Modell-Parameter}\right)$$

Die äußeren Entscheidungsgrößen Gl. (7.3) sind aus der Aufgabenstellung vorgegeben bzw. aus zusätzlichen Randbedingungen zu ermitteln. Beispielsweise ist der Brenngasmassestrom $\dot{m}_{a,NG}$ durch die Vorgabe der Brenngasleistung von 10 kW festgelegt oder die abzuführende Schwefelmenge $\dot{m}_{a,S}$ über den Schwefelanteil und den erforderlichen Abscheidegrad. Auch der Luftmassestrom $\dot{m}_{a,L}$ kann aus den Vorgaben abgeleitet werden. Da dieser für die Temperaturregelung des Stackmoduls genutzt wird und die Stacktemperatur konstant 870°C betragen soll, wird über die Energiebilanz die benötigte Luftmenge berechnet. In einem Unterprogramm wird das nichtlineare Gleichungssystem inklusive der STACK.DLL durch ein separates NEWTON-KANTOROVICH-Verfahren gelöst. Somit stehen für die Auswertung der

Tabelle 7.1: Gültigkeitsbereich der Entscheidungsvariablen $\boldsymbol{x}_i^E$ evaluierter Konzepte.

Variablen	UG: $\dot{m}_{i,7}$	OG: $\dot{m}_{i,7}$	UG: $P_{i,el}$	OG: $P_{i,el}$
Konzept V1 / Erdgas	2,5 kg/h	7,0 kg/h	5,5 kW	6,25 kW
Konzept V3 / Biogas	3,0 kg/h	10,0 kg/h	5,5 kW	6,3 kW
Konzept V4 / LPG	4,0 kg/h	9,0 kg/h	5,5 kW	6,4 kW

Folgegrößen im jeweiligen Iterationsschritt alle Entscheidungsvariablen der Gl. (7.5) zur Verfügung.

Beschränkung des Zielbereiches

Um die numerische Stabilität und Konvergenz der Simulation zu erhöhen, sind einige Beschränkungen des Ziel- und Wertebereiches implementiert worden. So sind die inneren Entscheidungsgrößen $\boldsymbol{x}_i^E$ zwischen festen Grenzen definiert. Außerhalb dieser ist der Prozess thermisch instabil bzw. verletzt eine zusätzliche technische Einschränkung. Innerhalb dieses Bereiches konvergiert die Zielfunktion und kann ohne Unstetigkeit im Funktionsverlauf geplottet werden. Als Kriterium für die Konvergenz des Modells dürfen die Masse- und Energiebilanzen lediglich einen Fehler von |0,1|% bzw. |1|% aufweisen. Für die drei KWK-Konzepte werden die ermittelten Gültigkeitsbereiche in Tabelle 7.1 gezeigt.

Im Falle einer höheren Stackleistung außerhalb der Grenzen steigt die Brenngasausnutzung auf mehr als 85%. Das ist hinsichtlich der Degradation der Zellen problematisch und daher im Modell begrenzt. Weiter wurde die Luftzahl λ_{SOFC} der SOFC aufgrund der schädlichen Gasverarmung auf minimal zwei begrenzt, so dass die Betriebstemperatur des Stacks im Programmablauf bei Erreichen dieser Grenze automatisch um 10 K reduziert wird. Sollte sich der Reformer im thermodynamischen Rußbereich bewegen, wird dessen Betriebstemperatur, wie auch unter Kapitel 4.2.1 beschrieben, sukzessive um ΔT =5 K angehoben.

Aus der 3D-Darstellung der Zielfunktion (Abb. 7.5) zeigt sich, dass für Konzept V1 ein globales Optimum existiert. Im Gültigkeitsbereich variiert der Systemwirkungsgrad zwischen 46 und 52%. Der Bereich des höchsten Wirkungsgrades wird durch die rötliche Einfärbung angedeutet und später noch ausführlich ausgewertet. Aus der Darstellung wird deutlich, dass das empirisch ermittelte Optimum aus dem Variantenvergleich nicht den optimalen Betriebspunkt darstellt. Zwar konnte auch mit dieser Methode eine gute Effizienz von mehr als 50% errechnet werden, allerdings hat dieses Vorgehen viel Zeit in Anspruch genommen und war nur aufgrund der intensiven Prozesskenntnis möglich. Aus dem Plot ist erkennbar, dass eine bessere Gesamteffizienz der Anlage bei einem geringeren Rezirkulatmassestrom erreicht wird. Später wird gezeigt, dass das mathematische Betriebsoptimum mit der eingeführten Optimierungsmethodik zuverlässig bestimmt werden kann.

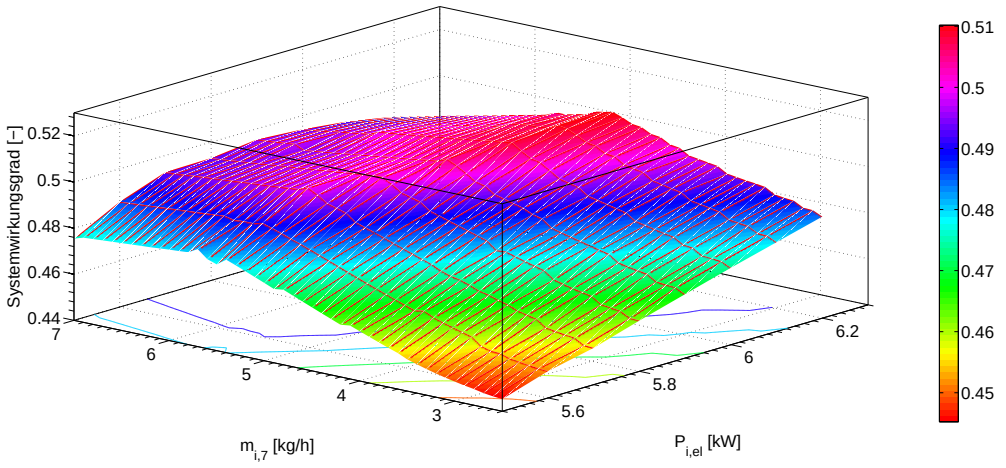

Abbildung 7.5: 3D-Plot des elektrischen Systemwirkungsgrades für Konzept V1. Es exisitert ein Optima im Gültigkeitsbereich.

Gegenüber den Varianten für Erd- und Biogas zeigt das Konzept für Flüssiggas einen inhomogeneren Verlauf der Zielfunktion. Die Darstellung für Konzept V4 in Abbildung 7.4.2 zeigt ein lokales und ein globales Maximum im Gültigkeitsbereich.

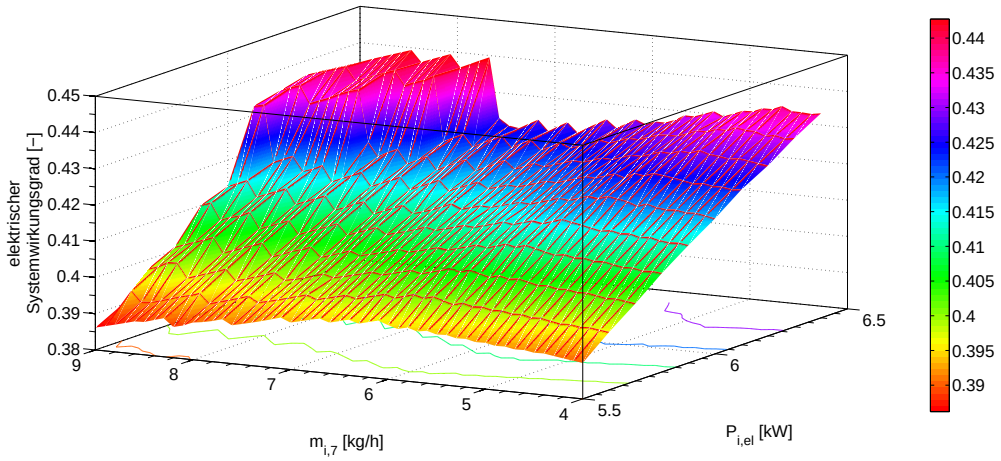

Abbildung 7.6: 3D-Plot des elektrischen Systemwirkungsgrades für das KWK-Konzept V4. Es zeigen sich für den Gültigkeitsbereich mehrere Maxima.

7.2 Bewertung der Systemkosten

Publizierte SOFC-Fachliteratur

In der Literatur finden sich im Vergleich mit der PEFC-Technologie kaum aktuelle Veröffentlichungen über belastbare Kostenmodelle von SOFC-Systemen. KHANDKAR et al. beschreiben z.B. ein Kostenmodell auf Grundlage des Performance-Kennfeldes eines SOFC-Stacks [KHE00]. Eine detaillierte Studie mit Investitionskosten eines 5 kW SOFC-Systems hat LITTLE publiziert [Lit01]. Als wettbewerbsfähiges Kostenziel mit entsprechenden Fertigungszahlen sind dort 400 $/kW definiert. Frühere Veröffentlichungen prognostizieren noch SOFC-Kostenpotentiale von 700-800$/kW [KWR95]. Auch BARATTO et al. [BDM05a] geben [Lit01] als Quelle für die Ableitung ihrer Kostenparameter in der multikriteriellen Optimierung an. Nachfolgende Tabelle 7.3 vergleicht die gefundenen Literaturdaten mit den ausgewählten Kostenparametern der Investkostenmodelle. Im Anschluss werden die Modellansätze zur Abschätzung der Kosten für eine ökonomische Bewertung der verfahrenstechnischen Konzepte beschrieben.

7.2.1 Zielfunktion der Gesamtkosten

Mit der Kostenabschätzung wird eine finanzielle Bewertung der Prozesskonzepte durchführbar. Für alle Kostenmodelle ist es daher essentiell, dass die Berechnung auf den Simulationsergebnissen der Prozesssimulation aufbaut und darüber einen relativen Kostenvergleich ermöglicht. Neben den vorzugebenden Kostenparametern (z_i, Φ) greift die Kostenzielfunktion Z zur Investitionskostenschätzung auf folgende Prozessgrößen des Funktionsmodells zurück.

$$Z = f\left(\eta_{\mathrm{Sys}},\, \mathrm{A}_{\mathrm{SOFC}},\, \dot{V}'_{\mathrm{Rea}},\, \mathrm{A}_{\mathrm{HEX}},\, \Delta T_{\mathrm{HEX}},\, P_{\mathrm{el,Geb}},\, z_i,\, \Phi\right)$$

Die zu minimierende Zielfunktion der Gesamtkosten Z_{tot} wird in die Investitions- (Z_{Inv}) und die Betriebskosten (Z_{Btr}) unterteilt. Für die ein- und multikriterielle Minimierung der Kosten in diesem Kapitel werden allerdings nur die Investitionskosten verwendet, da nachfolgend gezeigt wird, dass die Betriebskostenparameter sehr empfindlich auf Änderungen reagieren und daher eine Prognose verfälschen könnten. In dieser vereinfachten Kostenabschätzung werden Abschreibungs- und Massenproduktionseffekte sowie Wartungskosten vernachlässigt.

$$Z_{\mathrm{tot}} = Z_{\mathrm{Inv}} + Z_{\mathrm{Btr}} \tag{7.6}$$

Für eine exakte Kostenanalyse mit absoluten Zahlen sind allerdings belastbare Kostenentwicklungen erforderlich, um die dargestellten Parameter gut zu fitten. Falls

aus der Literatur keine belastbaren Kostenparameter extrahiert werden konnten, sind die Kostenparameter in Tabelle 7.3 anhand IKTS-interner Abschätzungen bestimmt worden.

Betriebskostenmodell

Über die Betriebskosten der Anlage werden die Effekte eines veränderlichen Systemwirkungsgrades auf die Gesamtkosten untersucht. Wird ein effizienterer Betriebspunkt gewählt, kann mehr elektrische Leistung in das Stromnetz gespeist und darüber der Erlös gesteigert werden. Im vereinfachten Anwendungsbeispiel setzen sich die Betriebskosten aus den Gaskosten und den Erlösen für die elektrische Nutzleistung zusammen. Die thermische Nutzleistung der KWK-Anlage wird über eine Reduzierung der Gaskosten für eine klassische Gasheizung mit einem Kesselwirkungsgrad von $\eta_{\mathrm{K}} = 95\%$ berücksichtigt.

$$Z_{\mathrm{Btr}} = \tau_{\mathrm{Btr}} \left[\kappa_{\mathrm{NG}} \cdot \dot{V}'_{\mathrm{NG}} - \kappa_{\mathrm{el}} \cdot P_{\mathrm{el,Sys}} - \kappa_{\mathrm{NG}} \left(\frac{\dot{Q}_{\mathrm{us}}}{\eta_{\mathrm{K}} \cdot h_{\mathrm{u,NG}}} \right) \right] \tag{7.7}$$

Die ermittelten Betriebskostenparameter sind in der Tabelle 7.2 gezeigt. Für die Abschätzung des Stromerlöses κ_{el} wurden die Angaben des in 2012 novellierten KWK-Gesetzes verwendet (vgl. Anhang A.11). Aus dem KWK-Zuschlag für BZ-Systeme, der vereinbarten Einspeisevergütung und dem Netzvermeidungsentgeld errechnet sich ein aktueller Erlös von ungefähr 10,6 Ct/kWh für einen Zeitraum von maximal 30.000 Volllaststunden. Dieses Annahme stellt im Vergleich zur Option einer 10-jähringen Laufzeit oder zur Stromeigennutzung das „Worst-Case“-Szenario der Betriebskostenanalyse dar.

Die thermische Leistung der KWK-Anlage ($\dot{Q}_{\mathrm{us}}$) wird nicht in Form eines finanziellen Erlöses berücksichtigt. Da die KWK-Anlage auf den Wärmebedarf ausgelegt wird, der in der Regel durch einen konventionellen Heizkessel substituiert werden müsste, werden die anfallenden Gaskosten entsprechend abgezogen.

Investitionskostenmodelle

Alle Investitionskostenmodelle für die Prozesseinheiten des SOFC-Beispiels bestehen im Grunde aus einem empirischen Teil zur Berücksichtigung der degressiven

Tabelle 7.2: Betriebskostenparameter für die ökonomische Konzeptbewertung.

Bezeichnung	*Gaskosten*	*KWK-Zuschlag*	*Heizwert Erdgas H*	*Betriebsstd.*
Symbol	κ_{NG}	κ_{el}	$h_{\mathrm{u,NG}}$	τ_{Btr}
Parameterwert	65 Ct/m^3	10,6 Ct/kWh	35,76 MJ/m^3	30.000 h

Kosteneffekte und einem zweiten, prozessabhängigen Teil, der sich aus den charakteristischen Prozessgrößen des Funktionsmodells ableitet. Degressive Aspekte werden über einen Potenzansatz berücksichtigt, welcher über einen empirischen Parameter, dargestellt als griechischer Buchstabe, frei einstellbar ist. Dieser Ansatz zur Berechnung der Investitionskosten ist in der Energietechnik bewährt [DZ98]. Die Kostenparameter der Investitionskosten für das SOFC-Beispielsystem zeigt Tabelle 7.3.

Als Investitionskostenfunktion für die mathematische Kostenminimierung ist die Summe der Hauptkomponenten zuzüglich konstanter Kosten für wichtige Systemelemente, wie z.B. die Mess- und Steuerungstechnik (MSR) oder die elektrische Wandlerstufe der Anlage, wie folgt definiert:

$$Z_{\mathrm{Inv}} = Z_{\mathrm{SOFC}} + \sum_{j} Z_{\mathrm{Rea,j}} + \sum_{k} Z_{\mathrm{HEX,k}} + \sum_{l} Z_{\mathrm{Geb,l}} + \sum_{m} Z_{\mathrm{Sys,m}} \tag{7.8}$$

Kosten des Stackmoduls: Die Kosten für das Stackmodul Z_{SOFC} setzen sich aus einem festen Anteil für Isolation und Gehäuse und einem variablen Anteil proportional zur aktiven Gesamtfläche des Stacks zusammen.

$$Z_{\mathrm{SOFC}} = \mathrm{N}_{\mathrm{Stack}} \cdot \left[Z^{\mathrm{fix}}_{\mathrm{Stack}} + \mathrm{N}_{\mathrm{MEA}} \cdot \mathrm{A}_{\mathrm{MEA}} \cdot (z_{\mathrm{MEA}})^{\beta} \right] \tag{7.9}$$

Der Parameter z_{MEA} gibt die spezifischen Kosten im Verhältnis zur aktiven Zellfläche an. Über den empirischen Fit-Parameter β kann eine Kostendegression aufgrund veränderter Fertigungskosten berücksichtigt werden. Während der Systemauslegung werden diese Effekte noch vernachlässigt und der Parameter wird gleich Eins gesetzt. Die Kosten für das Stackmodul werden daher im Wesentlichen durch die Prozesssimulationsparameter aus Kapitel 5 vorgegeben.

Kosten für Reaktoren: In der Kostenrechnung werden zwei Reaktoren mit dem nachfolgenden Ansatz bewertet. Dazu zählen der Dampfreformer und der katalytische Nachbrenner. Aus der Prozesssimulation ist der Brenngasvolumenstrom $\dot{V}'_{\mathrm{Rea}}$ des Reaktors bekannt. Mit der Vorgabe einer Raumgeschwindigkeit im Reaktor (GHSV) wird das Volumen der katalytischen Wabe ermittelt. Auch hier ist ein konstanter Kostenanteil für die Reaktorhülle $Z^{\mathrm{fix}}_{\mathrm{Rea}}$ anzugeben.

$$V_{\mathrm{Rea}} = \frac{\dot{V}'_{\mathrm{Rea}}}{\mathrm{GHSV}} \tag{7.10}$$

$$Z_{\mathrm{Rea}} = Z^{\mathrm{fix}}_{\mathrm{Rea}} + \mathrm{V}_{\mathrm{Rea}} \cdot (z_{\mathrm{Rea}})^{\phi} \tag{7.11}$$

Tabelle 7.3: Übersicht der Investkostenparameter für die Konzeptbewertung.

Stackmodul	**Zeichen**	**Wert**	**Einheit**	**Quellen**
Fixkosten pro Stack	$Z^{\text{fix}}_{\text{Stack}}$	350	€	1050 $ [Lit01]
spez. MEA-Kosten	z_{MEA}	2500	$€/m^2$	1442 $/m² [PAMF07]
Fit-Parameter	β	1	-	-
Dampfreformer				-
Fixkosten Reaktor	$Z^{\text{fix}}_{\text{Ref}}$	200	€	200 $ [Lit01]; 132 $/kW[Bra10]
spez. Kosten der Wabe	z_{Ref}	2000	$€/Nl$	-
Raumgeschwindigkeit	GHSV	20000	$1/h$	-
Fit-Parameter	ϕ	1	-	-
kat. Nachbrenner				-
Fixkosten Reaktor	$Z^{\text{fix}}_{\text{NB}}$	100	€	17 $/kW[Bra10]
spez. Kosten der Wabe	z_{NB}	1000	$€/Nl$	-
Raumgeschwindigkeit	GHSV	60000	$1/h$	-
Fit-Parameter	ψ	1	-	-
Wärmeübertrager				-
k-Wert WÜ1	k_{W1}	25	W/m^2K	37,5 W/m^2K [BDM05a]
spez. Kosten	$z_{\text{HEX,WÜ1}}$	500	$€/m^2$	400 $/m² [KHE00]
k-Wert WÜ2	k_{W2}	75	W/m^2K	-
spez. Kosten	z_{HEX}	100	$€/m^2$	-
k-Wert WÜ3	k	25	W/m^2K	-
spez. Kosten	z_{HEX}	600	$€/m^2$	-
Fit-Parameter	ω	1	-	0,65 [PTW02]
Gebläse				-
spez. Gebläsekosten	z_{Geb}	650	$€/kW$	500 $/kW [KHE00]
Fit-Parameter	υ	1	-	0,82 [PTW02]
Fixe Systemkosten	$Z_{\text{Sys,m}}$	3250	€	2450 $ [BDM05a]
MSR-Technik	Z_{MSR}	750	€	203 $ [Lit01]
Elektronik (DC/AC)	$Z_{\text{DC/AC}}$	1500	€	273 $/kW [Bra10]
Mech. Aufbau	Z_{mech}	1000	€	243 $/kW [Bra10]

Kosten für Wärmeübertrager: Die Investitionskosten für die drei Wärmeübertrager des Konzeptes (vgl. Abb. 7.2) orientieren sich im Wesentlichen an der Apparatefläche A_{HEX}. Damit wird ein in der Verfahrenstechnik beliebter Ansatz für die Kostenschätzung eines Wärmeübertragers genutzt [PTW02]. Die spezifischen Kosten

z_{HEX} für die beiden Gas-Gas Wärmeübertrager (WÜ 1 und WÜ 3) berücksichtigen die besonderen Materialanforderungen der vorliegenden Hochtemperatur-Anwendung.

$$Z_{\mathrm{HEX}} = z_{\mathrm{HEX}} \cdot (A_{\mathrm{HEX}})^{\omega} \tag{7.12}$$

Die Fläche wird aus den Wärmestromvorgaben der Komponenten bzw. den Temperaturniveaus des Prozessmodells über das NEWTONsche Wärmeübertragungsgesetz berechnet. Es ist zu beachten, dass im Gegensatz zu den Gas-Gas Wärmeübertragern der zweite Apparat ein Gas-Flüssigkeits-Wärmeübertrager darstellt. Über die charakteristischen k-Werte der Apparate wird die Effektivität der Wärmeübertragung berücksichtigt. Bei der Berechnung der mittleren, logarithmischen Temperaturdifferenz ΔT_m wird jeweils von einem Gegenstromapparat ausgegangen.

$$A_{\mathrm{HEX}} = \frac{\dot{Q}_{\mathrm{HEX}}}{k \cdot \Delta T_m} \tag{7.13}$$

mit

$$\Delta T_m = \frac{\left(T_h'' - T_k'\right) - \left(T_h' - T_k''\right)}{\ln \frac{T_h'' - T_k'}{T_h' - T_k''}}$$

Kosten der Gebläse: Bei der Investitionskostenschätzung für die Gebläse wird die elektrische Leistungsaufnahme herangezogen und mit einem spezifischen Kostenparameter multipliziert.

$$Z_{\mathrm{Geb}} = z_{\mathrm{Geb}} \cdot \left(P_{\mathrm{el,Geb}}\right)^{v} \tag{7.14}$$

7.2.2 Sensitivität der Kostenparameter

Eine Sensitivitätsanalyse kann die Auswirkungen von Ungenauigkeiten oder Störungen in den Modellparametern vorhersagen [Jon09]. Die Intensität und auch die Richtungsänderung der Zielfunktion ist nach einer individuellen Parametervariation verfügbar. Aufgrund ihrer Empfindlichkeit hinsichtlich der Zielfunktion können für die Modellierung kritische Parameter identifiziert werden, welche besonders sorgfältig ermittelt werden sollten, um die Aussagefähigkeit des Modells nicht zu beeinflussen.

Nachfolgend wird die Sensitivität der vorab eingeführten Kostenparameter (z_i) bezüglich der Gesamtkosten analysiert. Durch die Multiplikation mit den Kosten und Parameterwerten im nominalen Kostenpunkt wird eine dimensionslose Form der Darstellung erreicht.

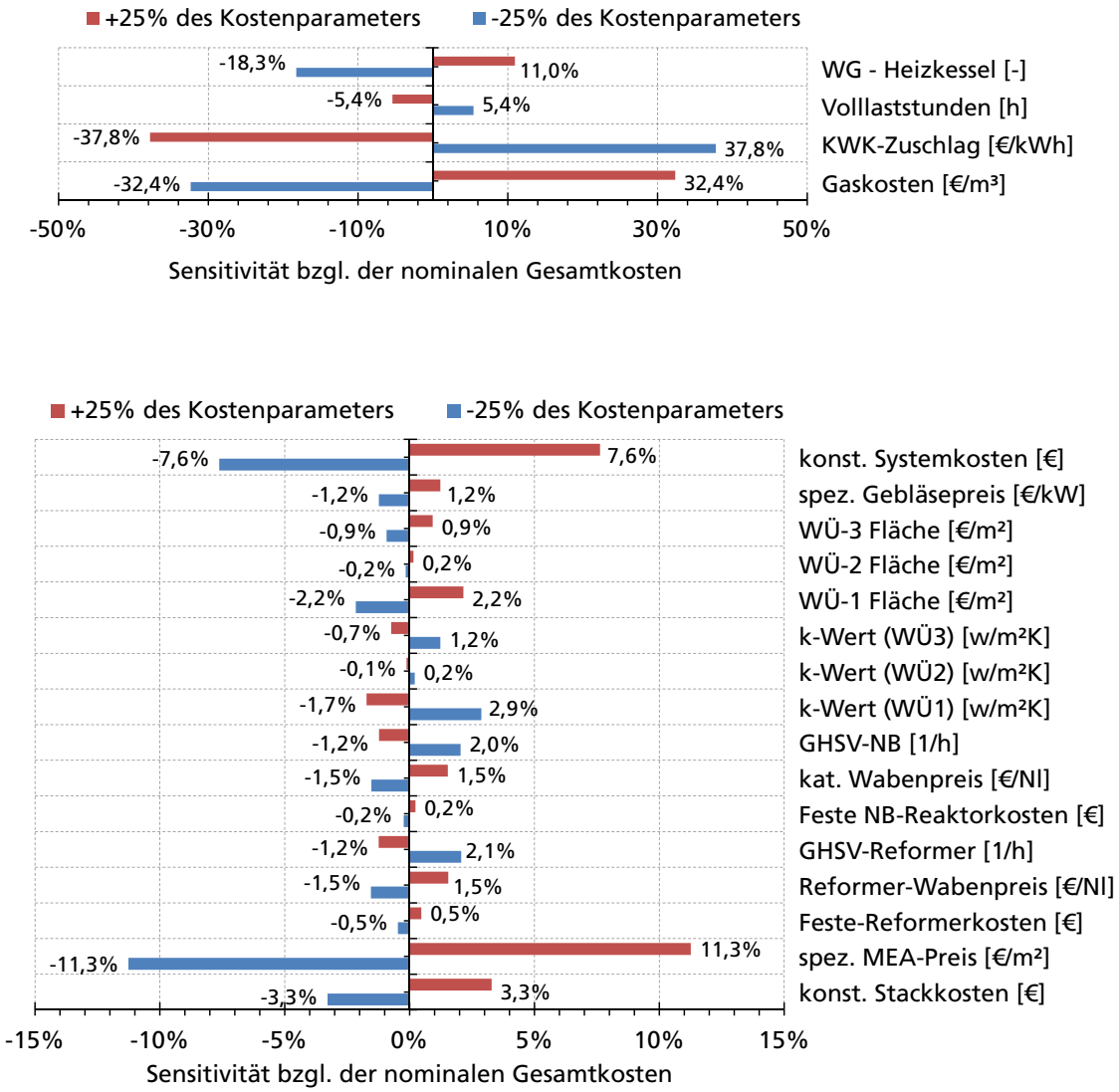

Abbildung 7.7: Sensitivitätsanalyse der Betriebs- (oben) und Investkostenparameter (unten) für das SOFC-KWK-Konzept V1.

$$\text{Sensitivität} = \frac{\partial Z}{\partial z_i} \frac{z_{i,\text{nom}}}{Z_{\text{nom}}} \tag{7.15}$$

Für die Analyse der Kostensensitivität wurden alle eingeführten Betriebs- und Investkostenparameter um +/- 25% ihres Basiswertes im Betriebspunkt des Konzeptes V1 bei η_{Sys}=50,6% variiert. Die Abbildungen 7.7 zeigen die Auswirkungen auf die normiert dargestellte Gesamtkostenfunktion Z_{tot}.

Die größte Sensitivität dieser Untersuchung zeigen die Kostenparameter für die Gaskosten κ_{NG} bzw. den KWK-Zuschlag κ_{el} mit einer Kostenvariation von +/- 32 bis 37,8% der Gesamtkosten. Damit wird deutlich, welchen Einfluss eine Veränderung

des Gas- oder Strompreises auf die energiewirtschaftliche Bewertung der Anlage besitzt. Würden die Gaspreise im betrachteten Zeitraum um 25% ansteigen, wäre das mit einer Gesamtkostensteigerung von 32,4% verbunden. Falls die Stromerlöse ebenfalls um diesen Betrag erhöht werden, könnten die Gesamtkosten um 37,8% reduziert werden. Da die Gewinnspanne zwischen Kosten und Erlösen im realistischen Beispiel einer KWK-Förderung allerdings gering ausfällt, hat eine Variation der Betriebsdauer nur geringen Einfluss auf die Gesamtkosten. Wird ein alter Heizkessel substituiert, kann das die Kostenbilanz dagegen deutlich verbessern.

Im Vergleich mit den Betriebsparametern zeigen die Investitionskostenparameter eine wesentlich geringe Sensitivität bezüglich der Gesamtkosten. Eine Ausnahme stellen die Kosten für die SOFC-MEA dar, die den Gesamtpreis mit +/- 11,3% beeinflussen. Auch die fixen Kosten für die Systemtechnik reagieren sehr sensitiv und sollten aus einer belastbaren Kostenentwicklung abgeleitet werden. Wie an den nachfolgenden Kostenrechnungen gezeigt wird, ist die Sensitivität dieser Investkostenparameter durch den großen Anteil für das Stackmodul und die Systemtechnik zu erklären.

Aufgrund der Empfindlichkeit der Betriebskostenparameter auf Veränderungen erscheint eine Berücksichtigung in der ein- und multikriteriellen Kostenoptimierung nicht sinnvoll. Für den Konzeptvergleich ist es ausreichend, die von den Prozessgrößen abhängigen Investitionskosten für eine Bewertung heranzuziehen. Stattdessen werden die Betriebskosten für die Abschätzung der Amortisation eines höheren SOFC-Wirkungsgrades im folgenden Abschnitt verwendet.

7.2.3 Kostenanalyse bei veränderlicher Zellfläche

Aus den Variantenuntersuchungen verschiedener SOFC-Konzepte unter Kapitel 5 wurde die Notwendigkeit einer Kostenbewertung für die Systemanalyse abgeleitet. Mit dem eingeführten Kostenmodell ist es nun möglich, die Konzepte hinsichtlich ihrer Investitions- und Betriebskosten im Kostenvergleich zu bewerten.

Generell sind die Investitionskostenteile für die Systemkomponenten mit denen aus der Literatur vergleichbar [Lit01, Bra10]. Auch dort erreichen die Kosten für das 5 kW SOFC-Stackmodul 40-50% der Anlagenkosten. Bei LITTLE hingegen machen die Kosten für den Systemaufbau ca. 20% der gesamten Investitionskosten aus [Lit01]. Allerdings unterscheidet sich der absolute Kostenvergleich ungefähr um das Fünffache, was sich z.B. aus der Berücksichtigung von degressiven Stückzahleffekten erklären lässt. Für den angestrebten relativen Kostenvergleich verschiedener Konzepte kann die vorgestellte Abschätzung gut eingesetzt werden.

In der Analyse wird die Prozessstruktur des Konzeptes V1 gewählt, weil sich an diesem Beispiel eine grundsätzliche Fragestellung zum optimalen Lastpunkt eines Brennstoffzellensystems erörtern lässt. Vorab im Abschnitt 5.2.3 wurde gezeigt, dass dieses Konzept mit η_{Sys}=50,6% den besten Systemwirkungsgrad erreichen kann.

Sogar bis zu 58,7% sind möglich, wenn die Betriebsspannung des Stackmoduls von 0,71 V pro Zelle auf 0,78 V angehoben wird. Damit trotz dieser Reduzierung der Stromdichte weiterhin eine Nettoleistung von 5 kW erreicht werden kann, wurde die Zellenanzahl um 50% auf 240 Stück erhöht. Theoretisch können die Varianten aufgrund ihrer geringeren Stromdichte auch eine höhere Lebensdauer erreichen. Dies würde sich positiv auf die Wartungskosten auswirken. Allerdings werden Alterungseffekte, die diesen Effekt beeinflussen würden, in dieser Abschätzung vernachlässigt.

Mit Hilfe des Kostenmodells und einer Kostenvergleichsrechung wird nun die Frage diskutiert, inwiefern sich der Kostenaufwand für die zusätzlichen Zellen über den gesteigerten Systemwirkungsgrad und die damit verringerten Betriebskosten amortisieren würde.

Kostenvergleichsrechung

Fundamental für die Wirtschaftlichkeitsberechung ist die Ermittlung der jeweiligen Investitionskosten. Für den Vergleich werden die im Anhang A.1.1 beschriebenen ökonomischen Bewertungskonzepte der statischen Kostenvergleichsrechnung verwendet. Da es sich um eine private Investition handelt, bleiben Abschreibungen unberücksichtigt.

Die Kreisdiagramme in Abbildung 7.8 und die Tabelle 7.4 fassen die errechneten Investitionskosten für die drei Konzepte V1, V11 und V12 zusammen. Wie erwartet stellen die Kosten für das Stackmodul den Hauptteil der Investitionskosten dar, gefolgt von den Kosten für den Systemaufbau mit Elektronik und MSR-Technik. Die Erhöhung der Zellenanzahl um 50% vergrößert die Stackkosten von 6200 auf 9300 €. Da mit steigender Effizienz auch weniger Brenngas benötigt wird und dementsprechend eine geringere Kühlleistung des Stacks erforderlich ist, wird der der Kostenanstieg der SOFC durch die geringeren Komponentenkosten verringert. Diese Senkung beträgt in Summe ungefähr 1000 € und wird hauptsächlich aus den Kostensenkungen für die Wärmeübertrager, den Dampfreformer und den Nachbrenner erzielt.

Die Ergebnisse der vereinfachten Investitionskostenrechnung für die drei Varianten zeigt der Verlauf der Kapitalwerte aus Darstellung 7.9. Aufgrund der negativen

Tabelle 7.4: Kostenvergleichsrechung für die Konzepte mit variabler Zellenanzahl.

Bezeichung	Einheit	*Konzept V1*	*Konzept V11*	*Konzept V12*
Investitionskosten	€	12.965	13.800	15.029
Gaskosten	€/a	5.732	5.159	4.872
KWK-Erlös	€/a	4.702	4.649	4.634
Heizkostenersparnis	€/a	1.704	1.319	1.143
Betriebskosten	€/a	-674	-809	-906

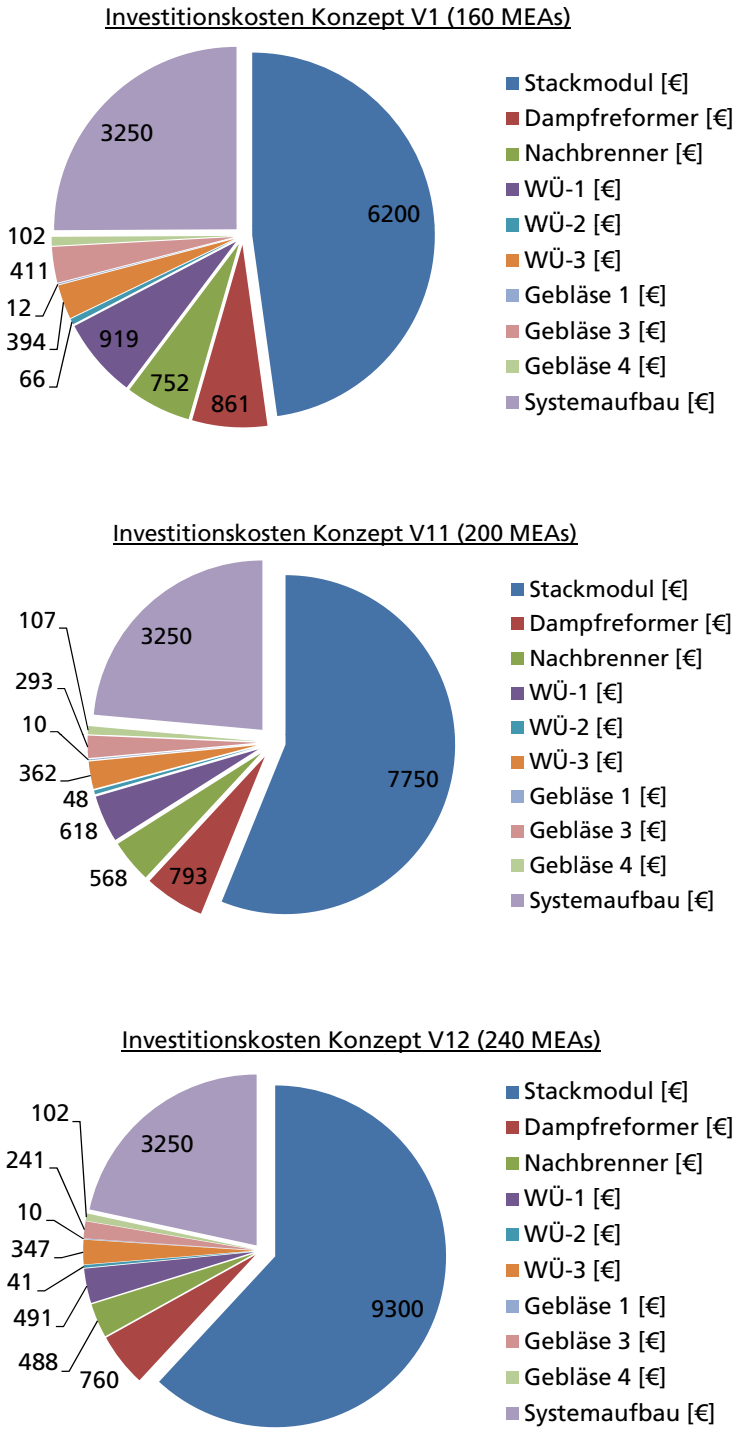

Abbildung 7.8: Investkostenvergleich der Konzepte V1, V11 und V12 mit unterschiedlicher Zellenfläche pro Stackmodul.

Betriebskosten werden die Zusatzkosten von 835 bzw. 2.064 € nach ca. 6 respektive 9 Jahren Volllastbetrieb kompensiert. Die Amortisationszeit der Investition liegt

für die drei Konzepte zwischen 16 und 19 Betriebsjahren. Aufgrund der besseren Effizienz amortisieren sich die Investitionskosten für V11 und V12 ca. 2 Jahre früher, als die der Ausgangsvariante mit höherer Stromdichte. Wie erwähnt, wird die KWK-Förderung nur für 30.000 Volllaststunden bzw. alternativ über 10 Betriebsjahre gewährt. Die Reduzierung der Stromdichte des Stackmoduls auf 0,26 A/cm^2 wäre damit nur bei einer 10-jährigen Betriebsdauer kompensiert, eine Amortisation der Investition allerdings unerreichbar.

Trotzdem wird aus dieser Analyse deutlich, dass eine Erhöhung der Betriebsspannung momentan aufgrund der hohen Investitionskostenstruktur nicht gerechtfertigt ist. Würden die Investitionskosten für den Stack weiter sinken, verkürzt sich die Amortisationsdauer der Investition entsprechend. Im Diagramm 7.9 wird ebenfalls gezeigt, dass bei einer Kostensenkung um 50% die Amortisationszeit halbiert würde.

7.3 Programmtechnische Umsetzung

In der mathematischen Optimierung wird das Problem üblicherweise durch eine Zielfunktion und die Komponentenmodelle über mehrere Neben- und Gleichheitsbedingungen als GLS formuliert. Allerdings ist mit solch einer Problemdefinition eine exakte Simulation des Prozessverhaltens bei gegenseitigen Wechselwirkungen schwierig und aus Sicht des Anwenders auch wenig intuitiv (vgl. dazu Kap. 2.2.3).

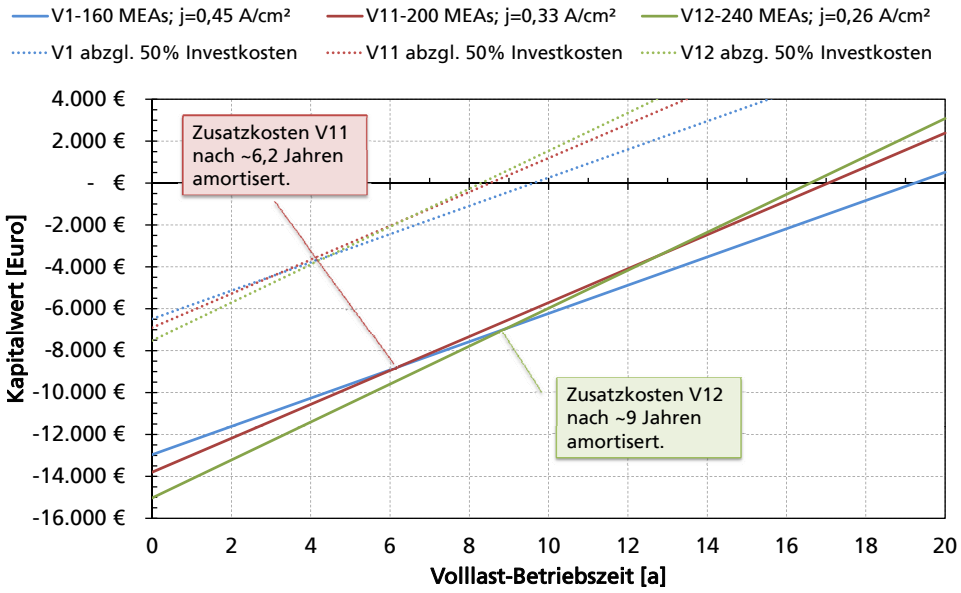

Abbildung 7.9: Analyse des Kapitalverlaufes für die drei verschiedenen Stackmodule mit unterschiedlicher Zellfläche und demzufolge erhöhten Systemwirkungsgrad. Kreuzen sich die linearen Zeitverläufe der Konzepte ist eine Kostenkompensation erreicht. Der Schnittpunkt mit der Abszisse gibt die Amortisationsdauer an.

Um die numerische Stabilität solcher Probleme in der Praxis zu erhöhen und auf verfügbare Solver zurückzugreifen, sind in der Regel vereinfachende Annahmen erforderlich, welche zwar die Konvergenz des Problems sicherstellen aber auch die Modellgenauigkeit beeinträchtigen.

Dagegen hat der „Flow-Sheeting"-Ansatz der SOFC-Prozesssimulation aus Kapitel 4 in unterschiedlichen Entwicklungsprojekten seine hohe Abbildungsgenauigkeit des Prozessverhaltens bestätigt. Folglich wird für die numerische Optimierung dieser auch eingesetzt und darüber der Zielfunktionswert ausgewertet. Dies ist allerdings nur möglich, nachdem für die jeweilige Prozessstruktur die freien und abhängigen Entscheidungsvariablen aus der „Flow-Sheeting"-Simulation bestimmt wurden.

Der nachfolgende Programmablaufplan (PAP) aus Abbildung 7.10 verdeutlicht das implementierte Programmsystem für die ausgewählte Softwareumgebung von MATLAB®. Das entwickelte Programmsystem orientiert sich am Prinzip der Skizze aus Abb. 6.2. Wieder zeigt sich die konsequente Trennung des Ablaufes nach Struktur-, Prozess- und Kostenmodell. Den Ablauf steuert der ein- bzw. multikriterielle Optimierungsalgorithmus über die Vorgabe der Entscheidungsgrößen und die programminterne Analyse der Simulationsergebnisse. Das Prozedere des mathematischen Lösungsverfahrens wird im Anschluss noch genau beschrieben. Der Ablauf beinhaltet im Wesentlichen die folgenden Auswertungsschritte:

1. Angabe der Startwerte, Modellparameter und Grenzen über die Schnittstelle zwischen MS-Excel und MATLAB®. Diese umfassen die jeweiligen Entscheidungsvariablen für das Verflechtungsmodell und ein Satz vollständiger Prozessgrößen für die Auswertung der Enthalpien in der Prozesssimulation. Die Eingabewerte werden zur Berechnung an das MATLAB®-Programmsystem übergeben.

2. Der Start erfolgt über das Skript `ga-Solver.m` nach Spezifikation der Diagrammeinstellungen.

3. Intern werden die Eingabewerte validiert, die DLLs geladen und die Ablaufsteuerung an den Solver `gamultiobj.m` (vgl. Abschnitt 7.5.1) übergeben.

4. Im Anschluss wird das Verflechtungsmodell ausgewertet und die Folgegrößen im Prozessmodell hinterlegt. Im Falle einer Variation der Entscheidungsvariablen im iterativen Programmablauf können die angepassten Massenströme und spezifische Größen neu ausgewertet und an das Prozessmodell übergeben werden.

5. Die Effizienzfunktion kann erst nach Auswertung und Bilanzkontrolle des Prozessmodells ausgewertet werden. In mehreren Unterprogrammen werden dazu auf verschiedenen Ebenen die Funktionsmodelle aus Kapitel 4 berechnet und iterativ eine konsistente Lösung der Prozessgrößen bestimmt. Einzuhaltende Kriterien für einen stabilen Komponentenbetrieb werden über definierte

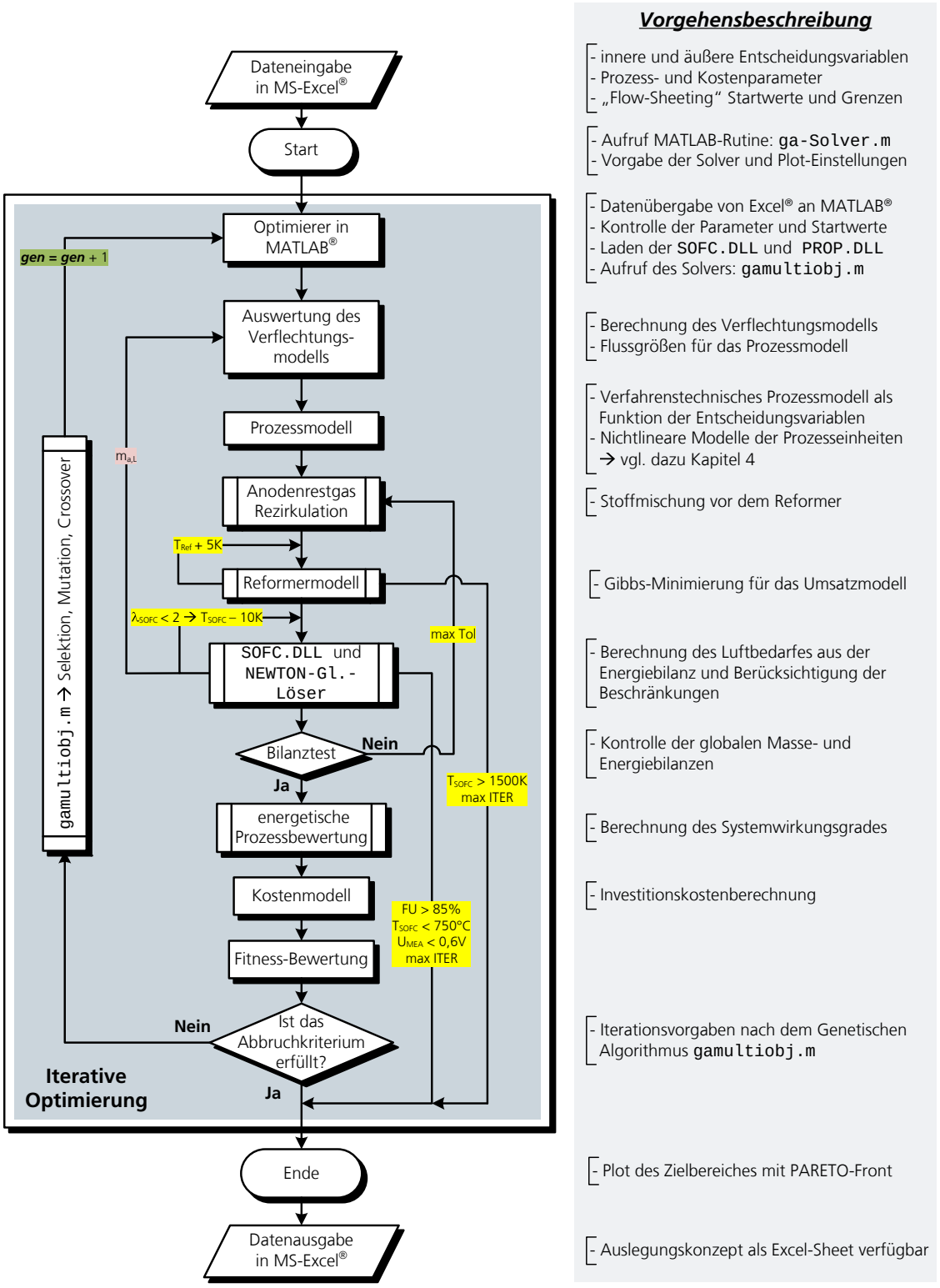

Abbildung 7.10: Vereinfachter Programmablaufplan des MOP-Lösers nach der Implementierung unter MATLAB®.

Zusatz- oder Abbruchschleifen kontrolliert. Aufgrund der Vorgabe der SOFC-Temperatur und der Stackleistung $P_{i,el}$ muss zur Auswahl der Kathodenluftmenge intern ein Bilanz-GLS gelöst werden, bis eine vorgegebene Toleranzgrenze eingehalten wird. Die resultierende Betriebsspannung im Stackmodul errechnet sich nach Vorgabe einer Stackleistung aus dem elektrischen Ansatz. Liegt diese unter 0,6 V pro Zelle, wird der Programmablauf unterbrochen und innerhalb neuer Grenzen manuell wieder gestartet.

6. Nach erfolgreicher Konvergenz und Einhaltung der Variablengrenzen werden die globalen Masse- und Energiebilanzen der Prozesssimulation kontrolliert. Als Kriterium für der Konvergenz des Modells dürfen die Bilanzen lediglich einen relativen Fehler von |0,1|% bzw. |1|% aufweisen. Wird dieses Kriterium eingehalten, kann die Zielfunktion des Systemwirkungsgrades über Gl. (4.46) ausgewertet werden.

7. Werden die erforderlichen Prozessgrößen an das Kostenmodell übergeben, kann auch die Investitionskostenbewertung über Gl. (7.8) erfolgen.

8. Die folgenden Schritte sind Teil des genetischen Optimierungalgorithmus (`ga.m` bzw. `gamultiobj.m`) und werden in Kapitel 7.4.1 diskutiert. Je nach Zielstellung unterscheiden sich die Abbruchkriterien des iterativen Suchverfahrens.

9. Die Suchschritte und die Zielfunktion mit Optima wird zum Ende als 3D-Plot gezeigt. Nach der Datenübergabe der Prozessgrößen im bestimmten Optimum an MS-Excel kann die gewohnte Tabellenform (vgl. Anhang A.7.1) für die Auslegung der Systemkomponenten genutzt werden.

7.4 Einkriterielle Betriebsoptimierung

Während die Optimierung in der Arbeit bisher ausschließlich im Sinne einer Verbesserung, z.B. über eine Parameterstudie beim Variantenvergleich, eingesetzt wurde, kommen in diesem Kapitel numerische Verfahren bei der Lösungssuche zur Anwendung. Diese beschränkt sich in diesem Teilabschnitt auf jeweils eine Zielstellung und wird daher als einkriterielle Optimierung bezeichnet. Als Ziele werden die Effizienzmaximierung und die Kostenminimierung für die Beispielkonzepte ausgewählt.

Die systematische Optimierung der Bewertungsfunktionen erfolgt durch verschiedene Algorithmen aus der numerischen Programmumgebung MATLAB®. Dieser übergeordnete Löser steuert den Programmablauf auf Basis der Auswertungen der Zielfunktionen, wie vorab dargestellt. Für die Einzieloptimierung konnten verschiedene Optimierungsverfahren der „Global Optimization Toolbox“ getestet werden. Es zeigt sich, dass der evolutionäre Algorithmus der `ga`-Funktion dem gradientenbasierten SQP-Verfahren (`fmincon`-Funktion) sowie auch dem achsparallelen Suchverfahren (`patternsearch`-Funktion) überlegen ist und das globale Optimum sicher

ermittelt. Das Prinzip dieses Suchverfahrens, welches auch zur Lösung der später diskutierten multikriteriellen Zielstellung in modifizierter Form genutzt wird, wird nun kurz vorgestellt.

7.4.1 Evolutionäre Optimierungsalgorithmen (EA)

Diese Optimierungsalgorithmen orientieren sich bei ihrer Suche nach dem Extremum am Grundsatz der biologischen Evolution und machen sich dabei die Vorgänge der Vererbung und natürlichen Auslese zu nutze. Die Klasse der Evolutionären Algorithmen unterteilt sich in die Genetischen Algorithmen (GA), die auf HOLLAND [Hol75] zurückgehen, die Evolutionäre Programmierung (EP) nach FOGEL sowie die Evolutionsstrategischen Algorithmen (ES) von RECHENBERG. Diese unterscheiden sich nur im Detail ihrer Umsetzung untereinander und besitzen im Wesentlichen auch die Elemente der Darstellung 7.11 eines Genetischen Algorithmus'. Als Besonderheit der EA ist die parallele Verfolgung mehrerer Lösungspfade zu nennen. Im Gegensatz zu gradientenbasierten Verfahren bewerten die EA eine Population aus mehreren möglichen Lösungsvektoren in nur einem Iterationsschritt und vererben die besten Eigenschaften an die neue Generation. Zusammen mit der stochastischen Streuung der Optimierungsvariablen über den gesamten Gültigkeitsbereich fördert dieses Vorgehen die globale Konvergenz, allerdings mit dem Nachteil eines erhöhten Rechenaufwandes. EA oder auch das Simulated Annealing (SA, vgl. Anhang A.2) sollten daher zum Einsatz kommen, wenn deterministische Verfahren bei der Lösungssuche scheitern oder zu lokalen Extrema konvergieren, wie z.B. im Falle dieses SOFC-Anwendungsbeispiels noch gezeigt wird.

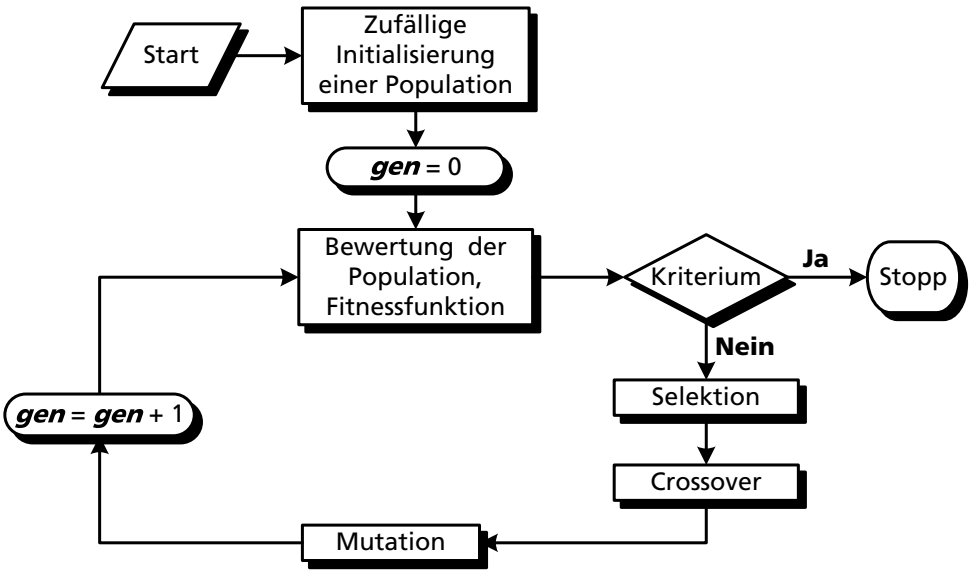

Abbildung 7.11: Prinzip der Lösungssuche des Genetischen Algorithmus (GA).

Nach der Initialisierung einer zufälligen Population werden iterativ die Evolutionsschritte der Populationsbewertung, der Fitnesszuweisung, der Selektion und der Reproduktion durch Mutation oder Kreuzung (Crossover) für die Population ausgeführt. Die Reproduktion bzw. Selektion umfasst dabei die Auslese mehrerer Individuen für die Vererbung mit besseren Eigenschaften hinsichtlich der Zielkriterien. Dadurch werden schlechtere Individuen ausgetauscht und von einer Reproduktion ausgeschlossen. Anschließend können durch zufällige Mutation und Kreuzung die Individuen soweit verändert werden, dass eine neue veränderte Generation gebildet wird. Erst wenn nur noch geringe Verbesserungen der Zielfunktion erreicht werden, wird dieser iterative Suchprozess (vgl. Abbildung 7.11) beendet.

GA sind die schnellsten evolutionären Optimierungsverfahren, da ihre Individuen als diskrete Zahlenwerte in Binärform dargestellt werden und somit ideal auf die Rechnerplattformen zugeschnitten sind. Wie bei allen EA ist auch hier die exakte Parametrierung des Solvers entscheidend für die Rechenzeit. Wichtige Parameter sind hier die Größe der Population sowie die Anzahl der Individuen, welche sich reproduzieren, mutieren oder in andere Generationen immigrieren. Ein Vorteil von EA, der in der Praxis immer mehr zum Tragen kommt, ist die Möglichkeit einer parallelisierten Lösung auf mehreren Prozessoren, da sich die jeweiligen Berechnungen hier gut voneinander trennen lassen.

In der Literatur finden sich erste Publikationen zur Verwendung evolutionärer Algorithmen für die Prozesssynthese in der Verfahrens- und Energietechnik. Gross setzt EA bei der verfahrenstechnischen Prozessoptimierung ein und nutzt die Software *AspenPlus*® für die Prozessberechnung seiner Trennkolonnen [Gro99]. Die Optimierung der Struktur und Betriebsparameter eines Gas- und Dampfkraftwerkes untersuchen Koch et al. [KCT07] unter Verwendung eines GA aus der MATLAB®-Bibliothek.

7.4.2 Maximierung des Systemwirkungsgrades

Mit dem eingeführten Optimierungskonzept werden die Konzepte V1, V3 und V4 hinsichtlich ihrer Betriebseinstellungen optimiert. Es zeigt sich, dass das Lösungsverfahren zuverlässig die stationären Betriebseinstellungen identifiziert, bei denen die Konzepte ihren maximalen Systemwirkungsgrad ausweisen. Die Konzepte besitzen alle dieselbe Prozessstruktur und unterscheiden sich hinsichtlich ihres Brennstoffes, der aus Erdgas, Biogas oder aus Flüssiggas besteht. Daher kann in allen Fällen das vorab definierte Verflechtungsmodell für die Strukturmodellierung herhalten. Es genügt, wenn die Stoffzusammensetzung und die Grenzen des Wertebereiches neu definiert werden, ansonsten sind keine weiteren Anpassungen im Programm erforderlich.

Die veränderliche Kraftstoffzusammensetzung der Konzepte hat erheblichen Einfluss auf den Komponentenbetrieb und das jeweilige Betriebsoptimum. Wie nun ge-

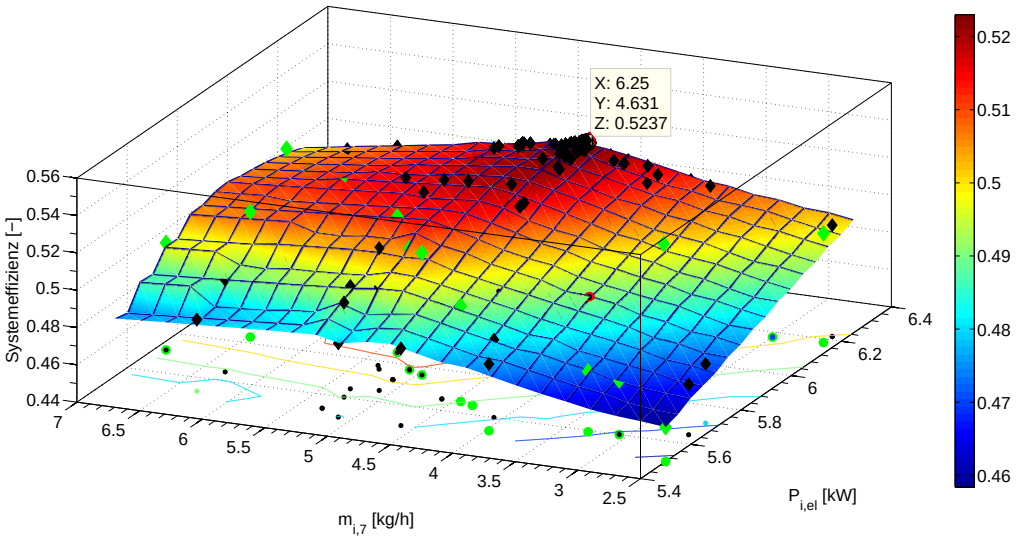

Abbildung 7.12: Optimierung der Systemeffizienz für das Konzept V1. Das Maximum von 52,4% wird bei den Entscheidungsvariablen $\boldsymbol{x}_i^E = [4,6\ \ 6,25]^{\mathrm{T}}$ ermittelt.

zeigt wird, kann mit dem numerischen Optimierungsansatz der Systemwirkungsgrad im Vergleich zu den Ergebnissen des empirischen Variantenvergleichs noch gesteigert werden. Weiter werden in einer Analyse wichtige Betriebskennzahlen evaluiert und die Auswirkungen auf die Effizienz des Gesamtsystems diskutiert.

Prozesskonzept V1

Die Zielfunktion des elektrischen Systemwirkungsgrades besitzt für das Erdgaskonzept im Gültigkeitsbereich ein globales Optimum. Das Optimierungsmodell berechnet für dieses einen Systemwirkungsgrad von 52,4% bei den Entscheidungsvariablen $\boldsymbol{x}_i^E = [4,6\ \ 6,25]^{\mathrm{T}}$ nach einer Rechenzeit von nur 15 Minuten[1]. Die verschiedenen Populationen des GA sind in der Abbildung als grüne Punkte eingetragen, das Optimum wird in rot angezeigt. Das numerisch ermittelte Ergebnis unterscheidet sich zu den manuellen Berechnungen von V1 vorab, wo nur eine Effizienz von bestenfalls 50,6% ermittelt werden konnte, um fast 2%. Die Betriebseinstellungen der Masse- und Energieflüsse sind im Gegensatz leicht modifiziert.

In den nachfolgenden Ausführungen wird das Verhalten verschiedener Kenngrößen über den Entscheidungsvariablen diskutiert. Allerdings wird nur die ungefähre Position des ermittelten Maximums der Systemeffizienz in den Darstellungen als schwarzer Punkt angedeutet, da die Flächendarstellungen für die Visualisierung zwischen einer festen Schrittweite des Wertebereiches interpoliert wurden.

[1] Auf einem 3.00 GHz PC mit AMD Phenom II X4 945 Prozessor

Brenngasausnutzung: Die Analyse der Brenngasausnutzung im Stackmodul nach Gl. (4.23) demonstriert, warum Unterschiede zwischen dem Variantenvergleich und der numerischen Berechnung auftreten. Steigen der Rezirkulatanteil und die Stackleistung, erhöht sich das FU im Stack bis zur gewählten maximalen Beschränkung bei 85%. Abbildung 7.13 zeigt, dass der numerisch bestimmte maximale Systemwirkungsgrad nicht mit dem vorgegebenen FU beim Variantenvergleich von 80% übereinstimmt. Stattdessen beträgt das FU nur ca. 78% und weicht von den Zielvorgaben vorher ab. Unterhalb von 55% ist kein stabiler und rußfreier Betrieb mehr möglich.

Durch die Rezirkulation des Anodenrestgases steigt die Brenngasausnutzung im Gesamtsystem auf insgesamt 86% an, bleibt aber deutlich unter der Grenze von 90%. Dies zeigt, dass ein hoher Rezirkulatanteil zwar zu einem erhöhten Brenngasumsatz im System führt, allerdings nicht zwangsläufig auch zu einem effizienteren Betriebspunkt der gesamten Anlage. Im Optimum werden 58% des Anodenrestgases rezirkuliert.

Luftzahl im Stackmodul: Die parasitäre Verlustleistung für den Gebläsebetrieb konnte als hauptsächlicher Beitrag der elektrischen Leistungsverluste eines Brennstoffzellensystems bereits identifiziert werden. Für den Konzeptvergleich wurden die jeweiligen Druckverluste der Konzepte vorerst konstant gesetzt, daher beeinflusst nach Gl. (4.34) nur der Durchsatz die elektrische Leistungsaufnahme der Gebläse. So regelt beispielsweise das Kathodenluftgebläse über seinen Volumenstrom die Temperatur des Stackmoduls auf 870°C.

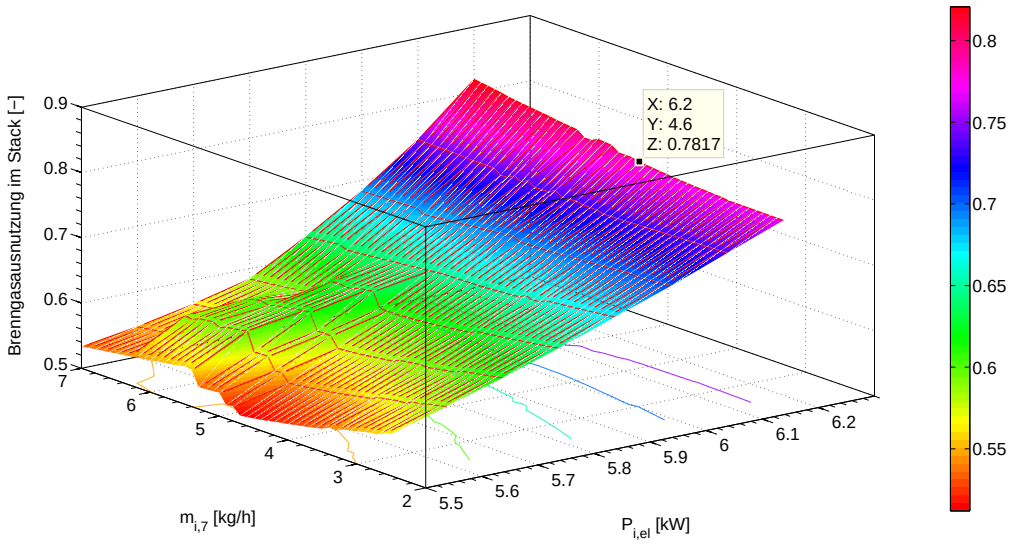

Abbildung 7.13: Darstellung der elektrochemischen Brenngasausnutzung (FU) im Stackmodul mit dem angedeuteten Maximum der Systemeffizienz für Konzept V1.

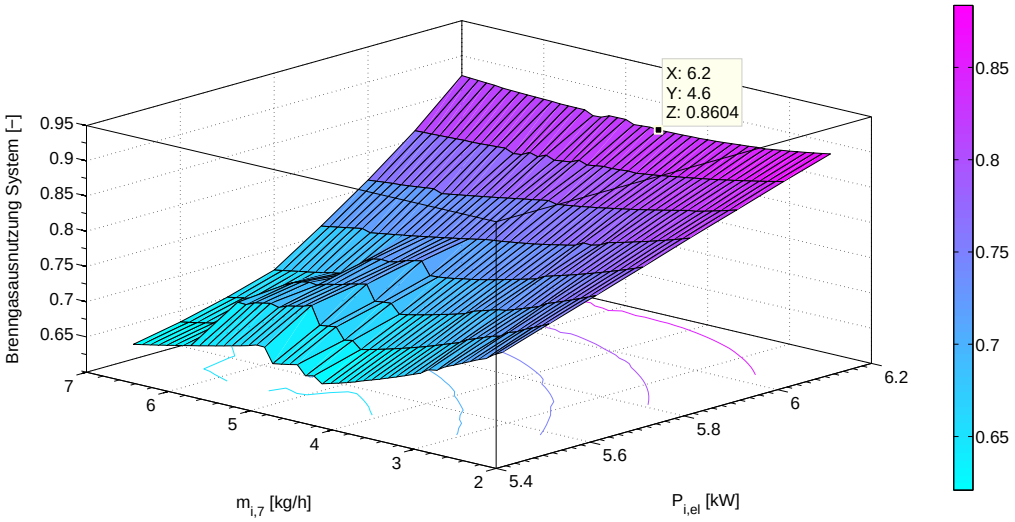

Abbildung 7.14: System-FU in Konzept V1 mit Anodengas-Rezirkulierung.

Wie bei der Brenngasausnutzung weist auch das Diagramm der Stackluftzahl kein Minimum im Maximum des Systemwirkungsgarades auf, sondern erreicht eine mittlere Luftzahl von $\lambda_{\mathrm{SOFC}} = 3{,}99$. Die untere Begrenzung bei $\lambda_{\mathrm{SOFC}} = 2$ tritt bei geringen Stackleistungen $< 5{,}8\,\mathrm{kW}$ auf, da in diesem Fall nur wenig elektrochemische Reaktionswärme über die Kathodenluft abgeführt werden muss. Liegt diese Einschränkung an, sinkt die Betriebstemperatur des Stacks, wie im Ablaufplan beschrieben, unter 870°C und erhöht den inneren MEA-Widerstand respektive die elektrischen Verluste im Stackmodul. Daher ist in diesem Bereich trotz der geringen Leistungsaufnahme der Gebläse kein Maximum des Systemwirkungsgrades zu finden.

Betrieb des Dampfreformers: Wie wichtig eine niedrige Gleichgewichtstemperatur im Dampfreformer hinsichtlich eines effizienten Systembetriebes ist, bestätigt wiederum die Darstellung 7.16. Wird genügend Prozesswasser über die Rückführung $\dot{m}_{i,7}$ rezirkuliert, kann die Betriebstemperatur ohne Rußbildung stabil bei 500°C gefahren werden. In diesem Temperaturbereich enthält das Reformat noch genügend Methan für die interne Reformierung und damit eine spätere Kühlung des Stacks. Damit kann auch der Anstieg der Kathodenluft des Stackmoduls in der Abb. 7.15 begründet werden, der im Randbereich ansteigt, da die SOFC dort mehr gekühlt werden muss. Im Bereich geringerer Stackleistungen und Rezirkulationsraten erhöht sich die Betriebstemperatur im Reformer automatisch um 5 K pro Iteration bis 680°C an, um die in der Simulation hinterlegte thermodynamische Kohlenstoffbildung, durch den abnehmenden Wasseranteil im Eduktgemisch, zu verhindern (vgl. Abb. 7.17).

Auch der diagonale Temperaturverlauf bei 500°C Betriebstemperatur erklärt sich aus dem steigenden Wasseranteil im Anodenabgas bei zunehmender Stackleistung.

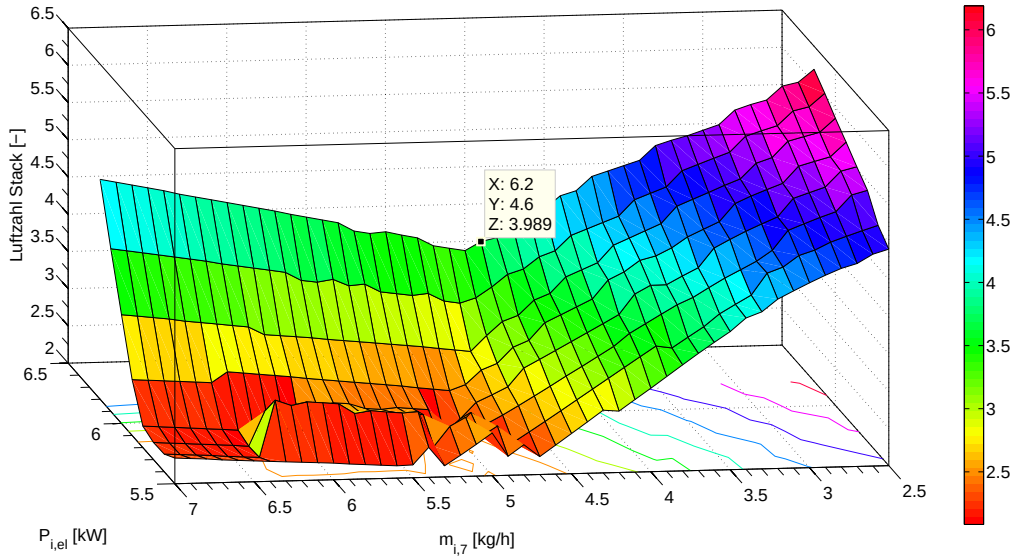

Abbildung 7.15: Darstellung der Kathodenluftmenge über die Stack-Luftzahl. Ein stabiler SOFC-Betrieb erfordert eine Luftzahl von mindestens $\lambda_{\mathrm{SOFC}} \geq 2$.

Einen ähnlichen Verlauf zeigt auch die Darstellung der Heizmasseströme für die Reformerbeheizung. Unter der Annahme eines vernachlässigbaren Wärmeverlustes kann der Reformer im Betriebsfenster sogar autotherm betrieben werden, da der konvektive Wärmeanteil des Rezirkulates bei bestimmten Massestrómen $\dot{m}_{i,7} > 5{,}5\,\mathrm{kg/h}$ als Wärmequelle im Reaktor ausreicht.

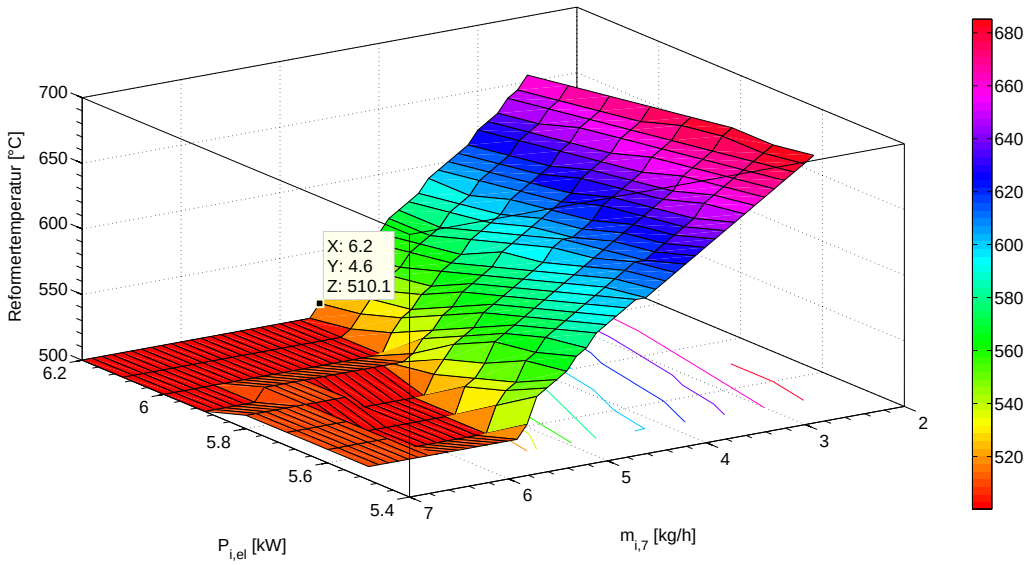

Abbildung 7.16: Errechnete Betriebstemperaturen im Niedertemperatur-Dampfreformer ausserhalb der thermodynamischen Rußbildung.

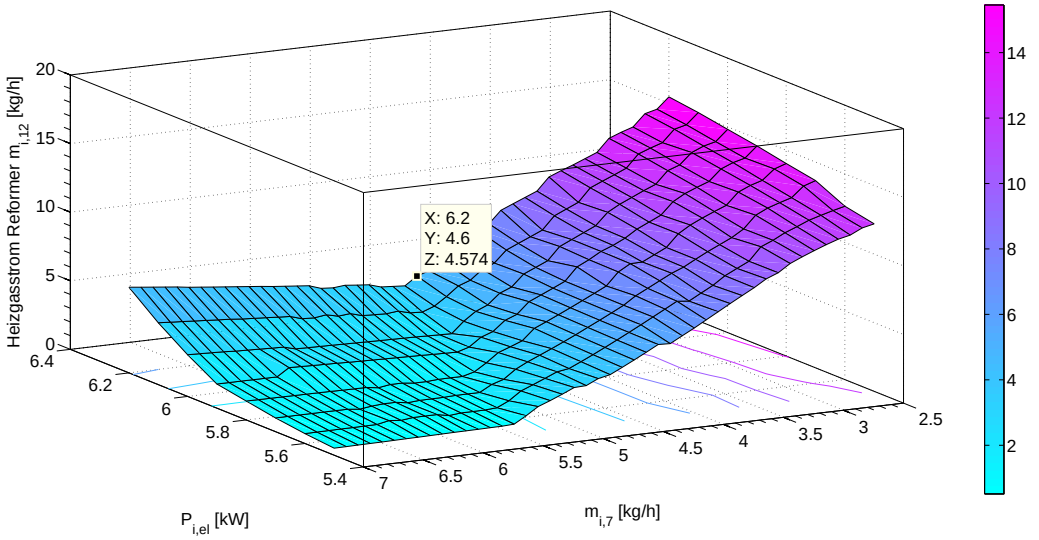

Abbildung 7.17: Resultierender Massestrom des Abgasbypasses $\dot{m}_{i,12}$ für die Beheizung des Dampfreformers. Im Bereich hoher Rezirkulatmasseströme kann auf eine Bypassbeheizung verzichtet werden.

Prozesskonzept V3

Die übrigen Konzepte V3 und V4 unterscheiden sich im Vergleich mit der Basiskonfiguration V1 nur durch ihre Brennstoffzusammensetzung. Alle weiteren Randbedingungen und insbesondere auch die Zielleistung des KWK-Systems mit 5 kW Ausgangsleistung bleiben unverändert. Zum Erreichen der Stackleistung muss der Brenngasmassestrom entsprechend angehoben werden, um ein ineffizienteres Prozessverhalten auszugleichen. Um einen Abgleich mit der Variantenrechnung zu ermöglichen, sind dieselben Modellparameter und Brenngasleistungen der Tabelle 5.4 bzw. Abbildung 5.6 genutzt worden. Aus diesem Grund können die folgenden Ergebnisse im Wesentlichen mit der jeweils angepassten Brennstoffzusammensetzung begründet werden.

Die Visualisierung des Lösungsbereiches für das Biogas-Konzept hat die Existenz eines globalen Optimums bestätigt. Der Suchalgorithmus berechnet den effizientesten Betriebspunkt für η_{Sys}=46,4% und damit geringfügig besser wie beim Variantenvergleich. Wie schon im Variantenvergleich erreicht die Konfiguration mit dem Brennstoff Biogas keine Steigerung, sondern eine Verringerung des elektrischen Systemwirkungsgrades. Im Vergleich mit dem Erdgaskonzept muss fast die doppelte Menge an Anodenrestgas rezirkuliert werden, ein Effekt der zusätzliche Gebläseleistung erfordert und die Netto-Leistung weiter reduziert. Das in dieser Berechnung eingesetzte Biogas enthält 35 vol.-% CO_2. Dieser inerte Stickstoff muss unter zusätzlichem Aufwand in der Anlage auf dem Anodenpfad zirkuliert werden. Entsprechend höher liegt der elektrische Aufwand für die Fluidförderung und auch die Investiti-

onskosten, da für eine Erwärmung des Gases auch mehr Wärmeübertragerfläche bereitgestellt werden muss.

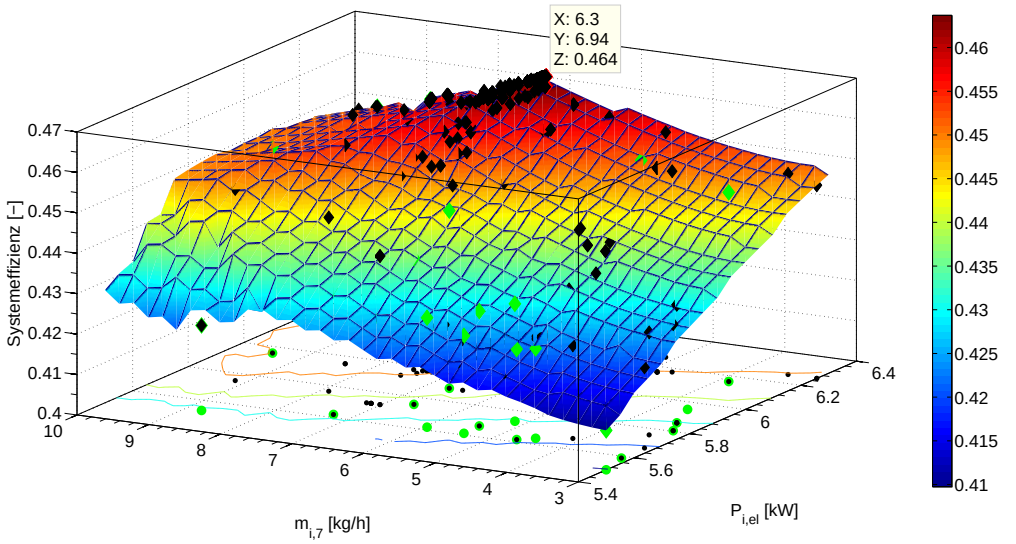

Abbildung 7.18: Numerische Optimierung der elektrischen Effizienz für das Biogas-Konzept V3. Ein Maximum von η_{Sys}=46,4% wird bei $\boldsymbol{x}_i^E = [6,94\ \ 6,29]^{\mathrm{T}}$ ermittelt.

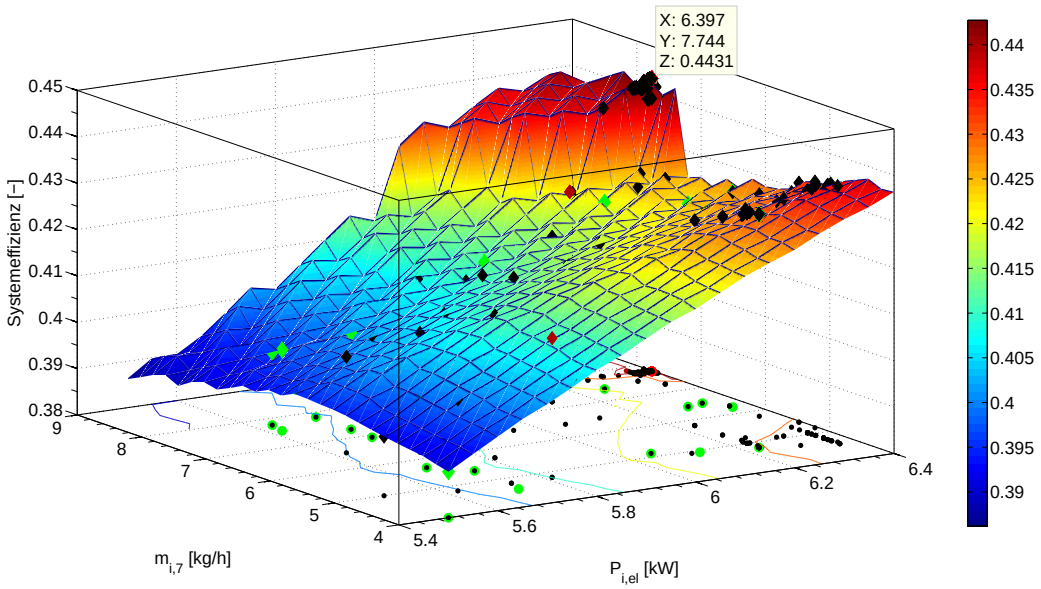

Abbildung 7.19: Maximierung der Systemeffizienz für das Konzept V4 mit LPG. Trotz lokaler Maxima findet der GA das globale Optimum bei η_{Sys}=44,3%.

Prozesskonzept V4

Einen Verlauf der Zielfunktion mit lokalen Optima weist dagegen der Systemwirkungsgrad für das Flüssiggas-Konzept auf. Das evolutionäre Lösungsverfahren findet das Extremum allerdings zuverlässig. In der Gegenüberstellung mit dem Variantenvergleich steigert der numerische Ansatz den elektrischen Systemwirkungsgrad um ca. 1,1% auf 44,3%. Das Konzept erreicht im Gegensatz zur erfahrungsbasierten Berechnung schon einen stabilen Reformerbetrieb bei 600°C und damit einer um 25 K gesenkten Reformertemperatur. Dieses stabile und effizientere Betriebsfenster des Dampfreformers konnte beim Variantenvergleich nicht gefunden werden, was als weiterer Nutzen des eingeführten numerischen Ansatzes gewertet werden kann.

7.4.3 Minimierung der Investitionskosten

Für den relativen Kostenvergleich der drei Konzepte werden jeweils nur die absoluten Investitionskosten berücksichtigt. Eine Betriebskostenrechnung wird auch aufgrund der starken Sensitivität der Kostenparameter nicht als sinnvoll erachtet. Da die Kostenabschätzung aller Konzepte nach einem einheitlichen Vorgehen und mit den denselben Parametern durchgeführt wurde, ist es trotzdem möglich diese miteinander zu vergleichen und das Günstigste zu bestimmen. Alle drei Konzepte unterscheiden sich hinsichtlich der Kosten nicht in ihrem Systemaufbau, wohl aber durch die unterschiedliche Dimensionierung der Reaktoren, Wärmeübertrager und BoP-Komponenten, die als Funktion der Entscheidungsvariablen programmiert wurden. Damit besitzt jede Anlage ein Investitionskostenminimum, auch wenn Kom-

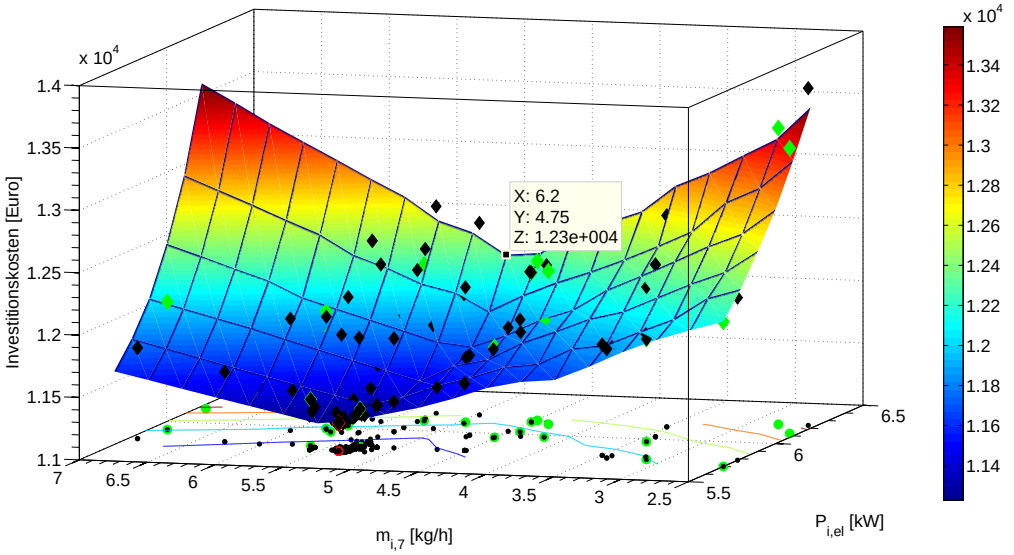

Abbildung 7.20: Minimierung der Investkosten von Konzept V1. Das Konstemoptimum konnte bei Z_{Inv}=11.280 € für $\boldsymbol{x}_i^E = [5,32\ \ 5,72]^T$ bestimmt werden.

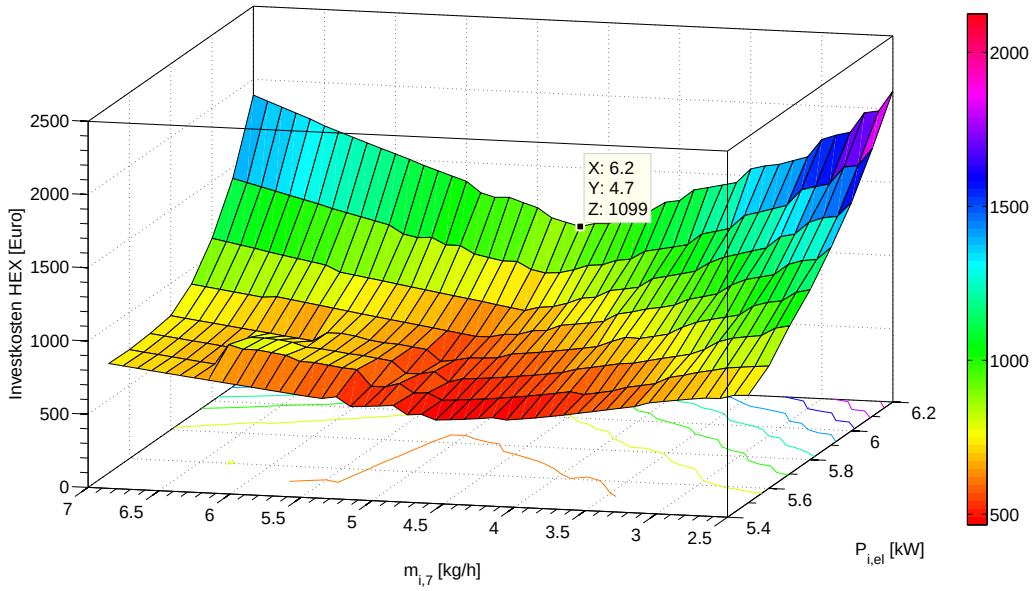

Abbildung 7.21: Investitionskosten für die Wärmeübertager über dem Wertebereich der identifizierten Entscheidungsvariablen.

ponenten wie das Stackmodul oder die Systemtechnik der Anlagensteuerung in dem Kostenansatz vorerst als konstant vorausgesetzt wurden.

In allen Untersuchungen stimmen die Entscheidungsvariablen für das Wirkungsgradmaximum nicht mit dem Minimum der prozessabhängigen Investitionskosten überein. Damit besteht für diese Anwendung ein Zielkonflikt zwischen beiden Vorgaben der Auslegung. Die Diskussion und Kostenanalyse erfolgt exemplarisch für das Basiskonzept V1 mit Erdgas. Die Ergebnisse der Kostenminimierung für die beiden weiteren Konzepte V3 und V4 sind im Anhang A.9 zu finden.

Prozesskonzept V1

Die Kostenoptimierung von Konzept V1 über den genetischen `ga.m`-Algorithmus identifiziert ein Minimum bei 11.280 €. Aus der Graphik können im Bereich des maximalen Systemwirkungsgrades zu erwartende Investitionskosten von ungefähr 12.300 € abgelesen werden. Die Differenz erklärt sich aus den unterschiedlichen Betriebseinstellungen und daraus resultierenden höheren Komponentenkosten. Eine detaillierte Kostenanalyse der Komponenten erfolgt im Anschluss.

Abbildung 7.21 zeigt, dass die minimalen Kosten für die Wärmeübertrager im Bereich geringer Stackleistung und höher Rezirkulatmasseströme liegen. In diesem Betriebsfenster erreicht das System nur eine Brenngasausnutzung von ca. 60-70% des Synthesegases. Dementsprechend höher ist der Verbrennungsanteil im katalytischen Nachbrenner respektive dessen Verbrennungstemperatur. Das höhere Temperaturni-

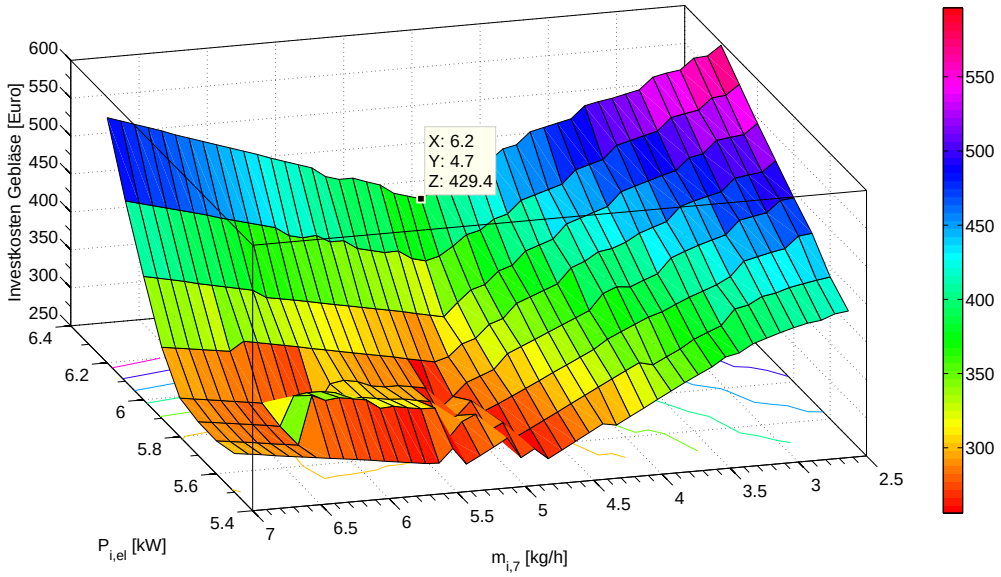

Abbildung 7.22: Investitionskosten für die Gebläse in Abhängigkeit der inneren Entscheidungsgrößen.

veau erfordert in der Konsequenz weniger Wärmeübertragerfläche in den Apparaten WÜ 1 bzw. 2.

Die Abschätzung der Kosten für die Gebläse basiert nach Gl. (7.14) auf der individuellen Leistungsaufnahme. Dominierend hinsichtlich der Leistungsaufnahme ist dabei das Kathodenluftgebläse G 3, dessen hohe Sensitivität bezüglich der parasitären Verlustleistung schon der Variantenvergleich gezeigt hatte (vgl. Abb. 5.12). Dieser Effekt spiegelt sich nun auch in den Kosten für die gesamte Fluidförderung in Abbildung 7.22 wieder.

7.5 Multikriterielle Betriebsoptimierung

Die Kostenminimierung der drei Konzepte hat gezeigt, wie hilfreich eine Analyse der Kosten bei der Konzeptauswahl sein kann. Über den multikriteriellen Optimierungsansatz soll nun der beste Kompromiss hinsichtlich der Kosten und der Systemeffizienz numerisch ermittelt werden. Vorab werden multikriterielle Optimierungsprinzipien erläutert und das Lösungsverfahren diskutiert.

7.5.1 Multikriterielle Optimierungsverfahren

Optimierungsprobleme, bei denen mehrere sich zum Teil auch widersprechende Zielfunktionen vorliegen, werden als multikriterielle Optimierungsaufgaben (MOP) bezeichnet. Als Beispiel kann eine typische Aufgabe aus der Produktionstechnik genannt werden, wo einerseits die Produktionskosten zu minimieren und gleichzeitig die Zuverlässigkeit der Erzeugnisse zu maximieren ist. Eine gesteigerte Zuverlässigkeit erfordert in der Regel auch zusätzliche Kosten, wodurch sich der Zielkonflikt bereits andeutet.

Vorab konnte am Beispiel der unterschiedlichen Stromdichten demonstriert werden, dass auch die Zielvorgaben bei der Systemauslegung, wie z.B. die Effizienzmaximierung und Kostenminimierung, sich widersprechende Ziele darstellen und auch typisch für energietechnische Optimierungsprobleme sind [TL02]. Das Problem für m unterschiedliche Zielfunktionen $F(\boldsymbol{x})$ und Neben- $g_j(\boldsymbol{x})$ bzw. Gleichheitsbedingungen $h_k(\boldsymbol{x})$ wird wie folgt dargestellt:

$$\begin{aligned} F(\boldsymbol{x}) &= (F_1(\boldsymbol{x}), F_2(\boldsymbol{x}), ..., F_m(\boldsymbol{x})) \rightarrow \min \\ &\quad \text{u. d. N.} \\ h_k(\boldsymbol{x}) &= 0 \quad \text{und} \quad g_j(\boldsymbol{x}) \geq 0 \\ \boldsymbol{x} &= (x_1, x_2, ..., x_n) \quad \text{wobei} \quad x_n^L \leq x_n \leq x_n^U \end{aligned} \tag{7.16}$$

Die Besonderheit dieser Probleme ist der Umstand, dass im Gegensatz zur Einzieloptimierung nicht eine einzelne sondern mehrere mögliche Lösungen existieren. Diese stellen einen Kompromiss zwischen den unterschiedlichen Zielen dar. In der Darstellung wird zwischen dem Werte- und Lösungsbereich unterschieden (Abb. 7.23), welche über die Zielfunktion $F(\boldsymbol{x})$ verbunden sind.

In der Regel kann die Bewertungsmethodik von PARETO bei der Auswahl der Lösung helfen. Hierbei werden aus der Lösungsmenge aller Kompromisse des Mehrzielproblems diejenigen ausgewählt, welche die sogenannte PARETO-Front gut abbilden. Die PARETO-optimalen Lösungen im Diagramm der Zielkriterien sind Punkte, *„in denen es nicht möglich ist, ein Kriterium zu verbessern, ohne zugleich ein anderes Kriterium zu verschlechtern.“*

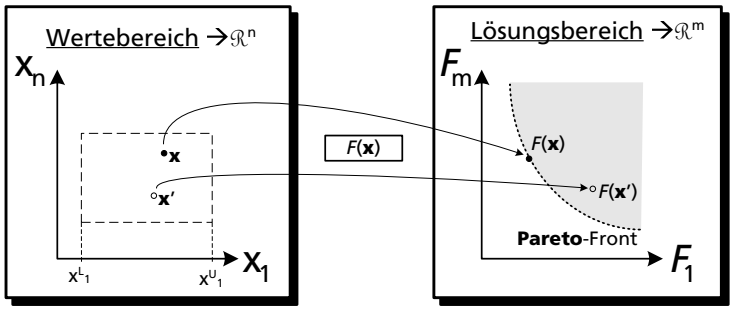

Abbildung 7.23: Werte- und zugehöriger Lösungsbereiches eines MOPs.

In der Fachliteratur wird auch von einer „non-dominated“ Lösungsmenge gesprochen, da keine Lösung existiert, die einen besseren Kompromiss darstellt. Die nun folgenden Darstellungen zur multikriteriellen Lösungssuche zeigen die PARETO-Front am Rande des Lösungsbereichs.

Damit der Entscheidungsträger eine einzelne Lösung aus der PARETO-Front auswählen kann, müssen in der Regel weitere Präferenzen oder zusätzliche Bewertungen definiert werden. Erst dann ist eine Einzellösung für praktische Aufgabenstellungen verfügbar. Im Prinzip unterscheiden sich die Algorithmen für MOP danach, wie die Auswahl einer passenden Einzellösung durchgeführt wird.

Die klassischen, älteren Lösungsverfahren verfolgen das dargestellte Prinzip aus Abbildung 7.24 und reduzieren die Zielstellungen auf eine Einzelne. Beispielhaft für diese Verfahren wird dort die beliebte Methode der „summierten Gewichte“, die anhand zusätzlicher Informationen eine Gewichtung der Ziele vornimmt, gezeigt. Da pro Iterationsdurchlauf nur eine PARETO-optimale Lösung ermittelt wird, sind mehrere Iterationen bei unterschiedlicher Gewichtung für die Berechnung der PA-

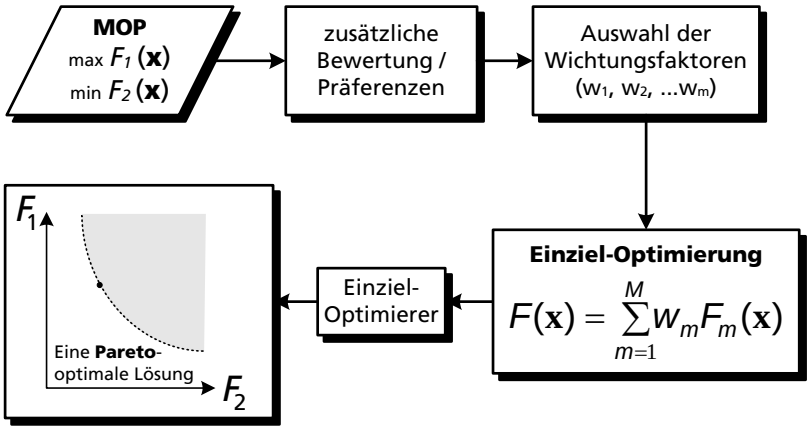

Abbildung 7.24: Prinzip der Lösungssuche nach der Methode der summierten Gewichte (engl. „weighted sum method“) [Deb08].

RETO-Front nötig. Andere klassische Verfahren reduzieren die Zielfunktionen durch zusätzliche Beschränkungen oder wählen andere Verknüpfungsansätze durch eine Transformation des Bezugspunktes. Eine generelle Herausforderung für diese Algorithmen ist die homogene Verteilung der möglichen Lösungen auf der PARETO-Front. DEB führt die klassischen MOP-Verfahren in [Deb08] an verschiedenen Anwendungsbeispielen ein.

Die neuere Gruppe dieser MOP-Lösungsverfahren umfasst diejenigen Algorithmen, welche ohne zusätzliche Angabe von Präferenzen in einem Durchlauf mehrere Lösungen bestimmen. In der Regel sind das modifizierte EA, die auch als MOEA (Multi-Objective-EA) bezeichnet werden. Gegenüber den klassischen Verfahren besitzen diese den Vorteil, dass durch die zufällige Streuung der Populationen schon bei einem Durchlauf mehrere Lösungen generiert werden, die in der Regel mehrere PARETO-optimale Lösungen enthalten können. Damit erfordert die Berechnung der PARETO-Front im Vergleich zu den klassischen Ansätzen weniger Aufwand. Weiterhin gilt der Vorteil, dass MOEA als Suchverfahren kaum Anforderungen an die Formulierung der Ziel- und Nebenbedingen stellen und gute Konvergenzeigenschaften bei nicht-konvexen Zielfunktionen besitzen. Der Entscheider hat im Vergleich zu den klassischen Ansätzen ein umfangreicheres Spektrum an PARETO-Lösungen für die Auswahl einer bevorzugten Lösung anhand weiterer Präferenzen zu Verfügung (Abb. 7.25). Eine Herausforderung für MOEA ist die Aufrechterhaltung einer breiten Streuung bzw. Diversität der Individuen, um möglichst viele Lösungen über den gesamten Verlauf der PARETO-Front zu erhalten. Dafür besitzen die MOEA im Vergleich mit dem einkriteriellen EA einen leicht modifizierten Lösungsablauf.

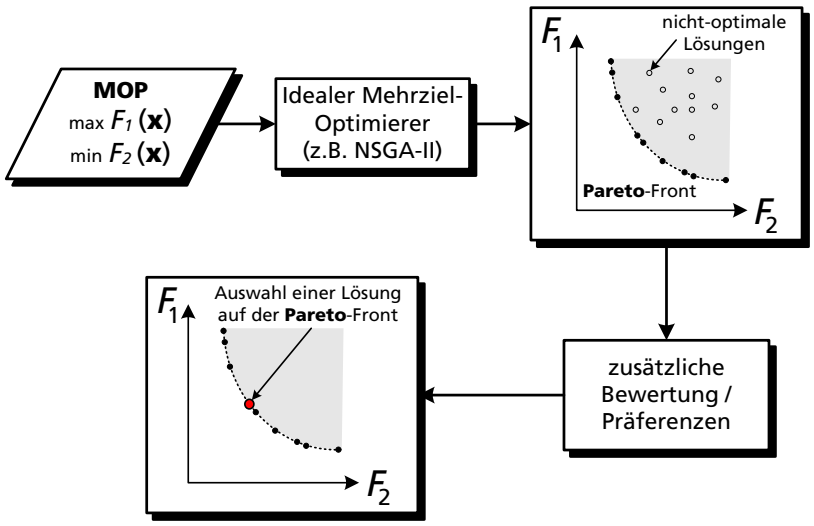

Abbildung 7.25: Idealisiertes Vorgehen bei der Lösung eines MOPs mittels GA. Der Optimierer ermittelt mehrere gültige Lösungen auf der PARETO-Front, woraus der Entscheider eine bevorzugte Variante auswählt.

Besonderheiten des MOEA-Solvers NSGA-II

Für die Lösung der multikriteriellen Aufgabenstellung in der vorliegenden Prozessoptimierung wird der Solver `gamultiobj.m` aus der MATLAB® „Global Optimization Toolbox“ verwendet. Der Solver basiert auf dem Algorithmus NSGA-II (engl. Non dominated Sorting Genetic Algorithm) von DEB [Deb02]. Dieser orientiert sich am Prinzip eines GA und wurde für multikriterielle Probleme um die folgenden Aspekte ergänzt.

- *Fitnessfunktion:* Innerhalb jeder Population wird eine Rangfolge der Individuen nach dem PARETO-Prinzip aufgestellt. Anhand dieser PARETO-Folge wird die für die Selektion wichtige Fitnessbewertung geeigneter Individuen einer Population durchgeführt.
- *Diversität:* Ein wesentliches Ziel von MOEA besteht darin, eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Lösungen auf der PARETO-Front zu erhalten. Mit dem „Crowding-Distance“-Ansatz erreicht der NSGA-II ohne zusätzliche Parameterangaben eine gleichmäßige Streuung der Populationen im jeweiligen Wertebereich [KCS06]. Generell werden Individuen unterschiedlicher Abstammung und einem hinreichenden Abstand im Wertebereich bei der Selektion der nächsten Generation bevorzugt behandelt.
- *Elitismus:* Dies bezeichnet den Vorgang, dass die jeweils beste Lösung aus den vorangegangenen Suchschritten gespeichert und als Teil der neuen Population wieder eingeführt wird. Was bei Einzielproblemen einfach umsetzbar ist, kann für MOEA, wo jede PARETO-optimale Lösung des Durchlaufs gespeichert wird, aufgrund der großen Anzahl von Lösungen zu Problemen führen. Allerdings hat sich herausgestellt, dass eine Zwischenspeicherung guter Individuen die Konvergenzgeschwindigkeit steigert [KCS06].

7.5.2 Pareto-Optimierung der Prozesskonzepte

Nach der Betrachtung der Einzelziele wird für die drei Konzepte V1, V3 und V4 der bestmögliche Kompromiss zwischen dem Kostenminimum und dem Effizienzmaximum gesucht. Für die Untersuchung werden dieselben Zielfunktionen und Einschränkungen wie bei der einkriteriellen Optimierung verwendet. Aus diesem Grund stellen sich der Beginn und das Ende der PARETO-Kurven als die errechneten Kostenminima bzw. Effizienzmaxima dar. Die Verbindung zwischen beiden Extrema bildet die PARETO-Front, die Gesamtheit der Lösungen, welche nicht durch eine andere dominiert wird. In den folgenden Darstellungen wird die Lage der Extrema jeweils angegeben. Anhand des PARETO-Verlaufes wird die sinnvollste Lösung für die Prozessauslegung vorgeschlagen. Am Ende kann im Vergleich das beste Konzept für das Auslegungsproblem ermittelt werden.

Den mit dem NSGA-II Solver unter MATLAB® berechneten PARETO-Verlauf für Konzept V1 zeigt Diagramm 7.26. Alle Rautenpunkte stellen jeweils die Lösung einer Prozesssimulation für unterschiedliche Entscheidungsvariablen $\boldsymbol{x}_i^E$ bzw. Betriebspunkte des Systems dar. In der Abbildung 7.27 wird auch der zugehörige Wertebereich gezeigt. Mit steigendem Systemwirkungsgrad von 50,8 auf maximal 52,3% erhöhen sich die Investitionskosten allerdings nur geringfügig von 11.340 auf 12.160 €, da die Extrema im Bereich der Effizienz verhältnismäßig nahe beieinander liegen. Relativ zum Basiswert steigt der Wirkungsgrad um + 2,9%. Deutlicher fällt dagegen die Kostensteigerung von + 7,2% aus.

Bei der Auswahl eines Betriebspunktes für die Prozessauslegung kann der Anstieg der PARETO-Kurve als weiteres Bewertungskriterium hinzugezogen werden. So zeigt die Abbildung, dass ein guter Systemwirkungsgrad von 51,5% bei einer geringen Kostenerhöhung auf 11.375 € erreichbar wäre. Für die Prozessauslegung werden daher die Entscheidungsvariablen im Bereich $\boldsymbol{x}_i^E = [5,07\ \ 5,85]^{\mathrm{T}}$ ausgewählt.

Die PARETO-Darstellungen der Konzepte für Biogas und Flüssiggas weisen dagegen stärke Effekte zwischen den Extrema der Kosten und der Systemeffizienz auf. In den Kurvenverläufen der Diagramme 7.28 und 7.29 zeigen sich die Kompromisse zwischen den beiden Extrema. Die Unstetigkeit im Verlauf der Flüssiggasvariante kann durch den nicht-konvexen Verlauf der Zielfunktion aus der Abbildung 7.6 erklärt werden.

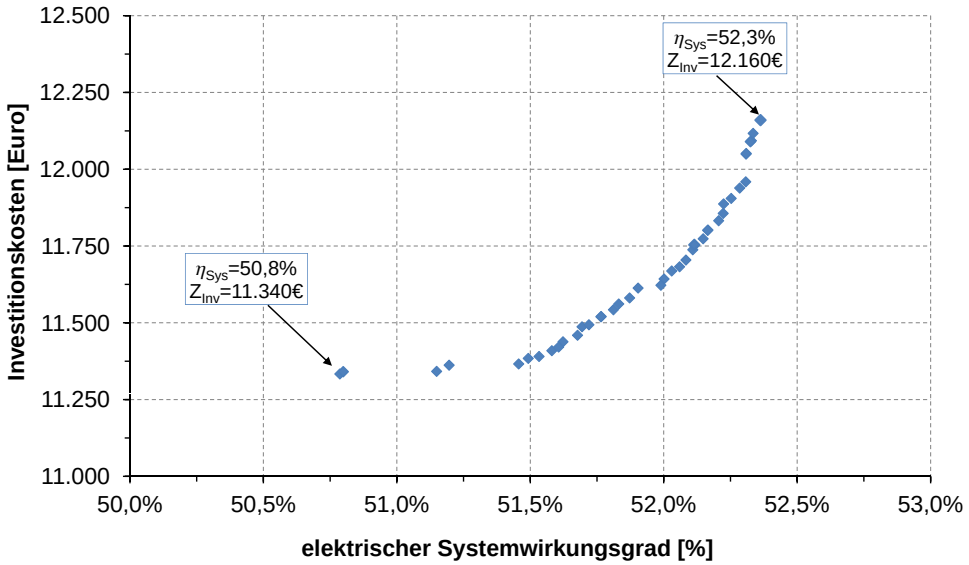

Abbildung 7.26: PARETO-Front des Konzeptes V1 für die beiden Zielstellungen $\eta_{\mathrm{Sys}} \rightarrow \max$ bzw. $Z_{tot} \rightarrow \min$. Sie kennzeichnet die bestmöglichen Kompromisse zwischen beiden Zielen, woraus der Anwender einen passenden auswählen kann.

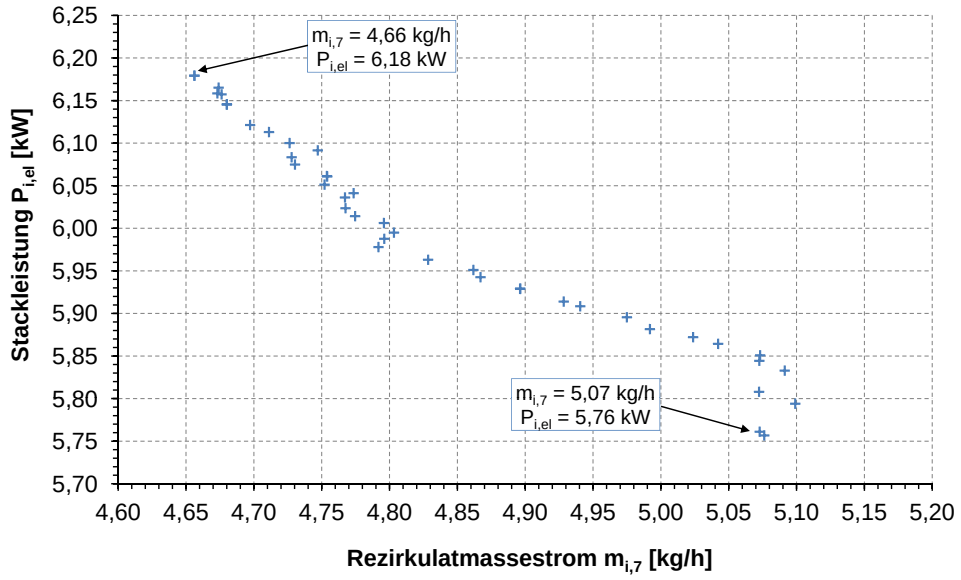

Abbildung 7.27: Zugehöriges PARETO-Set der Entscheidungsvariablen für die ermittelte PARETO-Front von Konzept V1. Die Endpunkte stimmen mit den Markierungen aus Abb. 7.26 überein, wobei der maximale Wirkungsgrad bei $P_{i,el} = 6{,}18\,\mathrm{kW}$ und die minimalen Kosten bei $\dot{m}_{i,7}$=5,07 kg/h erreicht werden.

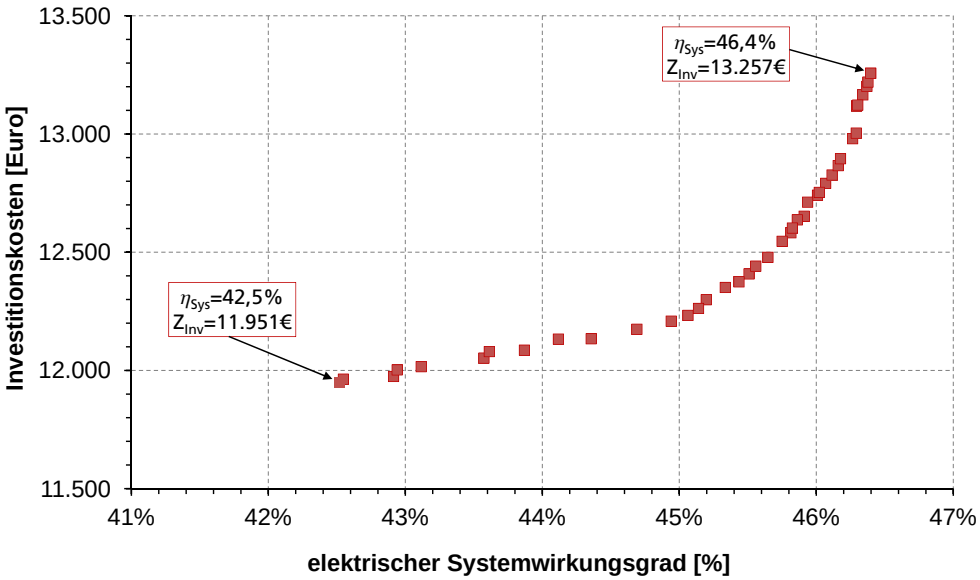

Abbildung 7.28: PARETO-Front für das SOFC-KWK-Konzept V3.

Im Gegensatz zur Variante V1 verändert sich der Systemwirkungsgrad um +9,1% (V3) bzw. sogar +13 % für das LPG-Konzept im Verlauf der PARETO-Kurven. Im Bereich der Investitionskosten führt das gleichzeitig zu Kostensteigerungen von 11% respektive 13,4% verglichen mit den Minimalkosten. Für das Biogas-Konzept

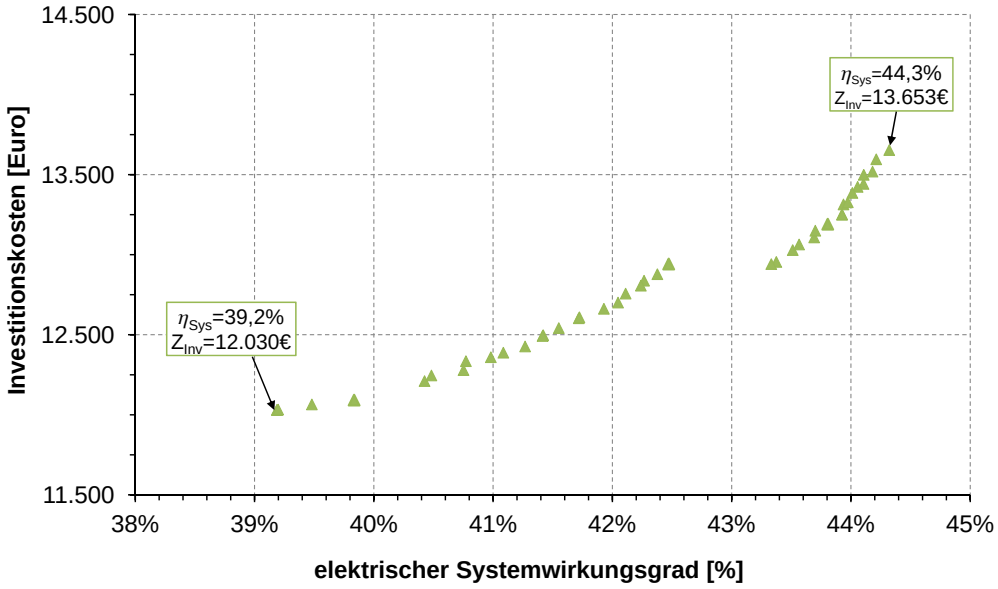

Abbildung 7.29: PARETO-Front für das SOFC-KWK-Konzept V4.

wird mit derselben Argumentation wie vorab für V1 ein Betriebspunkt im Bereich η_{Sys}=45% bei Investitionskosten von ca. 12.250 € bevorzugt. Schwieriger gestaltet

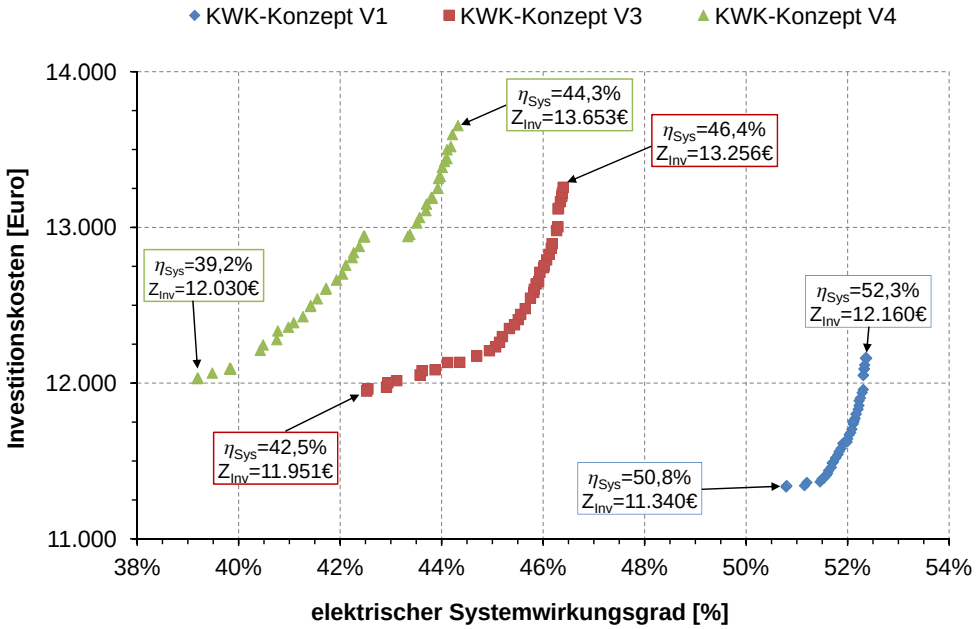

Abbildung 7.30: Multikriterieller Vergleich aller Dampfreformerkonzepte im Diagramm des Lösungsbereiches. Es ist erkennbar, dass V1 hinsichtlich Effizienz und auch der Kosten den übrigen Konzepten überlegen ist.

sich dagegen die Auswahl eines geeigneten Betriebspunktes für das Konzept V4, wenn keine weiteren energiewirtschaftlichen Vorgaben verfügbar sind. In Zukunft könnten, ähnlich wie beim Kostenvergleich vorab (Kap. 7.2.3), die Amortisationszeiten als Kriterium für Auswahl aus der PARETO-Front hinzugezogen werden.

Der wesentliche Nutzen einer multikriteriellen Prozessanalyse im Stadium der Vorstudie erschließt sich aus der Zusammenführung der einzelnen PARETO-Fronten in einem einzelnen Zieldiagramm. Aus dem Vergleich der unterschiedlichen Verläufe kann das beste Gesamtkonzept für die Aufgabenstellung ausgewählt werden. Für die Prozesskonzepte mit Niedertemperatur-Dampfreformer und Rezirkulatgebläse schneidet die Erdgasvariante V1 auch im Bezug auf den erforderlichen Kosteneinsatz am besten ab. Sie kann im gesamten Betriebsbereich den höchsten Systemwirkungsgrad erreichen, bei gleichzeitig nur geringem Anstieg der Investitionskosten. Das Konzept besitzt nahezu für die gesamte PARETO-Front auch die geringsten Investitionskosten. So kann nur ein Kostenunterschied zwischen dem Kostenminimum von V3 und dem Kostenmaximum für V1 von 210 €, bei gleichzeitiger Verbesserung des Systemwirkungsgrades um fast 10%, ermittelt werden. Dieser Effekt, der nicht zu erwarten war, besagt, dass ein System mit hoher elektrischer Effizienz auch aus Sicht der Investitionskosten die beste Option darstellt.

An diesem Praxisbeispiel wird deutlich, wie multikriterielle Optimierungsmethoden bereits im Stadium der Prozesssynthese aus verschiedenen Verfahrensstrukturen den bestmöglichen Kompromiss ermitteln können.

Kapitel 8

Kurzbeschreibung der Methodik

Am Beispiel verschiedener Systemkonzepte für Hochtemperaturbrennstoffzellen bzw. Heizkraftwerke konnte die systemtechnische Optimierungsmethodik eingeführt und dessen Nutzen für die Prozesssynthese abgeleitet werden. Eine Übertragbarkeit auf energietechnische Problemstellungen ist durch den allgemeingültigen, systemtechnischen Ansatz gegeben. Zum Abschluss der Diskussion sollen die wichtigsten Vorgehensschritte stichpunktartig zusammengefasst werden:

1. Wesentlich ist die Unterscheidung des Gesamtmodells in ein Strukturmodell, welches die Masse- und Energieflüsse in der Anlage beschreibt, sowie mehrere darauf aufbauende Modelle für eine nachgelagerte Bewertung und Analyse des Konzeptes. Da sich verfahrenstechnische Systeme generell über ihre Flussgrößen beeinflussen lassen, genügt es auch, nur diese im Strukturmodell zu berücksichtigen und darüber den gesamten Optimierungsablauf erheblich zu vereinfachen. Die Basis für das Strukturmodell bildet das Prozessflussdiagramm (PFD) des Systems, da es alle Fluidströme des Prozesses enthält und bequem um weitere Wechselwirkungen ergänzt werden kann.

2. Wird diese Struktur als gerichteter Graph aufgefasst, kann er relativ einfach in eine rechnerverständliche Matrizengleichung überführt werden, welche die Verknüpfungen der Komponenten über Masse- oder Energieströme in dem Prozess mit Bilanzgleichungen beschreibt. Als Knoten des Graphen werden alle Prozesseinheiten ausgewählt, wo ein Änderung der Masse- oder Stoffmengenströme stattfindet.

3. Über elementare Umformungen der Matritzengleichung kann der Freiheitsgrad des Modells bestimmt werden. Handelt es sich um ein Optimierungsproblem, können mit der Methode der unterbestimmten Verflechtungsbilanzen aus Kapitel 6.3 die freien und abhängigen Variablen aus der Matrizengleichung identifiziert und separiert werden. Im Ergebnis ist ein Verflechtungsmodell verfügbar, dass die grundlegenden Abhängigkeiten im Prozess beschreibt und im Laufe

des Optimierungsverfahrens nach Variation der unabhängigen Flussgrößen mit geringem Rechenaufwand effektiv ausgewertet werden kann.

4. In der Folge ist es wichtig, dass alle Bewertungsmodelle des Prozesses als Funktion der Variablen des Verflechtungsmodells umgesetzt werden. Im vorliegenden Beispiel wurde dafür eine „Flow-Sheeting"-Simulation zur Funktionsmodellierung des Prozesses verwendet, die sich durch ihre gute Abbildung des Prozessverhaltens auszeichnet. Nach einem Berechnungsschritt sind die Prozessgrößen für die energetische Prozessbewertung, z.B. in Form eines Wirkungsgrades, verfügbar. Alternativ sind auch einfachere Kennfelder geeignet, die das Prozessverhalten auf Grundlage der identifizierten Flussgrößen der Komponenten beschreiben.

   Weitere Bewertungskriterien sind möglich, wobei zu beachten ist, dass in jedem Fall die Optimierungsvariablen direkt bzw. indirekt im Modell Berücksichtigung finden sollten, damit später die effektive Auswertung der Berechnungsschritte nicht beeinflusst wird.

5. Die mathematische Optimierung des Problems erfolgt letztendlich durch ein übergeordnetes Lösungsverfahren, dass die Auswahl der Variablen steuert. Je nach Aufgabenstellung und numerischem Verfahren können einfache oder auch mehrere gleichwertige Zielvorgaben berücksichtigt werden. Da vorab oft wenig über den Verlauf der Zielfunktion bekannt ist, haben sich aufgrund ihrer numerischen Stabilität Suchverfahren bewährt, die ohne zusätzliche Angaben über die Zielfunktion auskommen und damit keinen Einschränkungen unterliegen. Im Anwendungsvergleich für das Beispiel haben sich insbesondere die evolutionären Optimierungsverfahren aufgrund ihrer Robustheit und Zuverlässigkeit hervorgetan.

Nach diesem prinzipiellen Vorgehen können energieverfahrenstechnische Systeme erfasst und hinsichtlich der Betriebseinstellungen numerisch optimiert werden. Eine automatisierte Erstellung des Strukturmodells ist machbar. Damit wäre es möglich, mehrere Varianten unterschiedlicher Prozessstruktur effektiv und mit hoher Genauigkeit zu analysieren und auf komplexe, gemischt-ganzzahlige Methoden zur mathematischen Lösung von Prozesssyntheseproblemen zu verzichten.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Systemverfahrenstechnische Analysemethoden besitzen einen universellen Charakter und sind daher interessant für eine Übertragung auf analoge technische Problemstellungen. In den vergangenen 50 Jahren sind auf diesem verfahrenstechnischen Fachgebiet verschiedene Methoden zur Prozesssynthese entwickelt worden, welche heute sehr erfolgreich in der chemischen Industrie eingesetzt werden (z.B. die PINCH-Technology). Die auch dieser Dissertation zugrunde liegende Fragestellung der Prozesssynthese, nach dem bestmöglichen Systemkonzept und dessen optimalen Betriebseinstellungen, wird darin über systematische bzw. heuristische Untersuchungsmethoden und nur in wenigen Fällen für bekannte chemische Verfahren mit überstrukturbasierten Optimierungsmethoden beantwortet. Ziel dieser Arbeit ist der Entwurf und die Anwendung einer Methodik für die Lösung dieser auch in der SOFC-Systementwicklung typischen Problemstellung.

In der Brennstoffzellen-Systementwicklung werden systematische Prozesssynthesemethoden trotz ihrer Vorteile bisher nicht eingesetzt. Die Auslegungsfrage wird fast ausschließlich über den empirischen Variantenvergleich einzelner Prozesskonzepte beantwortet wobei mathematische Optimierungsverfahren nicht genutzt werden. Ein Forschungsschwerpunkt der vergangenen Jahre bildete die Entwicklung und Validierung geeigneter Modelle der unterschiedlichen Brennstoffzellentypen und den erforderlichen Prozesskomponenten. Heute beschreiben diese Ansätze das Prozessverhalten zuverlässig und mit hoher Genauigkeit. Die Analyse der Fachliteratur hat weiter gezeigt, dass diese Modelle seit Neuestem für die numerische Prozess- oder Systemoptimierung eingesetzt werden.

Auch am Fraunhofer IKTS konnten für die Analyse und Prozesssimulation von SOFC-Systemen diverse Komponentenmodelle und Stoffdatenbibliotheken aufgebaut werden. Diese bilden die Grundlage der heutigen Systemsimulation und konnten in unterschiedlichen Entwicklungsprojekten anhand funktionsfähiger Prototypen validiert werden. Aufgrund seiner genauen und intuitiven Vorgehensweise hat sich der „Flow-Sheeting“-Ansatz als sinnvoll für die Prozesssimulation erwiesen, dessen

Prozesseinheiten im Kapitel 4 detailliert beschrieben werden. Während die verfügbaren DLLs für SOFC und die Stoffdatenbibliothek in das Prozessmodell dieser Arbeit übernommen wurden, sind für die übrigen Systemkomponenten eigene Modelle, wie z.B. das chemische Gleichgewichtsmodell des Reformers, ergänzt worden. Eine Validierung konnte für die wichtigsten Hauptkomponenten des SOFC-Stacks und den Reformer durchgeführt werden.

Mit der in Excel/VBA implementierten stationären Prozesssimulation werden im Abschnitt 5 nach der bekannten Methode des Variantenvergleiches mehrere SOFC-Prozesskonzepte für zwei typische Anwendungsfälle thermodynamisch analysiert und bewertet. Dabei besteht die Aufgabe, jeweils das bestmögliche Konzept einer SOFC-basierten Batterie-Lade-Einheit sowie eines autarken SOFC-KWK-Systems mit höchstmöglicher elektrischer Systemeffizienz zu ermitteln. Nach intensiver Analyse der potenziell geeigneten Konzepte können die besten Prozessvarianten ausgewählt und die systemtechnischen Wechselwirkungseffekte abgeleitet werden. Aus dem Vergleich können wichtige Ursachen der berechneten Effizienzeinbußen für die unterschiedlichen SOFC-Konzepte und Prozesseinheiten des Reformers, des Stacks und die Hilfsaggregate bestimmt werden. Vereinzelt stellen die Ergebnisse der Analyse aber auch eine unvollständige Entscheidungsgrundlage dar, insbesondere wenn sich die Bewertungskriterien nur geringfügig unterscheiden. Generell besteht bei der Synthesemethode des Variantenvergleiches die Herausforderung, die Bewertungskriterien in geeigneter Weise auszuwählen, damit die verschiedenen Konzepte trotz ihrer unterschiedlichen Betriebseinstellungen noch miteinander vergleichbar sind. Ein exakter Vergleich unterschiedlicher Konzepte, z.B. in Form ihrer maximalen energetischen Effizienz, ist nur im globalen Betriebsoptimum möglich. Daraus wird die Forderung nach einer automatisierten, rechnergestützten Auswertung, in der zuverlässig ein globales Betriebsoptimum ermitteln werden kann, deutlich. Weiter wäre eine Systematik zur Entflechtung der prozessbedingten Wechselwirkungen einer „Flow-Sheeting“-Simulation, die aufgrund ihrer Genauigkeit für die Prozessbeschreibung verwendet werden soll, hilfreich. Im Falle einer eingeschränkten Entscheidungsgrundlage könnte die Berücksichtigung zusätzlicher Kriterien, wie z.B. die der anfallenden Investitions- und Betriebskosten, eine belastbarere Prozessbewertung ermöglichen und darüber die Konzeptauswahl erleichtern.

Anhand dieser Anforderungen wird im Kapitel 6 ein neuartiger, systemtechnischer Ansatz für die numerische Betriebsoptimierung abgeleitet und an einem vereinfachten Optimierungsproblem eines Heizkraftwerkes aus der Literatur angewendet. Mit der Methode können energietechnische Prozessstrukturen bezüglich ihres Freiheitsgrades analysiert und die Variablen in abhängige sowie unabhängige separiert werden. Im Ergebnis wird die Anzahl der Freiheitsgrade aufgrund dieser verfahrenstechnischen Herangehensweise erheblich reduziert und damit vereinfacht. Durch die konsequente Trennung in Struktur- und Funktionsmodelle weisen die Modelle keine Einschränkungen bzgl. der Genauigkeit auf und können trotzdem noch sehr effizient auf Standardcomputern gelöst werden.

In der Regel werden für die mathematische Prozessoptimierung die gleichungsorientierten Ansätze zur Prozessbeschreibung und der Zielfunktion bevorzugt. Um bei komplexen Problemen die Lösbarkeit, Konvergenz und Interpretierbarkeit dieser Problemstellung zu ermöglichen, sind oft lineare Vereinfachungen erforderlich, die wiederum die Genauigkeit des Modells einschränken. In dieser Arbeit bestand daher die Anforderung, das bewährte „Flow-Sheeting"-Prozessmodell in der Optimierung zu berücksichtigen. Dadurch ist es möglich, die Simulationsergebnisse letztendlich an denen des Variantenvergleiches im Kapitel 5 zu verifizieren. Der vorgeschlagene Optimierungsansatz ermöglicht es, das Prozessmodell im Programmablauf für die Berechnung der Zielfunktion zu verwenden. Zusätzlich zur energetischen Bewertung wurde ein Kostenmodell für die Abschätzung der Investitions- und Betriebskosten eines SOFC-Systems entwickelt. Es errechnet die Investitionskosten anhand bestimmter Kostenparameter und Prozessgrößen aus der Auswertung des Prozessmodells und ermöglicht die Bewertung eines zusätzliches ökonomischen Kriteriums für den Konzeptvergleich. Mit diesem Modell konnten die jährlichen Kosten für drei vergleichbare SOFC-Konzepte mit derselben elektrischen Ausgangsleistung, aber unterschiedlicher nominaler Betriebsspannung, berechnet werden. Dabei wurde festgestellt, dass sich die zum Erreichen eines effizienteren SOFC-Betriebspunktes nötigen Kosten erst nach ungefähr sechs Jahren amortisieren würden.

Anhand derselben Beispiele wie vorab beim Variantenvergleich werden unter Kapitel 7 die Dampfreformerkonzepte exemplarisch nach der eingeführten Methodik mit einem evolutionären Optimierungsverfahren unter MATLAB® evaluiert. Neben einer einkriteriellen Optimierung jeweils bezüglich der Systemkosten und der Systemeffizienz wird auch der beste Kompromiss nach dem PARETO-Prinzip in Form einer multikriteriellen Optimierung bestimmt. Es zeigt sich, dass mit der Methodik eine Betriebsoptimierung wesentlich eindeutiger und umfassender als mit der üblichen Vorgehensweise über einen empirischen Variantenvergleich erfolgen kann. Mit der programmierten Methodik konnten in allen Beispielen die optimalen Betriebspunkte aus dem Variantenvergleich weiter verbessert werden und das globale Extremum ohne detaillierte Prozesskenntnis nachweislich gefunden werden. In einem multikriteriellen Konzeptvergleich grundsätzlich geeigneter Konzepte konnte die beste Variante unter Berücksichtigung der Investitionskosten eindeutig bestimmt werden. Dabei wurde herausgefunden, dass die Konzepte mit guter elektrischer Effizienz tendenziell auch die geringsten Investitionskosten erreichen, da die resultierenden Aufwände für die Wärmenachbehandlung oder die Fluidförderung in der Regel auch geringer ausfallen.

Umfassend konnte in der Arbeit die Frage nach dem effektivsten Systemkonzept unter energetischen Aspekten untersucht werden. Dabei stellte sich heraus, dass ein SOFC-System die chemisch gebundene Energie aus Erdgas im Vergleich zu den Brennstoffen Biogas, Flüssiggas oder Ethanol deutlich effizienter in elektrische Energie umwandeln kann. Die Reformierung sollte in einem Vorreformer mit Wasserdampf bei niedrigen Temperaturen um 500°C erfolgen. Für einen aut-

arken Systembetrieb ist es mittlerweile technisch möglich, den Wasserdampf für den Dampfreformer über eine Rezirkulation des Anodenrestgases zuzuführen. Andere Reformierungsverfahren mit Sauerstoff reduzieren die Effizienz des Systems dagegen erheblich. Da ein wesentlicher Anteil des internen Leistungsbedarfes für den Betrieb des Kathodenluftgebläses und die damit verbundene Kühlung des Stacks benötigt wird, sollte die frei werdende Reaktionsabwärme im Stack bzw. dessen Druckverlust minimiert werden. Eine sehr effektive Option der Kühlung stellt die interne Reformierung eines kohlenwasserstoffhaltigen Synthesegases im Stack dar, die für die ausgewählten Konzepte auch eingesetzt wird. Zwar erreicht der Stack dadurch eine geringere Leistungsdichte, jedoch erhöht dies gleichzeitig die Effizienz der internen Umsetzung. Das hierbei ausgewählte SOFC-Konzept wurde inzwischen in einem internen Entwicklungsprojekt realisiert und als Prototyp mit einem Industriepartner getestet [MDR+13].

Literaturverzeichnis

[ABF10] Ang, S. M. C. ; Bretta, D. J. ; Fraga, E. S.: A multi-objective optimisation model for a general polymer electrolyte membrane fuel cell system. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 2754 – 2763

[AMF95] Androulakis, I. P. ; Maranas, C. D. ; Floudas, C. A.: αBB: A Global Optimization Method for General Constrained Nonconvex Problems. In: *Journal of Global Optimization* 7 (1995), S. 337 – 363

[AO06] Ahadi-Oskui, Turang: *Optimierung des Entwurfs komplexer Energiewandlungsanlagen*, TU Berlin, Diss., 2006

[BBL+10] Birnbaum, U. ; Bongartz, R. ; Linssen, J. ; Markewitz, P. ; Vögele, S.: *Energietechnologien 2050: Schwerpunkte für Forschung und Entwicklung / Fossil basierte Kraftwerkstechnologien, Wärmetransport und Brennstoffzellen /.* Forschungszentrum Jülich, STE Research Report, 2010

[BD05] Baratto, F. ; Diwekar, U.: Multi-Objective Trade-Offs for Fuel Cell-Based Auxiliary Power Units: Case Study of South California Air Basin. In: *Journal of Power Sources* 139 (2005), S. 197–204

[BDM05a] Baratto, F. ; Diwekar, U. ; Manca, D.: Impacts Assessment and Trade-Offs of a Fuel Cell-Based Auxiliary Power Units Part I: System Performance and Cost Modeling. In: *Journal of Power Sources* 139 (2005), S. 205 – 213

[BDM05b] Baratto, F. ; Diwekar, U. ; Manca, D.: Impacts Assessment and Trade-Offs of a Fuel Cell-Based Auxiliary Power Units Part II: Environmental and Health Impacts, LCA, and Multi-Objective Optimization. In: *Journal of Power Sources* 139 (2005), S. 214 – 222

[Ben62] Benders, J. F.: Partitioning Procedures for Solving Mixed-Variable Programming Problems. In: *Numerische Mathematik* 4 (1962), S. 238 – 252

[Ber57] Bertalanffy, Ludwig von: Allgemeine Systemtheorie. In: *Deutsche Universitätszeitung* 12 (1957), S. 8 – 12

[BG04] Biegler, L. T. ; Grossmann, I. E.: Retrospective on Optimization. In: *Computers and Chemical Engineering* 28 (2004), S. 1169 – 1192

[BHS91] Bäck, T. ; Hoffmeister, F. ; Schwefel, H.-P.: A Survey of Evolution Strategies. In: *Proceedings of Fourth International Conference on Genetic Algorithms*, 1991

[Bie84] Biegler, L. T.: Solution of Dynamic Optimization Problems by Successive Quadratic Programming and Orthogonal Collocation. In: *Computers and Chemical Engineering* 8 (1984), S. 234

[BK11] Basri, S. ; Kamarudin, S. K.: Process System Engineering in a Direct Methanol Fuel Cell. In: *Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), S. 6219 – 6236

[BKDA10] Basri, S. ; Kamarudin, S. K. ; Daud, W. R. W. ; Ahmad, M. M.: Non-Linear Optimization of Passive Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). In: *Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010), S. 1759 – 1768

[BKK97] Barin, I. ; Knacke, O. ; Kubaschewski, O.: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances.* Springer Verlag, 1997

[BKR06] Braun, R. J. ; Klein, S. A. ; Reindl, D. T.: Evaluation of System Configuratins for Solid Oxide Fuel Cell Based Micro-Combined Heat and Power Generators in Residential Applications. In: *Journal of Power Sources* 158 (2006), S. 1290 – 1305

[Bla97] Blass, Eckhardt: *Entwicklung verfahrenstechnischer Prozesse.* Springer Verlag, 1997

[BM94] Borchers, B. ; Mitchell, J. E.: An Improved Branch and Bound Algorithm for Mixed-Integer Nonlinear Programming. In: *Computers and Operations Research* 21 (1994), S. 359 – 367

[BMW11] BMWi: *Das 6. Forschungsrahmenprogramm der Bundesregierung.* Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), Juli 2011

[BR10] Bhattacharyya, D. ; Rangaswamy, R.: Dimensional Optimization of a Tubular Solid Oxide Fuel Cell. In: *Computers and Chemical Engineering* 34 (2010), S. 1789 – 1802

[Bra10] Braun, Robert J.: Techno-Economic Optimal Design of Solid Oxide Fuel Cell Systems for Micro-Combined Heat and Power Applications in the U.S. In: *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 7 (3) (2010), S. 509 – 527

[BS04] Barnicki, Scott D. ; Siirola, Jeffrey J.: Process Synthesis Prospective. In: *Computers and Chemical Engineering* 28 (2004), S. 441 – 446

[BTM96] Bejan, Adrian ; Tsatsaronis, George ; Moran, Michael: *Thermal design and optimization.* Wiley-Interscience, 1996

[BWG97] Biegler, L. T. ; Westerberg, A. W. ; Grossmann, I. E.: *Systematic Methods of Chemical Process Design.* Prentice Hall, 1997

[Cha98] Chase, Malcolm W. J. (Hrsg.): *NIST-JANAF Thermochemical Tables.* American Institute of Physics, 1998

[CLAB97] Cardoso, M. F. ; L.Salcedo, R. ; Azevedo, S. F. ; Barbosa, D.: A Simulated Annealing Approach to the Solution of MINLP Problems. In: *Computers and Chemical Engineering* 21 (12) (1997), S. 1349 – 1364

[CPL] CPLEX: *ILOG, Inc.* http://www.ilog.com/products/cplex,

[CSAB00] Cardoso, M. F. ; Salcedo, R. L. ; Azevedo, S. F. ; Barbosa, D.: Optimization of reactive distillation processes with simulated annealing. In: *Chemical Engineering Science* 55 (2000), S. 5059 – 5078

[CWM06] Chen, K. I. ; Winnick, J. ; Manousiouthakis, V. I.: Global Optimization of a Simple Mathematical Model for a Proton Exchange Membane Fuel Cell. In: *Computers and Chemical Engineering* 30 (2006), S. 1226 – 1234

[Dak65] Dakin, R.J.: A tree-search algorithm for mixed integer programming problems. In: *The Computer Journal* 8 (1965), S. 250 – 255

[Deb02] Deb, Kalyanmoy: A Fast and Elitist Multiobjective Genetic Algorithm: NSGA-II. In: *IEEE Transactions on Evolutionary Computation* 6 (2002), S. 182 – 197

[Deb08] Deb, Kalyanmoy: *Multi-Objective Optimization using Evolutionary Algorithms.* John Wiley & Sons, 2008

[DFMS00] Dicks, Andrew ; Fellows, R.G ; Mescal, Martin ; Seymour, Clive: A study of SOFC-PEM hybrid systems. In: *Journal of Power Sources* 86 (2000), S. 501–506

[DG86] Duran, M A. ; Grossmann, I. E.: An Outer-Approximation Algorithm for a Class of Mixed-Integer Nonlinear Programs. In: *Mathematical Programming* 36 (1986), S. 307

[DH99] Daenzer, W.F. ; Huber, F.: *Systems Engineering - Methodik und Praxis.* Verlag Industrielle Organisation, 1999

[Dit95] Dittmann, Achim: *Repetitorium der Technischen Thermodynamik.* Teubner Verlag, 1995

[Diw08] Diwekar, Urmila ; Pardalos, P. M. (Hrsg.): *Introduction to Applied Optimization.* Springer Verlag, 2008

[Dou88] Douglas, J.M.: *Conceptual Design of Chemical Processes.* McGraw-Hill, 1988

[DSWS94] Dröge, Thomas ; Schembecker, Gerhard ; Westhaus, Ulrich ; Simmrock, Karl H.: Heuristisch-numerisches Beratungssystem für die Reaktorauswahl bei der Verfahrensplanung. In: *Chemie Ingenieur Technik* 66 (8) (1994), S. 1043 – 1050

[DZ98] Dittmann, Achim ; Zschernig, Joachim: *Energiewirtschaft.* Teubner Verlag, 1998

[FD04] Fu, Yan ; Diwekar, Urmila M.: An Efficient Sampling Approach fo Multiobjective Optimization. In: *Annals of Operations Research* 132 (2004), S. 109 – 134

[Flo95] Floudas, Christodoulos A.: *Nonlinear and Mixed-Integer Optimization: Fundamentals and Applications.* Oxford University Press, 1995

[FM90] Futterer, E. ; Munsch, M.: Flow-Sheeting-Programme für die Prozeßsimulation. In: *Chemie Ingenier Technik* 62 (1990), S. 9 – 16

[FMR+89] Fratzscher, W. ; Munser, H. ; Roth, H. ; Klose, E. ; Schmidt, R. ; Gruhn, G. (Hrsg.) ; Fratzscher, W. (Hrsg.) ; Militzer, K.E. (Hrsg.) ; M.Schubert (Hrsg.) ; Schulze, R. (Hrsg.): *Energiewirtschaft für Verfahrenstechniker.* VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1989

[GAM] GAMS: *BARON.* http://www.gams.com/solvers/solvers.htm,

[Gar09] Garche, Jürgen (Hrsg.): *Fuel Cells - Solid Oxide Fuel Cells.* Elsevier - Encyclopedia of Electrochemical Power Sources - Volume 6, 2009

[GB94] Gorden, S. ; Bonnie, M.: Computer program for calculation of complex equilibrium compositions and applications / National Aeronautics and Space Administration (NASA). 1994. – Forschungsbericht

[GC04] Grujicic, M. ; Chittajallu, K.M.: Optimization of the Cathode Geometry in Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells. In: *Chemical Engineering Science* 59 (24) (2004), S. 5883 – 5895

[GHK+78] Gruhn, G. ; Hartmann, K. ; Kardos, J. ; Helfricht, R. ; Dietzsch, L. ; Kauschus, W. ; Gruhn, G. (Hrsg.) ; Fratzscher, W. (Hrsg.) ; Krug, H. (Hrsg.) ; Militzer, K.E. (Hrsg.) ; M.Schubert (Hrsg.) ; Schulze, R. (Hrsg.): *Systemverfahrenstechnik I & II*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1978

[GK92] Gmehling, Jürgen ; Kolbe, Bärbel: *Thermodynamik*. VCH Verlagsgesellschaft, 1992

[GM03] Godat, J. ; Maréchal, F.: Combined Optimization and Process Integration Techniques for the Synthesis of Fuel Cells Systems. In: *Computer Aided Chemical Engineering* 14 (2003), S. 143 – 148

[GN98] Gruhn, G. ; Noronha, S.: Möglichkeiten und Grenzen von mathematischen Optimierungsmethoden der Prozeßsynthese. In: *Chemie Ingenieur Technik* 70 (1998), S. 842 – 846

[Goe11] Goedecke, Ralf (Hrsg.): *Fluidverfahrenstechnik: Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis*. Wiley-VCH Verlag, 2011

[Gra09] Gramlich, Günter: *Lineare Algebra*. Fachbuchverlag Leipzig, 2009

[Gro99] Gross, Bernd: *Gesamtoptimierung verfahrenstechnischer Systeme mit Evolutionären Algorithmen*, TU Harburg, Diss., 1999

[Gro02] Grossmann, I. E.: Review of Nonlinear Mixed-Integer and Disjunctive Programming Techniques,. In: *Optimization and Engineering* 3 (2002), S. 227 – 252

[Gru84] Gruhn, Günter ; Weiss, Siegfried (Hrsg.): *Verfahrenstechnischer Berechnungsmethoden / Teil 6 / Verfahren und Anlagen*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1984

[GS06] Gummert, G. ; Suttor, W.: *Stationäre Brennstoffzellen - Technik und Markt*. C.F. Müller, 2006

[Hed11] Heddrich, Marc: *Untersuchungen zum Wirkungsgrad von SOFC-Systemen beim Einsatz verschiedener Brennstoffe und Reformingkonzepte - unveröffentlichte Dissertation*, TU Clausthal, Diss., 2011

[HH80] Hacker, I. ; Hartmann, K. ; Technologie, Grundlagen der Verfahrenstechnik und c. (Hrsg.): *Heurisitsche Regeln zum Entwurf verfahrenstechnischer Systeme*. Akademie-Verlag, 1980

[HJMR11] Heddrich, Marc P. ; Jahn, Matthias ; Michaelis, Alexander ; Reichelt, Erik: Thermodynamic Influence Analysis of Available Fuels and Reforming Methods on SOFC System Efficiency. In: *ECS Transactions* 35 (1) (2011), S. 955

[HKP08] Han, J. ; Kokkolaras, M. ; Papalambros, P. Y.: Optimal Design of Hybrid Fuel Cell Vehicles. In: *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 5 (2008)

[Hol75] Holland, J. H.: *Adaptation in Natural and Artificial Systems.* University of Michigan Press, Ann Arbor, 1975

[HV75] Holub, R. ; Vonka, P.: *The chemical equilibrium of gaseous systems.* Academia Prague, 1975

[IPC07] IPCC: *Climat Change: Synthesis Report.* `http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf`. Version: 2007

[JNS00] Johnson, E. L. ; Nemhauser, G. L. ; Savelsbergh, M. W. P.: Progress in linear programmin based branch-and-bound algorithms - An Exposition. In: *INFORMS Journal of Computing* 12 (2000), S. 2 – 23

[Jon09] Jonas, Konstantin: *Online-Alterungsdiagnose und belastungsabhängige Lebensdauerprognose von Polymerlektrolyt-Brennstoffzellen*, TU Dresden, Diss., 2009

[Kav12] Kavurucu, Sena: *Effects of hydrogen sulfide in fuel gas on SOFC stack performance with nickel containing anodes*, TU Dresden, Diss., 2012

[KBL05] Karimi, G. ; Baschuk, J. J. ; Liebermann, X.: Performance Analysis and Optimization of PEM Fuel Cell Stacks using Flow Network Approach. In: *Journal of Power Sources* 147 (2005), S. 162 – 177

[KCS06] Konak, Abdullah ; Coit, David W. ; Smith, Alice E.: Multi-objective Optimization using Genetic Algorithms: A tutorial. In: *Reliability Engineering and System Safety* 91 (2006), S. 992 – 1007

[KCT07] Koch, Chr. ; Cziesla, F. ; Tsatsaronis, G.: Optimization of combined cycle power plants using evolutionary algorithms. In: *Chemical Engineering and Processing* 46 (2007), S. 1151 – 1159

[KDS+06] Kamarudin, S.K. ; Daud, W.R.W ; Som, A.Md. ; Takriff, M.S. ; Mohammad, A.W.: Synthesis and Optimization of a PEM Fuel Cell System via Reactor-Separation Network (RSN). In: *Jounal of Power Sources* 159 (2006), S. 1194 – 1204

[KGV83] Kirkpatrick, S. ; Gelatt, C. ; Vecchi, M.: Optimization by Simulated Annealing. In: *Science* 220(4598) (1983), S. 670

[KHE00] Khandkar, A. ; Hartvigsen, J. ; Elangovan, S.: A techno-economic model for SOFC power systems. In: *Solid Stat Ionics* 135 (2000), S. 325 – 330

[Kim08] Kim, K.: *Dynamic Proton Exchange Membrane Fuel Cell System Synthesis/Design and Operation/Control Optimization Under Uncertainty*, VirginiaTech University, Blacksburg, Diss., 2008

[KK09] Kavurucu, S. ; Kusnezoff, M.: Effect of Operation Conditions on Soot Formation in SOFC Stacks. In: *ECS Transactions* 25 - 2 (2009), S. 2073 – 2082

[Klö] Klöden, W.: *Systemverfahrenstechnik.* – Vorlesungsskript TU Dresden

[KLJK08] Ko, D. ; Lee, M. ; Jang, W.-H. ; Krewer, U.: Non-Isothermal Dynamic Modelling and Optimization of a Direct Methanol Fuel Cell. In: *Journal of Power Sources* 180 (2008), S. 71 – 83

[KLP00] Kussi, J. S. ; Leimkühler, H.-J. ; Perne, R.: Ganzheitliche Verfahrensentwicklung und -optimierung aus industrieller Sicht. In: *Chemie Ingenieur Technik* 72 (2000), S. 1285 – 1293

[KM09] Klatt, Karsten-Ulrich ; Marquardt, Wolfgang: Perspectives for process systems engineering - Personal views from academia and industry. In: *Computers and Chemical Engineering* 33 (2009), S. 536 – 550

[Kno03] Knorrenschild, Michael: *Numerische Mathematik.* Fachbuchverlag Leipzig, 2003

[KSWN11] Kim, K. ; Spakovsky, M. R. ; Wang, M. ; Nelson, D. J.: A Hybrid Multi-Level Optimization Approach for the Dynamic Synthesis/Design and Operation/Control under Uncertainty of a Fuel Cell System. In: *Energy* 36 (2011), S. 3933 – 3943

[Kur03] Kurzweil, Peter: *Brennstoffzellentechnik.* Vieweg Verlag, 2003

[KWR95] Krist, K. ; Wright, J. D. ; Romero, C.: Manufacturing Costs for Planar Solid Oxide Fuel Cells. In: *The Electrochemical Society* Proceedings of the 4th International Symposium of Solid Oxide Fuel Cells (1995), S. 24 – 32

[LA83] Linnhoff, B. ; Ahmad, S.: The Pinch Design Method of Heat Exchanger Networks. In: *Chemical Engineering Science* 38 (1983), S. 745 – 763

[LD03] Larminie, James ; Dicks, Andrew: *Fuel Cell Systems Explained.* John Wiley & Sons Inc., 2003

[Ley01] Leyffer, S.: Integrating SQP and Branch and Bound for Mixed-Integer nonlinear Programming. In: *Computational Optimization and Applications* 18 (2001), S. 295 – 309

[Lin98] Linhoff, Bodo: Introduction to Pinch Technology / Linnhoff March International Ltd. 1998. – Forschungsbericht

[Lit01] Little, Arthur D.: Conceptual Design of a POx/SOFC 5kW net System / Final Report to DOE National Energy Technology Laboratory. 2001. – Forschungsbericht

[LKG+03] Laue, S. ; Kühling, S. ; Grünert, W. ; Hitzmann, B. ; Ulber, R.: Technische Chemie 2002. In: *Nachrichten aus der Chemie - GDCh* 51 (2003), S. 352 – 357

[LLFG03] Lee, S. ; Logsdon, J. S. ; Foral, M. J. ; Grossmann, I. E.: Superstructure Optimization of the Olefin Separation Process. In: *Computer Aided Chemical Engineering* 14 (2003), S. 191 – 196

[LMR70] Lee, K.F. ; Masso, A.H. ; Rudd, D.F.: Branch and Bound Synthesis of Integrated Process Designs. In: *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 9(1) (1970), S. 48 – 58

[Loh96] Lohe, B.: *Exergiebasierte Strukturoptimierung chemischer Anlagen mit MINLP-Algorithmen*, RWTH Aachen, Diss., 1996

[LTB+82] Linnhoff, B ; Townsend, D. W. ; Boland, P. ; Hewitt, G. F. ; Thomas, B. E. A. ; Guy, A. R. ; Marsland, R. H.: *A User Guide on Process Integration fo the Efficien Use of Energy.* The Institution of Chemical Engineers, 1982

[MAH+00] Mann, R. F. ; Amphlett, J. C. ; Hooper, M. A. I. ; Jensen, H. ; Pepperly, B. A. ; Roberge, P. A.: Development and Application of a Generalised Steady-State Electrochemical Model for a PEM Fuel Cell. In: *Journal of Power Sources* 86 (2000), S. 173 – 180

[MBR86] Metzing, P. ; Balzer, D. ; Reinhardt, H. ; Gruhn, G. (Hrsg.) ; Fratzscher, W. (Hrsg.) ; Militzer, K.-E. (Hrsg.) ; Schubert, M. (Hrsg.) ; Schulze, R. (Hrsg.): *Prozeßsteuerung.* VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1986

[MDR+13] Megel, S. ; Dosch, C. ; Rothe, S. ; Kusnezoff, M. ; Trofimenko, N. ; Sauchuk, V. ; Michaelis, A. ; Bienert, C. ; Brandner, M. ; Venskutonis, A. ; Kraussler, W. ; Sigl, L.: CFY-Stacks for Use in Stationary SOFC and SOEC Applications Stacks and Systems Design, Performance and Durability. In: *ECS Transactions* 57(1) (2013), S. 2235–2244

[MK97] Maréchal, F. ; Kalitventzeff, B.: Effect modelling and optimization, a new methodology for combined energy and environment synthesis

of industrial processes. In: *Applied Thermal Engineering* 17 (1997), S. 981 – 992

[MPGF05] Maréchal, F. ; Palazzi, F. ; Godat, J. ; Favrat, D.: Thermo-Economic Modeling and Optimization of Fuel Cell Systems. In: *Fuel Cells* 5 (2005), S. 5 – 24

[MYP05] Mawardi, A. ; Yang, F. ; Pitchumani, R.: Optimization of the Operating Parameters of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell for Maximum Power Density. In: *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 2 (2005), S. 121 – 136

[NG07] Na, W. ; Gou, B.: The efficient and economic design of PEM fuel cell systems by multi-objective optimization. In: *Jounal of Power Sources* 166 (2007), S. 411 – 418

[NIS] NIST: *Standard Reference Database 69 - NIST Chemistry Webbook.* `http://webbook.nist.gov`

[Now05] Nowak, I.: *Relaxation and Decomposition Methods for Mixed Integer Nonlinear Programming.* Birkhäuser, 2005

[NSW81] Nishida, N. ; Stephanopoulos, G. ; Westerberg, A. W.: A Review of Process Synthesis. In: *Americal Institute of Chemic Engineers Journal* 27 (3) (1981), S. 321 – 351

[PAMF07] Palazzi, F. ; Autissier, N. ; Maréchal, F. M. ; Favrat, D.: A Methodology for Thermo-Economic Modeling and Optimization of Solid Oxide Fuel Cell Systems. In: *Applied Thermal Engineering* 27 (2007), S. 2703 – 2712

[PBGS07] Pfeifer, T. ; Beckert, W. ; Ganzer, G. ; Stelter, M.: SOFC Systems Based On An Advanced Multi-Level Simulation Framework. In: *Fuel Cell Seminar, San Antonio*, 2007

[PKB01] Pahor, B. ; Kravanja, Z. ; Bedenik, N. I.: Synthesis of Reactor Networks in Overall Process Flowsheets within the Multilevel MINLP Approach. In: *Computers and Chemical Engineering* 25 (2001), S. 765 – 774

[PNLM13] Pfeifer, Thomas ; Nousch, Laura ; Lieftink, Dick ; Modena, Stefano: System design and process layout for a SOFC micro-CHP unit with reduced operating temperatures. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013), S. 431 – 439

[PPOC01] Poling, B. E. ; Prausnitz, J. M. ; O' Connell, J. P.: *The Properties of Gases and Liquids.* McGraw-Hill, 5th. Edition, 2001

[PTW02] Peters, M.S. ; Timmerhaus, K.D. ; West, R.E.: *Plant Design and Economics for Chemical Engineers.* McGraw-Hill, 2002

[QG91] Quesanda, I. ; Grossmann, I. E.: An LP / NLP Based Branch and Bound Algorithm for Convex MINLP Optimization Problems. In: *Computers and Chemical Engineering* 16 (1991), S. 937 – 947

[Ran05] Rancruel, D. F.: *Dynamic Synthesis/Design and Operation/Control Optimization Approach applied to a Solid Oxide Fuel Cell based Auxiliary Power Unit under Transient Conditions*, VirginiaTech University, Blacksburg, Diss., 2005

[Rüc00] Rücker, Andreas: *Exergetische Methoden in der Prozeßsynthese.* VDI Verlag - Fortschrittsberichte, 2000

[Rei] Reichert, K.-H.: *Grundzüge der technischen Chemie I, Reaktionstechnik.* – Vorlesungsskript TU-Berlin, 132 - 133

[Reu12] Reuber, Sebastian: Eneramic - Entwicklungsstand und aktuelle Betriebserfahrungen mit dem portablen SOFC-Stromgenerator. In: *Sächsisches Forum für Brennstoffzellen und Energiespeicher*, 2012

[RSSM11] Reuber, S. ; Schneider, M. ; Stelter, M. ; Michaelis, A.: Portable μ-SOFC System Based on Multilayer Technology. In: *ECS Transactions* 35 (1) (2011), S. 251 – 258

[Rud68] Rudd, Dale F.: The Synthesis of System Designs: I. Elementary Decomposition Theory. In: *Americal Institute of Chemic Engineers Journal* 14 (2) (1968), S. 343 – 349

[Sah96] Sahinidis, N. V.: BARON: A Generla Purpose Global Optimization Package. In: *Journal of Global Optimization* 8(2) (1996), S. 201 – 205

[Sam10] Sammes, Nigel (Hrsg.): *Fuel Cell Technology - Reaching Towards Commercialization.* Springer Verlag, 2010

[SD05] Subramanyan, Karthik ; Diwekar, Urmila M.: Characterization and Quantification of Uncertainty in Solid Oxide Fuel Cell Hybrid Power Plants. In: *Journal of Power Sources* 142 (2005), S. 103 – 116

[SD07] Subramanyan, Karthik ; Diwekar, Urmila M.: Optimizing model complexity with application to fuel cell based power systems. In: *Chemical Engineering and Processing* 46 (2007), S. 1116 – 1128

[SDG04] Subramanyan, K. ; Diwekar, U. M. ; Goyal, A.: Multi-objective optimization for hybrid fuel cells power system under uncertainty. In: *Journal of Power Sources* 132 (2004), S. 99 – 112

[SKSD08] Secanell, M. ; Karan, K. ; Suleman, A. ; Dijlali, N.: Optimal Design of Ultra-Low Platinum PEMFC Anode Electrodes. In: *Journal of the Electrochemical Society* 155 (2008), S. B125 – B134

[SP85] Stull, D. R. ; Prophet, H.: *JANAF Thermochemical Tables.* U.S. Department of Commerce, 1985

[SSZ+01] Sundermann, K. ; Schultz, T. ; Zhou, S. ; Scott, K. ; Ginkel, M. ; Gilles, E. D.: Dynamics of the Direct Methanol Fuel Cell (DMFC): Experiments and Model-Based Analysis. In: *Chemical Engineering Science* 56(2) (2001), S. 333–341

[Sta09] Stagge, Hanno: *Steigerung der Verfügbarkeit zellengestützter elektrischer Energiequellen durch Konzepte mit paralleler Schaltungsstruktur am Beispiel der festoxidkeramischen Brennstoffzelle*, TU Clausthal, Diss., 2009

[Str96] Strelow, Olaf: Prozessbegleitende Optimierung der Betriebsführung von Industriekraftwerken. In: *VDI - Berichte* 1252 (1996), S. 391 – 402

[Str97] Strelow, Olaf: Prozessbegleitende Optimierung von Blockheizkraftwerken in Fernwärmenetzen. In: *VDI - Berichte* 1352 (1997), S. 259–271

[SW76] Stephanopoulos, G. ; Westerberg, A. W.: Studies in Process Synthesis - II. Evolutionary Synthesis of Optimal Process Flowsheets. In: *Cemical Engineering Science* 31 (1976), S. 195 – 204

[SW06] Still, C. ; Westerlund, T.: Solving Convex MINLP Optimization Problems Using a Sequential Cutting Plane Algorithm. In: *Computational Optimization and Applications* 34 (2006), S. 63 – 83

[SWD11] Secanell, M. ; Wishart, J. ; Donson, P.: Computational design and optimization of fuel cells and fuel cell systems: a review. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 3690 – 3704

[SWK82] Strelow, O. ; Walde, R. ; Kardos, J.: Bewertung und Optimierung des Wärmerückgewinns in Rekuperatorschaltungen. In: *Posterveranstaltung zur IV. Internationalen Sommerschule "Wärme- -und Stoffübertragung und chemische Reaktoren", Varna*, 1982

[Szü76] Szücs, Erwin: *Dialoge über technische Prozesse.* VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1976

[Tit03] Tittmann, Peter: *Graphentheorie - Eine anwendungsorienterte Einführung.* Fachbuchverlag Leipzig, 2003

[TL02] Toffolo, A. ; Lazzaretto, A.: Evolutionary Algorithms for Multi-Objective Energetic and Economic Optimizaiton in Thermal System Design. In: *Energy* 27 (2002), S. 549 – 567

[TS02] Tawarmalani, Mohit ; Sahinidis, Nikolaos V.: *Convexification and Global Optimization in Continous and Mixed-Integer Nonlinear Programming.* Kluwer Acadamic Publishers, 2002

[VDI06] VDI: *VDI-Wärmeatlas (10. Auflage).* Springer Verlag, 2006

[VGY09] Vielstich, W. (Hrsg.) ; Gasteiger, H.-A. (Hrsg.) ; Yokokawa, H. (Hrsg.): *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability - Volume 6.* John Wiley & Sons, 2009

[VSM10] Vijay, P. ; Samantaray, A. K. ; Mukherjee, A.: Constant Fuel Utilization Operation of a SOFC System: An Efficiency Viewpoint. In: *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 7 (2010)

[WDS06] Wishart, J. ; Dong, Z. ; Secanell, M.: Optimization of a PEM fuel cell system based on emprircal data and a generalized electrochemical semi-emprircal model. In: *Journal of Power Sources* 161 (2006), S. 1041–1055

[Wea76] Weast, R. C.: *Handbook of Chemistry and Physics, Ed. 56.* Chemical Rubber Publishing Co., 1976

[WEP+71] Wagman, Donald D. ; Evans, William H. ; Parker, Vivian B. ; Halow, Iva ; Bailey, Sylvia M. ; Schumm, Richard H. ; Standards Series 270, National B. (Hrsg.): *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties.* U.S. Department of Commerce, 1968-1971

[Wes04] Westerberg, Arthur W.: A retrospective on design and process synthesis. In: *Computers and Chemical Engineering* 28 (2004), S. 447 – 458

[WJD58] White, W. B. ; Johnson, S. M. ; Dantzig, G. B.: Chemical equilibrium in complex mixtures. In: *The Journal of Chemical Physics* 28 (1958), S. 751 – 755

[WL10] Wu, W. ; Lin, Y.-T.: Fuzzy-based multi-objective optimization of DMFC system efficiencies. In: *Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010), S. 9701 – 9708

[WLF06] Wu, J. ; Liu, Q. ; Fang, H.: Toward the optimization conditions for hydrogen polymer electrolyte fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 156 (2006), S. 388 – 399

[WOV11] Wen, H. ; Ordonez, J. C. ; Vargas, J. V. C.: Single Solid Oxide Fuel Cell Modeling and Optimization. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 7519 – 7532

[WP95] Westerlund, T. ; Pettersson, F.: A Cutting Plane Method for Solving convey MINLP Problems. In: *Computers and Chemical Engineering* 19 (1995), S. 131 – 136

[WRMP12] Wunderlich, Christian ; Reuber, Sebastian ; Michaelis, Alexander ; Pönicke, Andreas: Portable 100W power generator based on efficient planar SOFC technology. In: *10th European SOFC Forum, Luzern, Schweiz*, 2012

[WSH06] Woudstra, N. ; Stelt, T. P. d. ; Hemmes, K.: The Thermodynamic Evaluation and Optimization of Fuel Cell Systems. In: *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 3 (2006), S. 155 – 164

[XFBJ05] Xu, C. ; Follmann, P. M. ; Biegler, L. T. ; Jhon, M. S.: Numerical simulation and optimization of a direct methanol fuel cell. In: *Computers and Chemical Engineering* 29 (2005), S. 1849 – 1860

[Yaw03] Yaws, Carl L.: *Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Componds.* Knovel, 2003

[YT04] Yokoo, Masayuki ; Take, Tetsuo: Simulation analysis of a system combining solid oxide and polymer electrolyte fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 137 (2004), S. 206 – 215

[ZD09] Zamfirescu, C. ; Dincer, I.: Thermodynamic Performance Analysis and Optimizaiton of a SOFC-H+ System. In: *Thermochimica Acta* 486 (2009), S. 32 – 40

Anhang A

Anhang

A.1 Ansätze zur Prozessbewertung

A.1.1 Ökonomische Bewertung

Ergänzend zu den in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Bewertungsmethoden wird der Berechnungshintergrund der statischen Methoden vorgestellt.

- Kostenvergleichsrechnung:

$$K = K_B + \frac{I_0}{n} + \left(I_0 + \frac{I_0}{n}\right) \cdot \frac{i}{s} \tag{A.1}$$

K_B	Betriebskosten (Löhne, Betriebsstoffkosten, Material)
I_0	Investitionsausgabe
n	Nutzungsdauer in Jahren
$\frac{I_0}{n}$	lineare Abschreibung
i	Zinssatz pro Jahr

- Gewinnvergleichsrechnung:

$$G = \frac{E_{ges} - A_{ges}}{n} \tag{A.2}$$

G	durchschnittlicher Gewinn während der Nutzungsdauer
E_{ges}	Gesamteinnahmen während der Nutzungsdauer
A_{ges}	Gesamtausgaben während der Nutzungsdauer

- Rentabilitätsrechnung:

$$R_g = \frac{G}{\bar{I}} = \frac{2 \cdot G}{I_0 + \frac{I_0}{n}} \tag{A.3}$$

R_g Rentabilitätsgrad
$\bar{I}$ mittlere Kapitalbindung im Nutzungszeitraum

- Amortisationsrechnung

$$t_A = \frac{I_0}{\bar{R}} = \frac{I_0}{G + \frac{I_0}{n}} \tag{A.4}$$

t_A Amortisations- bzw. Rückflussdauer
$\bar{R}$ durchschnittlicher Rückfluss aus Gewinn und Abschreibung

A.1.2 Thermodynamische Bewertung

Aus der Gesamtheit der thermodynamischen Bewertungsmethoden kommt in dieser Arbeit ausschließlich die energetische Methode im Variantenvergleich beim Einsatz.

- Energetische Methode:

$$\eta_i = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} \tag{A.5}$$

- Energetisch - entropische Methode:

$$\nu = \frac{\sum_{i=1}^{n} \dot{S}_i^{in}}{\sum_{i=1}^{m} \dot{S}_i^{out}} = 1 - \frac{\Delta \dot{S}_{irr}}{\sum_{i=1}^{m} \dot{S}_i^{out}} \tag{A.6}$$

$\dot{S}_i^{in}$ eintretender Entopiestrom
$\dot{S}_i^{out}$ austretender Entopiestrom
$\Delta \dot{S}_v$ Entropieproduktion

- Exergetischer Güte- und Wirkungsgrad:

$$\nu_{ex} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \dot{E}_i^{ein}}{\sum_{i=1}^{m} \dot{E}_i^{aus}} = 1 - \frac{\Delta \dot{E}_v}{\sum_{i=1}^{m} \dot{E}_i^{aus}} \tag{A.7}$$

$\dot{E}_i^{in}$ eintretender Exergiestrom
$\dot{E}_i^{out}$ austretender Exerpiestrom
$\Delta \dot{E}_v$ Exergieverlust

A.2 Mathematische Methoden zur Prozesssynthese

In diesem Teil des Anhangs sind die unter Kapitel 2.2.3 genannten Methoden zur mathematischen Lösung des Prozesssyntheseproblems detaillierter beschrieben.

A.2.1 B&B-Verfahren für MILPs / MINLPs

Das auf LEE et al. [LMR70] zurückgehende **B&B** - Verfahren teilt den Lösungsraum der diskreten Variablen anhand einer Baumstruktur auf. An jeder Verzweigung werden die darüber liegenden Knoten mit ihren binären Variablen fixiert und die verbleibenden diskreten in kontinuierliche Variablen umgewandelt (relaxiert). Damit ist an jeder Verzweigung jeweils nur ein LP / NLP-Problem zu lösen. Anhand einer oberen und unteren Schranke der Zielfunktion wird entschieden, ob die Verzweigung weiterhin bewertet wird oder nicht. Dieses Prozedere wird so lange fortgesetzt bis ein Abbruchkriterium erfüllt ist oder keine weiteren Äste mehr zur Verfügung stehen [QG91]. Inzwischen konnten die Konvergenzprobleme dieser Methode durch verschiedene Zusatzmodule zur Vorverarbeitung reduziert werden [JNS00]. Diese Verbesserungen und die Fortschritte in der Rechentechnik führen dazu, dass heutige MILP-Solver Optimierungsprobleme mit bis zu einer Million Variablen bzw. Restriktionen lösen (vgl. *CPLEX*- oder *OSL-Solver* [CPL, GAM]).

A.2.2 Deterministische Verfahren für konvexe MINLPs

Der wesentliche Teil der recherchierten Methoden in Tabelle 2.1 besteht aus deterministischen Verfahren für konvexe MINLPs. In der Regel wird dabei das Problem in ein MILP- sowie ein untergelagertes NLP-Problem aufgeteilt und nach verschiedenen Methoden zwischen diesen beiden Systemen iteriert.

Gradientenbasierte Verfahren: Beispiele dafür sind die Generalized Bender Decomposition (**GDB**) [Ben62] sowie der Outer Approximation (**OA**)-Algorithmus von DURAN [DG86]. Beide sind Abstiegsverfahren, bei denen abwechselnd NLP-Unterprobleme mit fixierten diskreten Variablen und ein MILP Masterproblem, aus dem sich die neuen diskreten Variablen sowie die untere Grenze ergeben, gelöst werden. Das Masterproblem entsteht durch Linearisierungen der Ausgangsfunktionen in der Lösung des vorangegangenen Unterproblems, wobei sich hier GDB und OA voneinander unterscheiden. Eine endliche Lösungszeit kann für diese beiden Verfahren nur bei konvexen Ziel- und Restriktionsfunktionen garantiert werden. Trotzdem konvergieren beide Verfahren für große Unterprobleme schneller als der klassische NLP-B&B-Algorithmus, da weniger Unterprobleme ausgewertet werden müssen. Wie bereits erwähnt, besteht bei nicht-konvexen Zielfunktionen die Gefahr, dass lokale Extrema existieren. Dadurch kann u.U. die untere Grenze des NLP nicht klar

erfasst werden bzw. wird bei der MILP-Linearisierung fälschlicherweise abgeschnitten. Diese Gefahr konnte mit den Erweiterungen Equality Relaxation (**ER**) bzw. Augmented Penalty (**AP**) für den OA-Algorithmus, welche den Lösungsraum mittels frei wählbarer Parametereinstellungen zu einem umfassenderen Hüllraum erweitern, verringert werden. Ein OA-Anwendungsbeispiel unter Verwendung der *DICOPT++* Software zur Prozesssynthese einer Trennkolonne findet sich unter [LLFG03].

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verfahren erfordert die Extended Cutting Plane (α**ECP**)-Methode von WESTERLUND et al. [WP95] keine NLP-Lösung während der Zerlegung des Hauptproblems. Stattdessen wird jeweils eine Abfolge von MILP-Vereinfachungen mit begrenzenden Schnittflächen (Cutting Planes) iterativ bearbeitet, bis die MILP-Lösung auch für das nichtlineare Originalproblem Gültigkeit besitzt. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn die Auswertung der Zielfunktion bzw. ihrer Gradienten sehr rechenintensiv ist. Der Sequential Cutting Plane (**SCP**)-Algorithmus von STILL et al. [SW06] wiederum versucht die intensive Rechenzeit für die B&B-Verfahren anhand begrenzender Schnittflächen und einem erneuten Branching in Nähe des Optimums zu reduzieren.

Hybride B&B-Verfahren: Auch für konvexe MINLPs kann das B&B-Verfahren in modifizierter Form verwendet werden. Der Unterschied im Vergleich zur MILP-Anwendung ist, dass an den Knoten der Baumstruktur statt LP nun NLP Unterprobleme zu lösen sind. LEYFFER und BORCHERS [Ley01, BM94] kombinieren dazu ein SQP[1]-Verfahren mit einem B&B-Algorithmus (**SQP-B&B**). Durch die quadratische Approximation der Unterprobleme gelingt die Lösung im Vergleich mit dem klassischen B&B-Verfahren effizienter und es wird eine Verkürzung der Rechenzeit erreicht. Verfügbare Löser für MINLP-Probleme, z.B. aus der GAMS, sind der *Simple B&B*- bzw. der *Filter B&B*-Solver.

A.2.3 B&B-Verfahren für nicht-konvexe MINLPs

Die B&B-Verfahren bieten insbesondere Vorteile, wenn die NLP-Unterprobleme einfach auszuwerten oder nur wenige Knoten vorhanden sind. Durch die Erweiterungen von SAHINIDIS et al. (**B&R**) [Sah96, TS02] wird es mittlerweile auch für die globale Optimierung von nicht - konvexen MINLP-Problemen eingesetzt. Am bekanntesten ist das Programmpaket *BARON* von SAHINIDIS et al. das auch in der GAMS enthalten ist.

Weiter kann auch über den α-Faktor der α**B&B**-Methode das NLP-Unterproblem in ein konvexes Problem transformiert werden und es wird eine untere Grenze für das Unterproblem verfügbar [AMF95]. Die binären Strukturvariablen werden dann wei-

[1] SQP = Sequential Quadratic Programming - Numerisches Verfahren zur Lösung restringierter Optimierungsaufgaben, welches sich durch schnelle Konvergenz auszeichnet. Dabei wird das Ausgangsproblem durch ein quadratisches Hilfsproblem, das effizient lösbar ist, ersetzt [BG04].

terhin mit dem diskreten B&B-Ansatz optimiert, bis iterativ ein globales Minimum der Zielfunktion erreicht wird.

Die Unzulänglichkeiten konvexer Lösungsverfahren werden auch mit der globalen Optimierungsumgebung *LaGO* verbessert. Diese freie Umgebung entstand innerhalb des DFG-Projektes „Optimierung des Entwurfs komplexer Energieumwandlungsanlagen“ an der HU Berlin und wurde schon erfolgreich auf energietechnische Entwurfsprobleme angewendet [AO06]. Zur Lösung des MINLP-Problems kommt ein Branch-&-Cut (**B&C**) Algorithmus zur Anwendung. Eine detaillierte Beschreibung liefern Nowak et al. [Now05].

A.2.4 Kombinatorische Algorithmen für MINLPs

Simulated Annealing (SA): Das Verfahren der simulierten Abkühlung (engl.: Simulated Annealing) nach Kirkpatrick et al. [KGV83] ist dem physikalischen Effekt nachempfunden, dass alle Systeme einem stabilen Zustand minimaler Energie zustreben, dem sogenannten thermodynamischen Gleichgewicht. Dieses Verhalten wird in der statistischen Thermodynamik über die Boltzmann-Verteilung beschrieben und wird für dieses Optimierungsverfahren genutzt. Durch diese Wahrscheinlichkeitsverteilung ist es möglich, dass der Prozess kurzzeitig eine Erhöhung des Energiezustandes mittels des Temperaturparameters akzeptiert, um evtl. lokale Extrema wieder zu verlassen. Für bestimmte Formen der simulierten Abkühlung konnte mit den *Markov*-Ketten nachgewiesen werden, dass SA-Algorithmen das globale Minimum finden. Die Optimierungsvariablen werden per Zufallsgenerator ausgewählt. Falls sich der Energiezustand der Zielfunktion verringert, werden die neuen Variablen übernommen bzw. werden im Falle einer Erhöhung erst nach einer Auswertung anhand des *Metropolitan*-Kriteriums akzeptiert. Damit das SA-Verfahren effizient und zuverlässig das Minimum findet, ist eine Feinabstimmung der Optimierungsparameter lt. Diwekar [Diw08] sehr wichtig. Cardoso et al. zeigen an kleineren und größeren MINLP-Problemstellungen die Arbeitsweise und Vorteile des Verfahrens [CLAB97, CSAB00].

Evolutionäre Algorithmen (EA): Diese Lösungsverfahren werden in dieser Arbeit zur Lösungssuche verwendet und sind daher im Kapitel 7.4.1 beschrieben.

A.3 PROP.DLL - Die IKTS-Stoffdatenbibliothek

- MOLARES VOLUMEN: Für ideale Gase (IG) beschriebt das Gasgesetz die Temperaturabhängigkeit. Mit Hilfe der stoffabhängigen VAN DER WAAL'schen Konstanten (a,b) wird für reale Gase (RG) die Druckabhängigkeit abgebildet. Das molare Volumen eines idealen Gasgemisches ($\mathrm{v_M}$) wird porportional mit dem Stoffmengenanteil (x_i) jeder Spezies (i) gemittelt.

$$\mathrm{v_{IG}}(T) = \frac{R \cdot T}{p} \tag{A.8}$$

$$\mathrm{v_{RG}}(p,T) = \frac{R \cdot T}{p} - \frac{a}{R \cdot T} + b \tag{A.9}$$

$$\mathrm{v_M}(p,T,x_i) = \sum_i x_i \cdot \mathrm{v}_i \tag{A.10}$$

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 \cdot T_{krit}^2}{p_{krit}} \tag{A.11}$$

$$b = \frac{R \cdot T_{krit}}{8 \cdot p_{krit}} \tag{A.12}$$

v_i	molares Volumen der Komponente i	m^3/kg
R	universelle Gaskonstante	$J/mol\,K$
T	Temperatur	K
p	Druck	Pa
x_i	Stoffmengenanteil	$-$
a	1. van der Waalsche Konstante	$m^6 Pa/mol^2$
b	2. van der Waalsche Konstante	m^3/mol
T_{krit}, p_{krit}	kritische Temperatur bzw. Druck	K, Pa

- DICHTE: Die molare Masse dividiert durch das molare Volumen ist als Dichte (ρ) definiert.

$$\rho(p,T) = \frac{M}{\mathrm{v_{RG}}} \tag{A.13}$$

$$\rho_{\mathrm{M}}(p,T,x_i) = \frac{M_{\mathrm{M}}}{\mathrm{v_M}} = \frac{\sum_i x_i \cdot M_i}{\mathrm{v_M}} \tag{A.14}$$

ρ	Dichte	kg/m^3
M_i	molare Masse der Komponente i	kg/mol
M_{M}	molare Masse des Gemisches	kg/mol

- ISOBARE WÄRMEKAPAZITÄT: Üblicherweise wird die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität über einen Polynomansatz dargestellt. Es existieren

in der Literatur umfangreiche Datensätze mit Polynomkoeffizienten für verschiedene Ansatzfunktionen [VDI06, Cha98]. Abbildung 4.1 dokumentiert die ausgewählte Quelle der Koeffizienten und deren Gültigkeitsbereich. Exemplarisch werden anschließend die SHOMATE-Gleichungen und Koeffizienten für Methan (vgl. Tab. A.1) nach CHASE eingeführt [Cha98]. Gemische werden wiederum als ideal betrachtet und über den Stoffanteil gemittelt.

$$c_{p,\mathrm{IG}}(T) = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + \frac{E}{t^2} \tag{A.15}$$

$$c_{p,\mathrm{RG}}(p,T) = c_{p,\mathrm{IG}} + \frac{2 \cdot a}{R \cdot T^2} \cdot (p - p_0) \tag{A.16}$$

$$c_{p,\mathrm{M}}(p,T,x_i) = \sum_i x_i \cdot c_{p,i} \tag{A.17}$$

$$\text{mit} \qquad t = \frac{T}{1000}$$

c_p	molare, isobare Wärmekapazität	$J/mol\,K$
$A, ..., E$	Polynomkoeffizienten einer Spezies	$-$
p_0	Standarddruck	Pa

- MOLARE ENTHALPIE: Die Temperaturabhängigkeit der idealen, molaren Enthalpie kann mit denselben Polynom-Koeffizienten bei einem leicht modifizierten Ansatz beschrieben werden. Analog zur Wärmekapazität wird die Druck- und Konzentrationsabhängigkeit approximiert.

$$h_{\mathrm{IG}}(T) = A \cdot t + \frac{B \cdot t^2}{2} + \frac{C \cdot t^3}{3} + \frac{D \cdot t^4}{4} - \frac{E}{t} + F \tag{A.18}$$

$$h_{\mathrm{RG}}(p,T) = h_{\mathrm{IG}} + \left(b - \frac{2 \cdot a}{R \cdot T} \right) \cdot (p - p_0) \tag{A.19}$$

$$h_{\mathrm{M}}(p,T,x_i) = \sum_i x_i \cdot h_i \tag{A.20}$$

h_i	molare Enthalpie	kJ/mol
$A, ..., F$	Polynomkoeffizienten einer Spezies	$-$

- MOLARE ENTROPIE: Analog wird die molare Entropie idealer Gase berechnet. Mit dem Aktivitätskoeffizienten (a_i) wird bei idealen Mischungen das Realgasverhalten dargestellt.

$$s_{\mathrm{IG}}(p,T) = A \cdot \ln(t) + B \cdot t + \frac{C \cdot t^2}{2} + \frac{D \cdot t^3}{3} - \frac{E}{2 \cdot t^2} + G \tag{A.21}$$

$$s_{\mathrm{RG}}(p,T) = s_{\mathrm{IG}} - \frac{a}{R \cdot T^2} \cdot (p - p_0) \tag{A.22}$$

$$s_{\mathrm{M}}(p,T,x_i) = \sum_i x_i \cdot s_i - R \sum_i x_i \cdot \ln(a_i) \tag{A.23}$$

$$\text{mit} \qquad a_i(p,T,x_i) = x_i \cdot \frac{\varphi_i(p_i,T)}{\varphi_i(p,T)}$$

$$\text{und} \qquad \varphi_i(p,T) = \exp\left[\frac{p}{R \cdot T}\left(b - \frac{a}{R \cdot T}\right)\right]$$

s_i	molare Entropie	$J/mol\,K$
$A, ..., G$	Polynomkoeffizienten einer Spezies	$-$
a_i	Aktivität der Komponente i	$-$
φ_i	Fugazitätskoeffizient der Komponente i	$-$
p_i	Partialdruck der Komponente i	Pa

- MOLARE FREIE ENTHALPIE: Die freie Enthalpie (g_i) für reine Stoffe bzw. Gemische kann aus den vorherigen Größen im jeweiligen Zustand bestimmt werden.

$$g_i = h_i - T \cdot s_i \tag{A.24}$$

g_i molare freie Enthalpie kJ/mol

- VISKOSITÄT, WÄRMELEITFÄHIGKEIT, TEMPERATURLEITFÄHIGKEIT, PR-ZAHL: Über einen Polynomansatz für die dynamische Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit sind die Temperaturleitfähigkeit und die PRANDL-Zahl definiert (vgl. dazu [VDI06].

Tabelle A.1: Beispielhafte Darstellung der Koeffizienten für CH_4 aus [Cha98]

Gültigkeit	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**	**H**
298 - 1300	-0,703	108,477	-42,522	5,863	0,679	-76,844	158,716	-74,873
1300 - 6000	85,812	11,265	-2,114	0,138	-26,422	-153,533	224,414	-74,873

A.4 LAGRANGE-Verfahren zur Minimierung der freien Enthalpie

Das Verfahren zur Minimierung der freien GIBBS-Enthalpie verwendet die Optimierungsmethode der LAGRANGEN-Multiplikatoren (λ_j). Diese Methode kombiniert die Zielfunktion (4.2) und die Matrizengleichung der Massenerhaltung (4.4) zur multivariablen Funktion $\boldsymbol{f}$. Falls ein Extrema vorliegt, müssen die partiellen Ableitungen der Zielfunktion Null ergeben.

$$\boldsymbol{f}(n_i, \dots, n_N, \lambda_j, \dots, \lambda_M) = Z\left(n_i, \dots, n_N\right) + \sum_{j=1}^{M} \lambda_j \left(b_j - \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{A}_{ij} n_i\right) \tag{4.5}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{f}}{\partial n_i} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \boldsymbol{f}}{\partial \lambda_j} = 0 \quad \text{mit} \quad Z = \frac{G}{RT}$$

Zunächst wird die GIBBS-Funktion über ein TAYLOR-Polynom zweiten Grades im Startpunkt $\boldsymbol{n}^{(1)}$ angenähert. Werden höhere Glieder der Approximation vernachlässigt und die Differenz $n_i - n_i^{(1)}$ über Δn_i abgekürzt, hat die vereinfachte Zielfunktion $Q(n_N)$ folgende Struktur,

$$Q(\boldsymbol{n}^{(1)}) = Z(n_i^{(1)}) + \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial Z(n_i^{(1)})}{\partial n_i} \Delta n_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial^2 Z(n_i^{(1)})}{\partial n_i \partial n_j} \Delta n_i \Delta n_j \tag{A.25}$$

mit

$$\frac{\partial Z}{\partial n_i} = c_i + \ln(n_i) - \ln(n) \qquad \frac{\partial^2 Z}{\partial n_i^2} = \frac{1}{n_i} - \frac{1}{n} \qquad \frac{\partial^2 Z}{\partial n_i \partial n_j} = -\frac{1}{n} \qquad i \neq j$$

und

$$c_i = \frac{\mu_i^0(T, p^0)}{RT} + \ln \frac{p}{p^0} \tag{4.7}$$

bzw. mit den o.a. Ableitungen und Vereinfachungen,

$$Q\left(\boldsymbol{n}^{(1)}\right) = Z(n_i^{(1)}) + \sum_{i=1}^{N} \left(c_i + \ln(n_i) - \ln(n)\right) \left(n_i - n_i^{(1)}\right) + \dots \tag{4.6}$$

$$\dots \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} n_i^{(1)} \left[\frac{n_i - n_i^{(1)}}{n_i^{(1)}} - \frac{\sum n_i - \sum n_i^{(1)}}{\sum n_i^{(1)}}\right]^2$$

wird aus der Ausgangsfunktion $\boldsymbol{f}$ mit N+M+1 Variablen ein System aus M+1 linearen Gleichungen.

Wird in der Funktion (4.5) die Approximation (4.6) verwendet und nach n_i abgeleitet, erhält man die notwendigen Bedingungen für die M-Multiplikatoren.

$$\frac{\partial \boldsymbol{f}}{\partial n_i} = c_i + \ln(n_i^{(1)}) - \ln\left[\sum n_i^{(1)}\right] + \frac{n_i}{n_i^{(1)}} - \frac{\sum n_i}{\sum n_i^{(1)}} - \sum_{j=1}^{M} \lambda_j \boldsymbol{A}_{ij} = 0 \qquad \text{(A.26)}$$

$$\text{mit} \qquad f_i = n_i^{(1)} \left[c_i + \ln(n_i^{(1)}) - \ln(\sum n_i^{(1)})\right] \qquad (4.10)$$

$$n_i^{(l)} = -f_i + \sum n_i x_i^{(l-1)} + n_i^{(l-1)} \sum_{j=1}^{M} \lambda_j \boldsymbol{A}_{ij} \qquad (4.12)$$

$$\text{wobei} \qquad x_i^{(1)} = \frac{n_i^{(1)}}{\sum n_i^{(1)}} \quad \text{und} \quad n = \sum_{i=1}^{N} n_i$$

Bevor allerdings eine Berechnung nach Gl. (4.12) möglich wird, müssen diese Multiplikatoren über eine gültige Gemischzusammensetzung, hier der Startwert, $\boldsymbol{n}^{(1)}$ im ersten Interationsschritt bestimmt werden.

Mit dem abgeleiteten Ausdruck für die Stoffmengen der i-Spezies wird eine lineares Gleichungssystem verfügbar, welches mit dem numerischen Verfahren der konjugierten Gradienten unter Matlab gelöst wird. Nachfolgend wurde für dieses GLS der Indize j formal gegen k getauscht.

$$\sum_{k=1}^{M} \boldsymbol{R}_{jk} \lambda_k + \mathrm{b}_j u = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{A}_{ij} f_j \qquad j = 1, 2, \ldots, M \qquad (4.8)$$

$$\text{wobei} \qquad \boldsymbol{R}_{jk} = \boldsymbol{R}_{kj} = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{A}_{ij} \boldsymbol{A}_{ik} n_i^{(1)} \qquad (4.9)$$

$$\text{und} \qquad u = \frac{\sum n_i}{\sum n_i^{(1)}} - 1 \qquad (4.11)$$

Eine letzte Gleichung wird durch Substitution von (4.12) mit der Gesamtstoffmenge erhalten.

$$\sum_{k=1}^{M} \mathrm{b}_k \lambda_k = \sum_{i=1}^{N} f_i \qquad \text{(A.27)}$$

Aus diesen Umformungen ergibt sich ein symetrisches, lineares Gleichungssystem mit den Unbekannten für M LAGRANGEN-Multiplikatoren sowie u.

$$\begin{aligned}
R_{11}\lambda_1 + R_{12}\lambda_2 \ldots R_{1M}\lambda_M + \mathrm{b}_1 u &= \sum_{i=1}^{N} A_{i1} f_i(n_i^{(l)}) \\
R_{21}\lambda_1 + R_{22}\lambda_2 \ldots R_{2M}\lambda_M + \mathrm{b}_2 u &= \sum_{i=1}^{N} A_{i2} f_i(n_i^{(l)}) \\
&\vdots \\
R_{M1}\lambda_1 + R_{M2}\lambda_2 \ldots R_{MM}\lambda_M + \mathrm{b}_M u &= \sum_{i=1}^{N} A_{iM} f_i(n_i^{(l)}) \\
\mathrm{b}_1\lambda_1 + \mathrm{b}_2\lambda_2 \ldots \mathrm{b}_M\lambda_M + 0 \cdot u &= \sum_{i=1}^{N} f_i(n_i^{(l)})
\end{aligned}$$

Aus den Werten für λ_j und u kann die nächste Stoffmengenzusammensetzung $\boldsymbol{n}^{(l)}$ über Gl. (4.12) berechnet werden. Wenn ein vorab definiertes Abbruchkriterium erfüllt ist, wird die Interationsschleife unterbrochen. Als Lösung ist dann die Stoffzusammensetzung in Minimum aus dem vorherigen Interationsschritt bekannt.

$$\left| \sum n_i^{(l)} - \sum n_i^{(l-1)} \right| < 1 \ldots 10^{-5} \quad \text{mit} \quad i = 1, 2, \ldots N \tag{4.13}$$

Um die Konvergenzstabilität zu erhöhen und numerische Probleme bei der Lösung zu reduzieren, empfehlen [HV75] die Verwendung eines Relaxationsfaktors μ. Dieser Faktor reduziert die Schrittweite zwischen der vorherigen $(l-1)$ und dem darauffolgenden Interationsschritt l.

$$\begin{aligned}
\Delta_i &= n_i^{(l)} - n_i^{(l-1)} \\
\overline{n}_i^{(l)} &= n_i^{(l-1)} + \mu \cdot \left(n_i^{(l)} - n_i^{(l-1)} \right) \quad \text{with} \quad 0 < \mu \leq 1
\end{aligned} \tag{A.28}$$

Gleichzeitig wird der Relaxationsfaktor so gewählt, dass zusätzliche Bedingungen zwingend eingehalten werden.

1. Alle Stoffmengen der Spezies ($\overline{n}_i^{(l)}$) sind positiv und erfüllen damit die Bedingung der Massenerhaltung.

2. Die Richtung des Abstieges, der Gradient der Zielfunktion $\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\mu}$ ändert sein Vorzeichen nicht. Damit wird verhindert, dass das Minimum der konvexen Gibbs-Funktion im Laufe der Iterationen übergangen wird.

$$\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\mu} = \sum_{i=1}^{N} \Delta_i \left[\frac{\mu_i^0}{RT} + \ln\frac{p}{p^0} + \ln\frac{x_i + \mu\Delta_i}{\sum x_i + \mu \sum \Delta_i} \right] \tag{A.29}$$

Im Programmablauf werden diese Bedingungen jeweils für absteigende Relaxatations-Werte kleiner Eins geprüft. Anschließend wird über Gl. (A.28) die erlaubte Stoffzusammensetzung $\boldsymbol{n}^{(l)}$ bestimmt und das Verfahren interativ durchlaufen bis das Abbruchkriterium erfüllt wird.

A.5 Optimierung mittels FIBUNACCI-Suche

Die Zahlenfolge der FIBUNACCI-Reihe hat für Suchfunktionen eine besondere Bedeutung. Die Bildung erfolgt durch Addition der vorherigen Zahlen untereinander.

$$F_0 = 0 \tag{A.30}$$

$$F_1 = 1 \tag{A.31}$$

$$F_M = F_{M-2} + F_{M-1} \qquad \text{für} \qquad M > 1 \tag{A.32}$$

Diese Zahlenfolge wird nun genutzt, um innerhalb eines Intervalls [a,b] das Minimum bzw. Maximum einer Funktion zu ermitteln, indem die Intervalle systematisch verkleinert werden. Anhand einer vorzugebenden Genauigkeit ϵ wird die Anzahl der Suchschritte ausgewählt. Die Genauigkeit gibt die Abweichung der Zielfunktion an, welche im Beispiel $6.4 < 0{,}03$ sein soll.

$$\epsilon = \Delta_M = \frac{b-a}{F_{M+2}} = \frac{120-80}{1597} = 0,02505 \tag{A.33}$$

Entsprechend müssen FIBUNACCI-Zahlen bis F_{15} gebildet werden und es sind k=15 Suchschritte durchzuführen, bis die Gegendrucktemperatur mit der vorgegeben Genauigkeit berechnet wird. Als Startwert wird die untere Intervallgrenze gewählt. Im Folgenden wird jeweils die Zielfunktion im Suchschritt (k) ausgewertet und dementsprechend der nachfolgende Suchpunkt bestimmt.

$$x_0 = a \qquad \text{für k=0} \tag{A.34}$$

$$x_k = x_{k-1} \begin{cases} +\Delta_M F_{M-k+1} & \text{falls} \quad f(x_k) > f(x_{k-1}) \quad \text{ist,} \\ -\Delta_M F_{M-k+1} & \text{sonst} \end{cases} \tag{A.35}$$

In der Abbildung A.1 sind die verschiedenen Suchschritte und die Auswertung der Zielfunktion $f(x_k)$ jeweils dargestellt. Nach 15 Iterationen wird ein Maximum bei $t_G = 106,475°C$ und $\sigma = 43,49125\%$ ermittelt.

Tabelle A.2: Tabelle der FIBUNACCI-Zahlenfolge bis $M = 15$.

M	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**
F_M	0	1	1	2	3	5	8	13	21	34	55	89	144	233	377	610

Fibonacci Optimierung

Index	M	15
Fibonacci-Zahl	$F_M=F_{15}$	610
Untere Grenze	a	80
Obere Grenze	b	120
Schrittweite	Δ_M	0,02505

1. Schritt			
$x_0=a$ =	80,000	$f(x_0)$ =	40,035%
2. Schritt			
$x_1=x_0+\Delta_M F_M$ =	95,279	$f(x_1)$ =	42,916%
$f(x_1) > f(x_0)$ =	ja	=> x1 nächster Suchpunkt	
3. Schritt			
$x_2=x_1+\Delta_M F_{M-1}$ =	104,721	$f(x_2)$ =	43,477%
$f(x_2) > f(x_1)$ =	ja	=> x2 nächster Suchpunkt	
4. Schritt			
$x_3=x_2+\Delta_M F_{M-2}$ =	110,557	$f(x_3)$ =	43,417%
$f(x_3) > f(x_2)$ =	Nein	=> x2 nächster Suchpunkt und	
5. Schritt		Richtungswechsel	
$x_4=x_2-\Delta_M F_{M-3}$ =	101,115	$f(x_4)$ =	43,361%
$f(x_4) > f(x_2)$ =	Nein	=> x2 nächster Suchpunkt und	
6. Schritt		Richtungswechsel	
$x_5=x_2+\Delta_M F_{M-4}$ =	106,951	$f(x_5)$ =	43,490%
$f(x_5) > f(x_2)$ =	ja	=> x5 nächster Suchpunkt	
7. Schritt			
$x_6=x_5+\Delta_M F_{M-5}$ =	108,328	$f(x_6)$ =	43,476%
$f(x_6) > f(x_5)$ =	Nein	=> x5 nächster Suchpunkt und	
8. Schritt		Richtungswechsel	
$x_7=x_5-\Delta_M F_{M-6}$ =	106,099	$f(x_7)$ =	43,491%
$f(x_7) > f(x_5)$ =	ja	=> x7 nächster Suchpunkt	
9. Schritt			
$x_8=x_7+\Delta_M F_{M-7}$ =	106,625	$f(x_8)$ =	43,491%
$f(x_8) > f(x_7)$ =	Nein	=> x7 nächster Suchpunkt und	
10. Schritt		Richtungswechsel	
$x_9=x_7-\Delta_M F_{M-8}$ =	105,773	$f(x_9)$ =	43,489%
$f(x_9) > f(x_7)$ =	Nein	=> x7 nächster Suchpunkt und	
11. Schritt		Richtungswechsel	
$x_{10}=x_7+\Delta_M F_{M-9}$ =	106,299	$f(x_{10})$ =	43,4911%
$f(x_{10}) > f(x_7)$ =	ja	=> x10 nächster Suchpunkt	
12. Schritt			
$x_{11}=x_{10}+\Delta_M F_{M-10}$ =	106,425	$f(x_{11})$ =	43,4912%
$f(x_{11}) > f(x_{10})$ =	ja	=> x11 nächster Suchpunkt	
13. Schritt			
$x_{12}=x_{11}+\Delta_M F_{M-11}$ =	106,500	$f(x_{12})$ =	43,491250%
$f(x_{12}) > f(x_{11})$ =	ja	=> x12 nächster Suchpunkt	
14. Schritt			
$x_{13}=x_{12}+\Delta_M F_{M-12}$ =	106,550	$f(x_{13})$ =	43,49123%
$f(x_{13}) > f(x_{12})$ =	Nein	=> x12 nächster Suchpunkt und	
15. Schritt		Richtungswechsel	
$x_{14}=x_{12}-\Delta_M F_{M-13}$ =	**106,475**	$f(x_{14})$ =	**43,491254%**
$f(x_{14}) > f(x_{12})$ =	ja	=> x14 Endergebnis	

Abbildung A.1: Anwendung der FIBUNACCI-Suche zur Lösung des Beispiels aus Kapitel 6.4.

A.6 Analytische Ableitung des Verflechtungsmodells

In Kapitel 7.1 wurde die Entwicklung des Verflechtungsmodells aus Gründen der Übersichtlichkeit nur verkürzt darstellt. An dieser Stelle wird die Entwicklung und Modifikation des Strukturmodells ausführlicher diskutiert.

Aus dem Energie- und Masseflussplan der Abbildung 7.4 konnten die inneren und äußeren Variablen sowie die zugehörigen Strukturmatrizen aufgebaut werden.

$$\boldsymbol{x}_i = \left[\begin{array}{cccccccccccccc} \dot{m}_{i,1} & \dot{m}_{i,2} & \dot{m}_{i,3} & \dot{m}_{i,4} & \dot{m}_{i,5} & \dot{m}_{i,6} & \dot{m}_{i,7} & \dot{m}_{i,8} & \dot{m}_{i,9} & \dot{m}_{i,10} & \dot{m}_{i,11} & \dot{m}_{i,12} & \dot{m}_{i,13} & P_{i,el} \end{array} \right]^{\mathrm{T}} \tag{A.36}$$

$$\boldsymbol{x}_a = \left[\begin{array}{ccccc} \dot{m}_{a,NG} & \dot{m}_{a,S} & \dot{m}_{a,L} & \dot{m}_{a,AG} & P_{a,el} \end{array} \right]^{\mathrm{T}} \tag{A.37}$$

$$\boldsymbol{S}_i = \left[\begin{array}{cccccccccccccc} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & h_{i,3} & -h_{i,4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta h_{i,12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & h_{i,4n} & -h_{i,5} & 0 & 0 & h_{i,8n} & -h_{i,9} & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ -w_{G1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -w_{G3} & -w_{G2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right] \tag{A.38}$$

$$\boldsymbol{S}_a = \left[\begin{array}{cccccccccccccc} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right]^{\mathrm{T}} \tag{A.39}$$

Das Bilanzmodell des SOFC-Systems ist somit als Matrizengleichung darstellbar. Ausmultipliziert beschreibt Gleichung (A.40) die 14 Bilanzgleichungen an den Knoten des Graphen.

$$\begin{bmatrix} \dot{m}_{i,1} \\ \dot{m}_{i,1} - \dot{m}_{i,2} \\ \dot{m}_{i,2} - \dot{m}_{i,3} + \dot{m}_{i,7} \\ \dot{m}_{i,3} - \dot{m}_{i,4} \\ \dot{m}_{i,4} - \dot{m}_{i,5} + \dot{m}_{i,8} - \dot{m}_{i,9} \\ \dot{m}_{i,5} - \dot{m}_{i,6} - \dot{m}_{i,10} \\ \dot{m}_{i,6} - \dot{m}_{i,7} \\ \dot{m}_{i,8} \\ \dot{m}_{i,9} + \dot{m}_{i,10} - \dot{m}_{i,11} \\ \dot{m}_{i,11} - \dot{m}_{i,12} - \dot{m}_{i,13} \\ \dot{m}_{i,12} + \dot{m}_{i,13} \\ \dot{m}_{i,3} h_{i,3} - \dot{m}_{i,4} h_{i,4} + \dot{m}_{i,12} \left(h_{i,12}^{'} - h_{i,12}^{''} \right) \\ \dot{m}_4 h_{i,4n} - \dot{m}_{i,5} h_{i,5} + \dot{m}_{i,8} h_{i,8n} - \dot{m}_{i,9} h_{i,9} - P_{i,el} \\ -\dot{m}_{i,1} w_{G1} - \dot{m}_{i,7} w_{G3} - \dot{m}_{i,8} w_{G2} + P_{i,el} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{m}_{a,NG} \\ \dot{m}_{a,S} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \dot{m}_{a,L} \\ 0 \\ 0 \\ \dot{m}_{a,AG} \\ 0 \\ 0 \\ P_{a,el} \end{bmatrix} \tag{A.40}$$

Nun wird das Strukturmodell anhand der eingeführten Matrixumformungen in einen Teil freier- und abhängiger Variablen separiert und darüber charakteristische Verflechtungsmodell generiert. Im Prinzip wird über die partielle Invertierung wieder nachfolgende Matrizenbilanz gebildet.

$$\boldsymbol{x}^F = \boldsymbol{S}_a^E \cdot \boldsymbol{x}_a^E - \boldsymbol{S}_i^E \cdot \boldsymbol{x}_i^E \tag{A.41}$$

$$\boldsymbol{x}^F = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ \frac{h_{i,9}-h_{i,4n}}{h_{i,5}-h_{i,9}} & -\frac{h_{i,9,}-h_{i,4n}}{h_{i,5}-h_{i,9}} & \frac{h_{i,9}-h_{i,8n}}{h_{i,5}-h_{i,9}} \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -1 \\ -\frac{h_{i,5}-h_{i,4n}}{h_{i,5}-h_{i,9}} & \frac{h_{i,5}-h_{i,4n}}{h_{i,5}-h_{i,9}} & -\frac{h_{i,5}-h_{i,8n}}{h_{i,5}-h_{i,9}} \\ -\frac{\Delta h_{i,12}-h_{i,4}+h_{i,3}}{\Delta h_{i,12}} & \frac{\Delta h_{i,12}-h_{i,4}+h_{i,3}}{\Delta h_{i,12}} & -1 \\ -1 & 1 & -1 \\ -\frac{h_{i,4}-h_{i,3}}{\Delta h_{i,12}} & \frac{h_{i,4}-h_{i,3}}{\Delta h_{i,12}} & 0 \\ \frac{h_{i,9}-h_{i,4n}}{h_{i,5}-h_{i,9}} & -\frac{h_{i,9}-h_{i,4n}}{h_{i,5}-h_{i,9}} & \frac{h_{i,9}-h_{i,8n}}{h_{i,5}-h_{i,9}} \\ w_{G_1} & 0 & w_{G_2} \end{bmatrix} \boldsymbol{x}_a^E - \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ -1 & 0 \\ -1 & 0 \\ \frac{h_{i,9}-h_{i,4n}}{h_{i,5}-h_{i,9}} & \frac{1}{h_{i,5}-h_{i,9}} \\ -1 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ -\frac{h_{i,5}-h_{i,4n}}{h_{i,5}-h_{i,9}} & -\frac{1}{h_{i,5}-h_{i,9}} \\ \frac{h_{i,4}-h_{i,3}}{\Delta h_{i,12}} & 0 \\ 0 & 0 \\ -\frac{h_{i,4}-h_{i,3}}{\Delta h_{i,12}} & 0 \\ \frac{h_{i,5}-h_{i,4n}}{h_{i,5}-h_{i,9}} & \frac{1}{h_{i,5}-h_{i,9}} \\ w_{Rez} & -1 \end{bmatrix} \boldsymbol{x}_i^E$$

mit

$$\boldsymbol{x}_a^E = \begin{bmatrix} \dot{m}_{a,NG} & \dot{m}_{a,S} & \dot{m}_{a,L} \end{bmatrix}^{\mathrm{T}}$$

$$\boldsymbol{x}_i^E = \begin{bmatrix} \dot{m}_{i,7} & P_{i,el} \end{bmatrix}^{\mathrm{T}}$$

$$\boldsymbol{x}^F = \begin{bmatrix} \dot{m}_{i,1} & \dot{m}_{i,2} & \dot{m}_{i,3} & \dot{m}_{i,4} & \dot{m}_{i,5} & \dot{m}_{i,6} & \dot{m}_{i,11} & \dot{m}_{i,8} & \dot{m}_{i,9} & \dot{m}_{i,13} & \dot{m}_{a,AG} & \dot{m}_{i,12} & \dot{m}_{i,10} & P_{a,el} \end{bmatrix}^{\mathrm{T}}$$

Es stellt sich heraus, dass das Modell den Freiheitsgrad zwei besitzt. Als freie Variablen oder auch Entscheidungsgrößen ($\boldsymbol{x}_i^E$) ist der Massestrom des Rezirkulates und die elektrische Leistung des Stackmoduls ($P_{i,el}$) bestimmt worden. Das Verflechtungsmodell setzt sich nun aus folgenden 14 Bilanzgleichungen zusammen. Sind jeweils die Entscheidungsgrößen vorgegeben, können alle Folgegrößen bestimmt werden.

$$\boldsymbol{x}^F = \begin{bmatrix} \dot{m}_{a,NG} \\ \dot{m}_{a,NG} - \dot{m}_{a,S} \\ \dot{m}_{a,NG} - \dot{m}_{a,S} + \dot{m}_{i,7} \\ \dot{m}_{a,NG} - \dot{m}_{a,S} + \dot{m}_{i,7} \\ -\frac{\dot{m}_{a,NG}h_{i,9} - \dot{m}_{a,NG}h_{i,4n} - \dot{m}_{a,S}h_{i,9} + \dot{m}_{a,S}h_{i,4n} + \dot{m}_{a,L}h_{i,9} - \dot{m}_{a,L}h_{i,8n}}{h_{i,5} - h_{i,9}} - \frac{\dot{m}_{i,7}h_{i,9} - \dot{m}_{i,7}h_{i,4n} + P_{i,el}}{h_{i,5} - h_{i,9}} \\ \dot{m}_{i,7} \\ \dot{m}_{a,NG} - \dot{m}_{a,S} + \dot{m}_{a,L} \\ \dot{m}_{a,L} \\ \frac{\dot{m}_{a,NG}h_{i,5} - \dot{m}_{a,NG}h_{i,4n} - \dot{m}_{a,S}h_{i,5} + \dot{m}_{a,S}h_{i,4n} + \dot{m}_{a,L}h_{i,5} - \dot{m}_{a,L}h_{i,8n}}{h_{i,5} - h_{i,9}} + \frac{\dot{m}_{i,7}h_{i,5} - \dot{m}_{i,7}h_{i,4n} + P_{i,el}}{h_{i,5} - h_{i,9}} \\ \frac{\dot{m}_{a,NG}\Delta h_{i,12} - \dot{m}_{a,NG}h_{i,4} + \dot{m}_{a,NG}h_{i,3} - \dot{m}_{a,S}\Delta h_{i,12} + \dot{m}_{a,S}h_{i,4} - \dot{m}_{a,S}h_{i,3} + \dot{m}_{a,L}\Delta h_{i,12}}{\Delta h_{i,12}} - \frac{h_{i,4} - h_{i,3}}{\Delta h_{i,12}}\dot{m}_{i,7} \\ \dot{m}_{a,NG} - \dot{m}_{a,S} + \dot{m}_{a,L} \\ (h_{i,4} - h_{i,3})\,\frac{\dot{m}_{a,NG} - \dot{m}_{a,S}}{\Delta h_{i,12}} + \frac{h_{i,4} - h_{i,3}}{\Delta h_{i,12}}\dot{m}_{i,7} \\ -\frac{\dot{m}_{a,NG}h_{i,9} - \dot{m}_{a,NG}h_{i,4n} - \dot{m}_{a,S}h_{i,9} + \dot{m}_{a,S}h_{i,4n} + \dot{m}_{a,L}h_{i,9} - \dot{m}_{a,L}h_{i,8n}}{h_{i,5} - h_{i,9}} - \frac{\dot{m}_{i,7}h_{i,5} - \dot{m}_{i,7}h_{i,4n} + P_{i,el}}{h_{i,5} - h_{i,9}} \\ -\dot{m}_{a,NG} \cdot w_{G1} - \dot{m}_{a,L} \cdot w_{G2} - \dot{m}_{i,7} \cdot w_{G3} + P_{i,el} \end{bmatrix}$$

A.7 Detaillierte Ergebnisse des Variantenvergleiches

A.7.1 Prozesssimulation der Batterie-Lade-Einheit

Es folgt eine umfassende Darstellung aller Prozessberechnungen der vorgestellten Varianten in Kapitel 5.1. Die Nummerierung in den jeweiligen PFD gibt die Zeile für das dazugehörige Berechnungsblatt an.

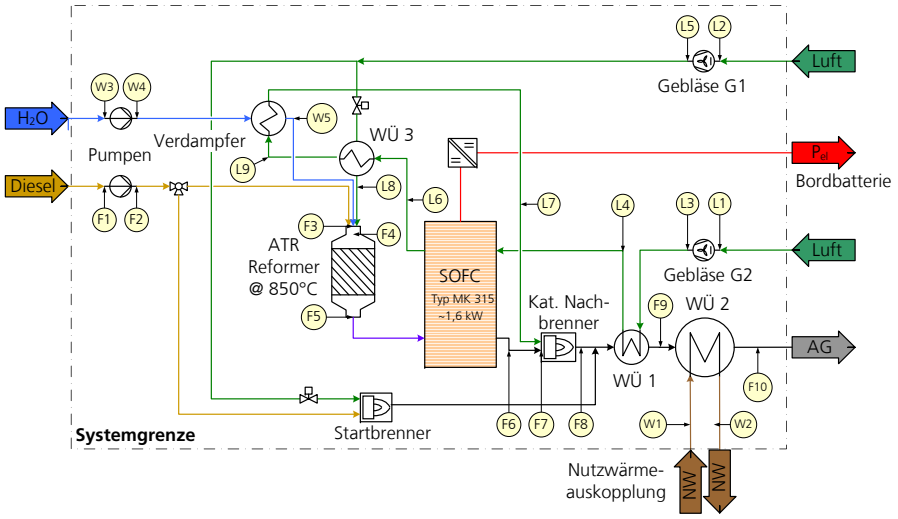

Abbildung A.2: Darstellung der APU-Variante K2b mit ext. Prozesswasserversorgung und katalytischer Nachverbrennung

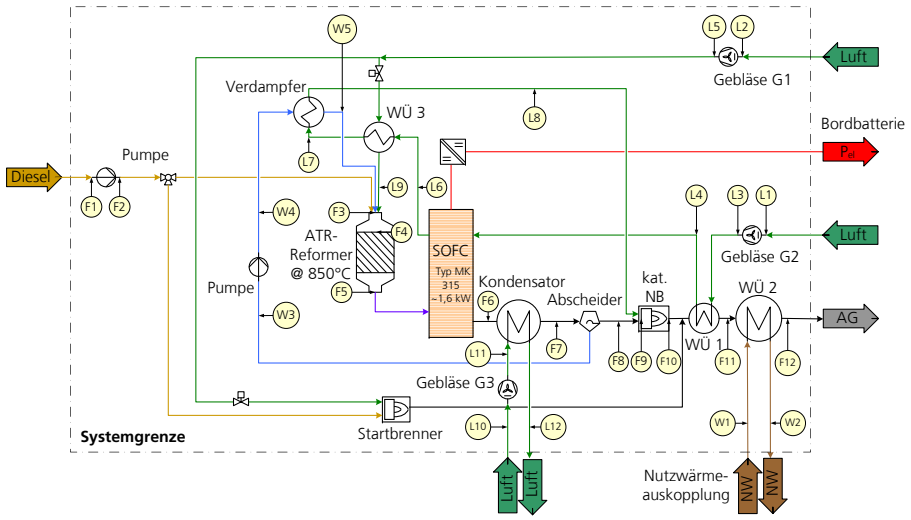

Abbildung A.3: Darstellung der APU-Variante K4b mit Anodenrestgaskondensation.

Bahn APU-System (ATR) **Diesel | S/C = 0,5 | lambda = 0,3 @ 850 °C | Pel = 1591 W(DC)**

Variante 4a, 12.10.2010
© Fraunhofer IKTS, S. Reuber

Fraunhofer IKTS

Parameters	Fuel-Input & Reformer (λ)		Stack Module				Afterburner		Heat Exchange				Inverter & HEX		Blowers	
	Q_{Fuel} [kJ/s] =	4,30	N_{Cell} [-] =	80	T_{Stack} [°C] =	870	λ_{ATB} [-] =	25,5	$\eta_{HEX\,1}$ [-] =	1,00	$Q_{V,Ref}$ [W] =	71,1	η_{INV} [-] =	0,95	$\eta_{is\text{-}Geb.}$ [-] =	0,60
	λ_{Ref} [-] =	0,300	A_{Cell} [m²] =	0,0081	R_{ext} [Ω] =	1,977	κ_{Air} [-] =	1,40	$\eta_{HEX\,2}$ [-] =	1,00	$Q_{V,NB}$ [W] =	0,0	ΔT_{HEX1} [K] =	389	$\eta_{mech\text{-}Geb.}$ [-] =	0,50
	S/C_{REF} [-] =	0,50	φ_{Air} [-] =	0,3	U_{min} [V] =	0,70	κ_{Fuel} [-] =	1,33	$\eta_{HEX\,3}$ [-] =	1,00	$Q_{V,SOFC}$[W] =	-428,9	ΔT_{HEX2} [K] =	10	$\eta_{is\text{-}Pumpe}$ [-] =	0,50
	P_{Diesel} [bar] =	0	FU =	0,8					η_{Evap} [-] =	1,00	$\Sigma\ Q_v$ [W] =	-428,93			$\eta_{mech\text{-}Pumpe}$ [-] =	0,50

Process Data	Reformer		Stack Module				Power Output				System Efficiency				Kondensation			
	$H_{U,Fuel}$ [kJ/mol] =	7575,2	P_{Stack} [kW] =	1,591	λ_{Stack} [-] =	7,49	P_{DC} [kW] =	1,591	P_{AC} [kW] =	1,511	η_{REF} [-] =	0,881	$\eta_{el,net}$ [-] =	0,289	Feuchte φ - F7a [-] =	0,0084	h_F7a [kJ/kg] =	1085,60
	$H_{U,Ref}$ [kJ/mol] =	128,3	U_{Stack} [V] =	56,1	U_{Cell} [V] =	0,701	P_{P1} [kW] =	1,29E-04	P_{BOP} [kW] =	0,270	$\eta_{ISM,DC}$ [-] =	0,420	$\eta_{th,net}$ [-] =	0,490	$x_{W(7a)}$ [g $_{H2O}$/g $_{tr\,Luft}$] =	0,2817	h_F7c [kJ/kg] =	551,94
	Q_{Ref} [kJ/s] =	3,789	I_{Stack} [A] =	28,37	[mA/cm²] =	350,214	$P_{Geb.2}$ [kW] =	0,257	P_{net} [kW] =	1,241	η_{BOP} [-] =	0,780	$\eta_{tot,net}$ [-] =	0,779	$m_{tr\,Luft}$ [kg/h] =	2,1933	$m_{Kond.}$ [g/h] =	228,45
	$n_{C,Ref}$ [mol/h] =	0,00	FU =	0,800			$P_{Geb.1}$ [kW] =	0,013	Q_{us} [kW] =	2,108	Bilanzfehler =	3%	σ [-] =	0,589	$x_{W(7c)}$ [g $_{H2O}$/g $_{tr\,Luft}$] =	0,1776	$Q_{Kühl}$ [W] =	325,14

Pressure drop	Actors				System pressure losses								Kondondensation in F7b? Ja			
	Pump P1 - Δp_{Inj} [Pa] =	500000,0	Geb.1-Δp_{POX} [Pa] =	11500,0	Δp_{Mix} [Pa] =	500,0	Δp_{Anode} [Pa] =	2500,0	Δp_{ATB} [Pa] =	500,0	$\Delta p_{ATR\,LuVo}$ [Pa] =	1000,0	p_{sat} [Pa] =	20891,38	ATR Wasser [mol/h] =	12,26
	Gebl. 2 - Δp_{Air} [Pa] =	13500,0	Δp_{System} [Pa] =	12500,0	Δp_{ATR} [Pa] =	1000,0	$\Delta p_{Cathode}$ [Pa] =	4000,0	Δp_{HEX_I} [Pa] =	2000,0	Δp_{Piping}[Pa] =	3000,0	P_{H2O} [Pa] =	33145,5	$m_{Kond.}$ [mol/h] =	12,26
					$\Delta p_{Cond.I}$ [Pa] =	1000,0	$\Delta p_{Cond.II}$ [Pa] =	500,0	Δp_{HEX_II} [Pa] =	1000,0	Δp_{EVAP} [Pa] =	500,0				

Iteration
Ctrl Parameter Iteration 1
Relaxation factor 0,2
Number of iterations 11865

Solver-GF	Run Solver	ΔFU_{Stack}	ΔH_{MIX1}	ΔH_{Ref}	ΔQ_{Stack}	Δm_{Cond}	$\Delta H_{Cond.I}$	$\Delta H_{Cond.2}$	$\Delta H_{HEX\,3}$	ΔH_{Evap}	$\Delta H_{ATB\text{-}Mix}$	ΔH_{ATB}	$\Delta H_{HEX\,1}$	$\Delta H_{HEX\,2}$
1,2E-04	(STRG+UMSCH+L)	1,09E-02	5,50E-08	7,11E+01	-3,32E-10	3,21E-12	-5,75E-09	1,00E-06	-3,73E-07	-8,48E-07	3,91E-09	-6,71E-07	-1,91E-08	-2,16E-09

Enthalpy-Flow Balance	REF	HEX 1	HEX 2	ATR HEX	Evap	Cond. I	Cond. II
ΔH_{HM} [J/s] =	-476,5	-4338,5	-1782,6	-188,8	-183,6	-689,4	-325,1
ΔH_{CM} [J/s] =	547,6	4338,5	1782,6	188,8	183,6	689,4	325,1
Q_V [J/s] =	71,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tag		F1	F2	L2	L5	L9	W3	W4	W5	F3	F4
		Fuel	Compr.	Air	Air Comp.	ATR HEX 3	water	Compr. Water	Vapour	Mixer	Heating
p	[Pa]	101325	601325	101325	112825	111825	101325	601325	111825	111825	111325
T	[°C]	20	20,0	20,0	35,2	450	20	20	300	271,5	850,0
Flow data											
V_N	[Nl/min]			20,3	20,3	20,3			4,5	25,5	25,5
V	[dm³/min]			21,8	20,6	48,7			8,7	46,3	96,0
	[l/h]	0,466	0,466	1307,1	1235,0	2924,8	0,220	0,220	521,5	2778,2	5761,9
m	[kg/h]	0,348	0,348	1,565	1,565	1,565	0,221	0,221	0,221	2,134	2,134
c_p	[J/molK]	374,74	374,74	29,22	29,22	29,22	75,38	75,38	36,02	37,76	43,67
H_0	[kJ/s]	-0,20	-0,20	-0,03	-0,03	-0,03	-0,97	-0,97	-0,82	-1,01	-1,01
H	[kJ/s]	-0,20	-0,20	-0,03	-0,02	0,17	-0,97	-0,97	-0,79	-0,82	-0,28
n_{tot}	[mol/h]	2,0	2,0	54,4	54,4	54,4	12,3	12,3	12,3	68,7	68,7
$C_{12}H_{26(l)}$	[mol/h]	2,044	2,044								
$H_2O_{(l)}$	[mol/h]						12,261	12,261			
$C_{12}H_{26(v)}$	[mol/h]									2,044	2,044
CH_4	[mol/h]										
H_2	[mol/h]										
$H_2O_{(v)}$	[mol/h]			0,376	0,376	0,376			12,261	12,637	12,637
CO	[mol/h]										
CO_2	[mol/h]										
N_2	[mol/h]			42,665	42,665	42,665				42,665	42,665
O_2	[mol/h]			11,341	11,341	11,341				11,341	11,341
x_i	CMP_i										
$C_{12}H_{26(l)}$	248	1,000	1,000								
$H_2O_{(l)}$	201						1,000	1,000			
$C_{12}H_{26(v)}$	148									0,030	0,030
CH_4	141										
H_2	101										
$H_2O_{(v)}$	161			0,007	0,007	0,007			1,000	0,184	0,184
CO	121										
CO_2	122										
N_2	103			0,785	0,785	0,785				0,621	0,621
O_2	102			0,209	0,209	0,209				0,165	0,165
Σ	[-]	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Tag		F5	F6	F7a	F7b	F7c	F8	F9	F10	F11	F12
		Reformat	Anode offgas	Cond. I	Cond. II	Separator	Cond. offgas	ATB Input	ATB Exhaust	HEX 1	System exhaust
p	[Pa]	110325	107825	106825	106325	105825	104825	104825	104325	103325	101325
T	[°C]	850	870	250	61,0	61,0	791,9	811,8	910,7	330,8	70,0
Flow data											
V_N	[Nl/min]	39,7	39,6	39,6	39,6	35,0	35,0	304,4	302,4	302,4	302,4
V	[dm³/min]	150,1	156,3	72,1	46,2	41,1	132,5	1170,7	1275,2	656,7	380,2
	[l/h]	9003,8	9378,2	4328,2	2772,4	2465,7	7951,9	70242,6	76513,6	39404,2	22814,5
m	[kg/h]	2,134	2,811	2,811	2,811	2,590	2,590	23,351	23,351	23,351	23,351
c_p	[J/molK]	34,08	40,51	34,42	32,37	32,18	39,57	34,25	34,98	31,21	29,67
H_0	[kJ/s]	-1,52	-4,55	-4,55	-4,55	-3,73	-3,73	-3,73	-4,49	-4,49	-4,49
H	[kJ/s]	-0,75	-3,64	-4,33	-4,66	-3,70	-3,01	1,93	1,93	-2,41	-4,19
n_{tot}	[mol/h]	106,3	106,4	106,4	106,4	94,1	94,1	816,0	810,7	810,7	810,7
$C_{12}H_{26(l)}$	[mol/h]										
$H_2O_{(l)}$	[mol/h]										
$C_{12}H_{26(v)}$	[mol/h]										
CH_4	[mol/h]	0,021	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002			
H_2	[mol/h]	32,340	6,031	6,031	6,031	6,031	6,031	6,031			
$H_2O_{(v)}$	[mol/h]	6,817	33,164	33,164	33,164	20,903	20,903	20,903	26,938	26,938	26,938
CO	[mol/h]	20,504	4,552	4,552	4,552	4,552	4,552	4,552			
CO_2	[mol/h]	3,999	19,970	19,970	19,970	19,970	19,970	19,970	24,524	24,524	24,524
N_2	[mol/h]	42,666	42,666	42,666	42,666	42,666	42,666	629,702	629,702	629,702	629,702
O_2	[mol/h]							134,879	129,583	129,583	129,583
x_i	CMP_i										
$C_{12}H_{26(l)}$	248										
$H_2O_{(l)}$	201										
$C_{12}H_{26(v)}$	148										
CH_4	141	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000			
H_2	101	0,304	0,057	0,057	0,057	0,064	0,064	0,007			
$H_2O_{(v)}$	161	0,064	0,312	0,312	0,312	0,222	0,222	0,026	0,033	0,033	0,033
CO	121	0,193	0,043	0,043	0,043	0,048	0,048	0,006			
CO_2	122	0,038	0,188	0,188	0,188	0,212	0,212	0,024	0,030	0,030	0,030
N_2	103	0,401	0,401	0,401	0,401	0,453	0,453	0,772	0,777	0,777	0,777
O_2	102							0,165	0,160	0,160	0,160
Σ	[-]	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Tag		L1	L3	L4	L6	L7	L8	W1	W2	W6	W7
		Stack Air	Stack Air Compr.	Cathode Air	Cathode offgas	Cathode Air	Evap water	Heating in	Heating off	Cooling in	Cooling off
p	[Pa]	101325	114825	112825	108825	107825	104825	101325	101325	101325	101325
T	[°C]	20	41,33	720	870	842,1	814,9	60	80	30	80
Flow data											
V_N	[Nl/min]	277,3	277,3	277,3	269,4	269,4	269,4				
V	[dm³/min]	297,7	281,8	906,7	1051,1	1035,0	1038,6				
	[l/h]	17860,8	16909,8	54400,7	63068,0	62100,1	62317,7	78,21	79,28	5,61	5,79
m	[kg/h]	21,438	21,438	21,438	20,761	20,761	20,761	76,605	76,605	5,597	5,597
c_p	[J/molK]	29,19	29,19	33,09	33,83	33,70	33,56	75,34	75,60	75,32	75,60
H_0	[kJ/s]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-337,62	-337,62	-24,67	-24,67
H	[kJ/s]	-0,03	0,10	4,44	5,31	5,12	4,94	-334,50	-332,72	-24,63	-24,31
n_{tot}	[mol/h]	743,1	743,1	743,1	721,9	721,9	721,9	4252,3	4252,3	310,7	310,7
$C_{12}H_{26(l)}$	[mol/h]										
$H_2O_{(l)}$	[mol/h]							310,659	310,659	310,659	310,659
$C_{12}H_{26(v)}$	[mol/h]										
CH_4	[mol/h]										
H_2	[mol/h]										
$H_2O_{(v)}$	[mol/h]										
CO	[mol/h]										
CO_2	[mol/h]										
N_2	[mol/h]	587,036	587,036	587,036	587,036	587,036	587,036				
O_2	[mol/h]	156,048	156,048	156,048	134,879	134,879	134,879				
x_i	CMP_i										
$C_{12}H_{26(l)}$	248										
$H_2O_{(l)}$	201							1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
$C_{12}H_{26(v)}$	148										
CH_4	141										
H_2	101										
$H_2O_{(v)}$	161										
CO	121										
CO_2	122										
N_2	103	0,790	0,790	0,790	0,813	0,813	0,813				
O_2	102	0,210	0,210	0,210	0,187	0,187	0,187				
Σ	[-]	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Abbildung A.4: Prozesssimulation der APU-Variante K4a aus Abb. 5.3 mit AT-Reformierung und Wasserrückgewinnung nach einer zweistufigen Anodenabgaskondensation über Kühlwasser und katalytischer Nachverbrennung.

A.7.2 Prozesssimulation des SOFC-KWK-Systems

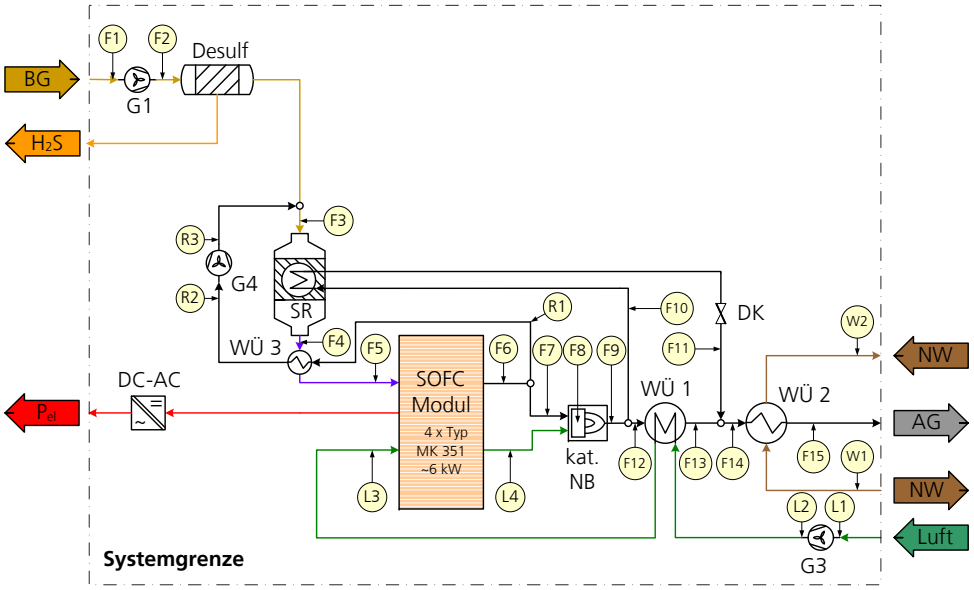

Abbildung A.5: Darstellung des SOFC-Stromgenerators mit Nutzwärmeauskopplung nach dem Dampfreformierungskonzept.

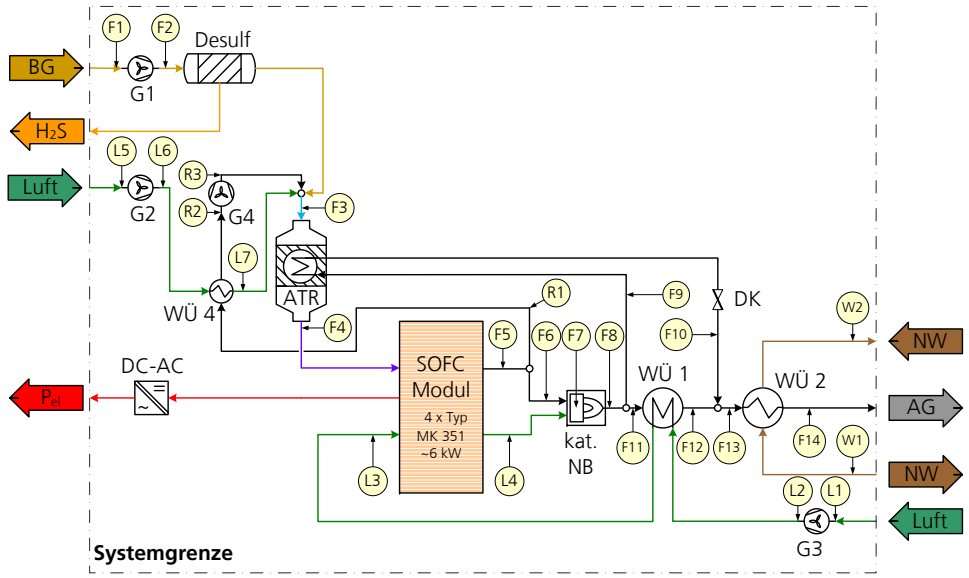

Abbildung A.6: Darstellung des SOFC-Stromgenerators mit Nutzwärmeauskopplung nach dem autohthermen Reformierungskonzept. Bis auf die Zusatzluft ähnelt es der SR-Variante, allerdings wird der Reformer bei höherer Temperatur betrieben.

SR SOFC-System **Erdgas | S/C = 3,08 @ 500 °C | Pel = 5064 W(AC)**

Version 1, 09.03.2013
© Fraunhofer IKTS, S. Reuber

Fraunhofer IKTS

Parameters	Fuel-Input & Reformer (λ)		Stack Module			Afterburner		Heat Exchange		Inverter & HEX		Blowers	
	Q_{Fuel} [kJ/s] =	10,00	N_{Cell} [-] =	160	T_{Stack} [°C] =	870	λ_{ATB} [-] =	36,36	$\eta_{HEX\,1}$ [-] =	0,98	η_{INV} [-] =	0,95	$\eta_{Bl\text{-}Geb.}$ [-] =	0,60
	$H_{U,Fuel}$ [kJ/mol] =	801,6	A_{Cell} [m²] =	0,012	R_{Ind} [Ω] =	2,065	κ_{AV} [-] =	1,40	$\eta_{HEX\,2}$ [-] =	0,98	ΔT_{HEX2} [K] =	10	$\eta_{Bl\text{-}Red}$ [-] =	0,40
	S/C_{REF} [-] =	3,08	φ_{Air} [-] =	0,3	U_{min} [V] =	0,705	$\kappa_{f,Ud}$ [-] =	1,33	$\eta_{HEX\,3}$ [-] =	0,98	ΔT_{Ref}[K] =	15	$\eta_{mech\text{-}Red}$ [-] =	0,50
	P_{CH4} [bar] =	0,022	$Re_{Zi,ref}$ [-]=	0,63	$\Delta_{U,Stk}$ [W] =	-500,0	Kond.F10 ? =	Nein	Re_{ZHEX} [-]=	0,09	ΔT_{Red} [K] =	25	$\eta_{mec\text{-}Geb.}$ [-] =	0,50

Process Data	Reformer		Stack Module				Power Output					System Efficiency			
	$H_{U,Ref}$ [kJ/mol] =	151,0	P_{Stack} [kW] =	6,180	λ_{Stack} [-] =	3,46	U_{Nernst} [V] =	0,885	P_{DC} [kW] =	6,180	P_{Red} [kW] =	0,157	λ_{Gas} [kJ/S] =	2,824	η_{REF} [-] =	124,2%	$\eta_{tf,net}$ [-] =	0,506
	$H_{U,Anode}$[kJ/mol] =	28,8	U_{Stack} [V] =	113,0	U_{Cell} [V] =	0,706	R_{Innen} [Ω] =	0,524	$P_{Geb.1}$ [kW] =	0,018	P_{AC} [kW] =	5,871	λ_{Red} [kJ/S] =	0,000	η_{BMDC} [-] =	49,8%	$\eta_{tr,net}$ [-] =	0,282
	Q_{Ref} [kJ/s] =	12,422	I_{Stack} [A] =	54,71	[mA/cm²] =	455,890			$P_{Geb.2}$ [kW] =	-	P_{net} [kW] =	5,064	F_{Gas} [kJ/s] =	0,044	η_{BOP} [-] =	81,9%	$\eta_{tot,net}$ [-] =	0,789
	$n_{C,Ref}$ [mol/h] =	0,00	FU_{Stack} =	0,800	FU_{System} =	0,897			$P_{Geb.3}$ [kW] =	0,632			P_{BOP} [kW] =	1,116	Produkt =	50,6%	σ [-] =	1,793

Pressure drop	Actors				System pressure losses				Fraction of piping losses		Bilanztest	
	Gebl. 1 - Δp_{System} [Pa] =	20000,0	Δp_{CH4} [Pa]=	2200,0	Δp_{Rfx} [Pa] =	500,0	Δp_{ATB} [Pa] =	1000,0	$\Delta p_{SR\text{-}HEX}$ [Pa] =	500,0	f_{mixer} [-] =	0,15	Energiebilanz =	0,2%
	Geb. 2 - $\Delta p_{POX\text{-}Luft}$ [Pa] =	-	Rezi-Gebl. Δp [Pa] =	5980,0	Δp_{SR} [Pa] =	1500,0	$\Delta p_{HEX,LA}$ [Pa] =	2500,0	$\Delta p_{HEX,SM}$ [Pa] =	1000,0	$f_{HEX\,1}$ [-] =	0,25	Massenbilanz =	0,0%
	Gebl. 3 - Δp_{AV} [Pa] =	17400,0	p_{Rel} [Pa] =	3736692,3	Δp_{Anode} [Pa] =	3000,0	$\Delta p_{Cathode}$ [Pa] =	4500,0	Δp_{Piping} [Pa] =	5000,0	$f_{SOFC\,input}$ [-] =	0,06	$f_{HEX\,2}$ [-] =	0,30
											f_{ATB} [-] =	0,24		

Iteration

Ctrl Parameter Iteration	1
Relaxation factor	0,2
Number of iterations	2725

Solver-GF	Run Solver	ΔU_{Stack}	$\Delta H_{HEX\,3}$	ΔH_{MIX1}	ΔH_{Ref}	ΔQ_{Stack}	ΔH_{ATB}	$\Delta H_{HEX\,1}$	$\Delta H_{MIX\,2}$	$\Delta H_{HEX\,2}$
4,1E-04	(STRG+UMSCH+L)	-1,06E-01	1,14E-04	-2,25E-06	-6,48E-03	-1,91E-02	-9,62E-09	9,38E-09	5,87E-09	-1,00E-06

Enthalpy-Flow Balance	REF	HEX 1	HEX 2	HEX 3		Compr.1	Compr.3	Rezi
ΔH_{HM} [J/s] =	-673,4	-10004,0	-2880,4	-956,2	$P_{Geb.}$ [J/s] =	18,0	631,8	157,4
ΔH_{CM} [J/s] =	679,9	9807,9	2824,0	937,6	ΔH_{ges} [J/s] =	9,0	315,9	78,7
Q_V [J/s] =	6,5	-196,2	-56,5	-18,6	Q_V [J/s] =	-9,0	-315,9	-78,7

Tag		F1	F2	W3	F3	F4	F5	F6	R1	R2	R3	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15	L1	L2	L3	L4	W1	W2
		Fuel	Compr.1	Start up steam	Mixer	Reformat	Anode input	Anode offgas	Loop	Rezi / cooling	Rezi / Isentrop	ATB Input	ATB Mix	ATB Exhaust	Heat recycle	SR offgas	HEX 1 input	HEX 1	offgas mixer	System Exhaust	Stack Air	Stack Air Compr.2	Cathode Air	Cathode offgas	Heating in	Heating off
p	[Pa]	103525	121325	119625	119625	118125	117125	113645	113645	112645	118625	111725	111725	108725	108725	108225	108725	103825	103825	101325	101325	118725	116225	111725	101325	101325
T	[°C]	25	44,95	300	459,5	500	757,1	870	870	525	554,71	870	870	934,3	934,3	474,5	934,3	246,4	267,4	70,0	25	48,02	720	870	60	90
Flow data																										
$\dot{V}_N$	[Nl/min]	16,7	16,7	0,0	101,3	110,1	110,1	134,2	84,6	84,6	84,6	49,7	652,0	649,2	58,1	58,1	591,1	591,1	649,2	649,2	632,8	632,8	632,8	602,3		
V	[dm³/min]	17,9	16,3	0,0	231,5	268,6	361,0	504,4	317,8	223,7	220,4	178,8	2478,8	2679,1	239,9	149,2	2439,2	1098,9	1255,7	816,2	690,9	635,2	2008,4	2289,0		
	[l/h]	1073,1	977,0	0,0	13887,9	16114,2	21661,8	30262,2	19065,2	13424,1	13222,3	10726,9	148727,9	160747,3	14396,1	8954,9	146351,2	65936,2	75340,2	48974,8	41452,5	38112,7	120502,4	137338,4		
m	[kg/h]	0,748	0,748	0,000	**6,494**	**6,510**	6,509	9,121	5,746	5,746	5,746	3,375	**49,680**	**49,680**	4,449	4,449	45,231	45,231	49,680	49,680	48,918	48,918	48,918	46,306	80,822	80,822
$\mathbf{c_p}$	[J/molK]	35,95	36,79	36,02	43,98	42,47	46,16	45,74	45,74	41,67	42,05	45,74	34,71	35,18	35,18	32,30	35,18	30,65	30,79	29,71	29,19	29,20	33,09	33,80	75,34	75,78
$\mathbf{H_S}$	[kJ/s]	-0,945	-0,945	0,000	-17,774	-17,295	-17,296	-26,712	-16,829	-16,829	-16,829	-9,884	-9,884	-10,956	-0,981	-0,981	-9,974	-9,974	-10,956	-10,956	0,000	0,000	0,000	0,000	-356,202	-356,202
H	[kJ/s]	-0,945	-0,936	0,000	-16,480	-15,800	-14,863	-23,280	-14,667	-15,623	-15,544	-8,614	3,247	3,247	0,291	-0,383	2,957	-7,048	-7,430	-10,311	0,000	0,316	10,124	11,861	-352,918	-350,094
$\dot{n}_{ges}$	[mol/h]	44,9	44,9	**0,0**	272,9	296,2	296,2	361,9	228,0	228,0	228,0	133,9	1747,8	1740,5	155,9	155,9	1584,7	1584,7	1740,5	1740,5	**1695,6**	1695,6	1695,6	1613,9	**4486,3**	4486,3
x_i	CMP$_i$																									
CH_4	141	**0,966**	0,966		0,160	0,112	0,112	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000													
C_2H_6	142	**0,010**	0,010		0,002	0,001	0,001																			
C_3H_8	143	**0,006**	0,006		0,001																					
C_4H_{10}	144																									
H_2	101				0,056	0,207	0,207	0,067	0,067	0,067	0,067	0,067	0,005													
$H_2O_{(v)}$	161			1,000	0,491	0,372	0,372	0,588	0,588	0,588	0,588	0,588	0,045	0,051	0,051	0,051	0,051	0,051	0,051	0,051						
CO	121				0,035	0,034	0,034	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,003													
CO_2	122	**0,005**	0,005		0,253	0,275	0,275	0,302	0,302	0,302	0,302	0,302	0,023	0,027	0,027	0,027	0,027	0,027	0,027	0,027						
N_2	103	**0,013**	0,013		0,002								0,766	0,770	0,770	0,770	0,770	0,770	0,770	0,770	0,7900	0,7900	0,7900	0,8300		
O_2	102												0,157	0,153	0,153	0,153	0,153	0,153	0,153	0,153	0,2100	0,2100	0,2100	0,1700		
$H_2O_{(l)}$	201																								1,0000	1,0000
Σ	[-]	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0010	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	1,0000	1,0000

Abbildung A.7: Ergebnisse der Prozesssimulation der KWK-Variante V1. Dieses Konzepte erreicht mit 50,6% den besten elektrischen Systemwirkungsgrad.

SR SOFC-System **Biogas | S/C = 3,9 @ 500 °C | Pel = 5042 W(AC)**

Version 1, 09.03.2013
© Fraunhofer IKTS, S. Reuber

Fraunhofer IKTS

Parameters	Fuel-Input & Reformer (λ)		Stack Module		Afterburner		Heat Exchange		Inverter & HEX		Blowers	
	$\dot{Q}_{Fuel}$ [kJ/s] =	11,00	N_{Cell} [-] =	160	T_{Stack} [°C] =	870	λ_{ATB} [-] =	52,63	$\eta_{HEX\,1}$ [-] =	0,98	η_{INV} [-] =	0,95	$\eta_{Ls\text{-}Geb.}$ [-] =	0,60
	$H_{U,Fuel}$ [kJ/mol] =	521,5	A_{Cell} [m²] =	0,012	R_{Ion} [Ω] =	1,730	κ_{AV} [-] =	1,40	$\eta_{HEX\,2}$ [-] =	0,98	ΔT_{HEX2} [K] =	10	$\eta_{Ls\text{-}Rezi}$ [-] =	0,40
	S/C$_{Ref}$ [-] =	3,90	φ_{AV} [-] =	0,3	U_{min} [V] =	0,700	κ_{Fuel} [-] =	1,33	$\eta_{HEX\,3}$ [-] =	0,98	ΔT_{Ref} [K] =	15	$\eta_{Imech\text{-}Rezi}$ [-] =	0,50
	P_{CH4} [bar] =	0,022	$Rez_{i,ofc}$ [-] =	0,68	$p_{V,Sta.}$ [W] =	-500,0	Kond.F10 ? =	Nein	Rez_{HEX}[-]=	0,11	ΔT_{Rez} [K] =	25	$\eta_{Imech\text{-}Geb.}$ [-] =	0,50

Process Data	Reformer		Stack Module						Power Output						System Efficiency			
	$H_{U,Ref}$ [kJ/mol] =	105,9	P_{Stack} [kW] =	6,519	λ_{Stack} [-] =	4,21	U_{thermo} [V] =	0,865	P_{DC} [kW] =	6,519	P_{Rezi} [kW] =	0,265	Q_{Gas} [kJ/S] =	3,365	η_{REF} [-] =	128,4%	η_{eLmot} [-] =	0,458
	$H_{U,Anode}$[kJ/mol] =	22,1	U_{Stack} [V] =	106,2	U_{Cell} [V] =	0,664	$R_{Interkn.}$ [Ω] =	0,524	$P_{Geb.1}$ [kW] =	0,031	P_{AC} [kW] =	6,193	$\dot{m}_{Rezi}$ [kJ/S] =	0,000	$\eta_{SM,DC}$ [-] =	46,2%	η_{thmot} [-] =	0,306
	Q_{Ref} [kJ/s] =	14,125	i_{Stack} [A] =	61,39	[mA/cm²] =	511,546			$P_{Geb.2}$ [kW] =	-	P_{el} [kW] =	5,042	E_{eVh} [kJ/s] =	0,060	η_{BOP} [-] =	77,3%	η_{thmot} [-] =	0,764
	$n_{C,Ref}$ [mol/h] =	0,00	FU_{Stack} =	0,798	FU_{System} =	0,911			$P_{Geb.3}$ [kW] =	0,856	P_{Inv} [kW] =	0,326	P_{BOP} [kW] =	1,477	Produkt =	45,8%	σ [-] =	1,50

Pressure drop	Actors				System pressure losses				Fraction of piping losses				Bilanztest	
	Gebl. 1 - Δp_{System} [Pa] =	20000,0	Δp_{CH4} [Pa]=	2200,0	Δp_{HAV} [Pa] =	500,0	Δp_{ATB} [Pa] =	1000,0	$\Delta p_{SR\text{-}HEX}$ [Pa] =	500,0	f_{mixer} [-] =	0,15	$f_{HEX\,1}$ [-] =	0,25	Energiebilanz =	0,5%
	Geb. 2 - $\Delta p_{POX\text{-}Luft}$ [Pa] =	-	Rezi-Gebl. Δp [Pa] =	5980,0	Δp_{Spt} [Pa] =	1500,0	Δp_{HEX_LA} [Pa] =	2500,0	Δp_{HEX_SM} [Pa] =	1000,0	$f_{SOFC\,Input}$ [-] =	0,06	$f_{HEX\,2}$ [-] =	0,30	Massenbilanz =	0,0%
	Gebl. 3 - Δp_{AV} [Pa] =	17400,0	p_{Amb} [Pa] =	1964172,7	Δp_{Anode} [Pa] =	3000,0	$\Delta p_{Cathode}$ [Pa] =	4500,0	Δp_{Piping} [Pa] =	8000,0	f_{ATB} [-] =	0,24				

Iteration

Ctrl Parameter Iteration	1
Relaxation factor	0,2
Number of iterations	10485

Solver-GF	Run Solver	ΔU_{Stack}	$\Delta H_{HEX\,3}$	ΔH_{MEX1}	ΔH_{Ref}	ΔQ_{Stack}	ΔH_{ATB}	$\Delta H_{HEX\,1}$	$\Delta H_{MEX\,2}$	$\Delta H_{HEX\,2}$
5,7E-06	(STRG+UMSCH+L)	3,63E+00	-2,38E-03	1,37E-04	0,00E+00	-5,28E-10	1,51E-08	-7,51E-08	-9,18E-08	-1,00E-06

Enthalpy-Flow Balance	REF	HEX 1	HEX 2	HEX 3		Compr.1	Compr.3	Rezi
ΔH_{HM} [J/s] =	-1127,2	-13546,8	-3432,1	-1609,8	$P_{Geb.}$ [J/s] =	30,7	855,6	265,1
ΔH_{OM} [J/s] =	1127,2	13281,2	3364,8	1575,9	ΔH_{gas} [J/s] =	15,3	427,8	132,6
Q_V [J/s] =	0,0	-265,6	-67,3	-33,9	Q_V [J/s] =	-15,3	-427,8	-132,6

Tag		F1	F2	W3	F3	F4	F5	F6	R1	R2	R3	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15	L1	L2	L3	L4	W1	W2
		Fuel	Compr.1	Start up steam	Mixer	Reformat	Anode input	Anode offgas	Loop	Rezi / cooling	Rezi / Isentrop	ATB Input	ATB Mix	ATB Exhaust	Heat recycle	SR offgas	HEX 1 input	HEX 1	offgas mixer	System Exhaust	Stack Air	Stack Air Compr.2	Cathode Air	Cathode offgas	Heating in	Heating off
p	[Pa]	103525	121325	119625	119625	118125	117125	113645	113645	112645	118625	111725	111725	108725	108725	108225	108725	103825	103825	101325	101325	118725	116225	111725	101325	101325
T	[°C]	25	44,95	300	461,5	500	764,5	870	870	525	554,71	870	870	916,9	916,9	476,5	916,9	211,5	242,8	70,0	25	48,02	720	870	60	90
Flow data																										
$\dot{V}_N$	[Nl/min]	28,3	28,3	0,0	166,0	178,5	178,5	202,5	137,7	137,7	137,7	64,8	887,5	884,7	101,5	101,5	783,2	783,2	884,7	884,7	856,8	856,8	856,8	822,7		
V	[dm³/min]	30,2	27,5	0,0	380,3	435,5	589,7	760,9	517,4	364,3	358,9	233,3	3374,1	3598,6	413,0	261,3	3185,6	1358,2	1633,3	1112,4	935,5	860,2	2719,6	3126,4		
	[l/h]	1813,0	1650,6	0,0	22819,9	26131,3	35382,0	45656,6	31046,5	21860,6	21531,9	13996,7	202447,4	215918,6	24781,1	15680,8	191137,5	81494,5	97999,8	66743,0	56132,1	51609,6	163175,9	187586,2		
m	[kg/h]	1,961	1,961	0,000	**12,356**	**12,355**	12,356	15,287	10,395	10,395	10,395	4,892	**68,202**	**68,202**	7,828	7,828	60,374	60,374	68,202	68,202	66,242	66,242	66,242	63,310	96,300	96,300
c_p	[J/molK]	36,16	36,99	36,02	44,60	43,16	46,74	47,24	47,24	43,08	43,48	47,24	34,80	35,14	35,14	32,37	35,14	30,46	30,67	29,72	29,19	29,20	33,09	33,81	75,34	75,78
H_0	[kJ/s]	-3,932	-3,932	0,000	-33,440	-32,615	-32,628	-43,394	-29,508	-29,508	-29,508	-13,886	-13,886	-14,957	-1,717	-1,717	-13,240	-13,240	-14,957	-14,957	0,000	0,000	0,000	0,000	-424,417	-424,417
H	[kJ/s]	-3,932	-3,916	0,000	-31,273	-30,146	-28,570	-38,058	-25,880	-27,489	-27,357	-12,179	4,029	4,029	0,462	-0,665	3,566	-9,980	-10,645	-14,077	0,000	0,428	13,709	16,207	-420,504	-417,139
$\dot{n}_{tot}$	[mol/h]	75,9	75,9	0,0	447,2	480,4	480,4	546,0	371,3	371,3	371,3	174,7	2379,1	2371,9	272,2	272,2	2099,7	2099,7	2371,9	2371,9	2296,0	2296,0	2296,0	2204,4	5345,5	5345,5
x_i	CMP_i																									
CH_4	141	0,650	0,650		0,111	0,069	0,069	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000													
C_2H_6	142																									
C_3H_8	143																									
C_4H_{10}	144																									
H_2	101				0,036	0,162	0,162	0,043	0,043	0,043	0,043	0,043	0,003													
$H_2O_{(v)}$	161			1,000	0,433	0,343	0,343	0,521	0,521	0,521	0,521	0,521	0,038	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042						
CO	121				0,033	0,040	0,040	0,039	0,039	0,039	0,039	0,039	0,003													
CO_2	122	0,350	0,350		0,388	0,386	0,386	0,396	0,396	0,396	0,396	0,396	0,029	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032						
N_2	103												0,762	0,765	0,765	0,765	0,765	0,765	0,765	0,765	0,7900	0,7900	0,7900	0,8228		
O_2	102												0,164	0,162	0,162	0,162	0,162	0,162	0,162	0,162	0,2100	0,2100	0,2100	0,1772		
$H_2O_{(l)}$	201																								1,0000	1,0000
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	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Abbildung A.8: Darstellung der Ergebnisse von Variante V3 mit Biogas.

SR SOFC-System | **LPG | S/C = 1,83 @ 625 °C | Pel = 4967 W(AC)**

23.04.2013

© Fraunhofer IKTS, S. Reuber

Fraunhofer IKTS

Parameters

Fuel-Input & Reformer (λ)		Stack Module				Afterburner		Heat Exchange		Inverter & HEX		Blowers	
Q_{Fuel} [kJ/s] =	11,50	N_{Cell} [-] =	160	T_{Stack} [°C] =	870	λ_{ATB} [-] =	77,71	$\eta_{HEX\,1}$ [-] =	0,98	η_{INV} [-] =	0,95	$\eta_{is\text{-}Geb.}$ [-] =	0,60
$H_{U,Fuel}$ [kJ/mol] =	2535,7	A_{Cell} [m²] =	0,012	R_{ext} [Ω] =	1,780	κ_{Air} [-] =	1,40	$\eta_{HEX\,2}$ [-] =	0,98	ΔT_{HEX2} [K] =	10	$\eta_{is\text{-}Rezi}$ [-] =	0,40
S/C_{REF} [-] =	1,83	φ_{Air} [-] =	0,3	U_{min} [V] =	0,700	κ_{Fuel} [-] =	1,33	$\eta_{HEX\,3}$ [-] =	0,98	ΔT_{Ref} [K] =	15	$\eta_{mech\text{-}Rezi}$ [-] =	0,50
P_{LPG} [bar] =	8	Rez_{Ref}[-]=	0,62	$Q_{V,Sta.}$ [W] =	-500,0	Kond.F10 ? =	Nein	Rez_{HEX}[-]=	0,23	ΔT_{Rezi} [K] =	25	$\eta_{mec\text{-}Geb.}$ [-] =	0,50

Process Data

Reformer		Stack Module						Power Output						System Efficiency			
$H_{U,Ref}$ [kJ/mol] =	162,3	P_{Stack} [kW] =	6,864	λ_{Stack} [-] =	6,64	U_{Nernst} [V] =	0,894	P_{DC} [kW] =	6,864	P_{Rezi} [kW] =	0,194	Q_{us} [kJ/S] =	3,101	η_{REF} [-] =	138,1%	$\eta_{el,net}$ [-] =	0,432
$H_{U,Anode}$[kJ/mol] =	32,3	U_{Stack} [V] =	110,5	U_{Cell} [V] =	0,691	R_{Innen} [Ω] =	0,524	$P_{Geb.1}$ [kW] =	0,000	P_{AC} [kW] =	6,521	Q_{Rezi} [kJ/S] =	0,000	$\eta_{ISM,DC}$ [-] =	43,2%	$\eta_{th,net}$ [-] =	0,270
Q_{Ref} [kJ/s] =	15,877	I_{Stack} [A] =	62,10	[mA/cm²] =	517,489			$P_{Geb.2}$ [kW] =	-	P_{net} [kW] =	4,967	E_{exh} [kJ/s] =	0,093	η_{BOP} [-] =	72,4%	$\eta_{tot,net}$ [-] =	0,702
$n_{C,Ref}$ [mol/h] =	0,00	FU_{STack} =	0,803	FU_{System} =	0,911			$P_{Geb.3}$ [kW] =	1,359	P_{Inv} [kW] =	0,343	P_{BOP} [kW] =	1,897	Produkt =	43,2%	σ [-] =	1,602

Pressure drop

Actors				System pressure losses						Fraction of piping losses				Bilanztest	
Gebl. 1 - Δp_{System} [Pa] =	20000,0	Δp_{CH4} [Pa]=	800000,0	Δp_{Mix} [Pa] =	500,0	Δp_{ATB} [Pa] =	1000,0	$\Delta p_{SR\text{-}HEX}$ [Pa] =	500,0	f_{mixer} [-] =	0,15	$f_{HEX\,1}$ [-] =	0,25	Energiebilanz =	0,4%
Geb. 2 - $\Delta p_{POX\text{-}Luft}$ [Pa] =	-	Rezi-Gebl. Δp [Pa] =	5980,0	Δp_{SR} [Pa] =	1500,0	Δp_{HEX_LA} [Pa] =	2500,0	Δp_{HEX_SM} [Pa] =	1000,0	$f_{SOFC\ input}$ [-] =	0,06	$f_{HEX\,2}$ [-] =	0,30	Massenbilanz =	0,0%
Gebl. 3 - Δp_{Air} [Pa] =	17400,0	p_{sat} [Pa] =	10227,199	Δp_{Anode} [Pa] =	3000,0	$\Delta p_{Cathode}$ [Pa] =	4500,0	Δp_{Piping} [Pa] =	8000,0	f_{ATB} [-] =	0,24				

Iteration

Ctrl Parameter Iteration	1
Relaxation factor	0,2
Number of iterations	2025

Solver-GF	Run Solver	ΔU_{Stack}	$\Delta H_{Throttle}$	$\Delta H_{HEX\,3}$	ΔH_{MIX1}	ΔH_{Ref}	ΔQ_{Stack}	ΔH_{ATB}	$\Delta H_{HEX\,1}$	$\Delta H_{MIX\,2}$	$\Delta H_{HEX\,2}$
2,1E-05	(STRG+UMSCH+L)	9,15E-01	4,70E-08	-2,68E-05	-9,74E-04	-4,45E-03	6,21E-10	4,64E-09	-3,88E-08	-5,83E-08	3,06E-14

Enthalpy-Flow Balance

	REF	HEX 1	HEX 2	HEX 3		Compr.1	Compr.3	Rezi
ΔH_{HM} [J/s] =	-2730,8	-21524,6	-3163,4	-636,0	$P_{Geb.}$ [J/s] =	0,0	1359,4	194,0
ΔH_{CM} [J/s] =	2735,3	21102,5	3101,4	623,5	ΔH_{gas} [J/s] =	0,0	679,7	97,0
Q_V [J/s] =	4,4	-422,1	-62,0	-12,5	Q_V [J/s] =	0,0	-679,7	-97,0

Tag		F1 Fuel	F2 Throttle	W3 Start up steam	F3 Mixer	F4 Reformat	F5 Anode input	F6 Anode offgas	R1 Loop	R2 Rezi / cooling	R3 Rezi / Isentrop	F7 ATB Input	F8 ATB Mix
p	[Pa]	901325	121325	119625	119625	118125	117125	113645	113645	112645	118625	111725	111725
T	[°C]	25	17,19	300	553,8	625	788,4	870	870	650	684,36	870	870
Flow data													
V_N	[Nl/min]	6,0	6,0	0,0	91,0	131,1	131,1	137,1	85,0	85,0	85,0	52,1	1379,0
V	[dm³/min]	0,6	5,3	0,0	235,0	371,0	442,3	515,0	319,3	260,1	256,2	187,5	5241,7
	[l/h]	38,2	317,9	0,0	14098,9	22259,9	26535,6	30901,4	19158,9	15606,3	15371,5	11249,5	314501,8
m	[kg/h]	0,903	0,903	0,000	**7,213**	**7,212**	7,213	10,177	6,310	6,310	6,310	3,867	**106,154**
c_p	[J/molK]	93,35	93,31	36,02	53,13	38,79	40,19	46,63	46,63	44,16	44,57	46,63	34,32
H_0	[kJ/s]	-0,547	-0,547	0,000	-18,159	-15,841	-15,849	-28,407	-17,612	-17,612	-17,612	-10,794	-10,794
H	[kJ/s]	-0,550	-0,550	0,000	-16,485	-13,750	-13,126	-24,834	-15,397	-16,033	-15,936	-9,437	16,723
n_{tot}	[mol/h]	16,3	16,3	0,0	245,4	352,1	352,1	369,5	229,1	229,1	229,1	140,4	3695,9
x_i	CMP_i												
CH_4	141				0,000	0,025	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
C_2H_6	142												
C_3H_8	143	0,200	0,200		0,013								
C_4H_{10}	144	0,800	0,800		0,053								
H_2	101				0,059	0,366	0,366	0,063	0,063	0,063	0,063	0,063	0,002
$H_2O_{(v)}$	161			1,000	0,462	0,170	0,170	0,495	0,495	0,495	0,495	0,495	0,019
CO	121				0,056	0,190	0,190	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060	0,002
CO_2	122				0,357	0,249	0,249	0,382	0,382	0,382	0,382	0,382	0,015
N_2	103												0,780
O_2	102												0,182
$H_2O_{(l)}$	201												
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

Tag		F9 ATB Exhaust	F10 Heat recycle	F11 SR offgas	F12 HEX 1 input	F13 HEX 1	F14 offgas mixer	F15 System Exhaust	L1 Stack Air	L2 Stack Air Compr.2	L3 Cathode Air	L4 Cathode offgas	W1 Heating in	W2 Heating off
p	[Pa]	108725	108725	108225	108725	103825	103825	101325	101325	118725	116225	111725	101325	101325
T	[°C]	906,0	906,0	568,8	906,0	46,3	174,0	70,0	25	48,02	720	870	60	90
Flow data														
V_N	[Nl/min]	1375,7	323,2	323,2	1052,5	1052,5	1375,7	1375,7	1361,4	1361,4	1361,4	1326,9		
V	[dm³/min]	5543,2	1302,4	934,2	4240,8	1201,8	2200,7	1729,5	1486,5	1366,7	4321,2	5042,6		
	[l/h]	332590,2	78142,5	56051,0	254447,6	72106,6	132039,7	103772,1	89188,7	82002,8	259271,5	302557,5		
m	[kg/h]	**106,154**	24,941	24,941	81,213	81,213	106,154	106,154	105,252	105,252	105,252	102,286	88,762	88,762
c_p	[J/molK]	34,58	34,58	32,61	34,58	29,43	29,93	29,49	29,19	29,20	33,09	33,84	75,34	75,78
H_0	[kJ/s]	-12,053	-2,832	-2,832	-9,221	-9,221	-12,053	-12,053	0,000	0,000	0,000	0,000	-391,192	-391,192
H	[kJ/s]	16,723	3,929	1,198	12,794	-8,731	-7,533	-10,696	0,000	0,680	21,782	26,160	-387,585	-384,484
n_{tot}	[mol/h]	3687,3	866,3	866,3	2821,0	2821,0	3687,3	3687,3	3648,2	3648,2	3648,2	3555,5	4927,0	4927,0
x_i	CMP_i													
CH_4	141													
C_2H_6	142													
C_3H_8	143													
C_4H_{10}	144													
H_2	101													
$H_2O_{(v)}$	161	0,021	0,021	0,021	0,021	0,021	0,021	0,021						
CO	121													
CO_2	122	0,017	0,017	0,017	0,017	0,017	0,017	0,017						
N_2	103	0,782	0,782	0,782	0,782	0,782	0,782	0,782	0,7900	0,7900	0,7900	0,8106		
O_2	102	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,2100	0,2100	0,2100	0,1894		
$H_2O_{(l)}$	201												1,0000	1,0000
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

Abbildung A.9: Darstellung der Ergebnisse von Variante V4 mit Flüssiggas.

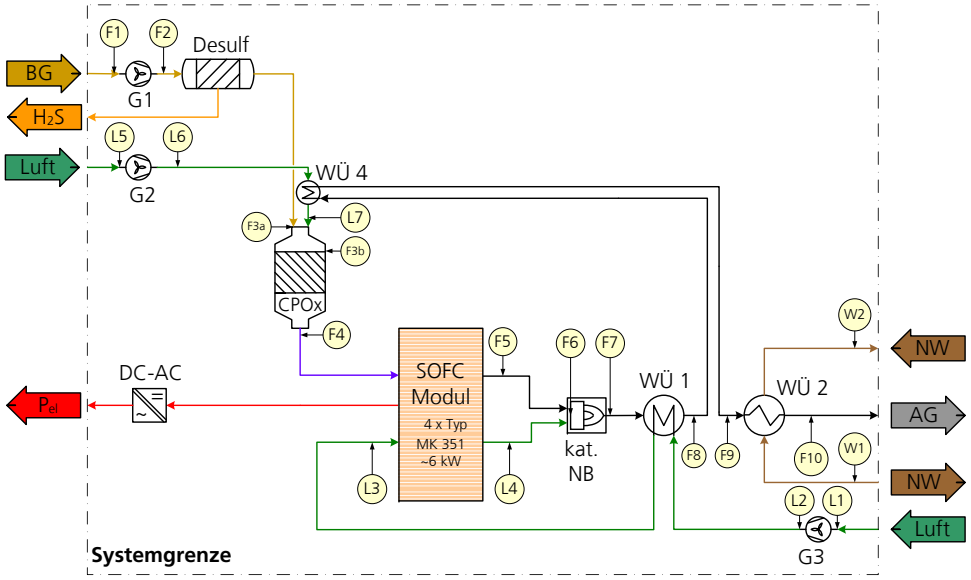

Abbildung A.10: Darstellung des SOFC-Stromgenerators mit Nutzwärmeauskopplung nach dem trockenen CPOx-Konzept.

A.8 Förderung der Kraft-Wärme-Kopplung

Grundlagen / Vergütungsbestandteile	**Kleine KWK-Anlagen**			
Anlagen-Leistungsklasse elektrisch	**bis 50 kW**	**> 50 kW bis 2 MW**		
Effizienzanforderung	Hocheffizient	Hocheffizient	Hocheffizient	Hocheffizient
Leistungsanteil	bis 50 kW	bis 50 kW	> 50 kW bis 250 kW	> 250 kW bis 2 MW
Kategorie	KWKG 2012 § 5.1.1a	KWKG 2012 § 5.1.1b	KWKG 2012 § 5.1.1b	KWKG 2012 § 5.1.1b
Inbetriebnahme	ab dem 19.07.2012	ab dem 19.07.2012	ab dem 19.07.2012	ab dem 19.07.2012
Einspeisevergütung* Cent/kWh	4,14	4,14	4,14	4,14
Zuschlag nach KWK-Gesetz [3] Cent/kWh	5,41	5,41	4,00	2,40
Vermiedene Netzentgelte** Cent/kWh	0,51	0,51	0,51	0,51
Netto-Vergütungsentgelt [1, 3] Cent/kWh	**10,06**	**10,06**	**8,65**	**7,05**
Netto-Vergütungsentgelt [2, 3] Cent/kWh	**5,41**	**5,41**	**4,00**	**2,40**

* basiert auf dem veröffentlichten KWK-Index der Strombörse Leipzig des vergangenen Quartals

** bei Einspeisung ohne Leistungsmessung in das Niederspannungsnetz

[1] bei Einspeisung in das Netz der allgemeinen Versorgung

[2] Anteil „selbstgenutzter" KWK-Strom,

[3] bei Inbetriebnahme bis einschließlich zum 18.07.2012 verringert sich der Zuschlag nach KWK-Gesetz

Abbildung A.11: Aktuelle Zusammensetzung der KWK-Einspeisevergütung.

A.9 Kostenminimierung der KWK-Konzepte

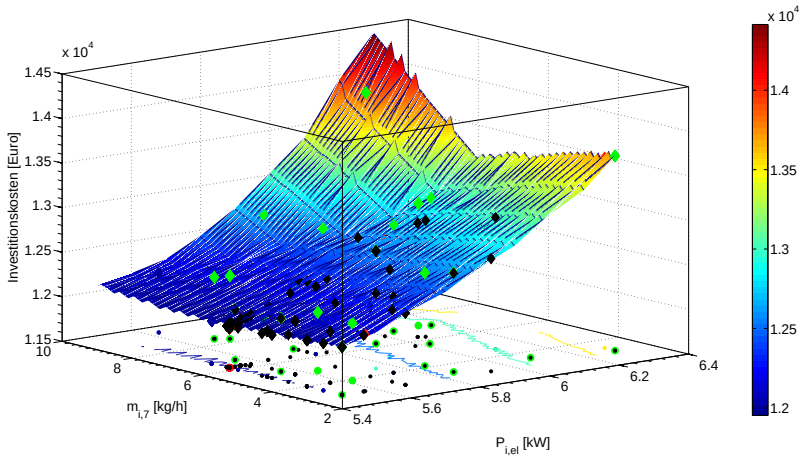

Abbildung A.12: Das Kostenminimum für Konzept V3 wurde bei Z_{Inv}=11.348 € für $\boldsymbol{x}_i^E = [6,21 \;\; 5,5]^{\mathrm{T}}$ ermittelt.

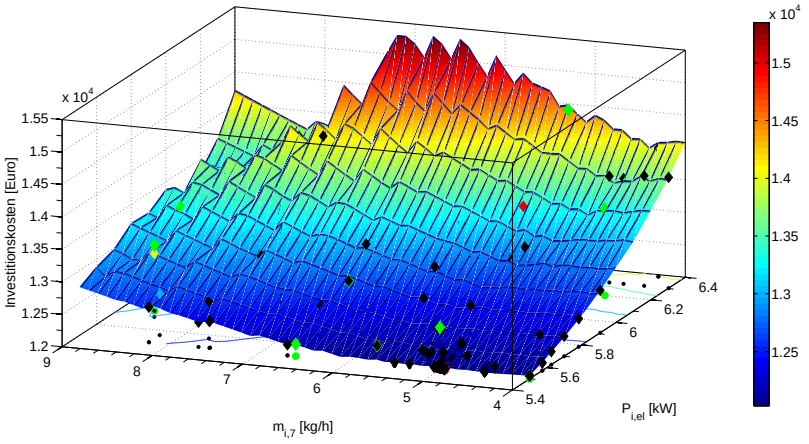

Abbildung A.13: Das Kostenminimum für das KWK-Konzept V4 liegt bei Z_{Inv}=12.033 € für $\boldsymbol{x}_i^E = [4,94 \;\; 5,5]^{\mathrm{T}}$.

Brennstoffzellensysteme sind komplexe Geräte mit verschiedenen Subkomponenten und Wechselwirkungen innerhalb dieses Systemverbundes. Die Kosten und elektrische Effizienz solcher Geräte werden bereits maßgeblich in der Konzeptionsphase durch die Festlegung auf ein Systemkonzept und die Auslegung der Komponenten bestimmt. In der Regel wird ein Konzept anhand empirischer Kriterien ausgewählt, systematische oder mathematische Optimierungsmethoden werden zur Lösung dieser komplexen Problemstellung kaum eingesetzt. In dieser Arbeit wird ein systemtechnisches Vorgehen zur mathematischen Prozessoptimierung eingeführt, mit welchem eine energetische bzw. eine kostenbezogene Optimierung zum Zeitpunkt der Konzeptionsphase möglich wird. Das modellbasierte Verfahren wird am Beispiel eines Heizkraftwerkes entwickelt und anschließend für den Prozessentwurf eines SOFC-Brennstoffzellensystems eingesetzt. Es wird gezeigt, wie unterschiedliche Konzepte effektiv analysiert und die optimalen Prozessparameter ermittelt werden. Mit dem Ansatz kann der Zielkonflikt zwischen Effizienz und Kosten modelliert und über die Pareto-Optimierung der beste Kompromiss bestimmt werden.

ISBN 978-3-8396-0825-8